

149 e 160

GIULIO NATTA

# LEZIONI DI CHIMICA INDUSTRIALE

## PARTE INORGANICA

*Carlo Vaccarino* a cura di CARMELO VACCARINO

II EDIZIONE



BIBLIOTECA CENTRALE

57014

EDIZIONI UNIVERSITARIE "CISALPINO..

Via Dante, 16 - MILANO - Telef. 14-075

1944

CAPITOLO I°CENNI DI TERMODINAMICA CHIMICAPRINCIPII GENERALI

La chimica industriale si occupa della realizzazione su scala industriale di determinati processi chimici.

Per la loro impostazione razionale occorre prendere in giusta considerazione tutti quei fattori che influiscono sul decorso del processo chimico ed in particolare sulle singole reazioni chimiche che lo caratterizzano.

Sotto questo punto di vista, ha particolare importanza la determinazione delle massime rese ottenibili per un dato processo, determinazione che, entro certi limiti, può essere seguita a priori applicando i concetti della chimica fisica. Per tale ragione occorre che il chimico industriale conosca i fondamenti della termodinamica chimica che, oltre a permettere la previsione teorica di dette rese massime per reazioni condotte in determinate condizioni, qualora siano note certe costanti caratteristiche, permette pure di prevedere l'influenza dei fattori esterni su dette rese massime e quindi di stabilire quali siano le condizioni ottime da stabilirsi di caso in caso per avere i risultati migliori.

TA

*...well*

B

II

648

Ogni reazione chimica si verifica con sviluppo o assorbimento di calore e si arresta ad una posizione di equilibrio.

Tale posizione dipende dalle condizioni in cui si opera. Per talune reazioni questa posizione di equilibrio corrisponde alla trasformazione praticamente completa di una specie molecolare in un'altra, mentre per altre numerose reazioni soltanto ad una trasformazione parziale.

Una volta si credeva, secondo un principio enunciato da Berthelot, che avvenissero spontaneamente quelle reazioni che producono uno sviluppo di calore, cioè i processi con tonalità termica positiva, e si ammetteva che la quantità di calore sviluppata potesse servire come dato numerico per la misura della affinità chimica.

In seguito poi si vide che possono avvenire spontaneamente anche reazioni endotermiche; l'enunciato precedente è stato allora modificato introducendo una nuova espressione per l'affinità chimica che viene identificata, come vedremo in seguito, con il lavoro massimo che si sviluppa nella reazione, e viene anche denominata come variazione di energia libera. Ne risulta così che avvengono spontaneamente le reazioni per cui l'affinità è positiva e la variazione di energia libera negativa e che fra varie reazioni possibili, tende in genere a verificarsi quella la cui affinità risulta massima.

Prima di vedere quale sia l'espressione dell'affinità chimica, occorre enunciare i principi fondamentali della termodinamica nella forma in cui essi vengono espressi per lo studio delle reazioni chimiche.

Il primo principio della termodinamica viene scritto come segue:

$$A - U = Q$$

in cui  $Q$  è il calore fornito al sistema dall'ambiente,  $A$  il lavoro meccanico eseguito dal sistema (espresso in unità termiche) e  $U$  è la variazione dell'energia interna che come è noto, è una funzione di stato espressa a meno di una costante additiva. Valori positivi di  $U$  corrispondono ad una diminuzione dell'energia interna.

Il precedente principio dice che la variazione  $-U$  dell'energia complessiva del sistema è eguale al calore somministrato al sistema meno il lavoro da questo eseguito.

La precedente espressione fa vedere che il valore di  $Q$  (che corrisponde alla tonalità termica della reazione) non è definito in maniera assoluta, ma che dipende dal valore di  $A$ . La tonalità termica quindi dipende dalle condizioni esterne e varia con la temperatura, inoltre essa varia a seconda che la reazione avvenga in fase liquida od in fase gassosa (che corrisponde ad un diverso contenuto di energia libera delle molecole) che avvenga a pressione costante, ed a volume costante (perchè nei due casi è diverso il lavoro esterno prodotto).

Il modo di variare di  $Q$  con la temperatura si esprime facilmente: infatti dette  $Q_1$  e  $Q_2$  le tonalità termiche di una reazione corrispondenti a due temperature  $T_1$  e  $T_2$ , se supponiamo una volta di fare avvenire la reazione alla temperatura  $T_1$  e poi di scaldare la massa che ha reagito dalla temperatura  $T_1$  alla temperatura  $T_2$  ed una seconda volta di riscaldare prima i prodotti reagenti e quindi fare avvenire la reazione alla temperatura  $T_2$ , per il principio di conservazione dell'energia deve risultare eguale il calore totale svolto che dipende solo dalle condizioni iniziali e da quelle finali e non dagli stati intermedi.

Quindi:

$$Q_1 + C_f (T_2 - T_1) = Q_2 + C_i (T_2 - T_1)$$

in cui  $C_f$  e  $C_i$  sono rispettivamente i calori specifici delle sostanze prodotte e di quelle reagenti.

In genere si esprime  $Q$  e  $C$  in piccole calorie e si riferiscono alla grammolecola, oppure, il che equivale, in grandi calorie per chilogrammo. Con calore di reazione si intende quello calore sviluppato da una grammolecola nella reazione e  $C_f$  e  $C_i$  rappresentano pure i calori specifici molecolari (ossia i calori specifici moltiplicati per il peso molecolare).

Dalla relazione precedente segue che la variazione della tonalità con la temperatura è data da: (Principio di Kirschhoff)

$$(1) \quad Q_2 - Q_1 = (C_f - C_i) (T_2 - T_1)$$

Ad es. se si considera la reazione



$$Q_2 = Q_1 + (m C_a - n C_b + \dots - p C_c - q C_d - \dots) (T_2 - T_1)$$

dove  $C_a, C_b, \dots$  sono i calori specifici molecolari delle rispettive specie molecolari considerate.

Solo per piccole differenze di temperatura, ossia per valori piccoli di  $(T_2 - T_1)$  si può ritenere che i calori specifici si mantengono costanti e che quindi valga la espressione precedente. Per variazioni di temperatura forti (ad es. di centinaia di gradi) occorre per un

calcolo preciso tener conto della variazione dei calori specifici, quindi la formula precedente si modifica nella seguente:

$$(2) \quad Q_2 - Q_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_f dT - \int_{T_1}^{T_2} C_i dT$$

Si può adottare ancora la formula (1) qualora con  $C_f$  e  $C_i$  si intendano i calori specifici medi delle sostanze prodotte e di quelle reagenti nell'intervallo di temperatura  $T_2 - T_1$ .

Se poi nel caso delle reazioni avvengono dei passaggi di stato, bisogna tener conto nel computo della variazione del calore di reazione con la temperatura, delle tonalità termiche relative (calore di fusione, evaporazione, ecc.). Così pure bisogna tener conto nel caso che la reazione avvenga in soluzione, dei calori di soluzione e di dissociazione. Quest'ultima a sua volta dipende dalla concentrazione della soluzione e quindi non è sempre ben definibile. Il non tenere conto di questi fatti alle volte può dar luogo ad errori anche notevoli. Così per la reazione di formazione dell'acqua dagli elementi la tonalità termica è di 58.000 cal. per gr/molecola se l'acqua formata si trova allo stato di vapore, ma è di 69.000 cal. se l'acqua risulta condensata, essendo circa 10.000 cal. il calore di evaporazione dell'acqua.

Per molte reazioni fortemente esotermiche, le cui condizioni di equilibrio risultano fortemente spostate in un senso ossia che praticamente hanno luogo solo in una direzione, qualora vengono effettuate a bassa temperatura, la tonalità termica può effettivamente dare una idea della variazione di energia libera e quindi

-  $T_1$ )

calori spe-  
alle rea-

piccole  
ecola, op  
e per chi  
e si in-  
a grammi-  
esentano  
ia i calo  
molecolare).  
gu che la  
atura è da

1)

.....

d-

ci moleco  
conside-

tempera  
,  $T_1$ ) si  
mantengo-  
ssione  
ra forti  
per un

della facilità con cui dovrebbe avvenire la reazione e l'affinità può coincidere od essere poco diversa dal calore di reazione.

Però per reazioni che corrispondono ad equilibri, come si è accennato, l'affinità può assumere valori diversi a seconda delle condizioni ed assumere per vasti intervalli di composizione del sistema considerato segno opposto a quello del calore di reazione.

Le reazioni di equilibrio sono caratterizzate dal fatto che in esse le sostanze reagenti non si esauriscono completamente per trasformarsi nei prodotti della reazione, ma si ha un arresto della reazione in una condizione detta "di equilibrio" in cui sono presenti sia i reagenti che i prodotti finali. Una reazione di equilibrio viene espressa nel modo seguente:



in cui  $m$ ,  $n$ , ... rappresentano il numero di molecole della specie A, B .... reagenti e  $p$ ,  $q$ ... rappresentano il numero di molecole della specie C, D.... prodotte dalla reazione. Si ammette che l'equilibrio non sia statico, ma dinamico e che il sistema nel corso della reazione sia sede di due reazioni contemporanee che si svolgono in senso opposto, una da sinistra verso destra e l'altra da destra verso sinistra.

La velocità di reazione, secondo la nota espressione di Vant' Hoff (che però risulta valida solo in prima approssimazione) è proporzionale alla concentrazione delle parti reagenti a cui si assegnano come esponenti il numero di molecole con cui esse partecipano alla reazione elementare (ossia il numero che precede il simbolo della molecola nella reazione stechiometrica).

Nel nostro caso, dette V' e V'' le due velocità opposte si ha:

$$(3) \quad V' = k' C_A^m \cdot C_B^n$$

$$(4) \quad V'' = k'' \frac{C_C^p}{C} \cdot \frac{C_D^q}{D}$$

essendo C<sub>A</sub> e C<sub>B</sub> le concentrazioni di A e B nell'istante considerato e k' e k'' due costanti. All'inizio della reazione quando C<sub>A</sub> e C<sub>B</sub> presentano valori elevati non essendosi ancora in parte trasformati la V' risulta maggiore della V'' e quindi la reazione progredisce verso destra con grande rapidità, ma però mano a mano che essa prosegue per l'incremento della concentrazione C<sub>C</sub> e C<sub>D</sub> la V'' cresce. Si avrà un punto in cui V' sarà eguale a V'' cioè la due velocità opposte sono eguali e la reazione si arresta; questo punto corrisponde alla condizione di equilibrio; in tale stato può porsi:

$$k' C_A^m C_B^n = k'' \frac{C_C^p}{C} \frac{C_D^q}{D}$$

cioè si ha:

$$(5) \quad \frac{C_A^m C_B^n}{C_C^p C_D^q} = \frac{k''}{k'} = K$$

Questa relazione fondamentale è quella che esprime la legge della azione di massa.

La costante K è la costante d'equilibrio della reazione. Qualora la concentrazione C<sub>A</sub> e C<sub>B</sub> vengano espresse in grammimolecole per

ire la rea-  
essere poco  
ad equilibri,  
assumere va-  
oni ed assun-  
zione del si-  
ello del ca-

sono carat-  
ostanze rea-  
te per tra-  
e, ma si ha  
lizione det-  
ti sia i  
reazione di  
eguento:

D + .....  
mero di mo-  
ti e p, q...  
della spe-  
. Si ammet-  
ma dinamico  
zione sia  
ne si svol-  
ra verso de-  
tra.

secondo la no-  
rò risulta  
) è propor-  
rti reagenti  
numero di  
la reazione  
ede il simbo-  
chiometri-



litro essa viene indicata con  $K_c$  per distinguerla dalla costante  $K_p$  che si adotta per reazioni in fase gassosa: ove si considerino al posto delle concentrazioni delle molecole reagenti le relative pressioni parziali.

$K_c$  e  $K_p$  in generale (eccetto per reazioni che avvengono senza variazione di volume come vedremo in seguito) assumono valori numericamente diversi, ma è possibile calcolare  $K_p$  noto  $K_c$  e inversamente, qualora si conosca la relazione che sussiste tra  $c$  e  $p$  per ciascuna specie molecolare reagente. Se si opera a pressioni basse e temperature alte, alle quali i gas si comportano come gas ideali la relazione fra  $K_p$  e  $K_c$  si ha in base alla legge dei gas perfetti  $PV = RT$  che vale per una grammolecola ( $V$  volume della grammolecola:  $R = 1,985$  cal. ossia  $0,082$  litri atmosfere), cioè si avrebbe  $P_A V_A = RT$ ,  $P_B V_B = RT$  ( $P$  = pressione parziale di una delle specie presenti).

Introducendo la concentrazione

$$C_A = \frac{1}{V_A} \text{ si ha } P_A \frac{1}{C_A} = RT \text{ cioè } C_A = \frac{P_A}{RT}$$

Sostituendo nella formula dell'equilibrio 5) questi valori si ha:

$$K_c = RT^{(-m-n\dots+p+q)} \frac{P_A^m \cdot P_B^n}{P_C^p \cdot P_D^q} = RT^{-\sum y} \frac{P_A^m \cdot P_B^n}{P_C^p \cdot P_D^q}$$

Essendo  $-\sum y$  la differenza fra il numero di grammolecole esistenti prima e dopo la reazione.

La frazione non è altro che il  $K_p$ ,  
quindi può scriversi:

$$(6) \quad K_c = K_p \cdot RT^{-\sum \nu}$$

relazione cercata.

Per reazioni che hanno luogo senza variazioni di volume, ossia senza variazione del numero totale delle molecole, risulta

$$y = 0 \quad \text{e quindi} \quad K_c = K_p$$

$K_c$  e  $K_p$  risultano indipendenti rispettivamente dalla concentrazione e dalla pressione. Variano però notevolmente con la temperatura secondo una funzione logaritmica, come vedremo in seguito.

#### AFFINITA' CHIMICA

In generale può dirsi che un sistema nel quale le concentrazioni dei singoli componenti non corrispondono a quelle di equilibrio, risulta instabile e quindi tende a trasformarsi nel sistema stabile corrispondente all'equilibrio chimico. Ne risulta quindi che nelle stesse condizioni di temperatura e di pressione totale la reazione può procedere in un senso oppure nel senso opposto a seconda delle concentrazioni relative dei componenti. Ossia possono aver luogo spontaneamente anche reazioni endotermiche. La tonalità termica non può quindi permettere da sola di prevedere il senso di una reazione.

stinguer-  
reazioni

posto del-  
ti le re-

per rea-  
volume  
numerici  
are  $K_p$  no-  
ca la rela

una specie  
ssioni bas  
s s compor  
 $K_p$  e  $K_c$  si  
 $PV = RT$   
ume della  
0,082 li-  
= RT,

una delle

ne

$$\frac{P_A}{RT}$$

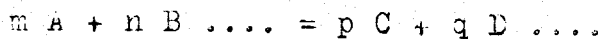
ll'equili-

$$\frac{P_A \cdot P_B^n}{P_C \cdot P_D^q}$$

ero di gram  
reazione.

Questo senso come si è visto, dipende dal lavoro massimo che si può sviluppare nella reazione. Vediamo ora come si può calcolarlo.

Affinchè un processo sviluppi il lavoro massimo deve essere condotto in modo perfettamente reversibile. Per realizzare idealmente un tale processo reversibile Van't Hoff ha supposto di effettuare la reazione attraverso uno schema ideale di trasformazione, ciascuna delle quali sia reversibile. Supponiamo di considerare la reazione:



e di partire da pressioni parziali arbitrarie  $P_A, P_B \dots$  di A e B per giungere a pressioni parziali pure arbitrarie  $P_C, P_D \dots$  di C, D.

Per il calcolo del lavoro massimo svolto nella reazione che si effettua alle pressioni arbitrarie sopraindicate, ci si riferisce alla cosiddetta "Scatola di Van't Hoff" (fig. 1)

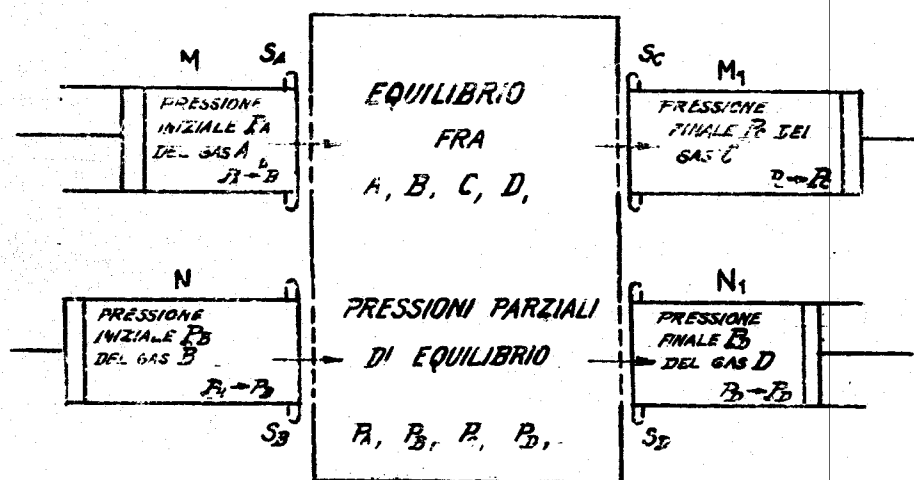


Fig. 1

che permette idealmente di condurre in maniera isoterma e reversibile la trasformazione di A e B in C e D.

La scatola di Van't Hoff si immagina costituita da un recipiente di dimensioni grandissime, munito di quattro imboccature chiuse da membrane semipermeabili ciascuna ad una specie di molecole e non alle altre e tenuto a temperatura costante  $T$ .

Supponiamo che esso sia riempito da una miscela di quantità arbitraria dei quattro gas A, B, C, D (che si considerano come perfetti) i quali abbiano raggiunto le condizioni di equilibrio ed abbiano delle pressioni parziali  $p_A, p_B, p_C, p_D$ .

Immaginiamo ora che mentre i recipienti laterali M e N contengano rispettivamente  $q$  gr. molecole di A alla pressione  $P_A$  e  $r$  gr. molecole di B alla pressione  $P_B$ .  $P_A$  e  $P_B$  in generale saranno diverse da  $p_A$  e  $p_B$ , ma spostando opportunamente gli stantuffi è possibile portare i gas A e B alle dette pressioni  $p_A$  e  $p_B$  corrispondenti alle pressioni parziali all'interno della camera. Con tali spostamenti degli stantuffi si sono compiuti i lavori:

$$A_1 = q R T \ln \frac{P_A}{p_A} \quad A_2 = r R T \ln \frac{P_B}{p_B}$$

Infatti il lavoro per una dilatazione isoterma infinitesima è data dal prodotto  $dA = p \, dV$ , la quale, sostituendo a  $p$  il valore ottenuto dalla legge di Boyle

$$p = q \frac{RT}{V} \text{ può scriversi } dA = q RT \frac{dV}{V}$$

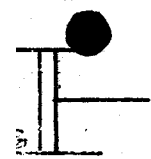
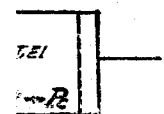
dipen-  
appare nel  
alcolar-

il lavo  
o perfet-  
edmente  
ha sup-  
erso uno  
na delle  
onsidera-

itrie  
ssioni

C, D.

ssimo  
alle pres  
riferisce  
(fig. 1)



lavoro Fer una trasformazione finita si ha il

$$dA = q R T \lg \frac{V_2}{V_1}$$

ma poichè  $\frac{V_2}{V_1} = \frac{p_1}{p_2}$  si ottiene la formula precedente.

I gas A e B, raggiunte le pressioni  $p_A$  e  $p_B$ , vengono introdotti nella scatola di Van't Hoff. Questa introduzione può avvenire in quanto all'imboccatura della scatola di Van't Hoff si immagina siano disposte delle membrane semipermeabili che lasciano passare rispettivamente solo i gas A e B e non gli altri.

E' noto che un gas può diffondere attraverso una membrana semipermeabile anche da un ambiente ove regna una pressione totale minore ad una pressione totale maggiore, purchè in quest'ultimo non sia maggiore che in quello la pressione parziale della specie molecolare per la quale la membrana è permeabile.

Se così non fosse infatti, l'introduzione del gas A alla pressione  $p_A$  non potrebbe avvenire, dato che all'interno segue una pressione totale data dalla somma  $P = p_A + p_B + \dots$  che è evidentemente maggiore di  $p_A$ .

In tale operazione si compie il lavoro  $P V = R T$  per ogni grammolecola ( $p$ , date le grandi dimensioni della scatola, si ritiene invariato); In totale il lavoro sarà quindi:

$$A_{3,4} = (q + r) R T$$

si ha il

Nella scatola avviene la reazione e si formano  $s$  mole di C e  $t$  mole di D in corrispondenza dell'eccedenza di A e B sulle concentrazioni di equilibrio. L'eventuale sviluppo di calore per la reazione non provoca aumento di temperatura perchè è assorbito dalle pareti del recipiente che si immagina contenuta in un termostato, inoltre, essendo  $V$  costante, il lavoro di questo processo è nullo.

Date le grandi dimensioni del recipiente si può ammettere che la pressione interna non vari durante la reazione.

A mano a mano che si formano i gas C e D supponiamo di portarli nei recipienti di destra  $M_1, N_1$  pure attraverso membrane semipermeabili per C e D.

Il lavoro compiuto per questo trasporto, sarà questa volta:

$$A_{5,6} = (s + t) R T$$

Infine i gas entro i cilindri  $M_1, N_1$  vengono portati dalle pressioni  $p_C, p_D$  alle pressioni  $P_C, P_D$  con la spesa dei lavori:

$$A_7 = s R T \ln \frac{p_C}{P_C} \quad A_8 = t R T \ln \frac{p_D}{P_D}$$

Con ciò si è compiuta in modo isoterico la trasformazione  $A + B \rightarrow C + D$ . Sommando i lavori avuti e spesi nel processo si ha il massimo lavoro utile ottenibile dalla reazione. Supporto  $P > p$  è:

$$A = A_1 + A_2 + A_7 + A_8 - A_{3,4} + A_{5,6}$$

Non consideriamo gli ultimi due termini, il cui insieme corrisponde esclusivamente al lavoro esotermo, dipendente solo dalla variazione del numero di grammolecole, si ha l'espressione del lavoro massimo:

$$(7) \quad A = R T \left( \ln \frac{p_A^q \cdot p_B^r}{p_C^s \cdot p_D^t} - \ln \frac{p_A^q \cdot p_B^r}{p_C^s \cdot p_D^t} \right)$$

che si può scrivere:

$$(8) \quad A = R T \left( \ln \frac{p_A^q \cdot p_B^r}{p_C^s \cdot p_D^t} - \ln K_p \right)$$

essendo  $K_p$  il rapporto delle concentrazioni nell'interno della scatola corrispondenti alla costante di equilibrio.

L'insieme delle operazioni effettuate tutte reversibili ed isoterme è puramente ideale e non è realizzabile rigorosamente in pratica, come non lo è nessun processo anche fisico reversibile. Esso però ci permette di calcolare il lavoro massimo producibile che non può essere superato per il secondo principio della termodinamica da qualsiasi altro ciclo che parte da quelle condizioni iniziali e giunga a quelle condizioni finali.

E' evidente che il lavoro massimo può presentare tutti i lavori possibili positivi o negativi a seconda del valore delle concentrazioni arbitrarie dei componenti.

Se convenzionalmente assumiamo le pressioni parziali iniziali dei gas reagenti tutte eguali a 1, l'affinità prende il nome di affinità normale e dipende soltanto dalla temperatura e da  $K_p$

$$(9) \quad A_{\text{norm}} = - R T \ln K_p$$

Ad ogni temperatura corrisponde un valore determinato di  $K_p$  dal quale si risale all'affinità normale.

Le predette relazioni (5) e (9) permettono di prevedere quali siano le reazioni che hanno tendenza a svolgersi in un senso determinato per una assegnata condizione di pressione e temperatura.

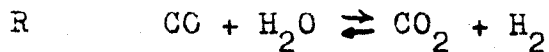
Inoltre nel caso che in un sistema possano aver luogo diversi tipi di reazione si può prevedere quale di esse è termodinamicamente preferita. Infatti basta eseguire il calcolo delle affinità per le varie reazioni possibili e vedere per quale di esse l'affinità è massima.

Le affinità sono delle grandezze additive come le tonalità termiche (legge di Hess). L'affinità di una reazione complessa è quindi eguale alla somma delle affinità delle varie reazioni di cui essa è composta.

Basandosi su questo fatto è possibile prevedere quale sia l'affinità di una reazione qualsiasi, purchè si conoscano le affinità di reazioni che permettono di ottenere i composti che in essa compaiono.

E' utile illustrare questi concetti con un esempio:

Consideriamo la reazione di produzione dell'idrogeno per conversione del gas d'acqua:

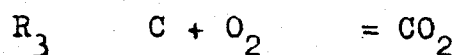
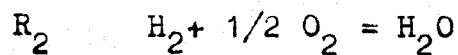
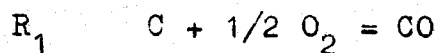


reazione che corrisponde ad un equilibrio chimico. Vogliamo determinare il calore di reazione, le costanti di equilibrio e l'affinità delle



reazioni per determinate condizioni.

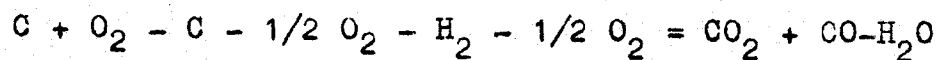
Possiamo farlo se conosciamo i corrispondenti valori per le seguenti reazioni:



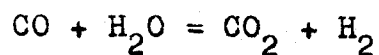
infatti

$$R_3 - R_2 - R_1 = R$$

ossia



che equivale a:



Per le singole reazioni:

	Q	A
R <sub>1</sub>	29200	+32510
R <sub>2</sub>	57400	+56560
R <sub>3</sub>	97200	-94200

da cui si calcola per

R	10600	-5130
---	-------	-------

Spesso si trovano indicate nella letteratura variazioni di energia libera per le reazioni di formazione di composti chimici calcolate alla temperatura ambiente.

In pratica può invece interessare i valori corrispondenti a temperature più alte e più basse. Interessa quindi conoscere le variazioni di essi con la temperatura.

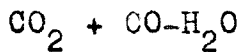
Variazione della costante di equilibrio con la temperatura.

E' interessante osservare come vari lo stato di equilibrio di una reazione con le azioni esterne, cosa che può prevedersi applicando l'espressione che dà i rapporti tra le concentrazioni di equilibrio in funzione della costante  $K$ . Intanto si vede che  $K_p$  per reazioni in fase gassosa e per gas ideali è indipendente dalla pressione (e  $K_c$  dalla concentrazione). Pur restando  $K_p$  costante una variazione della pressione totale causa una variazione delle pressioni parziali, poichè i loro rapporti elevati ai noti esponenti devono stare tra di loro secondo un rapporto costante. Questa conclusione non è però valida in modo rigoroso per i gas reali quando si operi a pressioni molte alte, alle quali non valgono più in modo rigoroso le leggi dei gas perfetti. Inoltre per le reazioni che avvengono senza variazione di volume totale, una variazione della pressione totale del sistema non porta ad una variazione delle concentrazioni relative di equilibrio, poichè queste variano in tal caso in modo proporzionato alla pressione totale.

In maniera notevole influisce sul valore di  $K$  la temperatura. Nell'espressione del 2° principio della termodinamica:

$$(10) \quad \frac{d\Delta}{dT} = -\frac{\Delta}{T} \quad \text{Gibbs-Helmholtz}$$

mo i cor-  
zioni:



e nella let-  
ra per le  
chimici cal-

ricordando la sua enunciazione attraverso il ciclo di Carnot,  $dA$  corrisponde al lavoro massimo ottenibile in un processo reversibile.

Inoltre dall'espressione a pag. 2 del primo principio della termodinamica sappiamo che  $Q = A - U$ . Ne risulta l'equazione di Helmholtz-Gibbs:

$$(11) \quad A - U = T \frac{dA}{dT}$$

di cui vedremo in seguito delle applicazioni.

Questa relazione, nel caso di un processo a volume costante cioè senza lavoro esterno sostituendo al posto di  $A$  il valore trovato per l'affinità, diventa:

$$-U = RT \ln K_p + T \frac{d}{dT} (-RT \ln K_p)$$

sviluppando la derivata ( $\ln K_p$  è funzione di  $T$ ) si ottiene:

$$-U = -RT^2 \frac{d \ln K_p}{dT}$$

ossia

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{U}{RT^2}$$

ed integrando:

$$(12) \quad \ln K_p = \frac{U}{RT^2} + \text{cost.}$$

La precedente espressione prende il nome di "isocora di Van't Hoff" ed esprime la variazione di  $K_p$  con la temperatura ed in funzione del

verso il ci-  
voro massimo  
e.

a pag. 2 del  
sappiamo  
ne di Helm-

licazioni.

di un pro-  
lavoro ester  
ore provato

$K_p$ )

zione di T)

nome di  
la variazio-  
unzione del

calore di reazione diminuito del lavoro esterno,  
ossia misurato a pressione costante:  $U_0$ .  
Quest'ultimo varia leggermente con la temperatu-  
ra come si è già visto; per molte reazioni si  
può ritenere in prima approssimazione  $C_i = C_f$ ,  
quindi  $U_0$  si può ammettere costante. Passando  
dai logaritmi naturali a quelli decimali (molti-  
plicando per 2,31) e integrando tra  $T_1$  e  $T_2$  ri-  
sulta:

$$(13) \quad \lg_{10} \frac{K_{p2}}{K_{p1}} = \frac{-U(T_2 - T_1)}{T_1 \cdot T_2 \cdot 4,57}$$

dove  $4,57 = 2,31 \cdot R = 2,31 \cdot 1,98$

Mentre con la formula (12) si può cal-  
colare facilmente la variazione della costante  
di equilibrio con la temperatura una volta che  
si conosca il calore di reazione non è però così  
come vedremo altrettanto facile calcolare la costan-  
te di equilibrio e quindi l'affinità.

Per eseguire praticamente questo cal-  
colo infatti bisogna conoscere la costante di  
integrazione. La sua determinazione è semplice  
quando si conosce per la reazione da studiare  
il valore che assume  $K_p$  ad una certa temperatu-  
ra: in tal caso l'equazione può essere risolta  
rispetto alla costante ed il valore di quest'ul-  
tima così ottenuto può essere introdotto nella  
equazione generale che ci dà  $\lg K_p$  per una tem-  
peratura generica.

$$(14) \quad \lg K_p = \frac{-U}{RT} + \text{cost.}$$

In molte reazioni chimiche il lavoro  
esterno dovuto alla variazione di volume è pic-  
colissimo e quindi secondo la  $A-U = Q$  si può  
porre, al posto di  $U$ ,  $Q$ .

Ora la determinazione sperimentale della costante di equilibrio  $K_p$  per una certa temperatura non è sempre possibile o agevole. Essa risulta poi del tutto inattuabile direttamente nel caso di reazioni che nelle condizioni in cui è possibile eseguire le esperienze risultano completamente spostate in un senso (ad es.  $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons H_2O$  alla temperatura normale. In questo caso particolare si può fare avvenire la reazione non direttamente ma mediante un ciclo reversibile ad esempio elettrochimico).

Per risolvere il problema dal punto di vista generale in questi casi si sono seguite due vie, una è stata proposta dal Nernst applicando il 3° principio della termodinamica, una seconda via si ha applicando l'equazione di Helmholtz-Gibbs.

Sostituendo nell'isocora di Van't Hoff (4) l'espressione che dà la variazione del calore di reazione non la temperatura che può essere scritta come segue, dove  $U_0$  è la variazione di energia del sistema allo zero assoluto:

$$U_1 = U_0 + \int_0^T (C_i - C_f) dT$$

si ha:

$$(\lg K_p)_T = - \int_0^T \frac{U_0 + \int_0^T (C_i - C_f) dT}{RT^2} dT + \text{cost.} \quad (15)$$

Esprimendo i calori specifici come somma di un termine costante e di una funzione di T:

perimentale  
una certa

o agevole.  
bile diret-  
alle condi-  
le esperien-  
e in un sen-  
temperatura  
e si può fa-  
amente ma me  
pio elettro

$$C = C_0 + fT \quad \text{per cui} \quad fT = C - C_0$$

la (15) si può scrivere)

$$(16) \quad (\lg K_p)_T = -\frac{U_0}{RT} + \frac{(C_{i_0} - C_{f_0})}{R} \lg T + \\ + \frac{1}{R} \int_0^T \frac{dT}{T^2} = \int_0^T (C_i - C_{i_0}) - \\ - (C_f - C_{f_0}) dT + \text{cost.}$$

a del punto  
l sono seguite  
Nernst appli  
inamica, una  
azione di

di Van't  
ariazione  
eratura che  
e U è la va  
lo zero asso

Da questa espressione noto il valore di  $U_0$ , la differenza dei calori specifici iniziale e finale e il valore della costante di integrazione si potrebbe determinare  $\lg K_p$ .

Il Nernst per determinare la costante di integrazione si è riferito al suo famoso 3° principio della Termodinamica dal cui enunciato risulta che allo zero assoluto l'affinità  $A$  coincide con  $U$  inoltre a tale temperatura risulta

$$\frac{dA}{dT} = \frac{dU}{dT} = 0$$

mentre i calori specifici assumono valori piccolissimi.

E' interessante osservare che l'equivalenza fra  $A$  e  $U$  si verifica oltre che per lo zero assoluto, anche per un tratto abbastanza prossimo ad esso, presentando le curve di  $A$  e di  $U$  allo zero assoluto oltre che la tangente in comune (fig. 2) anche la derivata seconda eguale a zero. Conoscendo i calori specifici sino allo zero assoluto si può determinare il valore di  $U_0$  allo zero assoluto che sarà eguale

dT  
dT + cost.

(15)

somma di un  
di T:

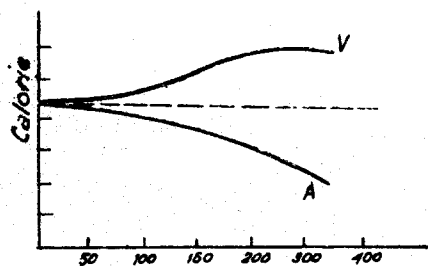


Fig. 2

ad  $A_0$ .

Diamo come esempio una reazione molto semplice; la trasformazione dello stagno bianco grigio che può aver luogo a temperature inferiori a  $23^\circ$  (fig.

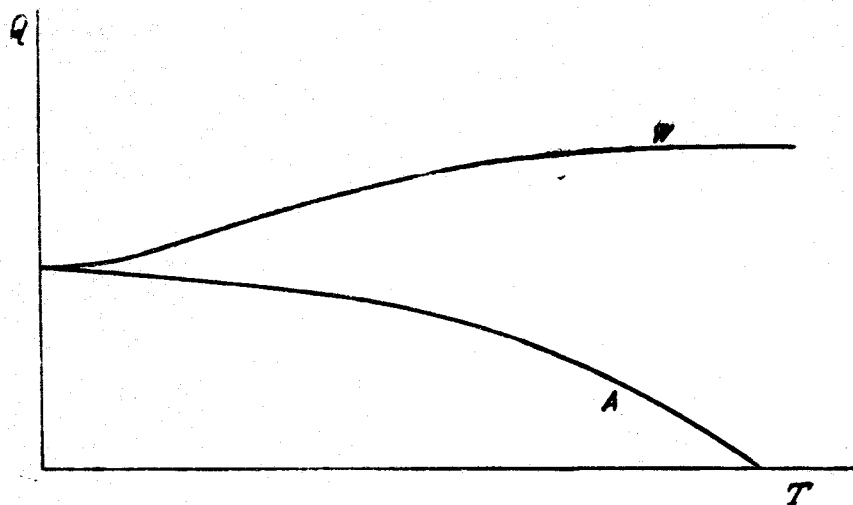


Fig. 3

$$U = U_0 + \int_0^T (C_{in} - C_{fin}) dt$$

dove  $C$  è il calore specifico a volume costante.

$$A = U_0 + \int_0^T (C_{in} - C_{fin}) dt - T \int_0^T \frac{(C_{in} - C_{fin})}{T} dT$$

che si può anche esprimere con un integrale doppio, che facilita il calcolo grafico:

$$A = U_0 - T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T (C_{in} - C_{fin}) dT$$

La costante di integrazione della (1) in questo caso è eguale a zero.

Nel caso considerato A ed U assumono allo zero assoluto il valore di 386 cal.. In tali condizioni  $Q = 0$  essendo  $A = U$ .

A ed U si mantengono praticamente eguali sino a 20° assoluti: poi l'uno decresce e l'altro sale.

Alla temperatura di 295° in cui le due forme sono in equilibrio (Temp. di trasformazione) A diviene eguale a zero;  $U_{295}$  risulta eguale a  $Q_{295}$  ossia al calore di trasformazione.

Si capisce chiaramente come conoscendo  $Q_{295}$ , determinabile sperimentalmente, si possa, conoscendo pure i calori specifici delle due forme, determinare  $U_0$  e quindi A a qualsiasi temperatura.

L'importanza del 3° principio è dovuta al fatto che esso ha permesso di stabilire che la costante di integrazione della (16), considerando la reazione allo zero assoluto, è eguale alla somma di costanti caratteristiche per ciascuna delle sostanze che partecipano alla reazione. Tali costanti sono chiamate costanti chimiche e sono caratteristiche per ogni sostanza, indipendentemente dalla reazione a cui partecipano e dallo stato fisico in cui si tro-

esempio una  
olto sempli-  
sformazione  
no bianco  
può aver  
emperature.  
a 23° (fig.

T

lume costan-



vano.

La costante della (16) risulta

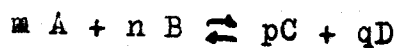
$$J = \sum \nu J_p$$

In tale sommatoria sono considerate con segno positivo le costanti chimiche delle molecole iniziali moltiplicate per il loro numero (indicatedo dalla reazione stechiometrica) e con segno negativo quelle finali.

Nell'esempio precedente della trasformazione dello stagno bianco in grigio  $J = 0$ , poichè non si ha una reazione chimica ma una trasformazione fisica e la costante chimica dello stagno compare prima positiva poi negativa e quindi si elide. Ecco i valori di  $jp$  per alcuni gas monoatomici (metalli) e poliatomici.

$jp$		$jp$ dei gas poliatomici	
Hg = 1,95	H <sub>2</sub>	Jp = - 3,685	HB <sub>r</sub> Jp = + 0,24
K = 1,11	N <sub>2</sub>	= - 0,153	HJ = + 0,6
Na = 0,85	O <sub>2</sub>	= + 0,547	CO = - 0,075
Ca = 1,57	Cl <sub>2</sub>	= + 1,65	CO <sub>2</sub> = + 0,9
Zn = 1,15	Br <sub>2</sub>	= + 2,57	N <sub>2</sub> O = + 0,86
Pb = 2,27	J <sub>2</sub>	= + 3,08	H <sub>2</sub> O = - 1,937
Ag = 2,10	HCl	= - 0,40	NH <sub>3</sub> = - 1,46
Cu = 1,00			

Dati i valori delle  $jp$  per le specie A, B, C, D reagenti secondo lo schema:



la costante di integrazione cercata sarà data perciò da

$$J = j_p = j_{iniz.} - j_{fin.} = m j_A + n j_B - (p j_B + q j_p)$$

e con segno  
e molecole i-  
numero (indi-  
) e con segno

dovendosi naturalmente moltiplicare il valore della costante chimica convenzionale per il numero delle molecole delle stesse specie in reazione.

della trasfor-  
gio  $J = 0$ ,  
ca ma una  
chimica del-  
di negativa  
jp per al-  
biatomici.

Nota la costante di integrazione, potrebbe calcolarsi  $\lg K_p$  dalla (15); in questa parte, si noti, compare il valore  $U_0$  corrispondente alla tonalità termica allo zero assoluto ed inoltre la differenza  $(C_1 - C_f)$  di quella parte dei calori specifici che è funzione della temperatura. Questi ultimi valori non sempre sono facilmente determinabili, per cui sono state allestite delle formule approssimate che si prestano bene per i vari casi.

biatomici

$$\begin{aligned} J_p &= + 0,24 \\ &= + 0,6 \\ &= - 0,075 \\ &= + 0,9 \\ &= + 0,86 \\ &= - 1,937 \\ &= - 1,46 \end{aligned}$$

La (15) può essere applicata facilmente nel caso di gas monoatomici, perchè per essi il calore specifico a pressione costante  $C_p$  è indipendente dalla temperatura ed è eguale a 5 calorie per grammolecola.

Allora nella (5) si può sostituire (essendo  $R = \text{circa } 2 \text{ cal.}$ )

$$\frac{C_1 - C_f}{R} = \frac{5}{2} \sum v = 2,5 \sum v$$

r le specie  
ma:

la cui espressione  $\sum v$  rappresenta la differenza fra il numero di molecole iniziali e finali. In definitiva risolvendo gli integrali si ha:

$$(17) \lg K_p = - \frac{U_0}{RT} + 2,5 \sum v \lg T + \sum j$$

relazione che permette il calcolo di  $K_p$  senza ricorrere ad alcuna prova sperimentale. Dal valore di  $K_p$  si risale poi alla affinità.

Per i gas biatomici il valore di  $C_p$  è di 7 calorie per grammimolecola, per molecole poliatomiche più complesse  $C_p$  assume valori anche maggiori.

1°) Un'altra via per il calcolo degli equilibri chimici è quella che deriva direttamente dalla designazione di energia libera;

energia libera = tonalità termica - calore degradato

$$(18) F = H - TS$$

essendo, per il II° principio,  $dS = \frac{dQ}{T}$ ;

$S = \frac{S}{T} dQ + \text{cost}$  e per il terzo, la costante

sarebbe:  $S = \frac{1}{T} \cdot dQ$

In una reazione chimica avremo:

$$F = H - T (S \text{ iniziale} - S \text{ finale})$$

Inoltre sappiamo dall'isoterma di Van't Hoff

$$F_{298^\circ} = - R T \ln K_{p298^\circ} = - 4,57 T \ln K_{p298^\circ}$$

qualora si impongano come condizioni di normalità

$$T = 273^\circ + 25^\circ; \quad P = 1 \text{ atm.}$$

Affacciando le due espressioni, sostituendo i termini

$$H_{298^\circ} - 298^\circ (S_{in} - S_{fin})_{298^\circ} = -$$

$$= - 4,57 \cdot 298^\circ \cdot \lg K_{p298^\circ}$$

Assi ponendo per estrapolazione T variabile:

$$\lg K_{pT} = \frac{- H_{298^\circ} + T (S_{in} - S_{fin})_{298^\circ}}{4,57 T} \quad (1 \text{ formula di Ulich})$$

L'uso di queste formule si è particolarmente diffuso in America dove, a cura del "Bureau of Standardz" sono state determinate sperimentalmente in modo preciso, le costanti fisiche (entropia, energia interna) per molte sostanze.

Il calcolo dell'affinità di una reazione risulta così semplicissimo: basta trovare sulle tabelle i valori  $S_A$ ,  $S_B$  corrispondenti alle varie specie presenti nella reazione, la loro differenza  $S_A + S_B + \dots - S_C - S_D$  dà la variazione S di entropia:

H è la tonalità termica della reazione a pressione costante cosicchè l'affinità F resta definita.

Le costanti fisiche sono state calcolate specialmente per i composti che si presentano nelle varie lavorazioni del petrolio, cioè per i primi principali termini degli idrocarburi normali o ramificati della serie delle paraffine delle olefine, ma anche per alcuni derivati (alcoli ecc.). Lo studio teorico degli equilibri ha contribuito notevolmente al perfezionamento

mento della tecnica delle reazioni chimiche che interessano l'industria petrolifera.

Una delle prime e più brillanti applicazioni dei concetti termodinamici allo studio degli equilibri fu quello che permise ad Haber di realizzare durante la scorsa guerra la sintesi dell'ammoniaca. Egli aveva studiato la reazione di decomposizione dell'ammoniaca negli elementi che si verifica operando a pressione ordinaria in presenza di catalizzatori. Da questi dati sperimentali, applicando l'isocora di Van't Hoff gli fu possibile calcolare quali fossero le condizioni perchè la reazione si spostasse verso la sintesi.

La realizzazione pratica delle vedute di Haber fu però alquanto laboriosa per le enormi difficoltà tecnologiche che si dovettero affrontare e che furono superate in gran parte per merito di Bosch, tecnico della Badische Soda und Aniline Fabrik, ora I. G. Farbenindustrie.

Oggi mediante i metodi sopra esposti sono stati calcolati i valori delle affinità normali delle reazioni di formazione di un gran numero di composti a partire dagli elementi.

Conoscendo tale affinità è facilissimo calcolare l'affinità di una qualsiasi reazione  $A + B = C$ ; basta infatti sommare le affinità corrispondenti ad A e B e sottrarre l'affinità di C per avere l'affinità della reazione.

Questi calcoli sono stati fatti soprattutto in America dove hanno trovato un largo favore per la loro razionalità e praticità. I chimici americani adottano diversi simboli e invece di affinità normale A, considerano la varia-

zione di energia libera  $F$  ad essa equivalente.

L'applicazione della termodinamica allo studio delle reazioni ha dato basi razionali a molte conoscenze di chimica organica che prima erano del tutto empiriche ed ha permesso di realizzare molti processi altrimenti assolutamente non prevedibili. Recentemente si è anche giunti mediante applicazione di meccanica statistica ad istituire un calcolo "assoluto" con cui è possibile determinare le costanti di equilibrio partendo da dati spettroscopici ottenuti dall'esame delle molecole reagenti.

Questo metodo per quanto ancora non applicato nella pratica è notevole dal punto di vista concettuale.

### CINETICA CHIMICA

Fin'ora abbiamo parlato degli equilibri chimici e del loro spostamento in funzione delle concentrazioni delle specie presenti e delle condizioni esterne. Questo problema che è il così detto problema "statico", può considerarsi in ogni caso risolto mediante l'applicazione dei concetti termodinamici che abbiamo passato in rassegna.

Siamo giunti alla conclusione che la possibilità o meno che una reazione avvenga dipende dalla sua affinità la cui espressione è data dalla formula (2°). Abbiamo visto pure il modo di variare della costante di equilibrio  $K_p$  e quindi della affinità con la temperatura ed abbiamo accennato ai sistemi mediante i qua-

chimiche che

lanti appli  
llo studio  
e ad Haber  
ra la sinte-  
to la reazio  
negli elemn-  
one ordina-  
questi da-  
a di Van't  
i fossero  
sp...tasse

elle vedute  
per le enor  
vettero af-  
an parte  
adische So-  
benindustrie.

ora aspetti  
affinità  
e dirun gran  
elementi.

e facilissi-  
sias reazio  
le affinità  
l'affinità  
zione.

fatti sopra  
un largo fa-  
cilità. I chi-  
coli e inve-  
no la varia-

li è possibile in generale calcolare la affinità di una generica reazione in generiche condizioni assegnate.

Ci restano ora da considerare i fattori "cinetici" che influiscono sulle reazioni e la cui importanza non è inferiore a quella dei fattori termodinamici.

Una reazione che presenti affinità positive, in pratica può anche non verificarsi; ciò avviene quando la sua velocità è infinitamente piccola ossia tale da potersi considerare nulla.

Processi di questo tipo sono comunissimi; la stessa reazione di combustione dell'idrogeno per dar luogo ad acqua, si verifica ad alta temperatura (accensione con una fiamma), mentre è praticamente nulla in assenza di catalizzatori a temperatura ambiente e ciò nonostante che l'affinità a tale temperatura sia superiore di quella alla temperatura della fiamma. Questo è dovuto al fatto che la velocità di reazione, che è piccolissima a bassa temperatura, diminuisce col diminuire di questa.

Un'altro esempio di tale influenza è dato dall'azione dei catalizzatori. I catalizzatori non agiscono sull'equilibrio, essi sono soltanto degli acceleranti della reazione e fanno aumentare la sua velocità tanto se essa si svolge in un senso, tanto se si svolge nel senso opposto (il senso dipende dalle condizioni termodinamiche cioè del valore dell'affinità reale che può assumere come abbiamo visto a seconda delle concentrazioni, anche valori di segno opposto).

are la affini  
meriche condi

lerare i fat-  
alle reazioni  
ce a quel la

ti affinità  
i verificarsi;  
è infinita-  
si considerare

so comunis-  
stione dell'i-  
i verifica ad  
una fiamma),  
senza di ca-  
e e ciò non-  
eratura sia  
ura della fieg  
la velocità di  
ssa temperatu-  
uesta.

e influenza è  
i. I cataliz-  
io, essi sono  
reazione e fan  
o se essa si  
volta nel sen-  
e condizioni  
ll'affinità  
mo visto a se-  
valori di co-

Bisogna naturalmente distinguere l'af-  
finità normale (corrispondente a concentrazioni  
normali ossia di 1 grammolecola per litro, di  
ciascuna specie di molecole partecipanti alla  
reazione) e che è definita per ogni temperatura,  
dalle affinità reali, che dipende dalle  
concentrazioni effettive e varia col variare  
di questa.

Lo studio termodinamico permette di  
stabilire in modo preciso per una reazione qua-  
le sarà la composizione finale corrispondente  
all'equilibrio, ma non dice se tale reazione  
in pratica avviene o no. In un sistema nel qua-  
le potrebbero avvenire varie reazioni, è anche  
possibile che la reazione che si verifica in  
prevalenza non sia quella a cui corrisponde  
l'affinità massima (come vorrebbe la termodina-  
mica), ma sia un'altra di affinità minore; per-  
chè ciò avvenga basta che la reazione di affini-  
tà massima sia poco veloce e che si operi in  
presenza di un catalizzatore selettivo che acce-  
leri molto la **seconda** reazione e non la prima.

Abbiamo già visto che la velocità di  
una generica reazione  $mA + nB \rightleftharpoons pC + qD$  è rap-  
presentabile dalla seguente formula (per la fa-  
se gassosa):

$$(19) \quad v' = k' \frac{P_A^m}{P_B^n}$$

Questa formula è dovuta a Van't Hoff,  
essa però in pratica risulta esatta solo in cer-  
ti casi in cui  $m + n$  risulta minore o eguale a  
3. In molti casi ed in particolare quando  $m + n$   
risulta maggiore di 3, la reazione avviene in  
più fasi successive. Ne risulta come consequen-  
za che la velocità di reazione di ogni singola



fase risulta funzione di altri esponenti  $m'$ ,  $n'$  in generale minori di  $m$  e di  $n$ , la cui somma definisce quello che si chiama "ordine" della singola reazione intermedia, mentre la somma  $(m+n)$  definisce la così detta "molecolarità" od ordine apparente della reazione complessiva. Per molte reazioni mono e bimolecolari, ma non per tutte, la molecolarità coincide con l'ordine. L'ordine cinetico apparente di una reazione, quale risulta da misure sperimentali di velocità di reazione, non è sempre un numero intero come la molecolarità e in alcuni casi varia col variare della concentrazione o della natura del catalizzatore (nel caso di reazioni catalizzate).

Abbiamo già visto che se si ha a che fare con una reazione di equilibrio bisogna considerare accanto alla  $V'$  anche la velocità della reazione inversa:

$$V'' = K'' \frac{P_C^p}{P_D^q}$$

e che il rapporto delle due costanti di velocità  $K''$  e  $K'$  nella condizione di equilibrio definisce la costante di equilibrio  $K_p$ .

Si tratta ora di vedere come variano con la temperatura le costanti di velocità  $K'$  e  $K''$  che sono quelle che definiscono la cinetica della reazione.

L'Arrhenius sostituendo nell'isocora di Van't Hoff al  $K_p$  il rapporto  $\frac{K''}{K'}$  ottenne la formula:

$$\frac{d \lg \frac{K''}{K'}}{dT} = - \frac{W}{R T^2} \quad \text{cioè} \quad \frac{d \lg K''}{dT} - \frac{d \lg K'}{dT} = - \frac{W}{R T^2}$$

D'altra parte da misure sperimentali si vide che la legge di variazione delle costanti di velocità  $K'$  e  $K''$  con la temperatura, è di tipo logaritmico come per la costante di equilibrio, quindi è sembrato logico ammettere separatamente per  $K'$  e per  $K''$  una legge di variazione del tipo di quella dell'isocora, cioè di considerare il calore di reazione  $W$  come la differenza di due grandezze  $W'$  e  $W''$

$$W = W'' - W'$$

per cui

$$(20) \quad \frac{d \lg K''}{dT} - \frac{d \lg K'}{dT} = \frac{W'' - W'}{RT^2}$$

Le grandezze  $W'$  e  $W''$  si chiamano "calori di attivazione" delle due reazioni considerate, la loro differenza dà il calore di reazione.

Si ammette perciò che tanto  $K'$  che  $K''$  variano con la temperatura in funzione dei rispettivi calori di attivazione:

$$(21) \quad \frac{d \lg K'}{dT} = \frac{-W'}{RT^2} \quad \text{e} \quad \frac{d \lg K''}{dT} = \frac{-W''}{RT^2}$$

I calori di attivazione trovano una interpretazione molto chiara nel quadro delle moderne teorie sulle reazioni in fase gassosa, Oggi si pensa che una molecola perchè sia in grado di reagire bisogna che sia "attivata", cioè bisogna che possieda una certa quantità di energia superiore al valore medio.

Il fatto che ad un dato istante esistano solo un certo numero di molecole "attive" spiega come la reazione possa avere una veloci-

onenti  $m'$ ,  $n'$   
cui somma  
dine" della  
e la somma  
leolarità"  
complessiva.  
lari, ma non  
e con l'ordi-  
una reazione,  
li di veloci-  
mero intero  
asi varia col  
la natura del  
i catalizza-

si ha a che  
o bisogna con  
velocità del-

ti di velocità  
bricio definisce

come variano  
velocità  $K'$  e  
la cinetica

nell'isocora  
 $\frac{K''}{K'}$  ottenne la

$$\frac{d \lg K'}{dT} = - \frac{W}{RT^2}$$

tà finita, mentre evidentemente se tutte le molecole fossero in grado di reagire, la reazione dovrebbe essere istantanea.

L'attivazione può essere dovuta ad altre cause oltre a ragioni di indole dinamica (urti tra molecola e molecola): ad es. all'assorbimento di radiazioni energetiche, cioè all'urto di un quanto sufficientemente elevato di una radiazione luminosa che venga assorbita dalla molecola (reazioni fotochimiche).

Il numero di molecole attive, nel caso dell'attivazione dinamica, dipende dalla probabilità che avvenga un certo numero di urti tra molecole dotate di determinata energia in un dato tempo; esso cresce col crescere della velocità del moto di queste, cioè al crescere della temperatura. Nell'espressione (8) dovrebbe quindi a rigore scriversi al posto delle pressioni parziali delle specie presenti, le pressioni parziali delle relative molecole attive, ed in tal caso  $K'$  corrisponderebbe al numero di urti di dette molecole attive nell'unità di tempo, se tutti gli urti di dette molecole attive portassero alla reazione, cosa che non sempre si verifica.

Senza dilungarci su questo argomento, diciamo ancora soltanto che dalla teoria cinetica dei gas si è dedotto che il numero di molecole che posseggono una energia superiore alla energia critica  $E$  è dato da

$$e^{-\frac{E}{KT}}$$

come si vede tale numero è funzione esponenziale delle temperature, come si era trovato per la costante di velocità: ciò costituisce una

se tutte le mo-  
re, la reazione

re dovuta ad al-  
le dinamica  
ad es. all'as-  
tiche, cioè al-  
ante elevato di  
a assorbita dal  
ne).

attive, nel ca-  
pende dalla pro-  
ner di urti tra  
nergia in un da-  
re della velo-  
crescere del-  
(8) dovrebbe  
to delle pressio-  
i, le pressioni  
attive, ed in  
numero di urti  
ità di tempo,  
ple attive por-  
non sempre si

esto argomento,  
a teoria cineti-  
mero di moleco-  
perire alla e-

ne esponenzia-  
a trovato per  
tituisce una

brillante conferma delle suaccennate vedute.

Come conseguenza della teoria degli urti segue che le reazioni nelle cui equazioni compaiono molte molecole quali sono spesso rappresentate nei manuali di chimica sono costituite da parecchie reazioni successive poichè quasi tutte le reazioni elementari sono semplicissime, bi o trimolecolari al massimo. La probabilità infatti che avvenga un urto trimolecolare è assai piccola (ogni 1000 urti bimolecolari alla pressione atmosferica si ha un urto trimolecolare), mentre quasi nulla può ritenersi quella di un urto tetramolecolare (tuttavia esiste qualche caso in cui la reazione può ritenersi tetramolecolare).

Le ordinarie reazioni complesse avvengono per stadi, ognuno dei quali è rappresentato da una reazione semplice: un altro tipo di reazioni è quello a catena. Lo studio di queste reazioni in fase gassosa costituisce tutto un campo, assai vasto della moderna chimica fisica, che finora però non è stato ancora chiarito perfettamente, date le grandissime difficoltà sperimentali che è necessario affrontare per avere delle determinazioni attendibili.

Ritornando ai calori di attivazione, osserviamo che essi sono suscettibili di una notevole interpretazione; precisamente si è visto che il loro valore coincide con il valore dell'energia critica  $E$  che occorre sia raggiunta perchè la molecola iniziale si trasformi in molecola attiva.

In una reazione molecolare quelle singole molecole che posseggono l'energia interna  $e_1$  (fig. 4) possono reagire soltanto se raggiungono: l'energia totale  $e^*$  (eguale a  $E^*/N$ );

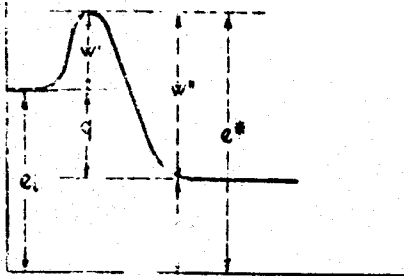


Fig. 4

devono perciò assorbire l'energia

$$w' = (w'/N)$$

Dopo la reazione affinché la molecola formata possieda l'energia  $e_f$  dovrà svilupparsi

l'energia totale

$w' + q$ , dove  $q = (Q/N)$  è il calore della reazione elementare se la molecola

formata possiede subito dopo la reazione ancora l'energia  $w''$  che corrisponde al calore di attivazione della reazione inversa.

La molecola formata può mantenersi indecomposta soltanto se il sistema (ad es. per urto con molecole circostanti) può assorbire tale energia svolta, Ritorniamo in seguito sull'argomento.

La conoscenza del calore di attivazione ci consente di determinare la variazione della velocità di reazione con la temperatura. Esso viene determinato in base ai valori sperimentali della costante  $K'$  di velocità di reazione a due temperature diverse.

Inversamente, noto il calore di attivazione e la costante  $K'$  ad una temperatura determinata, si può determinare con la (21) il valore che assume  $K'$  ad una temperatura qualsiasi.

perciò assorbi-  
energia

$(w'/N)$

reazione affini  
molecola forma-  
ggia l'energia  
svilupparsi

la totale

), dove  
) è il calore  
azione elemen  
la molecola  
possiede subi-  
ia " che cor  
della reazio-

mantenersi  
a (ad es. per  
assorbire ta  
seguito sul-

di attivazio  
variazione del  
peratura. Es-  
lori sperimen  
di reazione

ore di attiva  
era era deter  
(21) il valo-  
a qualsiasi.

## CATALIZZATORI

Abbiamo detto che la velocità di reazione, definita dal coefficiente di velocità, può dipendere da certe condizioni esterne ad es. dalla presenza di un catalizzatore.

Dalla (21) si vede che ad un alto valore della velocità di reazione corrisponde un piccolo valore del corrispondente calore di attivazione.

Perchè una reazione avvenga rapidamente occorre quindi che il calore di attivazione sia piccolo. Tale condizione si realizza ad es. quando la reazione è catalizzata.

E' bene ricordare che l'azione dei catalizzatori consiste non solo nell'acceleramento della reazione, ma che essi sono talvolta anche in grado di orientare una certa reazione in un senso piuttosto che nell'altro, ossia di elevare la velocità di una determinata reazione in grado maggiore che per un'altra reazione parallela. Essi non hanno però alcuna influenza sull'equilibrio finale, che è legato soltanto ai fattori termodinamici e non a quelli cinetici, ma solo sul tempo necessario per raggiungere tale equilibrio.

Quando si ha una reazione di equilibrio, il catalizzatore accelera entrambi le reazioni, la diretta e l'inversa, cioè accresce il  $K'$  e il  $K''$  e diminuisce il  $w'$  e il  $w''$ , ma non varia il rapporto  $K'':K'$  che è la costante di equilibrio, nè  $w'-w''$  che è eguale alla tonalità di reazione. La presenza del catalizzatore in tal caso fa sì che l'equilibrio venga

raggiunto più rapidamente, mentre in assenza del catalizzatore esso potrebbe essere raggiunto assai lentamente o non essere raggiunto del tutto.

Per una reazione d'equilibrio, impiegando un certo catalizzatore, supponiamo che si abbiano due calori di attivazione  $W'$  e  $W''$  corrispondenti alle due reazioni inverse (relazione (21)), impiegando un altro catalizzatore si avranno due altri calori di attivazione  $W'_1$  e  $W''_1$  diversi dai precedenti. Le differenze fra  $W''$  e  $W'$  risultano però sempre eguali e corrispondono ai calori di reazione.

Riportando su un diagramma i valori di  $\lg K'$  in funzione della temperatura, ottenuti impiegando due catalizzatori diversi, si può avere un andamento come quello rappresentato in fig. 5. Supponiamo che ad uno dei catalizza-

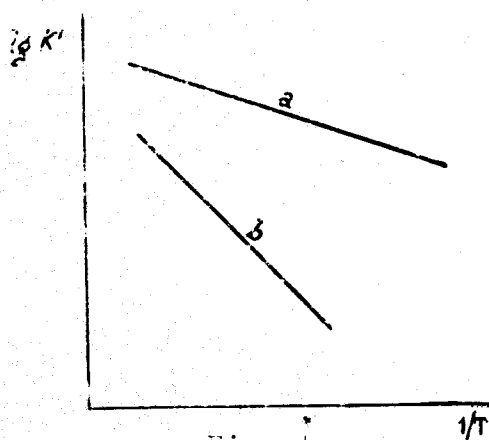


Fig. 5

tore corrisponda una velocità di reazione (e quindi un  $\lg K''$ ) maggiore (linea a) che non per il secondo, questo catalizzatore è quello che presenta un calore di attivazione minore; il

$$\frac{d \lg K'}{dT}$$

per esso sarà quindi più piccola e la linea (a) risulterà meno inclinata della linea (b). È chiaro che può esistere una certa temperatura  $T_2$

in assenza  
essere raggiun-  
raggiunto del

librio, impie-  
poniamo che si  
W' e W'' corri-  
se (relazione  
zatore si a-  
zione W<sub>1</sub>' e W<sub>1</sub>''  
enze fra W'' e  
corrispondono

ma i valori  
atura, ottenu-  
iversi, si può  
ppresentato  
dei catalizza-  
corrisponda  
velocità di  
ione (e quindi  
g K'') maggiore  
lea a) che non  
il secondo, que-  
catalizzatore  
ello che pre-  
a un calore di  
vazione mino-  
il

$$\frac{d \lg K'}{dT}$$

è la linea (a)  
linea (b). E'  
a temperatura T<sub>0</sub>

molto alta per cui le due linee si avvicinano  
di molto; in tal caso le velocità di reazione  
hanno valore quasi eguale. Abbassando però la  
temperatura il 1° catalizzatore mantiene sempre  
una grande attività, mentre il secondo diviene  
rapidamente inefficace. Infatti a temperature  
altissime non risulta in pratica necessario  
l'impiego di catalizzatori.

Da queste considerazioni risulta che  
ad alta temperatura possono essere impiegati ca-  
talizzatori sia con un alto che con un basso ca-  
lore di attivazione, mentre volendo operare a  
temperatura bassa occorre in genere usare neces-  
sariamente catalizzatori a basso calore di atti-  
vazione.

L'attività catalitica di un catalizza-  
tore è definita dal numero di molecole che esso  
induce ad agire in un dato tempo. E' chiaro che  
possono avere la medesima attività catalitica  
due catalizzatori di cui uno con calore di at-  
tivazione anche elevato, ma che abbia una super-  
ficie adatta e molto estesa (gran numero di  
"centri attivi") ed un secondo con piccolo calo-  
re di attivazione ma con scarso numero di "cen-  
tri attivi". Se però si abbassa la temperatura  
il catalizzatore con un piccolo numero di cen-  
tri fortemente attivi funziona ancora bene, men-  
tre non è così per il secondo catalizzatore con  
un gran numero di centri scarsamente attivi.

Si vede che la scelta del catalizza-  
tore deve quindi essere eseguita in maniera mol-  
to cauta per ottenere dei risultati soddisfacen-  
ti. Trovato un catalizzatore a cui per una cer-  
ta reazione corrisponda un basso calore di atti-  
vazione è poi spesso possibile aumentare il nu-  
mero di centri attivi, ad es. variando il modo



di preparare il catalizzatore; tale numero dipende anche dallo stato cristallino, porosità, ecc..

I catalizzatori si dividono in vari gruppi a seconda della loro applicazione; si hanno catalizzatori di idrogenazione, di ossidazione, di disidratazione, di amminazione, ecc.. E' chiaro, per quello che abbiamo detto, che un catalizzatore di idrogenazione sarà anche catalizzatore di deidrogenazione, un catalizzatore di disidratazione sarà anche catalizzatore di idratazione ecc. e che avverrà l'una o l'altra delle due reazioni a seconda delle condizioni in cui si opera (pressione, temperatura, concentrazione). E' inoltre da osservare che ad ognuna delle categorie anzidette corrispondono anche dei sottogruppi; così fra i catalizzatori di idrogenazione ve ne sono di quelli che catalizzano l'idrogenazione dei legami non saturi, altri, operando in condizioni opportune, producono la trasformazione dei gruppi acidi in gruppi alcoolici o addirittura in gruppi alchilici. Così si hanno numerosi catalizzatori che facilitano alcune determinate reazioni della chimica organica piuttosto che delle altre, cosa questa che ha notevole importanza per l'ottenimento con buone rese di determinati prodotti.

L'impiego di questi catalizzatori selettivi permette come già abbiamo accennato, di ottenere prodotti finali che non corrispondono al più favorevole equilibrio termodinamico delle specie presenti; ciò può avvenire facilmente quando la reazione termodinamicamente più favorita (di affinità massima) è molto lenta, o, viene resa tale coll'impiego di catalizzatori negativi che per lo più non sono altro che sostanze che deprimono l'azione dei catalizzatori positivi.

ale numero di-  
ino, porosità,

idono in vari  
icazione; si han  
e, di ossidazio  
zione, ecc.. E'  
etto, che un ca  
à anche cataliz  
talizzatore di  
zzatore di i-  
una o l'altra  
le condizioni  
eratura, con-  
rva che ad o-  
corrispondono  
i catalizzatori  
uelli che catz-  
ni nei reattori,  
portane, produ-  
i acidi in grup  
ppi alchilici.  
tori che faci-  
ni della chimi-  
altre, cosa que  
er l'ottenimen-  
prodotti.

talizzatori se-  
accennato, di  
corrispondono  
odamico del-  
lire facilmen-  
camente più  
molto lenta,  
catalizzatori  
altro che so-  
catalizzatori

Importante è l'azione di tali veleni dei catalizzatori. Si tratta generalmente di sostanze che aggiunte al catalizzatore vengono assorbite tenacemente e che producono la distruzione o il bloccamento di un certo numero dei suoi centri attivi; in tali condizioni la selettività del catalizzatore può risultare aumentata, e invece che verso il prodotto finale esso può allora condurre la reazione verso un prodotto intermedio. Anche mediante l'avvelenamento si ha perciò la possibilità di ottenere dei catalizzatori selettivi.

### TEORIA DELLA CATALISI

Tralasciamo di parlare qui della catalisi omogenea (in presenza di un'unica fase gassosa o liquida), che ha scarsa importanza industriale. Diamo solo un esempio di esse di importanza pratica: la eterificazione di acidi organici con alcoli, che è catalizzata dagli ioni idrogeno, forniti ad es. da acidi forti molto dissociati.

In pratica molto più grande interesse presenta la catalisi eterogenea, Soprattutto importanti sono le reazioni in fase gassosa o liquida in presenza di un catalizzatore solido.

Osserviamo anzitutto che tutti i catalizzatori solidi si presentano dal punto di vista fisico come sostanze porose di grande superficie e di elevato potere assorbente. Questa condizione è necessaria, ma non sufficiente per avere dei catalizzatori; infatti il carbone at-

tivo e molte terre assorbenti posseggono tali requisiti pur non avendo alcuna attività catalitica per la massima parte delle reazioni chimiche.

L'influenza della porosità è dovuta a varie ragioni; anzitutto essa corrisponde ad un aumento della superficie agente a parità di peso, cosa molto importante perchè come vedremo in seguito l'attività catalitica è strettamente legata all'estensione della superficie dei catalizzatori.

Inoltre si può osservare che un sistema poroso può essere assimilato ad un insieme di minutissimi capillari; ora, come è noto, all'interno di un capillare, si ha che la tensione di vapore di un liquido è minore di quella corrispondente al liquido esterno (e ciò deriva dal noto fenomeno dell'innalzamento del livello del liquido). Nei capillari estremamente sottili, quali sono quelli presenti nei corpi molto porosi, tale azione può essere tanto spinta da farsi che l'evaporazione di un liquido introdotto sia praticamente nulla, e, se si ha a che fare con dei gas, può avvenire che questi ultimi si trovino nei pori non allo stato gassoso, ma allo stato liquido.

Queste circostanze fanno sì che alla superficie di un solido poroso le specie reagenti si trovano in generale in concentrazione molto più elevata che quelle che si hanno all'esterno, cosicchè la reazione è molto facilitata.

Tuttavia queste azioni fisiche a cui corrisponde un assorbimento fisico alla superficie del catalizzatore, hanno una importanza del tutto secondaria rispetto a quelle che determi-

gono tali  
 vità cata-  
 azioni chi-

è dovuta a  
 ponde ad un  
 rità di pe-  
 e vedremo  
 trettamente  
 le dei cata

ne un siste-  
 i insieme di  
 oto all'in-  
 temione di  
 la corri-  
 deriva dal  
 livello del  
 sottili,  
 molto poro-  
 ta da far  
 ntrodotto  
 che fare  
 ultimi si  
 so, ma al-

che alla  
 cie rea-  
 ntrazione  
 an all'e  
 facilitata.

che a cui  
 la superfi-  
 rtanza del  
 e determi-

nano l'effettivo fenomeno della catalisi e che  
 sono azioni di natura prettamente chimica, e  
 sono dovute al così detto assorbimento chimico  
 o assorbimento attivato.

Nei casi sopra accennati di assorbi-  
 mento fisico l'assorbimento delle sostanze av-  
 viene per opera di valenze secondarie o terzia-  
 rie (Van'der Waals). Questo tipo di legami è ab-  
 bastanza diffuso nella chimica: ad esso appar-  
 tengono per es. i legami che uniscono certi sa-  
 li alla loro acqua di cristallizzazione e così  
 pure i legami di affinità funzionale che si sta-  
 biliscono fra molecole contenenti determinati  
 gruppi fra loro affini (a questi legami è fra-  
 l'altro dovuto il fenomeno della dissoluzione  
 per i non elettroliti). L'assorbimento attiva-  
 to nei catalizzatori corrisponde invece per lo  
 più ad una vera e propria reazione con valenze  
 secondarie, cioè ad una combinazione di molecole  
 con gli atomi od ioni esistenti alla superfi-  
 cie del reticolo cristallino del catalizzatore  
 stesso, senza però distruggere il reticolo di  
 quest'ultimo.

Se si misura il calore sviluppato in  
 un assorbimento di tipo fisico, di un gas si ve-  
 de che questo per lo più risulta dello stesso  
 ordine di grandezza del calore di liquefazione  
 del gas. Il calore sviluppato in un assorbimen-  
 to attivato può risultare molto più elevato ed  
 in certi casi anche superiore a quello di forma-  
 zione di un composto definito tra la sostanza  
 assorbente e quella assorbita. La cosa che a  
 tutta prima potrebbe sembrare strana, si spiega  
 abbastanza facilmente: supponiamo ad esempio  
 che dell'ossigeno sia al contatto con un cata-  
 lizzatore al tungsteno; se fra l'ossigeno e il  
 tungsteno si ha solo un legame di valenze se-  
 condarie si avrà un certo sviluppo di calore

corrispondente alla formazione di questo legame. Se invece fra questi due composti si verifica una vera reazione chimica con formazione di ossido di tungsteno, tale reazione comporterà uno sviluppo di calore dato dalla somma:

$$- E_1 + E_2 + E_3$$

in cui  $E_1$  rappresenta l'energia che viene consumata per la distruzione del reticolo cristallino del tungsteno,  $E_2$  è l'energia sviluppata nella reazione di ossidazione ed  $E_3$  è l'energia corrispondente alla formazione del reticolo del nuovo composto  $WO_3$ .

Siccome in questo caso particolare  $E_1$  è molto grande, si vede che la somma può risultare piccola ed inferiore al calore sviluppato nella formazione del composto di assorbimento avente una estensione bidimensionale corrispondente alla superficie del catalizzatore, formatosi senza distruggere il reticolo interno di quest'ultimo.

Alcuni metalli come il platino, l'argento, ecc. danno con l'ossigeno degli ossidi che ad elevata temperatura risultano instabili; spesso possono formarsi però in tali condizioni dei composti di assorbimento che esistono alla superficie del catalizzatore allo stato di velo di spessore monomolecolare.

Altro caso è quello di certi composti che allo stato suddiviso sono capaci di assorbire notevoli quantità di gas e non solo superficialmente. Così l'ossido di zinco (catalizzatore della sintesi del metanolo) ha la proprietà di assorbire grandi volumi di idrogeno. Anche

esto legame.  
verifica  
ione di os-  
porterà uno

iene consu-  
cristalli-  
uppata nel  
energia  
tito del

icolare E,  
può ri-  
e sviluppa  
ssorbimen-  
le corri-  
zatore, for-  
interno di

ino, l'ar-  
ossidi  
instabili;  
condizioni  
sono alla  
velo

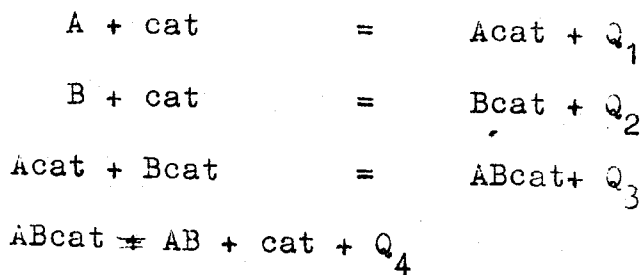
composti  
i assorbi  
superfi-  
alizzato-  
roprietà  
. Anche

qui deve distinguersi l'assorbimento di tipo fi-  
sico (del genere di quello presentato dal carbo-  
ne attivo) dall'assorbimento chimico. Il primo  
decrece con la temperatura mentre il secondo  
cresce con questa. Riscaldando dell'ossido di  
zinco in ambiente di idrogeno si vede che dap-  
prima l'idrogeno assorbito diminuisce, ma arri-  
vando ad una certa temperatura in cui ha inizio  
l'assorbimento chimico, la quantità di idrogeno  
assorbito risulta crescente. Questo tipo di as-  
sorbimento nel caso specifico considerato non  
comporta una effettiva modificazione della strut-  
tura cristallografica del catalizzatore, perchè  
le molecole di idrogeno sono soltanto interposte  
fra gli atomi e gli ioni costituenti il reticolo  
cristallino e non ad essi sostituite.

Tale impregnazione del resto avviene  
rapidamente solo alla superficie e occorre mol-  
to tempo perchè progredisca verso l'interno.

Vediamo ora come possa rappresentarsi  
il meccanismo della catalisi.

Data una reazione generica di sintesi  
 $A + B = C$  si ammette che i componenti si fissi-  
no al catalizzatore; potranno allora scriversi  
le seguenti reazioni (indicando con "cat" il  
catalizzatore e con Q i calori di reazione):



Con Acat, Bcat, ecc. si intendono qui dei prodotti dell'assorbimento di A, B, ecc. col catalizzatore. Come si vede il catalizzatore agisce in quanto è in grado di dar luogo a questi composti di assorbimento con le sostanze reagenti che si formano con una facilità maggiore di quanto non corrisponda alle reazioni complessive.

Ad es. per la sintesi dell' $\text{NH}_3$  la difficoltà della reazione dipende principalmente dalla grandissima stabilità della molecola d'azoto e dalla tetramolecolarità della reazione che rende molto improbabile una reazione in fase gassosa omogenea con attivazione per urto. Il catalizzatore, fissando l'azoto alla sua superficie con il processo a cui abbiamo sopra accennati (formazione di composti labili con esso) spezza i legami omeopolari della molecola e permette l'ulteriore reazione con l'idrogeno attraverso reazioni successive singolarmente di ordine basso.

Ben rari sono i casi di reazione in fase gassosa in cui possa prescindersi in maniera assoluta dalla catalisi; si è visto infatti che le stesse pareti del recipiente contenente i gas reagenti hanno talvolta una vera e propria funzione di catalizzatori.

L'andamento cinetico delle reazioni non catalizzate è spesso di tipo ben diverso da quelle catalizzate e può facilmente comprendersi se ci riferiamo alla teoria di eccitazione per urto a cui si è accennato nelle pagine precedenti.

Si è detto che due molecole sono in grado di reagire quando hanno raggiunto un determinato livello energetico che è determinato

ai dei pro-  
 o. col cata-  
 tore agisce  
 questi com-  
 e reagenti  
 ore di quan-  
 mplessive.

'NH<sub>3</sub> la dif-  
 ipalmente  
 lecola d'a-  
 reazione  
 ione in fa-  
 per urto. Il  
 s. super-  
 sopra accen-  
 con esso)  
 ecola e per  
 ogeno attra-  
 nte di ordi

azione in  
 si in manie-  
 to infatti  
 contenente  
 ra e propria

reazioni  
 diverso  
 te. compren-  
 eccitazio-  
 le pagine

e sono in  
 ato un de-  
 eterminato

dalla probabilità che hanno di ricevere urti "efficaci". Avvenuta la reazione (che supponiamo esotermica) la molecola finale avrà una energia corrispondente alla somma del calore di attivazione della reazione inversa.

La molecola formata si trova allora con un contenuto di energia come se fosse portata ad una temperatura talmente alta, alla quale la reazione tende a procedere in senso inverso (a temperature alte sono favorite le reazioni endotermiche).

E' quindi chiaro che, se essa non è messa in grado per così dire di "scaricare" questa energia sovrabbondante, si ha una notevole probabilità che avvenga nuovamente la reazione opposta di decomposizione. In presenza di un terzo corpo (pareti, catalizzatore o molecola di gas inerti o non inerti presenti) questo sottrae alle molecole reagenti alla sua superficie l'eccesso di calore così che la reazione può svolgersi nel senso voluto.

E' interessante notare il fatto che in presenza di catalizzatori, l'ordine della reazione può risultare abbassato. Questo è dovuto al fatto che non si ha esatto parallelismo fra le concentrazioni delle varie specie presenti in fase gassosa e le concentrazioni di questa alla superficie del catalizzatore. La curva di assorbimento in funzione della pressione per ogni data specie ha infatti un andamento come quello in fig. 6 cioè per basse pressioni si ha proporzionalità fra le pressioni in fase gassosa le concentrazioni in fase assorbita, ad alta pressione invece si raggiunge la saturazione della superficie assorbente e la concentrazione della parte assorbita risulta in



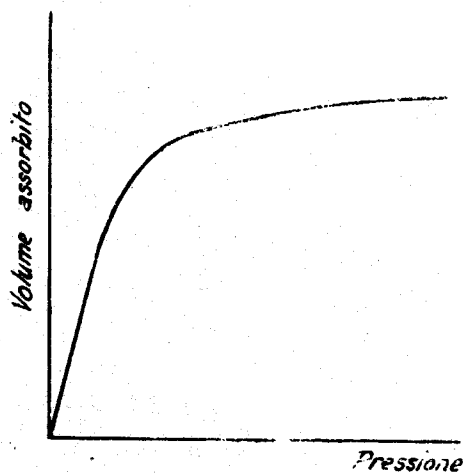


Fig. 6

dipendente dalla pressione stessa (e cioè della concentrazione delle parti reagenti in fase gassosa).

Riferendoci alla semplice reazione di sintesi prima indicata, ad un generico istante  $t$  la velocità di reazione sarà espressa da:

$$v = k' (A - x) (B - x)$$

essendo  $x$  le porzioni di A e B che hanno reagito nel tempo da 0 a  $t$ . La reazione è di secondo ordine (per uno studio approssimato riteniamo qui coincidente l'ordine e la "molecolarità" della reazione). Se si accresce la pressione totale aumenterà la pressione parziale di entrambi i componenti, ma l'ordine resterà immutato.

Supponiamo che si agisca in presenza di un catalizzatore che assorba ad es. notevolmente il componente B e poco il componente A. Agendo ad alta pressione, siamo nel tratto più alto della curva della fig. 6, cioè la concentrazione alla superficie del catalizzatore del componente B assorbito non dipende dalla pressione e può considerarsi costante. La velocità può perciò scriversi:

$$v = k' (A - x) \text{ cost.} = k_a (a - x)$$

e dalla pres-  
 ssa (e cioè  
 concentrazione  
 ti reagenti  
 assosa).  
 endoci alla  
 reazione  
 i prima in  
 d un gene-  
 nte t la  
 di reazio-  
 spressa da:

e la reazione è manifestamente di primo ordine  
 con una costante di velocità apparente  $K_a$ .

Qualora tanto A che B sono assorbiti,  
 possono aversi dei casi in cui l'ordine della  
 reazione diventa anche nullo. In tale caso (che  
 però è assai raro in pratica), la quantità di  
 sostanza prodotta dipende solo dalla quantità  
 di catalizzatore presente e non dalle concentra-  
 zioni relative dei gas reagenti.

### STRUTTURA E FABBRICAZIONE DEI CATALIZZATORI

nno reagi-  
 di secondo  
 iteniamo  
 larità"  
 cresce  
 sione par-  
 ordine re-

Dagli studi fatti pare che i così det-  
 ti "centri attivi" di cui abbiamo parlato corri-  
 spondano a delle irregolarità superficiali della  
 sostanza costituente il catalizzatore corrispon-  
 dente ad es. a imperfetto sviluppo di grani cri-  
 stallini.

presenza  
 . notevol-  
 mente A.  
 ratto più  
 a concen-  
 atore del  
 lla pres-  
 velocità

Per sostanze microcristalline questi  
 centri attivi corrisponderebbero ad es. ai ver-  
 tici od agli spigoli dei microcristalli. Il nu-  
 mero dei centri attivi dipenderebbe quindi dal  
 grado di dispersione delle cristalliti e dal lo-  
 ro imperfetto sviluppo.

L'agitazione termica, tendendo a sta-  
 bilire una struttura regolare del sistema, con-  
 tribuisce alla graduale distruzione dei centri  
 attivi e quindi alla inattivazione del cataliz-  
 zatore.

A questo fatto sono da imputare il fe-  
 nomeno del così detto "invecchiamento" che si  
 manifestava in maniera particolare nei primi ca-

talizzatori che furono preparati.

Esso consisteva nel fatto che questi dopo brevissimo tempo perdevano ogni attività mentre contemporaneamente divenivano più compatti e riducevano la loro porosità. Catalizzatori che preparati di fresco davano degli eccellenti risultati divenivano inservibili anche dopo poche decine di ore.

Il problema era dunque di impedire la ricristallizzazione. Siccome questa dipende dall'agitazione termica è chiaro anzitutto, e la esperienza lo ha confermato, che debbano dare prove migliori sostanze a punto di fusione molto alto, ad es. il platino, in confronto ad altre a punto di fusione inferiore come il Fe ed il Cu.

Le esperienze fatte nei primi tempi in questo campo erano condotte in maniera del tutto empirica e consistevano praticamente nel provare come catalizzatori delle migliaia di sostanze della più varia provenienza, fino a trovarne una che desse dei risultati soddisfacenti. Così ad es. un laboratorio chimico di una industria straniera eseguì ben 15.000 prove sperimentali prima di riuscire a trovare un catalizzatore che desse buoni risultati nella sintesi del butadiene.

Così per via sperimentale si trovarono i primi catalizzatori che possedevano la richiesta resistenza all'invecchiamento, è stato lo studio di questi ultimi che ha permesso poi di chiarire nel senso sopradetto il fenomeno stesso ed ha portato al ritrovamento di mezzi atti a impedirlo.

Oggi si riesce a stabilizzare i catalizzatori mediante l'aggiunta dei così detti "promotori". Sono queste delle sostanze che possono anche essere prive di proprietà catalitica e che aggiunte in piccola quantità al catalizzatore ne esaltano l'attività o ne aumentano la durata. Abbiamo diversi tipi di promotori. Possiamo distinguerli a seconda del modo in cui si interpongono tra i cristalli del catalizzatore o entrano nel reticolo cristallino. Un tipo particolare costituiscono quelli che risultano isomorfi con la sostanza costituente il catalizzatore, cioè che sono in grado di dare con essa delle soluzioni solide. Perché ciò avvenga con facilità occorre che i volumi molecolari delle molecole del promotore e del catalizzatore siano all'incirca eguali e le celle elementari presentino dimensioni simili. Il promotore precipitato insieme al catalizzatore si trova interposto fra le molecole di esso in modo del tutto irregolare (soluzioni solide) e con la sua presenza evita la ricristallizzazione del catalizzatore stesso.

Così per l'ossido di zinco si presterebbero come promotori la serie di ossidi: NiO, CoO, MgO, MnO, CdO che pur cristallizzando in modo diverso del ZnO possono dare soluzioni solide perché presentano volumi molecolari vicinissimi.

Fra questi i primi due sono da scartare perché hanno una loro attività catalitica in senso diverso, gli altri invece si prestano abbastanza bene specialmente MgO, che ha un punto di fusione altissimo, e quindi scarsa agitazione termica a temperature basse ossia bassa tendenza alla ricristallizzazione.

o che questi  
ni attività  
no più compat  
Catalizzatori  
li eccellenti  
nche dopo po-

i impedire la  
a dipende dal  
tutto,, e la  
ebbono dare  
i fusione mol  
fronto ad al-  
ome il Fe ed

primi tempi  
maniera del  
cicamente nel  
migliaia di  
nza, fino a  
ati soddisfa-  
chimico di u-  
15.000 prove  
trovare un ca-  
tati nella sin

le si trovaro-  
edevano la ri-  
ento, è stato  
permesso poi  
il fenomeno  
nto di mezzi

La presenza di molecole diverse di volume molecolare non esattamente eguale a quello della sostanza base del catalizzatore, provoca delle distorsioni e deformazioni nel reticolo di quest'ultima, il che evidentemente aumenta la probabilità di esistenza di centri attivi. Ciò può avere un'azione favorevole sull'attività del catalizzatore.

Vi sono poi promotori che si combinano con il componente principale del catalizzatore, altri che vengono interposti per via puramente fisica tra i cristallini del catalizzatore.

L'aggiunta del promotore si fa di solito all'atto della preparazione stessa del catalizzatore ad es. precipitando istantaneamente insieme il promotore ed il catalizzatore dalle soluzioni che li contengono allo stato di jone. I prodotti della precipitazione sono generalmente dei sali (carbonati, cromati, ecc.) più o meno idrati. Essi vengono poi pressati e calcinati ed eventualmente ridotti prima di essere impiegati.

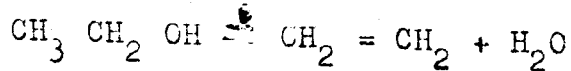
Tali operazioni di decomposizione termica o di riduzione che hanno luogo con diminuzione del volume molecolare (dissociazione di carbonati ad ossidi, riduzione di ossidi a metalli) provocano per lo più una elevata porosità del catalizzatore.

I promotori possono essere essi stessi dei catalizzatori oppure no. Se le loro proprietà catalitiche sono diverse da quelle desiderate per il catalizzatore (ossia favoriscono reazioni secondarie e nocive) il loro impiego è sconsigliabile.

Dalla coordinazione di catalizzatori, promotori, attivatori e veleni di catalizzatori è stato possibile preparare un gran numero di catalizzatori selettivi che permettono di scegliere tra molte reazioni parallele, quelle desiderate ed ottenere così prodotti più disparati.

Per fare un esempio basterà dire che dalla semplice miscela  $\text{CO} + \text{H}_2$  (gas d'acqua), agendo con diversi catalizzatori e variando le condizioni esterne è possibile ottenere a piacimento per es., metano, alcool metilico, alcoli ed aldeidi superiori, acidi (per ulteriore reazione con  $\text{CO}$ ), benzina, paraffina e tutta una serie di idrocarburi olefinici omologhi (Sintesi Fischer). Tenendo conto delle ulteriori reazioni che questi composti possono dare, ne segue che dal solo impiego del  $\text{CO}$  e di  $\text{H}_2$ , lo studio della catalisi ha permesso di ottenere gran parte dei composti della chimica organica alifatica. Alcuni di questi composti ad es. metanolo, metano, possono essere ottenuti con rese quantitative, con catalizzatori selettivi. Quando però si formino composti ad alto peso molecolare, si ottengono sempre miscele di composti e la selettività del catalizzatore può rivelarsi solo nel senso di produrre composti della stessa serie omologa (ad es. idrocarburi paraffinici ed olefinici nella sintesi Fischer) ma non composti dello stesso peso molecolare.

Altro esempio ci è dato dalla decomposizione dell'alcole etilico: con catalizzatori disidratanti (allumina, caolino ecc.) si ottiene etilene con rese quantitative



rese di vo  
a quello  
provoca  
eticolo  
aumenta  
attivi.  
l'attivi-

combinato  
catalizzato  
via pura-  
catalizzato-

fa di so-  
sa del ca-  
taneamente  
ore dalle  
o di jone.  
generalmen  
più o me-  
e calcina-  
essere im-

sizione ter  
con diminu-  
azione di  
sidi a me-  
ata porosi-

essi stes-  
e loro pro-  
quelle desi-  
favoriscono  
ro impiego è

con catalizzatori deidrogenanti (Cu, Ag) si ottiene acetaldeide,

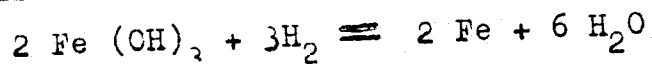


Abbiamo già detto che i catalizzatori devono essere preparati in modo da presentare certe caratteristiche fisiche (porosità, grande estensione superficiale) che sono strettamente legate alla loro attività. Inoltre si è accennato alla necessità di introdurre dei promotori che stabilizzano il catalizzatore stesso.

Per la sintesi dell'ammoniaca ad es. la sostanza base agente cataliticamente è il ferro metallico (essendo esclusi per ragioni di costo i metalli del gruppo del platino). Naturalmente se viene introdotto nel recipiente di reazione del ferro allo stato naturale (trucioli), la sua influenza nella reazione è pressochè nulla. Se invece si introduce ferro ottenuto per calcinazione e successive riduzioni dell'ossido ferrico, l'azione catalitica è notevole. Il ferro ottenuto per tale via si presenta in cristalli minutissimi di grandezza dell'ordine di  $100 \text{ \AA}$  ( $1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm}$ ): ognuno di tali cristalli contiene una cinquantina di strati di atomi essendo il diametro atomico per il ferro  $2,56 \text{ \AA}$  e la costante della cella elementare cubica a facce centrate (contenente 4 atomi) di  $3,36 \text{ \AA}$  di lato.

Un cubo di  $100 \text{ \AA}$  di lato contiene perciò 84.000 atomi.

La reazione di calcinazione e riduzione dell'ossido ferrico può così rappresentarsi:



Il ferro così ottenuto perde però rapidamente la sua efficienza.

Quando ancora non si conosceva l'azione dei promotori si è riscontrato sperimentalmente che risultati migliori si ottenevano usando come catalizzatore il ferro ottenuto per riduzione dell'ossido salino  $Fe_3O_4$  e specialmente per riduzione del minerale magnetite che ha appunto tale costituzione.

Tale catalizzatore presentava pure in misura molto minore il fenomeno della contrazione di volume durante l'uso che è legato, come sappiamo, a quello della ricristallizzazione.

Gli studi successivi hanno permesso di stabilire che tali favorevoli proprietà della magnetite sono dovute alla presenza in essa di impurezze allo stato di soluzione solida con i due ossidi di ferro di cui la magnetite è composta:  $FeO$  e  $Fe_2O_3$ . Tali impurezze possono dividersi in due gruppi: quelle a base di  $MgO$ ,  $MnO$ ,  $ZnO$  che sono isomorfe con  $FeO$  e quelle a base di  $Cr_2O_3$  e  $Al_2O_3$  che sono isomorfe con  $Fe_2O_3$ .

Nel corso della riduzione solo gli ossidi di ferro sono ridotti, mentre gli altri ossidi presenti restano tal quali e compaiono nel catalizzatore suddivisi in maniera irregolarissima accanto ai cristallini di ferro. Nella preparazione del catalizzatore prima della riduzione si formano degli ossidi di tipo salino a cui possono assegnarsi le seguenti formule e presentano tutti struttura cubica con cella elementare (contenenti otto molecole) delle seguenti dimensioni:

3) si ot

lizzatori  
sentare  
à, gran-  
tretta-  
re si è  
dei pro-  
ore stes-

ca ad es.  
te è il  
ragioni di  
o). Natu-  
piante di  
e (trucio-  
è presso-  
ro ottenu-  
zioni del  
è notevo-  
presenta  
a dell'ordi-  
li tali cri-  
trati di a-  
il ferro  
mentare cu-  
atomi) di

ontiene

le e riduzio-  
resentarsi:

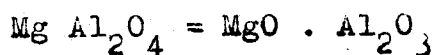
$H_2O$



Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	8,37 A°
Mg Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8,09 "
Fe Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8,34 "
Mg Cr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8,29 "
Fe Cr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8,32 "
Mn Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8,26 "
Mn Cr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8,48 "
Mn Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8,57 "

i numeri segnati rappresentano le costanti reticolari delle celle elementari, in questo caso cubiche, cioè le dimensioni del lato del più piccolo cristallo possibile che presenta tutte le caratteristiche di simmetria dei cristalli più grandi. Come si vede tali dimensioni sono molto vicine fra loro, ciò che spiega l'isomorfismo di queste sostanze, ossia la capacità di sostituirsi reciprocamente nel reticolo cristallino formando soluzioni solide.

I precedenti ossidi, come l'Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, sono degli ossidi salini, cioè rappresentabili da formule del tipo:



Le costanti reticolari dei sesquiossidi puri sono invece:

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,42 A°
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,35 "
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,12 "

Questi ossidi sono isomorfi tra di loro e vengono usati per attivare l'ossido ferrico usato ad es. come catalizzatore nella conversione dell'ossido di carbonio.

L'azione delle suaccennate impurezze nella magnetite è analoga a quella che si ottiene con l'aggiunta artificiale di promotori.

Le conoscenze che si posseggono ormai in questo campo permettono di ottenere catalizzatori efficienti e stabili con pochissime prove ed adoperando materiale le cui attività rispetto a reazioni differenti è assai ben conosciuta.

I detti promotori usati per la sintesi dell'ammoniaca (ossidi di Mg, Al, Cr) non hanno per sé stessi attività catalitica. Si potrebbe pensare di impiegare con maggior vantaggio come promotori altri ossidi come quelli di Ni, Co, Cu, i quali unirebbero alle buone qualità dei precedenti anche quella di essere essi stessi catalizzatori di idrogenazione.

Il loro uso non è stato però possibile a causa della riducibilità dei loro ossidi e del loro basso punto di fusione, che fa sì che non impediscano la ricristallizzazione del catalizzatore.

Vi sono poi numerosissimi casi di sostanze che agiscono da promotore combinandosi con la sostanza base del catalizzatore e formando un velo superficiale che si oppone meccanicamente alla sinterizzazione ed altri che agiscono in miscela meccanica. L'ossido di cromo viene ad es. spesso usato come promotore di ossidi di metalli suddivisi.

stanti re-  
queto ca-  
ato del più  
enta tutte  
cristalli  
ioni sono  
a l'isomor-  
capacità di  
colo cristal

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, so-  
sentabili

i sesquios-

In alcuni casi per aumentare la superficie di contatto si usa depositare il catalizzatore al di sopra di un "supporto". Come supporti vengono usate sostanze inerti e fortemente porose come ad es. la silice. Spesso si usa a questo scopo il "Kieselgur" materiale costituito da scheletri silicei di diatomee che presenta ottime caratteristiche per la sua leggerezza e mancanza di tendenza alla ricristallizzazione.

La deposizione sul supporto si esegue immergendo quest'ultimo nella soluzione del sale da cui il catalizzatore viene precipitato; eseguita la precipitazione per aggiunta di un adatto reagente, il catalizzatore (generalmente allo stato di ossido o di sale che eventualmente si può poi ridurre a metallo) si dispone alla superficie del supporto in maniera fortemente dispersa, la presenza del supporto impedisce anche in parte la ricristallizzazione.

L'uso di catalizzatori su supporto è abbastanza diffuso in reazioni in fase liquida, anche perchè in tal modo è possibile recuperare il catalizzatore per filtrazione. Per reazioni in fase vapore che avvengono ad alte pressioni l'uso di supporto è poco adatto dato il suo grande ingombro che poco potrebbe conciliarsi con il poco spazio disponibile nei recipienti ad alta pressione. In questi ultimi casi si preferisce impiegare catalizzatori relativamente compatti ossia a porosità fina e la cui attività è ottenuta con l'aggiunta dei promotori.

In altri casi può essere necessario ridurre il catalizzatore in pastiglie di dimensioni costanti; ciò specialmente quando si vuole che i gas reagenti vengano a contatto con esso in modo uniforme. Per la sintesi dell' $\text{HN}_3$  questo si

ottiene naturalmente, frantumando la magnetite e utilizzando solo i frammenti di dimensioni comprese in un certo intervallo.

Nei casi in cui è necessario invece agglomerare artificialmente il catalizzatore, l'o-  
perazione di compressione viene eseguita prima  
che il catalizzatore abbia raggiunto lo stadio  
finale di lavorazione, in modo che le operazio-  
ni da cui dipende la sua porosità siano susse-  
guenti a quella della formazione delle pasti-  
glie.

super-  
alizza  
pporti  
poro-  
questo  
da  
a otti-  
e man-  
e.

esegue  
el sale  
; ese-  
n adat-  
te allo  
te si  
a su-  
te di-  
e anche

orto è  
guida,  
operare  
azioni  
ssioni  
suo gran  
i con il  
l alta  
erisce  
mpatti  
è o e-

sario ri  
imensio-  
vuole che  
so in  
uesto si

CAPITOLO II°CALCOLI PRATICI SUGLI EQUILIBRI CHIMICI

Si sono passati in rassegna le principali relazioni che compaiono nello studio chimico fisico delle reazioni chimiche. Vediamo ora come si applicano praticamente tali formule e quali sono le limitazioni e le correzioni che bisogna loro apportare in alcuni casi in cui esse non risultano perfettamente valide.

Una delle maggiori applicazioni della legge della azione di massa espressa dalla (1) è quella del calcolo della resa di una data reazione, cioè del rapporto fra la quantità delle sostanze che hanno reagito e la quantità delle sostanze inizialmente introdotte.

La legge dell'azione di massa esprime, come sappiamo, il rapporto tra le concentrazioni delle sostanze prodotte dalla reazione e quelle delle sostanze reagenti nelle condizioni di equilibrio. In generale però le concentrazioni che verrebbero raggiunte dalle sostanze reagenti nelle condizioni di equilibrio non sono note, mentre sono invece quasi sempre conosciute le loro concentrazioni iniziali. E' possibile ed è molto utile per gli usi pratici esprimere le concentrazioni di equilibrio in funzione delle concentrazioni iniziali; la legge dell'azione di

massa in tal caso è, come vedremo, in grado di definire quale sia la resa della reazione.

Riferiamoci dapprima ad un caso molto semplice ad es. alla seguente reazione di dissociazione in fase gassosa, che supponiamo avvenga a volume costante:



il  $K_p$  sarà:

$$K_p = \frac{N_{A_2}}{p_A^2}$$

Introduciamo il grado di dissociazione che è dato dal rapporto fra il numero di molecole dissociate ed il numero di molecole iniziali presenti. Dette  $n$  le molecole di  $A_2$  allo stato iniziale, supponiamo che giunti nelle condizioni di equilibrio,  $m$  di esse si siano decomposte per dare  $2m$  molecole di  $A$ .

Il grado di dissociazione sarà:

$$\alpha = \frac{m}{n}$$

Indichiamo con  $P_0$  la pressione totale iniziale del sistema e con  $P$  la pressione finale, osserviamo intanto che dalla relazione  $PV = nRT$  (in cui  $V$ ,  $R$ ,  $T$  sono costanti) sussiste la proporzione  $P: (n-m + 2m) = P_0:n$ , cioè

$$P = P_0 \frac{n+m}{n}; \quad P = P_0 (1+\alpha)$$

MICI

le principi-  
dio chimi-  
iam ora  
rmule e  
oni che  
in cui es

ioni della  
alla (1)  
resa di  
fra la quan-  
e la quan-  
dotte.

sa esprime,  
centrazioni  
e quelle  
oni di e-  
trazioni  
ze reagenti  
no note,  
ciute le  
ibile ed è  
mere le con-  
delle con-  
zione di

Dette  $p_{A_2}$  e  $p_A$  le pressioni parziali dei due componenti nelle condizioni di equilibrio si ha:

$$p_{A_2} = P \frac{n - m}{n + m} = P_0 \frac{n - m}{n} = P_0 (1 - \alpha)$$

$$p_A = P \frac{2m}{n + m} = P_0 \frac{2m}{n} = 2 P_0 \alpha$$

sostituendo questi valori nell'espressione di  $K_p$  si ha

$$K_p = \frac{1 - \alpha}{4 P_0 \alpha^2}$$

Relazione che dà il grado di dissociazione, cioè la resa della reazione in funzione di  $K_p$  e della pressione iniziale.

Siccome  $K_p$  è costante, si vede che perchè  $\alpha$  sia grande deve essere  $P_0$  piccolo, cosa del resto evidente, producendo la reazione effettivamente un aumento di volume.

Questo procedimento si adatta per il calcolo di reazioni a volume costante ed a pressione variabile. Nella pratica industriale, però, quasi tutte le reazioni avvengono a pressione costante ed a volume variabile, quindi basterà per esse considerare un valore  $P_0$  costante al progredire della reazione, mentre il volume delle parti reagenti varierà.

$P_{H_2} = 3PT$   
 $P_{N_2} = PT$   
 $P_{NH_3} = 2PT$

parziali  
 i equili-

In tal caso  $P_0 = P$  e le pressioni parziali del componente saranno rispettivamente

$$\frac{1-\alpha}{1+\alpha} P \text{ e } \frac{2\alpha}{1+\alpha} P$$

La costante di equilibrio sarà eguale a:

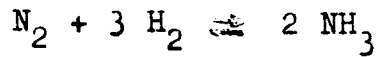
$$K_p = \frac{(1-\alpha)(1+\alpha)}{4 P \alpha^2} = \frac{1-\alpha^2}{4 P \alpha^2}$$

ssione di

Risulta quindi per  $\alpha$  un valore maggiore nel caso che la reazione avvenga a pressione costante che nel caso che abbia luogo a volume costante, essendo  $\alpha^2$  minore di  $\alpha$  ( $\alpha$  compreso tra 0 e 1).

azione, cioè  
 li  $K_p$  e del-

Riferiamoci ad es. alla reazione di sintesi della ammoniaca:



vede che  
 piccolo, co-  
 a reazione

Detta  $P$  la pressione totale nelle condizioni di equilibrio e  $p_x$  la pressione parziale dell'ammoniacca, nelle condizioni di equilibrio la somma delle pressioni parziali dell'azoto e dell'idrogeno sarà:  $(P - p_x)$ . Cioè sarà, date le proporzioni stechiometriche:

$$P_{N_2} = \frac{1}{4} (P - p_x) \quad P_{H_2} = \frac{3}{4} (P - p_x)$$

atta per il  
 te ed a pres  
 istabile, pe-  
 ono a pressio  
 quindi baste  
 $P_0$  costante  
 re il volume

la costante di equilibrio sarà allora:



$$K_p = \frac{P_{N_2} \cdot P_{H_2}^3}{P_{NH_3}^2} = \frac{\frac{1}{4} (P - p_x) \cdot \frac{27}{64} (P - p_x)^3}{p_x^2} =$$

$$= 0,105 \frac{(P - p_x)^4}{p_x^2}$$

$$K_p = 0,324 \frac{(P - p_x)^2}{p_x}$$

Questa è una equazione di secondo grado facilmente risolvibile. Da essa si può vedere che affinché una grande  $p_x$  deve essere grande anche  $P$  cioè la reazione è facilitata dall'alta pressione.

In questo caso la resa è data dal rapporto tra il volume di gas che ha reagito ed il volume di gas introdotto.

Detto al solito  $n$  il numero di molecole iniziali ed  $m$  il numero di quelle che hanno reagito, la resa  $p$  sarà data dal rapporto:

$\frac{m}{n}$ . Essendo  $m$  proporzionale a  $2 p_x$  ed  $n$  proporzionale a  $P + p_x$  la resa sarà:

$$p = \frac{m}{n} = \frac{2 p_x}{P + p_x}$$

Conoscendo  $K_p$  si può determinare la pressione  $P$  per cui  $n$  raggiunge teoricamente il valore voluto, in pratica, data la lentezza con cui si giunge alle condizioni di equilibrio occorre o-

perare a pressioni molto maggiori (anche doppio) del teorico.

### EQUILIBRI NEI PROCESSI AD ALTA PRESSIONE

Tutte le formule precedenti sono valide finchè si opera a bassa e media pressione ed a temperatura non troppo piccola. Invece per le alte pressioni (oltre alcune centinaia di atm.) e per bassissime temperature, dato che in tali condizioni i gas non si comportano più come gas ideali che seguono la legge  $PV = nRT$ , l'applicazione delle precedenti formule condurrebbe a risultati completamente errati.

Questo allontanamento dalle leggi dei gas ideali dipende dal fatto che alle alte pressioni come alle basse temperature, in seguito rispettivamente alle minori distanze fra le molecole e alla loro minore libertà di movimento, si fanno sentire in misura maggiore le forze di attrazione intermolecolari. La legge dei gas è stata corretta da Clausius per tener conto di queste azioni introducendo un termine a cui egli diede il nome di "viriale". Una correzione della stessa legge ma di tipo diverso, è stata data da Van der Waals ed ha portato all'equazione che reca il suo nome.

Per alte pressioni il  $K_p$  non risulta più indipendente dalla pressione; quindi volendo conservare l'enunciato della legge dell'azione di massa, bisognerebbe moltiplicarlo per un coefficiente che dipende dalla pressione (e che risulta = 1 per le basse pressioni). Un'altra via è quella di ammettere il  $K_p$  costante e di

lo facilmen  
ch'affin-  
anche P

ta pressio

ta dal rap  
gito ed il

di moleco  
che hanno  
porto:

ed n propor

pressione

l valore vo  
on cui si  
occorre o.

moltiplicare invece per dei coefficienti variabili delle pressioni parziali delle specie presenti.

Oggi si seguono due vie corrispondenti entrambe all'ammettere  $K_p$  costante: la prima consiste nell'introduzione di nuove grandezze che sono state chiamate "fugacità" al posto delle varie pressioni parziali. La seconda, più semplice, consiste nel moltiplicare tali pressioni per dei coefficienti che prendono il nome di "coefficienti di attività". Per la fugacità si è ottenuta la seguente espressione:

$$\ln f = - \frac{1}{RT} \int_0^P \left( V_r - \frac{RT}{P} \right) dP + \ln P$$

in cui  $V_r$  è il volume reale del gas. Si vede che  $\ln f \neq \ln p$  solo nei casi in cui

$$V_r = \frac{RT}{P}$$

Introdotte le fugacità per ciascuna delle specie presenti, la legge dell'azione di massa può scriversi:

$$K_p = \frac{f_A^m f_B^n}{f_C^p f_D^q}$$

Alle basse pressioni le fugacità coincidono con le pressioni parziali.

I coefficienti di attività sono dati da espressioni del tipo:

enti varia-  
cie presen-

$$\ln f' = -\frac{1}{RT} \int_0^P \left( V_r - \frac{RT}{P} \right) d p$$

risponden-  
e: la prima  
grandezze  
l posto del  
nda, più  
tali pressio  
il nome di  
ugacità si

in questo caso per  $V_r = \frac{RT}{P}$  (gas ideali) si ha  
 $f' = 1$  e la legge di azione di massa ha la sua  
forma normale.

A proposito del comportamento dei gas  
reali è stato osservato un fatto caratteristico  
(dimostrabile teoricamente) cioè che tutti i gas  
reali obbediscono ad una legge unica del tipo  
di quella di Van der Waals in cui non compaiono  
dei coefficienti caratteristici per i gas in  
questione se al posto di P e T si sostituiscono  
le pressioni e le temperature "corrispondenti",  
che sono date rispettivamente dal rapporto fra  
la temperatura considerata e la temperatura cri-  
tica del gas (espressa in gradi assoluti) e dal  
rapporto fra la sua pressione e la sua pressio-  
ne critica.

Si vede

ciascuna  
azione di

Nella figura 7 e nella figura 8 sono  
riportati i valori dei coefficienti di attività

nci sono con

sono dati

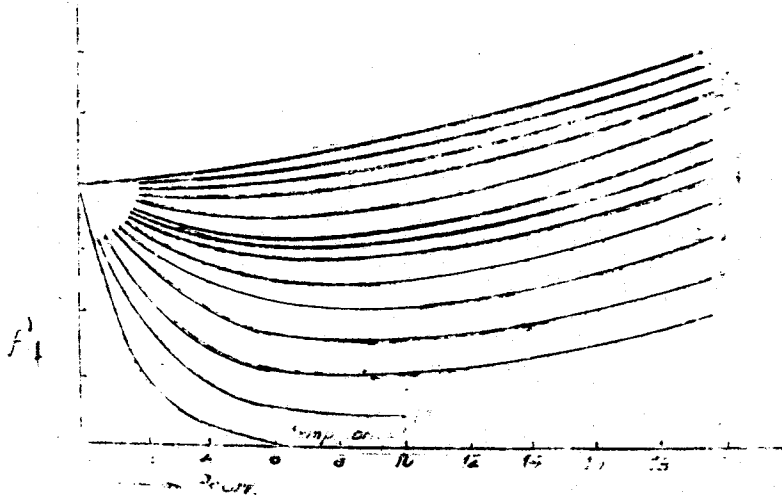
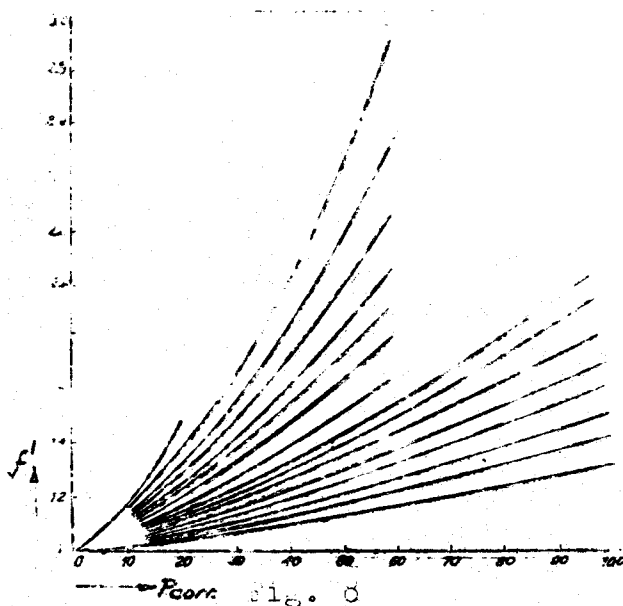


Fig. 7



$f$  in funzione delle pressioni "corrispondenti" e delle temperature "corrispondenti". La figura 7 si riferisce a pressioni e temperature corrispondenti basse, la fig. 8 a pressioni e temperature "corrispondenti elevate".

Si vede che quando la pressione corrispondente è  $= 0$ , il coefficiente di attività è eguale ad 1 e che esso diminuisce molto al crescere della pressione e al diminuire della temperatura. Alle alte temperature i coefficienti di attività sono abbastanza prossimi ad uno anche per pressioni elevate, cioè il comportamento dei gas reali è molto vicino a quello dei gas ideali.

Per pressioni corrispondenti molto basse e temperature basse invece i coefficienti di attività possono essere anche molto minori di uno. Facendo uso dei precedenti diagrammi, note le pressioni e le temperature critiche delle varie specie, possono calcolarsi le relative pressioni e temperature corrispondenti e quindi i

coefficienti di attività.

La seguente tabella fornisce i valori delle temperature e pressioni corrispondenti relative ai gas che intervengono nella reazione di sintesi dell'ammoniaca, riferita ad una temperatura centigrada  $T = 475^\circ$  (corrispondente ad una temperatura assoluta  $T = 748^\circ$ ) e ad una pressione  $p = 1000$  atm.:

Gas	$T_H$	$P_K$ (atm.)	T.corr..	p.corr.	$f'$
$H_2$	33,2	42,8	18,16	48	1,34
$N_2$	126	83,6	5,93	29,8	1,60
$NH_3$	406	141,6	1,84	8,95	1,07

$T_K$  e  $P_K$  indicano le pressioni critiche e le temperature critiche, le  $f'$  sono i coefficienti di attività.

Introdotti questi coefficienti, la costante di equilibrio della reazione di sintesi dell' $NH_3$  è esprimibile dalla relazione seguente:

$$K_p = \frac{P_{N_2} \cdot P_{H_2}^3}{P_{NH_3}^2} \cdot \frac{f'_{N_2} \cdot f'_{H_2}^3}{f_{NH_3}^2}$$

Si vede che il rapporto

$$\frac{P_{N_2} \cdot P_{H_2}^3}{P_{NH_3}^2}$$

rispondenti".  
La figura  
ature corri-  
oni e tempe-

essione corri-  
attività è  
to al cresce-  
ella tempera-  
coefficienti di at  
no anche per  
amento dei  
ei idea-

nti molto  
coefficienti  
lto minori di  
grammi, note  
che delle va-  
relative pres-  
e quindi i

si ha ad una pressione di 1000 at. ed a T. 748  
 hanno valori oltre tre volte minore di  
 quello ricavato ammettendo che i diversi compo-  
 nenti siano dei gas ideali. Ossia in pratica si  
 comportano nelle condizioni di equilibrio alle  
 altissime pressioni delle pressioni parziali  
 di equilibrio dell'ammoniaca che sono inferiori  
 a quelle che si potrebbero prevedere supponendo  
 i gas ideali.

Qualcosa di simile a quanto è stato  
 detto per la costante di equilibrio  $K_p$  alle al-  
 te pressioni, avviene pure per la costante di  
 equilibrio  $K_c$ , quando si ha a che fare con so-  
 luzioni molto concentrate (per fenomeno di as-  
 sociazione delle molecole) e soprattutto nel ca-  
 so di soluzioni di elettroliti forti.  
 Infatti la legge dell'azione di massa che per  
 le soluzioni contenenti molecole non dissocia-  
 te è assai bene verificata non è più valida se  
 si è in presenza di elettroliti, e ciò soprat-  
 tutto se si opera con soluzioni diluite. La ragio-  
 ne di questa deviazione è analoga a quella che  
 porta alle viste deviazioni in fase gassosa. An-  
 che qui si ha a che fare con un fenomeno di dis-  
 sociazione dovuto alla dissociazione elettroli-  
 tica complicata per il fatto che sussistono for-  
 ze di natura elettrostatica fra joni.

Il comportamento delle soluzioni joni-  
 che è stato chiarito dalla teoria di Debye e  
 Hückel. Diremo solo sull'argomento che tale teo-  
 ria considera ciascun jone come circondato da  
 un'atmosfera jonica costituita prevalentemente  
 da joni di segno contrario, la cui ripartizio-  
 ne di carica è definita dal così detto "spresso-  
 re dell'atmosfera jonica" che dipende dalla con-  
 centrazione e dal "tempo di rilassamento" (que

La T. 748  
 ore di  
 ersi compo-  
 pratica si  
 orio alle  
 i parziali  
 o inferiori  
 supponendo

o è stato  
 $K_p$  alle al-  
 stante di  
 re con so-  
 meno di es-  
 at nel ca  
 l.  
 sa che per  
 n dissocia-  
 l valida se  
 ciò soprat-  
 e. La ragio-  
 quella che  
 gassosa. An  
 omeno di dis  
 e elettroli-  
 ssistono for  
 ti.

oluzioni joni  
 li Debye e  
 che tale teo-  
 rcondato da  
 valentemente  
 ripartizio-  
 etto "grosso-  
 nde dalla con  
 amento" (que

sto ultimo a sua volta dipende dalla concentra-  
 zione e dalla mobilità degli joni).

Secondo la teoria di Debye e Hückel una  
 na soluzione elettrolitica sarebbe completamen-  
 te definita dalla conoscenza dei tre fattori;  
 potenziale dell'atmosfera jonica, spessore dell'  
 l'atmosfera jonica e tempo di rilassamento. Il  
 tempo di rilassamento è una grandezza che tiene  
 conto dei fattori cinetici legati ai fenomeni  
 che si verificano nelle soluzioni; esso inter-  
 viene ad es. nel caso del passaggio di corren-  
 te in una soluzione elettrolitica (corrisponden-  
 te al moto orientato degli joni presenti); in  
 tal caso esso rappresenta il tempo occorrente  
 per la formazione dell'atmosfera jonica da una  
 parte dell'ione in moto ed alla distruzione del-  
 l'atmosfera jonica dalla parte opposta. Per ten-  
 ner conto di queste azioni sono stati introdotti  
 dei coefficienti, chiamati come quelli visti  
 per i gas ad alta pressione "coefficienti di at-  
 tività".

Moltiplicando per tali coefficienti  
 le concentrazioni delle specie presenti si ha  
 il valore vero della costante di equilibrio.

Questi coefficienti di attività sono  
 però di determinazione molto complessa ed in  
 pratica non hanno avuto applicazioni; di solito  
 si si accontenta di calcolare  $K_0$  di caso in ca-  
 so con misure sperimentali e nelle previsioni  
 teoriche della variazione delle concentrazioni  
 con la diluizione ci si riferisce a intervalli  
 di concentrazione molto piccoli.



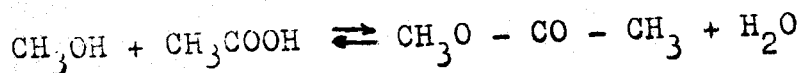
## CENNI SUGLI EQUILIBRI ETEROGENEI

Finora si sono considerate esclusivamente relazioni di equilibrio omogeneo, cioè in cui tutte le specie presenti si trovano nella medesima fase (ad es. reazioni fra gas, o reazioni in seno ad un solvente).

Vi sono però delle reazioni corrispondenti ad equilibri eterogenei e sono tutte quelle in cui sono presenti liquidi in presenza di solidi, liquidi in presenza di vapori, solidi in presenza di gas o liquidi ecc..

Esaminiamo dapprima il caso di una reazione che può risultare omogenea sia in fase liquida che in fase gassosa e vediamo che relazioni sussistono fra le concentrazioni dei componenti quando siano presenti tanto la fase gassosa che la fase liquida.

Una reazione di questo tipo è quella di esterificazione dell'alcool metilico con acido acetico:



In questo caso tutti i composti presenti sono liquidi tra loro miscibili e ciascuno di essi presenta una sensibile tensione di vapore. La reazione può aver luogo tanto in fase liquida che in fase vapore.

Essa può essere catalizzata in fase liquida dalla presenza di ioni idrogeno (acidi forti) ed in tal caso si possono raggiungere rapidamente le condizioni di equilibrio.

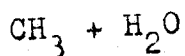
ROGENEI

esclusiva-  
eo, cioè in  
ano nella  
as, o rea-

ni corrispon-  
o tutte quel  
presenza di  
ri, solidi in

so di una  
sia in fase  
mo che rela-  
oni dei cor-  
la fase gas

ipo è quella  
ilico con a-



esenti sono  
uno di essi  
vapore. La  
fase liquida

zata in fase  
rogeno (acidi  
raggiungere ra  
brio.

Per il secondo principio delle termo-  
dinamica una volta raggiunto l'equilibrio in fa-  
se liquida, l'equilibrio in fase gassosa risul-  
ta definito dai rapporti delle tensioni di vapo-  
re dei singoli componenti nella miscela liquida  
in equilibrio. Infatti se ciò non avvenisse si  
potrebbe realizzare un moto perpetuo di seconda  
specie.

Si avranno due diverse costanti di e-  
quilibrio una riferendosi alle concentrazioni  
in fase liquida l'altra in fase vapore

$$K_c = \frac{C_{\text{alcool}} C_{\text{acido}}}{C_{\text{etere}} \text{CH}_2\text{O}} \quad K_p = \frac{P_{\text{alcool}} P_{\text{acido}}}{P_{\text{etere}} P_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Spesso  $K_c$  e  $K_p$  hanno dei valori note-  
volmente diversi, potendo essere l'uno maggiore  
dell'altro persino di qualche migliaio di vol-  
te. Nel caso che  $K_c$  sia molto più grande che  
 $K_p$ , anche se la reazione si faccia avvenire in  
fase liquida i prodotti della reazione passano  
facilmente in fase vapore; in tal caso ad es.  
fornendo calore alla fase liquida a pressione  
costante distillano dei vapori di composizione  
diversa da quella del liquido e se (ad es. per  
la presenza di un catalizzatore), si riforma  
istantaneamente un nuovo equilibrio in fase  
liquida, si può completare la reazione asportan-  
do per distillazione i prodotti della stessa.

Nota la composizione della fase liqui-  
da, spesso è possibile calcolare con buona ap-  
prossimazione il  $K_p$  della fase vapore soltanto  
ammettendo che la pressione parziale di ciascu-  
na delle specie presenti allo stato gassoso sia  
proporzionale alla concentrazione della stessa

specie in fase liquida (legge di Henry).

Ad esempio nel nostro caso si possono porre delle relazioni del tipo:

$$p_1 = \pi_1 C_1$$

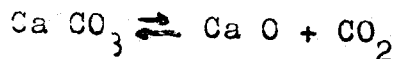
dove  $\pi_1$  è la tensione di vapore del componente (1) allo stato puro ( $C = 1$ ), e dove  $p_1$  è la pressione parziale del componente (1) in una miscela di concentrazione  $C_1$  dello stesso componente. Risulta

$$K_p = \frac{C_{alc} \pi_{alc} C_{ac} \pi_{ac}}{C_{et} \pi_{et} CH_2O \pi_{H_2O}} = K_c \frac{\pi_{alc} \pi_{ac}}{\pi_{et} \pi_{H_2O}}$$

Quando le tensioni di vapore sono tali che il rapporto scritto è notevolmente diverso dal 1 si ha una forte differenza fra le costanti di equilibrio nelle due fasi.

Nel caso precedentemente esaminato tutti i componenti sono presenti sia in fase liquida che in fase gassosa ma vi sono casi frequentissimi in pratica di equilibri eterogenei, nei quali alcuni componenti sono presenti solo in fase liquida o gassosa ed altri solo in fase solida o liquida.

Ciò vale ad esempio per la reazione di decomposizione termica del carbonato di calcio:



In questo caso  $K_p$ , se si trattasse di un equilibrio omogeneo, sarebbe espresso da una relazione del tipo

$$K_p = \frac{p_{CaCO_3}}{p_{CaO} p_{CO_2}}$$

possono

Però si osserva che tanto il carbonato di calcio quanto il CaO si trovano allo stato solido e non danno soluzioni solide tra di loro. Siccome la tensione di vapore dei composti puri solidi è costante se la temperatura è costante  $p_{CaCO_3}$  e  $p_{CaO}$  sono da ritenersi costan

ponente

è la pres

la misce-

ponenten-

ti (i loro valori assoluti sono estremamente piccoli e praticamente nulli). La legge dell'azione di massa è in tal caso espressa semplicemente dalla relazione:

$$K_p = \frac{1}{p_{CO_2}}$$

2°

sono  
ente di  
fra le

cioè il progredire delle reazioni non dipende dalla quantità di  $CaCO_3$  e di CaO presenti ma solo dal valore di  $p_{CO_2}$ .

inato  
fase  
casi fre  
rogenei,  
ti solo  
in fase

### EQUILIBRI CONCATENATI

azione  
di cal-

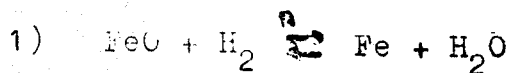
Siccome per ogni temperatura si ha un valore determinato dalla costante di equilibrio ne risulta che per ogni temperatura si ha una tensione di dissociazione (pressione parziale del  $CO_2$ ) univocamente definita.

n equili  
relazio-

Questo caso è semplicissimo, però possono aversi dei casi più complessi; le complicazioni poi aumentano quando ad es. si hanno fasi solide capaci di formare fra loro delle soluzioni solide a cui corrispondono delle tensioni di vapore, o delle solubilità variabili a mano a mano che la composizione della soluzione solida varia per il progredire della reazione.

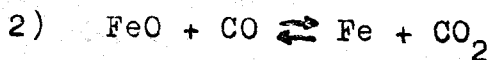
Sono assai importanti in pratica i casi detti "equilibri concatenati" ossia i casi in cui hanno luogo più reazioni parallele e successive, le cui costanti di equilibrio non sono tutte indipendenti l'una dall'altra.

Ad es. nella riduzione dell'ossido ferroso con gas d'acqua si devono considerare due reazioni:



la cui costante di equilibrio (essendo poi le fasi FeO e Fe solide) è data dalla espressione:

$$(K_p)_1 = \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}}$$

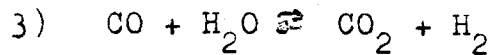


$$(K_p)_2 = \frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}_2}}$$

Quando le due reazioni avvengono contemporaneamente le pressioni parziali del CO, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> sono legate da un terzo equilibrio concatenato

però pos-  
 complica-  
 hanno fasi  
 le soluzio-  
 nsioni di  
 mano a ma  
 solida

te, coi precedenti:



$$(K_p)_3 = \frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}$$

risulta:

$$(K_p)_3 = \frac{(K_p)_2}{(K_p)_1}$$

atica i ca-  
 i casi in  
 e succes-  
 on sono tut

ossido fer  
 erare due

Lo studio di equilibri concatenati può consentire di determinare la costante di equilibrio di reazioni senza effettuarle sperimentalmente. Adres. nel caso precedente noto  $(K_p)_1$  e  $(K_p)_3$  si può facilmente calcolare  $(K_p)_2$ .

poi le  
 pressione:

### INFLUENZA DELLA VELOCITA' DI REAZIONE SULLA RESA DI UN PROCESSO CHIMICO

Considerando gli equilibri è possibile stabilire in base a formule del tipo visto le composizioni finali e le condizioni a cui bisogna agire per avere una resa massima in un determinato tempo di reazione.

In pratica come si è già detto e come vedremo meglio subito dopo, non si riesce quasi mai ad ottenere le rese corrispondenti alle condizioni di equilibrio per l'influenza spesso decisiva dei fattori cinetici.

Si è già accennato al fatto che per quasi tutte le reazioni reversibili, all'appres

emporanea-  
 $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  
 3 concatenata

sarsi verso la composizione di equilibrio la velocità di reazione rallenta al punto che negli ordinari processi industriali non è in generale economicamente conveniente, anche se si impiegano dei catalizzatori molto attivi, aspettare che detta composizione venga raggiunta.

Abbiamo visto che il mezzo più semplice per aumentare la velocità di una reazione, oltre l'impiego di catalizzatori, è quello di aumentare la temperatura. Tale mezzo può però essere impiegato limitatamente, perchè molto spesso al crescere della temperatura si sposta l'equilibrio della reazione stessa nel senso di dare composizioni meno ricche dei prodotti desiderati. Ciò avviene quando l'affinità della reazione richiesta risulta maggiore a temperatura bassa che non a temperatura elevata.

Per vedere più da vicino come influisca la velocità di reazione sulla resa, prendiamo in considerazione alcune reazioni e scriviamo, come si è fatto per  $K_p$ , le espressioni che assume per esse il coefficiente di velocità  $K'$  in funzione della concentrazione iniziale. Vedremo che le cose vanno in modo diverso a secondo che la reazione sia mono-, bi-, oppure tri molecolare (la molecolarità è definita dal numero di molecole che compaiono nel primo membro della relazione come è stato detto).

Reazioni monomolecolari sono ad es. quelle di isomerizzazione  $A \rightleftharpoons B$  (alcool primario che si trasforma in secondario idrocarburo normale che si trasforma in ramificato ecc.); eppure le reazioni di dissociazione  $A_2 \rightleftharpoons 2A$  o di composizione  $A \rightleftharpoons B + C$ .

Riferendoci a reazioni monomolecolari del 1° tipo accennato, detta  $a$  la concentrazione iniziale del componente A e  $x$  la concentrazione del B formato ad un certo istante, la velocità istantanea della reazione sarà per reazione condotta in modo isoterma ed a pressione costante (per reazioni in fase gassosa):

$$v = \frac{dx}{dt} = K' (a - x)$$

cioè integrando

$$K' t = - \ln (a - x) + C$$

la costante si determina osservando che per  $t = 0$  è  $x = 0$  e  $\ln a = \text{cost.}$ . Sostituendo questo valore si ottiene l'espressione:

$$K' = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x}$$

espressione che dà  $K'$  in funzione della concentrazione iniziale  $a$  e della concentrazione della sostanza prodotta.

Da questa espressione, nota la costante  $K'$ , può calcolarsi il valore di  $x$  dopo un tempo  $t$ , cioè può calcolarsi la resa. Si vede che al crescere di  $t$  si ha in principio un aumento molto rapido di  $x$ , ma successivamente la crescita di  $x$  diventa sempre meno sensibile (aumento logaritmico).

Nel caso di reazioni in fase gassosa  $a$  può esprimersi come pressione parziale. La formula precedente vale solo per reazioni condotte a volume costante.

librio la ve  
che negli  
in genera-  
se si in-  
lvi, aspet-  
aggiunta.

o più sempli  
reazione,  
quello di  
o può però  
che molto  
a si sposta  
nel senso di  
rodotti desi-  
tà della rea-  
temperatura

come influ-  
esa, pren-  
zioni e scri-  
pressioni

di velocità  
iniziale.  
diverso a se-  
, oppure tri-  
nita dal nume-  
cinembro

sono ad es.  
alcool prima-  
idrocarburo  
cato ecc.);  
e  $A_2 \rightleftharpoons 2A$  o



Le cose sono diverse se si ha a che fare con una reazione reversibile perchè occorre in tal caso tener conto anche della reazione inversa:

$$\frac{dx}{dt} = K' (a - x) - K'' x$$

Siccome  $\frac{K''}{K'} = K$ , costante dell'equilibrio può scriversi:

$$\frac{dx}{K' dt} = a - x - K \cdot x$$

$$K' dt = \frac{dx}{a - x (1 + K)}$$

espressione facilmente integrabile:

$$K' t = - \frac{1}{1 + K} \ln [ a - x (1 + K) ]$$

da cui si ottiene una relazione tra le variabili  $t$  e  $x$ . In questo caso al crescere di  $t$ , la  $x$  cresce in misura molto minore, cioè per un certo intervallo di tempo si ha una resa ancora minore che non nella reazione irreversibile prima considerata.

Vediamo ora l'espressione di  $K'$  per una reazione bimolecolare.



La velocità di reazione ad un istante generico è data da

$$\frac{dx}{dt} = K' (A - x) (B - x)$$

ha a che  
 perchè coccor-  
 lla reazio-

x

ilibrio può

- K)

a le variabi-  
 re di t, la x  
 è per un fer-  
 esa ancora ni  
 rsibile prima

ne di K' per

ante generico

- x)

è intuitivo che quando  $A + B$  assu e un valore determinato, tale velocità risulta massima quando si parte da quantità di A e B corrispondenti ad un numero di molecole proporzionale ai rapporti stechiometrici (nel nostro caso quantità equimolecolare); infatti in tali condizioni il prodotto del secondo membro risulta massimo ed eguale ad  $(A - x)^2$ .

Operando in tal modo si ottiene anche la massima resa nel tempo. Vi sono dei casi però in cui nella reazione non si impiegano i rapporti stechiometrici. Ciò è conveniente quando uno dei prodotti reagenti ha basso costo ed è disponibile in forti quantità oppure per altre ragioni (ad es. basse tensioni di vapore di un componente per reazioni in fase gassosa, ecc.): impiegando allora un grande eccesso di un componente è possibile ottenere ancora una sufficientemente elevata velocità (questa dipende dal prodotto delle concentrazioni delle varie specie reagenti), e contemporaneamente si sposta l'equilibrio verso una maggiore trasformazione del componente presente in concentrazione minore.

Se il prototipo usato in eccesso è ad es. B e se B è presente in fortissimo eccesso  $(B - x)$  può ritenersi costante e la reazione si comporta come se fosse monomolecolare. Ad es. le reazioni di idrolisi che avvengono in presenza di un grande eccesso di acqua, si comportano in genere come monomolecolari obbedendo ad una legge del tipo  $v = K' (A - x)$ .

Nel caso della reazione bimolecolare sopra scritta con proporzioni stechiometriche si ha, come detto;

$$\frac{dx}{dt} = K' (a - x)^2$$

ciò separando le variabili

$$k' dt = \frac{dx}{(a-x)^2}$$

ed integrando:

$$k' dt = -\frac{1}{a-x} + \text{cost.}$$

$$k' t = -\frac{1}{a-x} - 1$$

Si vede che la legge di variazione di  $x$  con  $t$  in questo caso non è più di tipo logaritmico.

Per una reazione trimolecolare ( $A + B + C \rightleftharpoons D$ ) (impiegando al solito le concentrazioni stechiometriche equimolecolari) si ha una legge del tipo

$$-\frac{dx}{dt} = k' (a-x)^3$$

e per integrazione

$$k' t = \frac{1}{2} \frac{1}{a-x} \left( \frac{a}{a-x} \right)^2 - 1$$

Equazione che dà al solito la resa in funzione del tempo, introducendo le reazioni inverse in questi casi si hanno delle espressioni molto complicate e spesso difficilmente risolubili. Così per la vista reazione



che è bimolecolare in un senso e monomolecolare nell'altro si ottiene per la velocità l'espressione seguente:

$$\frac{dx}{dt} = k' (a-x)^2 - k'' x$$

$$\frac{dx}{k' (a-x)^2 - k'' x} = dt$$

$$k' dt = \frac{dt}{x^2 - (2a + K)x + a^2}$$

il suo integrale appartiene alla forma

$$k' t = \int \frac{dx}{X} + \text{cost.}$$

in cui X è un polinomio del tipo

$$X = \alpha + \beta x + \gamma x^2$$

il valore di detto integrale è dato dalla seguente espressione

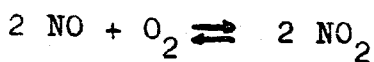
$$\int \frac{dx}{X} = \frac{1}{\sqrt{-q}} \ln \frac{2\gamma x + \beta - \sqrt{-q}}{2\gamma x + \beta + \sqrt{-q}}$$

$$\text{in cui } q = 4\alpha\gamma - \beta^2$$

sostituendo i valori indicati può calcolarsi l'integrale nel nostro caso.

Per reazioni più complesse il calcolo può riuscire praticamente impossibile. In tali casi è sempre però possibile effettuare l'integrazione per via grafica.

È interessante, per quanto non direttamente attinente alla materia ora trattata, accennare ad una proprietà caratteristica che presenta la reazione di ossidazione dell'ossido di azoto



t.

)

variazione di  
tipo logarit

plare  
te le concen  
olari) si ha

2 - 1

in funzione  
di inverse in  
zioni molto  
risolubili.

monomolecare  
cità l'espres-

Tutte le reazioni come si è già detto presentano valori della costante di velocità  $K'$  crescenti con la temperatura; la reazione di ossidazione suddetta ha invece una costante di velocità decrescente con la temperatura.

La tabella seguente porta i valori di  $K'$  in funzione di  $T$  (assoluta) per la detta reazione e per un'altra reazione che ha comportamento normale (sintesi di HI dagli elementi).

$2NO + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2$		$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$	
T	$K'$	T	$K'$
273	2,09	781	3,58
		716	0,375
333	1,33	700	0,172
		683	0,0659
470	0,80	666	0,0379
564	0,68	647	0,0140
		629	0,00676
662	0,61	599	0,00146
		575	0,000353
		556	0,000119

La tabella che segue porta invece i valori di  $K'$  e di  $K$  per la reazione di sintesi dell'alcool metilico.

Per spiegare il comportamento eccezionale della reazione di ossidazione dell' $NO$ , sono state avanzate alcune ipotesi più o meno

soddisfacenti basate soprattutto sul fatto che questa è apparentemente una reazione di 3° ordine e che sono rarissime in pratica le reazioni di 3° ordine che per lo più avvengono come una successione di due o più reazioni di ordine minore.

Perchè avvenga la reazione trimolecolare secondo la teoria degli urti occorre che si abbia un urto trimolecolare.

è già detto  
velocità  $K'$   
azione di  $os$   
stante di  $ve$   
ra.

i valori di  
la detta rea  
a comporta-  
elementi).

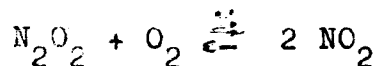
	T	K	$K' \cdot 10^8$
2HI	350	11680	263
K'	375	34500	489
3,58	400	58500	891
0,375	425	100000	1660
0,172	450	148000	3090
0,0659	475	321000	3090
0,0379	500	598000	
0,0140			
0,00676			
0,00146			
0,000353			
0,000119			

La probabilità che un tale urto avvenga è come si è detto piccolissima (la teoria cinetica dei gas dà per questi urti una sola probabilità su 1000 probabilità di urti bimolecolari).

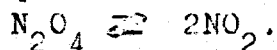
Un'altra interpretazione è stata avanzata da Bodenstein senza far ricorso agli urti triplici. Nelle reazioni suaccennate si passerebbe attraverso la formazione intermedia del dimerio  $N_2O_2$  la cui esistenza effimera è stata anche sperimentalmente constatata. Esso solo e non il monomero NO sarebbe capace di reagire con l'ossigeno. La reazione risulterebbe allora bimolecolare:

ca invece i  
e di sintesi

nente ecce-  
one dell'NO,  
più o meno



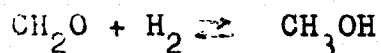
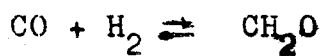
Il dimero  $\text{N}_2\text{O}_2$  sarebbe in equilibrio con  $\text{NO}$ ; il valore anomalo del  $K'$  si spiegherebbe ammettendo che la concentrazione del dimero cresce al diminuire della temperatura, in modo analogo a quanto avviene per il dimero dell'ipozotile:



Ciò in realtà avviene per reazioni fortemente esotermiche che a basse temperature corrispondono a condizioni di equilibrio molto più favorevoli.

#### RELAZIONI TRA VELOCITA' DI REAZIONE - COSTANTE DI EQUILIBRIO E RESA MASSIMA

Per chiarire meglio i concetti esposti in precedenza dell'influsso della velocità di reazione sulla resa di un processo, consideriamo il diagramma della fig. 9 che si riferisce ad una reazione esotermica (sintesi del metanolo) supposta condotta a temperatura costante. Tale reazione stechiometricamente trimolecolare:  $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$  risulta in pratica bimolecolare. Essa avviene come due reazioni successive:



La prima reazione è lenta, la seconda rapidissima. L'ordine apparente della reazione dipende

da quella più lenta, quindi il processo complessivo appare come bimolecolare.

con  $\text{NO}$ ; il  
 se ammetten-  
 cresca al  
 analogo a  
 diazotile:

reazioni  
 temperature  
 equilibrio molto

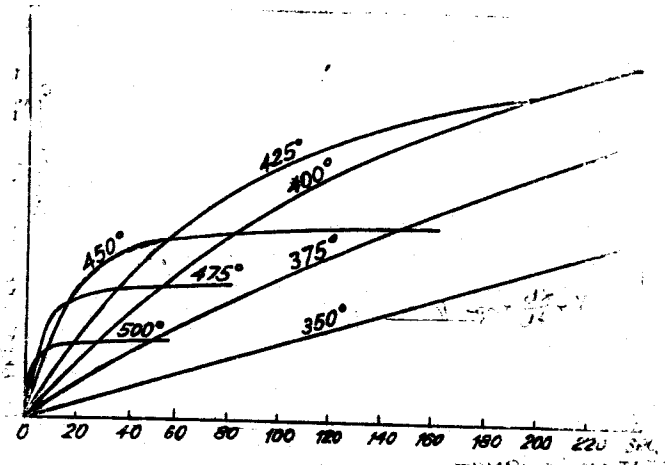


Fig. 9

Sulle ordinate della fig. 9 sono riportate le pressioni parziali  $x$  del metanolo prodotto, mentre sulle ascisse si hanno i tempi di contatto; ognuna delle curve corrisponde ad una temperatura differente; esse prendono il nome di "isoterme di reazione". Si vede che le curve corrispondenti alle temperature più elevate presentano inizialmente una inclinazione superiore, cioè la loro velocità di reazione iniziale risulta più elevata, cosicchè esse giungono assai più rapidamente che non le altre alle condizioni di equilibrio (tratto orizzontale delle curve). Si vede però dalla figura, come tali posizioni di equilibrio corrispondono a contenuti in metanolo tanto più bassi quanto più elevata è la temperatura corrispondente di reazione.

E' chiaro che in questo caso, come si era già detto, se si vuole avere una sufficien-

- COSTANTE

getti espo-  
 la velocità  
 so, conside-  
 si riferi-  
 tesi del me-  
 tura costan-  
 te trimole-  
 a pratica bi  
 reazioni suc-

da rapidis-  
 sione dipende



te velocità di reazione bisogna accrescere la temperatura sacrificando un pò' del rendimento. A temperatura molto bassa ( $350^{\circ}$ ) si ha velocità di reazione che si mantiene praticamente costante per un lungo tempo.

Le curve precedenti si riferiscono al caso di condizioni isoterme. Questa condizione è praticamente assai difficile ad essere mantenuta (specialmente per le reazioni notevolmente esotermiche che tendono spontaneamente ad elevare la temperatura delle parti reagenti a spese dello stesso calore di reazione), anche se si fa uso di dispositivi di raffreddamento che esportano il calore sviluppato attraverso le pareti.

La fig. 10 rappresenta invece la stessa

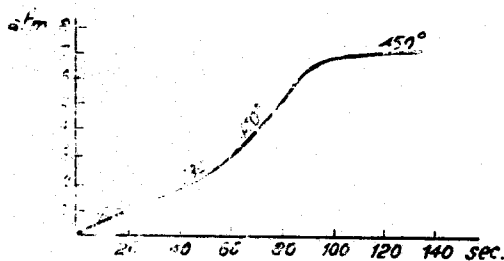


Fig. 10

sa reazione condotta però in maniera adiabatica cioè senza scambio di calore con le pareti. Si immagina di iniziare la reazione a temperatura bassa ( $350^{\circ}$ ); siccome in questo caso il calore

svolto dalla reazione viene impiegato per elevare la temperatura dei gas si può tracciare la curva rappresentandola composta da tanti tratti, infinitesimi per ognuno dei quali la tangente risulta parallela ad un tratto dell'isoterma di reazione corrispondente alla sua temperatura. Si vede che la resa finale del processo adiabatico iniziato alla temperatura di  $350^{\circ}$ , risulta di gran lunga inferiore (circa la metà) di quella del processo isoterma alla stessa temperatura se i tempi di contatto sono lunghi; nel caso invece di brevi tempi di contatto si ottengono più

rescere la  
rendimento.  
ha velocità  
mente costan

feriscono al  
a condizione  
essere mante-  
notevolmente  
nte ad eleva-  
nti a spese  
nche se si  
ento che espor  
o le pareti.

vece la stes-  
zione condot-  
ò in maniera  
tica cioè sen-  
mbio di calo-  
le pareti. Si  
na di inizia-  
reazione a  
atura bassa  
; siccome in  
caso il ca-  
piegato per  
uò tracciare  
da tanti trat-  
li la tangen-  
ell'isoterma  
teperatura.  
esso adiab-  
50°, risulta  
età) di quel-  
a temperatura  
nel caso in-  
ottengono più

elevate rese con l'andamento adiabatico perchè  
si realizzano maggiori velocità di reazione.

E' chiaro che, teoricamente, per avere  
una resa massima in un tempo piccolo, occorrereb-  
be iniziare la reazione a temperatura elevata e  
quindi far diminuire quest'ultima gradatamente.  
In tal modo si otterrebbe la composizione di e-  
quilibrio della temperatura finale in un tempo  
relativamente breve. Facendo avvenire la reazio-  
ne a temperatura decrescente il diagramma di rea-  
zione avrebbe l'andamento della fig. 11.

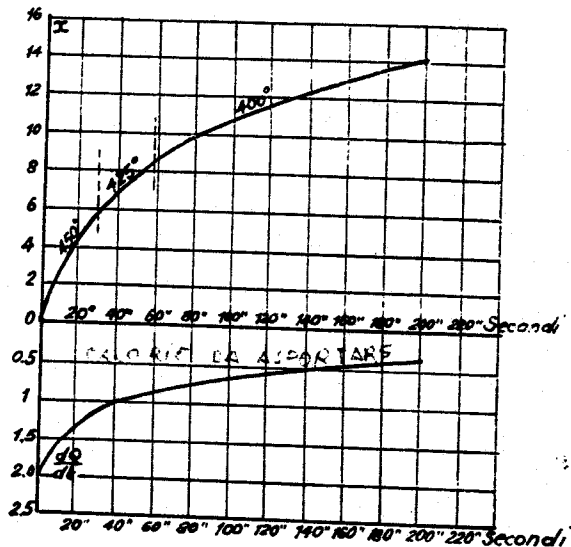


Fig. 11

Essa corrisponde ad una data reazione iniziata  
a 450° o terminata a 400°; confrontando con il  
diagramma della fig. 8 si vede che in tal modo  
si ottiene la medesima resa finale in 200 secon-  
di invece che in 240.  
Le curve inferiori (con ordinate in senso, decre-  
scente) rappresentano le calorie che è necessa-  
rio asportare per realizzare il precedente pro-  
cesso.

In pratica la realizzazione del processo teorico anzidetto risulta impossibile per una serie di ragioni tecniche e principalmente per il fatto che il calore sviluppato dalla reazione viene generalmente utilizzato per il preriscaldamento del gas, qualora il preriscaldamento dei gas entranti venisse effettuato solo utilizzando il calore sensibile dei gas uscenti o una trasmissione di calore attraverso la stessa camera di reazione dei gas che devono reagire.

E' evidente che non è possibile realizzare un regime stazionario di temperature decrescenti nelle successive parti del catalizzatore attraversato. Infatti non è possibile trasmettere il calore se non si dispone di un salto termico che non è possibile avere se lo sviluppo di calore avviene a temperature superiori di quella iniziale.

Nella pratica si è seguito il seguente criterio; si inizia la reazione alla minima temperatura alla quale la velocità di reazione comincia ad essere sufficiente e si fa procedere la reazione in condizioni adiabatiche in modo che i gas raggiungono una temperatura a cui corrisponde una velocità di reazione assai alta (425°). A questo punto la reazione viene proseguita in condizioni all'incirca isoterme raffreddando la camera di reazione dell'esterno; infine tale raffreddamento viene attuato in modo da avere temperature lentamente decrescenti. La variazione delle concentrazioni ottenute con tale procedimento è rappresentata nel diagramma di fig. 12. Naturalmente tale regime di temperatura risulta stazionario in quanto esse corrispondono a parti successive dell'apparecchio di catalisi che vengono attraversate successivamente dai gas reagenti.

del proces-  
sime per una  
lmente per  
la reazio-  
il preri-  
scaldamen-  
o solo uti-  
uscenti o  
la stessa  
reagire.

bile rea-  
erature de-  
catalizzato  
ile tra-  
di un salto  
lo sviluppo  
riori di

il seguente  
minima tem-  
erazione co-  
procedere  
in modo  
a cui cor-  
sai alta  
iene prose-  
erme raffred-  
erno; infine  
modo da a-  
nti. La va-  
te con tale  
gradi di  
temperatu-  
e corrispon-  
chio di ca-  
essivamente

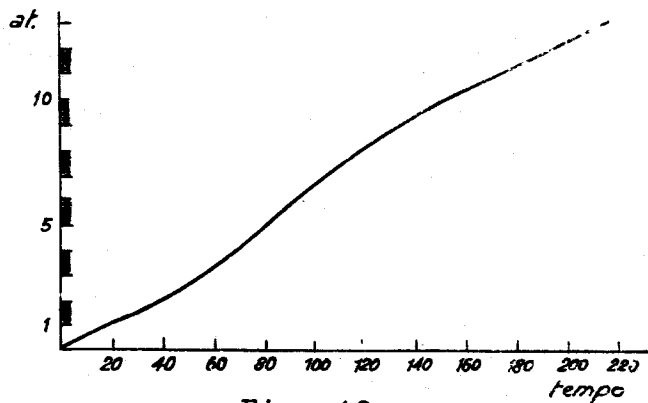


Fig. 12

Le condizioni sopra menzionate sono state ottenute in taluni impianti facendo in modo che i tubi immersi nel catalizzatore all'interno della colonna di sintesi (entro i quali passano i gas che non hanno ancora reagito, per preriscaldarsi), trasmettano quantità di calore decrescenti da un estremo all'altro dei tubi stessi. Ciò è stato realizzato fornendo detti tubi di alette di dimensioni massime ad un estremo, che diminuiscono verso la metà del tubo e sono completamente eliminate nell'ultimo tratto (in quest'ultimo può essere aggiunto uno strato coibente).

La fig. 13 mostra la temperatura dei gas nelle differenti sezioni di una colonna di sintesi per l'ammoniaca (FAUSER) a 200 atm. qualora questa non sia raffreddata (condizioni adiabatiche).

Le curve inferiori rappresentano rispettivamente i tenori teorici di equilibrio e quelli effettivamente raggiunti nei gas che reagiscono. Si vede che entrambe le curve tendono a coincidere per il valore del tenore in  $\text{NH}_3$  corrispondente alla temperatura finale.

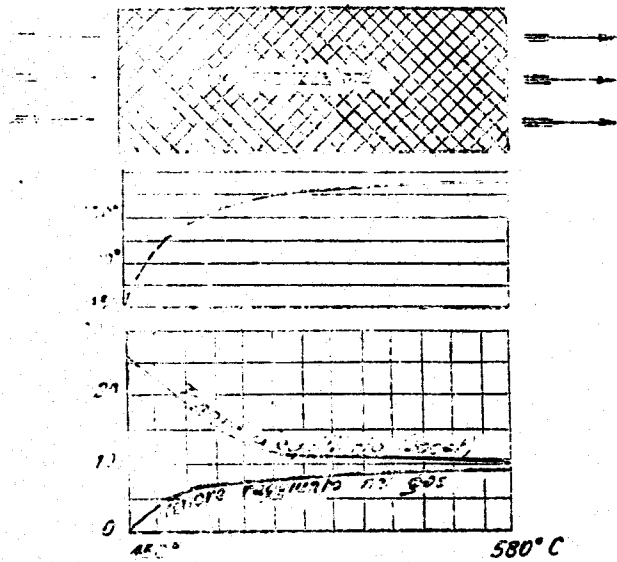


Fig. 13

La fig. 14 invece si riferisce al caso della stessa colonna funzionante a temperatura crescente. Le due prime curve rappresentano le temperature che si hanno rispettivamente nello scambiatore di calore e nella camera di

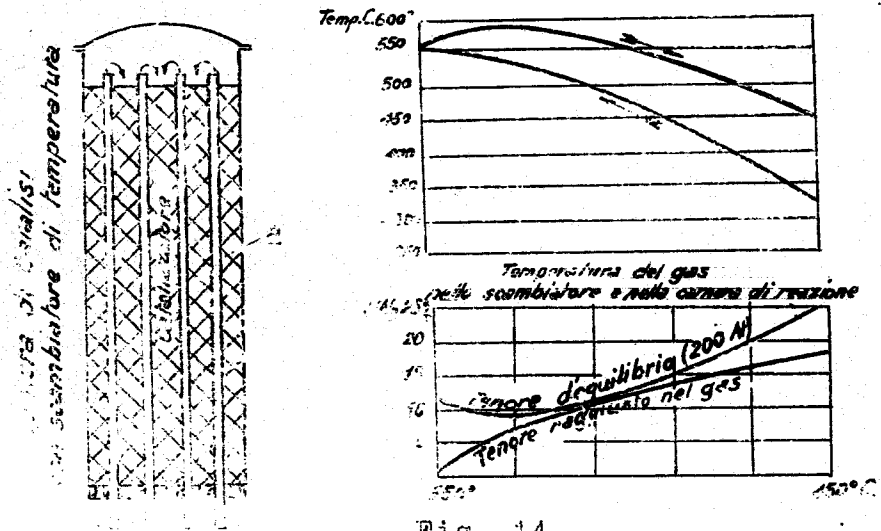


Fig. 14

reazione, le seconde due danno i tenori in  $\text{NH}_3$  teorico ed effettivo.

Si vede che in questo caso la resa in  $\text{NH}_3$  è molto maggiore che non per la reazione adiabatica.

Lo studio delle condizioni ottime per avere la massima resa è di importanza fondamentale specialmente nelle progettazioni di impianti lavoranti ad alta pressione, dato che esso permette di ridurre al minimo indispensabile il volume catalitico e quindi le dimensioni delle apparecchiature sotto alta pressione. L'importanza di questo fatto si comprenderà facilmente se si osserva che la costruzione di una torre ad alta pressione richiede una spesa che oggi può valutarsi a circa duecentomila lire per metro cubo di volume interno utilizzabile. Quindi se si si mette nelle condizioni di ridurre solo di qualche metro cubo il volume catalitico, ciò è sufficiente per produrre una notevolissima riduzione nel costo dell'impianto.

#### Cenno sulle apparecchiature

Abbiamo visto che le reazioni del tipo sopra accennato, che alle temperature corrispondenti a rese termodinamiche elevate hanno limitate velocità di reazione, perchè avvengono praticamente con buona resa, devono essere eseguite in due stadi, di cui uno all'incirca adiabatico ed uno isoterma a temperatura inferiore.

Per realizzare un tale processo qualora si operi a bassa pressione si usano generalmente impianti di due tipi distinti:

1°) impianti in cui si hanno due successive camere di catalisi che lavorano, la prima a temperatura superiore e la seconda a temperatura inferiore, le quali sono separate da uno scambiatore.

ce al ca-  
temperatu  
presenta-  
ivamente  
mera di



di reazione



150°C

biatore di calore;

2°) impianti in cui si ha un'unica camera di catalisi che funziona contemporaneamente da scambiatore di calore.

Gli impianti del primo tipo possono schematizzarsi come in fig. 15. La miscela dei gas reagenti entra da 1 nella prima camera di

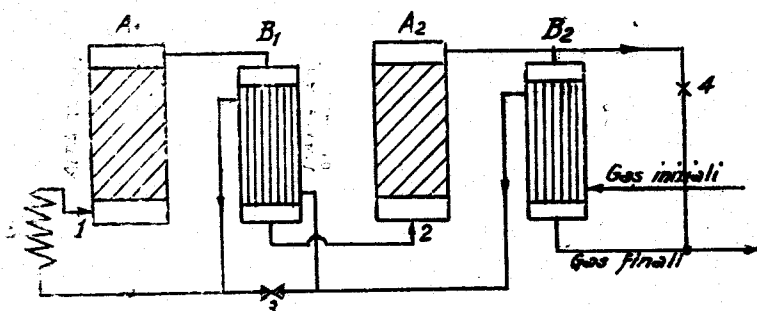
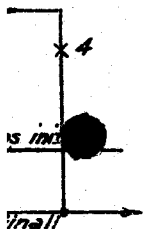


Fig. 15

catalisi  $A_1$ , tenuta a temperatura relativamente elevata. Qui avviene la maggior parte della trasformazione, data l'elevata velocità di reazione che corrisponde alla temperatura dei gas introdotti, la quale è ancora accresciuta per il fatto che la camera è calorificata (processo adiabatico). I gas che escono dalla prima camera di catalisi vengono introdotti nello scambiatore di calore  $B_1$ , dove si raffreddano all'incirca sino alla temperatura corrispondente a valori di equilibrio superiori a quelli corrispondenti alla resa richiesta. In genere lo sviluppo di calore del secondo processo è piuttosto limitato ed esso può quindi essere considerato approssimativamente isoterma. Un secondo scambiatore di calore  $B_2$  recupera una parte del calore sensibile dei gas che hanno reagito.

camera di  
te da scam

possono  
velocità dei  
camera di



tivamente

della tra-  
di reazione  
gas intro-  
per il fat-  
esso adia-  
camera di  
nbiatore di  
circa sino  
ori di equi-  
nti alla  
di calore  
tato ed es-  
ossimativa-  
e di calore  
ibile dei

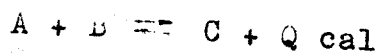
Ordinariamente il calore recuperato negli scambiatori di calore viene utilizzato per preriscaldare i gas che devono ancora reagire. Questi a tale scopo vengono introdotti in  $B_2$  e dopo un primo preriscaldamento dove utilizzano il calore sensibile dei gas che hanno reagito possono essere inviati direttamente nella prima camera  $A_1$ , oppure possono passare anche per il secondo preriscaldatore  $B_1$  dove si preriscaldano a spese del calore di reazione. In alcuni impianti può essere installato un dispositivo supplementare di riscaldamento 5 che è in grado di entrare in azione qualora il calore fornito dagli scambiatori di calore  $B_1$  e  $B_2$  non fosse sufficiente a portare i gas iniziali alla temperatura necessaria per avere una adeguata velocità di reazione. Tale dispositivo è in ogni caso necessario per l'avviamento dell'impianto. Come è visibile in figura l'impianto può essere fornito di "by pass" (3 e 4) che permettono, se è necessario, di isolare gli scambiatori di calore  $B_1$  e  $B_2$  rispettivamente dal circuito dei gas iniziali e da quelli dei gas che hanno reagito.

Con un impianto di tale tipo è facilissimo regolare in maniera precisa la temperatura delle due camere di catalisi in modo da poter avere con grande approssimazione la resa massima consentita dalla pratica condizione di lavoro.

Per il calcolo delle varie parti, occorre anzitutto vedere se il calore fornito dalla reazione è sufficiente o meno per portare i gas introdotti alla temperatura prescelta per l'inizio della reazione, o se detto calore sviluppato è invece eccessivo.



Riferendoci ad una azione generica:



detto  $Q_1$  il calore irraggiato dall'insieme dell'apparecchiatore (che può essere calcolato conoscendo la superficie totale di tutti gli apparecchi, la loro temperatura ed il coefficiente di trasmissione), si ha che il calore residuo nei gas eventualmente utilizzabili negli scambiatori di calore, è

$$Qn_c - Q_1$$

essendo  $n_c$  il numero di grammolecole del componente C prodotto dalla reazione. Supposto che questo calore venga interamente utilizzato per preriscaldare i gas reagenti A e B e detti  $n_A$ ,  $n_B$  e  $C_A$ ,  $C_B$  rispettivamente il numero di grammolecole ed i calori specifici dei componenti A e B, si produrrà nella miscela iniziale un aumento di temperatura  $\Delta t$  dato (a meno delle perdite) da:

$$\Delta t = \frac{Qn_c - Q_1}{n_A C_A + n_B C_B}$$

Detta  $T_f$  la temperatura finale desiderata e  $T_i$  la temperatura iniziale si possono verificare i due casi:

$$\Delta t > T_f - T_i$$

$$\Delta t < T_f - T_i$$

Nel primo caso è disponibile una quantità di calore eccessiva e di essa solo una parte deve essere utilizzata, nel secondo caso invece tale calore non risulta sufficiente per il preriscaldamento.

nerica:

da ... di gas ed occorrono ri ... alla sor-  
gente ausiliaria 5.

ieme del-  
olato co-  
gli appa  
ficiente  
residuo  
li scam-

del com-  
posto che  
zato per  
etti n<sub>A</sub>,  
di gram-

omponenti  
ale un au  
delle per

ata e T<sub>i</sub>  
ifica-

ità di  
rte deve  
vece tale  
preriscal

Nell'industria chimica i salti termici sulle due superfici di una parete di trasmissione del calore negli scambiatori recuperatori sono in generale superiori ai 50-80°, altrimenti si avrebbe scarsa convenienza alla loro applicazione dovendosi impiegare superficie di contatto grandissimo e quindi elevati costi di impianto. Solo in alcuni casi si realizzano industrialmente scambi di calore con salti inferiori, ma ciò solo per industrie in cui si ha interesse estremo di ottenere un recupero di calore nella misura più grande possibile (ad es. operazioni a bassissima temperatura, rettificazione dell'aria liquida, dato che le frigorificazioni ottenute a bassissima temperatura sono molto costose).

Importante è poi che la velocità di passaggio dei gas nello scambiatore di calore sia elevata: infatti per il coefficiente di trasmissione tra gas e parete vale in questi casi la formula approssimata

$$j_1 = K \cdot v$$

in cui  $j_1$  rappresenta come è noto, in calorie, la quantità di calore trasmessa per m<sup>2</sup>, per ora e 1°C di diff. di temperatura mentre  $v$  è espressa in m/sec.  $K$  varia a seconda della densità del gas e della pressione.

Il coefficiente di trasmissione complessivo tra due gas A e B separati da una parete è dato da

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{1}{\gamma_1} + \frac{1}{\gamma_2} + \frac{1}{\gamma_3}$$

dove  $\gamma_1$  e  $\gamma_3$  sono coefficienti di trasmissione rispettivamente tra i gas A e B e la parete e  $\gamma_2$  è il coefficiente di conducibilità nella parete.  $\gamma_2$  è normalmente elevato e quindi  $1/\gamma_2$  è trascurabile.  $\gamma$  assume generalmente valori compresi tra 10 e 20 cal/h/mq/1° quando i gas sono a pressione ordinaria, ma aumenta con la pressione raggiungendo ad es. i valori di 150-200 cal/mq/h/1° negli scambiatori per la sintesi della ammoniaca.

Gli scambiatori di calore possono avere diverse disposizioni. Uno dei tipi più diffusi è costituito da un sistema di tubi attraversati dai gas caldi, circondato da un involucro nel quale circolano, seguendo delle vie più o meno tortuose, i gas da scaldare. I tubi, per ragioni costruttive, e per un migliore sfruttamento dello spazio, vengono disposti secondo i vertici di triangoli equilateri (fig. 16).

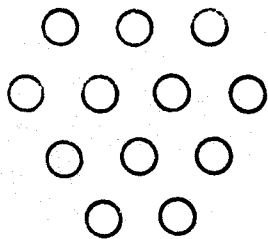


Fig. 16

Normalmente ai tubi sono disposti dei tra mezzi che obbligano i gas circolanti all'esterno dei tubi a raggiungere velocità elevata perpendicolare alla superficie dei tubi in modo da realizzare coefficienti di trasmissione

elevati (fig. 17). In alcuni casi questi tra mezzi sono sostituiti da piastre successivamente in forma di disco e di corona circolare disposte normalmente ai tubi (fig. 18).

Questa disposizione presenta una minore perdita di carico rispetto alla figura 17, ma una trasmissione di calore leggermente minore per la presenza di un gran numero di punti morti.

Il sistema descritto che fa avvenire la reazione in due stadi successivi, è quello generalmente impiegato per reazioni che avvengono con rese elevatissime, per le quali interessa raggiungere in una sola operazione la trasformazione massima: in tali processi general-

mente i gas che non hanno reagito vanno perduti.

Una reazione di questo genere è ad es. l'ossidazione  $2 \text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3$  che può essere condotta in modo da raggiungere perfino una resa del 97-98%. Altra reazione per cui si usano dispositivi analoghi è quella di conversione del CO:



Vi sono però delle reazioni che si verificano con rese basse, nelle quali i gas che non hanno reagito ritornano in ciclo.

Per queste reazioni l'ottenimento della trasformazione massima in ogni singolo contatto catalitico non ha una così grande importanza come nei casi precedenti; mentre risulta particolarmente opportuno di avere una apparec-

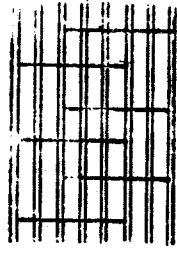


Fig. 17

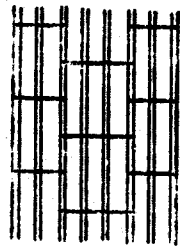


Fig. 18

rasmissione  
parete e  
della parete  
di  $1/42$  è  
valori com-  
i gas sono  
in la pratio  
50-200 cal/  
tesis della

possono ave-  
di più diffu-  
di attraver-  
involucro nel  
più o meno  
per ragio-  
fruttamento  
ndo i verti-  
).

te ai tubi  
posti dei tra-  
e obbligano  
rcoolanti al-  
o dei tubi a  
gere veloci-  
ta perpendi-  
lla superfi-  
tubi in modo  
zzare coeffi-  
i trasmissio-  
i questi tra-  
ccessivamen-  
rcoolare di-  
).

chiesta il più possibile compatta a cui corrisponde un volume catalitico minimo. Fra queste reazioni sono alcune importanti: sintesi ad alta pressione (sintesi dell'ammoniaca, del metano ecc.).

I processi di questo tipo impiegano torri aliche che funzionano contemporaneamente da preriscaldatrici e da camere di reazione. Ogni torre, come mostra la fig. 19, che rappresenta uno dei diversi tipi di queste

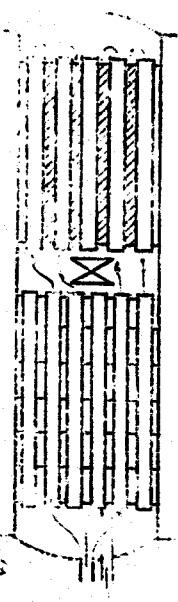


Fig. 19

Stufa di catalisi e fascio di ricupero negli apparecchi Fauser-Montecatini per sintesi dell'ammoniaca.

torri, può considerarsi divisa in due parti: i gas freddi entrano dal basso nella camera inferiore e percorrono il sistema di tubi ivi disposti preriscaldandosi a spese del calore sensibile dei gas che hanno, già reagito, i quali si muovono in senso inverso all'esterno dei tubi stessi. Un analogo sistema di tubi è disposto anche nella camera superiore che è quella che contiene il catalizzatore.

I gas percorrono anche questi tubi riscaldandosi ancora a spese del calore di reazione e giungono così nella parte più alta della torre, dalla quale si muovono poi in senso in-

verso, scendendo all'esterno dei tubi e venendo così a contatto con il catalizzatore. Avvenuta la reazione i gas cedono ancora, come abbiamo detto, una parte del loro calore nella camera inferiore, che è un vero e proprio scambiatore di calore munito anche di setti trasversali che obbligano i gas a percorrere una via più lunga ed a venire a contatto con le tubazioni in maniera molto efficace.

Gli apparecchi di questo tipo presentano rispetto a quelli del primo tipo (apparecchi in due stadi) il vantaggio di un minor ingombro ma presentano una più delicata regolazione della temperatura nella camera di reazione. Se si opera in condizioni molto diverse da quelle di regime per cui sono stati calcolati, possono uscire dalle condizioni di regime. Infatti se si aumenta la velocità dei gas, il preriscaldamento può risultare insufficiente, e la temperatura del catalizzatore abbassarsi sino al punto in cui la reazione non ha più luogo, mentre se si opera a regime ridotto si rischia di raggiungere delle temperature troppo alte. In genere l'apparecchiatura dispone di un sistema indipendente di riscaldamento interno (ad es. elettrico) per avere una ulteriore possibilità di regolazione ed è adatto per reazioni che richiedono una ricircolazione dei gas reagenti, purché variando la velocità di circolazione si ha una ulteriore possibilità di regolazione.

La regolazione normale delle temperature avviene variando la velocità di circolazione o la pressione. Un aumento della prima causa un raffreddamento, mentre un aumento della seconda (a parità di quantità in peso di gas circolante) causa un aumento della temperatura (traducendosi in una minore velocità di circola-

a cui corri  
. Fra queste  
intesi ad al  
ca, del sta

o impiegano  
poraneamente

reazione. O-  
che rappre-  
uno dei diver  
si di questa

può conside-  
divisa in due  
i gas freddi

o dal basso  
camera info-

e percorrono  
tema di tubi

sposti preri-  
ndosi a spese

lore sensibi-

gas che han-

reagito, i  
si muovono in

inverso all'e

dei tubi

. Un analogo  
a di tubi è

to anche nel-

era superiore

quella che  
ne il cataliz

uesti tubi ri  
ore di reazio  
alta della  
in senso in-

zione). In genere la pressione si stabilizza automaticamente al di sotto di un valore massimo ammesso in base alla quantità fissa di gas freschi introdotti ed alla quantità di gas residui scaricati.

### Reazioni parallele e reazioni successive

Finora si sono considerati dei processi corrispondenti a reazioni semplici. In alcuni casi però contemporaneamente alla reazione principale possono avvenire delle reazioni secondarie il cui svolgimento in generale risulta nocivo. In questi casi la trattazione è un po' diversa e varia a seconda che il sistema di reazioni possibili appartiene al tipo delle cosiddette reazioni parallele o al tipo delle reazioni successive.

Vediamo in che cosa differiscono tali reazioni. Un caso semplice di reazioni parallele è ad es. quello in cui una sostanza A può dar luogo a due reazioni indipendenti con formazione di due sostanze B e C:  $A \rightarrow B$  e  $A \rightarrow C$ . Si dice invece

che le reazioni sono successive quando corrispondono ad uno schema del tipo  $A \rightarrow B \rightarrow C$ .

Si ha in un primo tempo formazione del composto B il quale a sua volta reagendo si trasforma in C.

Le reazioni parallele possono essere spiegate dal punto di vista chimico-fisico ammettendo che la stessa molecola possa presentare diversi stati di attivazione a cui corrispondono diverse distribuzioni di energia di attivazione fra i vari oscillatori. Lo scambio di energia fra questi sarebbe alquanto limitato e

abilizza au  
re massimo  
di gas fre-  
gas residui

sive

dei proces  
i. In alcu-  
reazione  
azioni se-  
ale risulta  
è un po'  
stema di rea  
elle così  
del reazio-

riscono tali  
on' paralle-  
za A può  
ti con forma  
i dice inve-

quando corri  
B → C.

ormazione  
reagendo si

son essere  
-fisico am-  
sa presenta-  
ui corrispon  
gia di attiva  
ambio di e-  
limitato e

si può ammettere che questi stati di attivazio-  
ne corrispondono a probabilità di reazione net-  
tamente distinte.

Per ciò che riguarda le reazioni suc-  
cessive, la possibilità di ottenere buone rese  
nel prodotto intermedio si presenta nel caso  
che la prima reazione sia cineticamente più fa-  
vorita, malgrado che l'equilibrio termodinamico  
corrisponda alla formazione dei prodotti finali  
corrispondenti alla reazione successiva. Quindi  
se interessa arrestarsi ad uno dei composti in-  
termedi, la prima condizione da osservare è  
quella di tenere un brevissimo tempo di contat-  
to.

Nelle reazioni a processi paralleli,  
per eliminare gli effetti delle reazioni nocive  
occorre operare nell'intervallo di temperatura  
per cui la velocità della reazione desiderata  
sia la massima fra le velocità delle diverse  
reazioni possibili ed adottare catalizzatori  
selettivi.

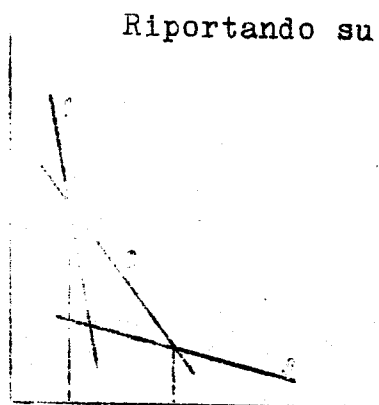


Fig. 20

Riportando su un diagramma (fig.20)  
i log.  $K'$  delle di-  
verse reazioni in  
funzione di  $T$ ; per  
la reazione 2 ad es.  
si vede che l'inter-  
vallo di temperatura  
propizio è quello  
fra  $T_1$  e  $T_2$ .

Le cose sono invece  
diverse nel caso di  
reazioni successive



Infatti per queste ha importanza fondamentale il fattore tempo. Per la reazione sopra considerata  $A \rightarrow B \rightarrow C$ , per un tempo piuttosto breve la reazione che si svolge in misura maggiore è quella di trasformazione di A in B, però è ben noto che la concentrazione di B cresce, la velocità della seconda reazione aumenta sempre più fino a diventare preponderante. Dopo un tempo abbastanza lungo il prodotto finale che si tende ad ottenere è evidentemente C. La quantità di B prodotto cresce in un primo tempo, raggiunge un massimo e poi diminuisce. L'andamento delle concentrazioni di A, B, C, in funzione del tempo, è rappresentato nella Fig. 21.

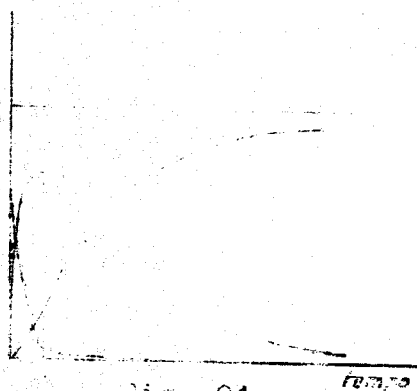


Fig. 21

Spesso la sostanza B è quella che interessa produrre al massimo grado, mentre la trasformazione  $B \rightarrow C$  è una reazione nociva che è bene evitare. In questi casi converrebbe conoscere il tempo  $t_m$  a cui corrisponde una concentrazione di B massima.

Per eseguire questo calcolo, ci si deve riferire alle reazioni parziali. Detta  $x$  la quantità della sostanza A trasformata nel tempo  $t$ , ed  $a$  la concentrazione iniziale di A, la velocità della reazione primaria  $A \rightarrow B$  dopo il tempo  $t$  è rappresentata dall'espressione

$$(1) \quad \frac{dx}{dt} = K' (a - x)$$

Quando invece con  $y$  la concentrazione di B  
 all'istante  $t$ , la velocità della reazione secondaria che dà luogo al composto C sarà data da:  
 $k''y$ . Allora la velocità di formazione di B, tenuto conto di detta reazione secondaria, sarà data dalla differenza:

$$(2) \quad \frac{dy}{dt} = k'(a - x) - k''y$$

dalla (1) si ha al solito per integrazione

$$k't = \ln \frac{a}{a-x}$$

cioè

$$a - x = a e^{-k't}$$

Sostituendo questa espressione nella (2) si ha una relazione in cui compare la sola  $y$ :

$$\frac{dy}{dt} = k'a e^{-k't} - k''y$$

Questa, integrata fornisce:

$$y = a \frac{k'}{k'' - k'} (e^{-k't} - e^{-k''t})$$

relazione che dà  $y$  in funzione del tempo, la quale permette di calcolare il tempo  $t_m$  per cui  $y$  è massimo. Eseguito tale calcolo con il metodo noto si ottiene:

$$t_m = \frac{1}{k' - k''} \cdot \ln \frac{k'}{k''}$$

e la concentrazione (massima) raggiunta in tale tempo  $t_m$  risulta:

$$C_m = a \left( \frac{k'}{k''} \right) \frac{k''}{k'' - k'}$$

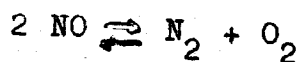
Nella tabella seguente sono indicate le rese massime ottenibili in funzione del rapporto  $K'/K''$ .

$K'/K''$	$\eta$
0,01	0,01
0,1	0,08
0,5	0,25
1,0	0,4
2,0	0,5
10--	0,77
100--	0,96
	1 --

Fra i processi a reazioni successive ve ne sono alcuni che assumono una notevole importanza industriale. Di essi ricordiamo quello di ossidazione dell'ammoniaca ad ossido di azoto che interviene nella fabbricazione dell'acido nitrico:



Questa reazione è disturbata dalla reazione secondaria di decomposizione dell'NO

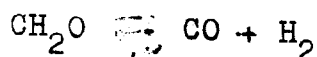
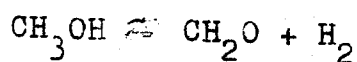


Applicando i concetti sovraesposti si cerca di far sì che questa seconda reazione sia minima. In pratica si usano dei tempi di contatto brevissimi, dell'ordine del millesimo di secondo e dei catalizzatori non molto attivi per la reazione successiva (di solito delle reti di leghe platino-radio che presentano anche notevo

ndicate  
del rap-

le resistenza meccanica mentre con catalizzatori costituiti da spugne di platino si avrebbero delle decomposizioni notevoli).

Altre reazioni appartenenti al tipo delle reazioni successive sono quelle della deidrogenazione dell'alcool metilico:



Anche qui la reazione che ha interesse industriale è quella primaria di produzione della formaldeide  $\text{CH}_2\text{O}$ . Si ottiene la resa massima in formaldeide usando, come nel caso precedente, dei tempi di contatto brevissimi e catalizzatori non troppo attivi (rete di rame)(fig. 22).

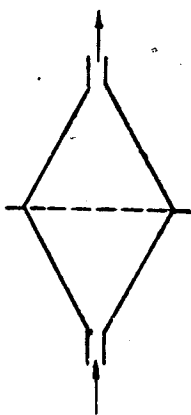


Fig. 22

In entrambe queste reazioni il catalizzatore viene posto allo stato di rete perchè queste reazioni sono fortemente esotermiche; la rete a differenza dei catalizzatori porosi, si presta bene perchè trasmette bene il calore evitando surriscaldamenti locali. A questo proposito notiamo che per

l'ossidazione dell'ammoniaca per avere un effetto grande di irraggiamento occorre che la rete sia distesa in un piano e per una larga superficie come mostra la figura e venga attraversata dai gas reagenti normalmente alla sua superficie. Se la rete fosse invece avvolta su se stessa in modo da occupare un volume ridotto i risul

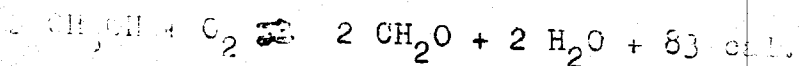
ccessive  
voile im-  
o quello  
di azo-  
nell'aci-

20  
zione se-

posi si  
zione sia  
i contat  
o di se-  
ivi per  
reti di  
e notevo

tati sarebbero inferiori.

Tuttavia per la reazione di fabbricazione della formaldeide si usano generalmente delle reti avvolte come sopra detto. Ciò è possibile in quanto la reazione complessiva di formazione della aldeide formica non è eccessivamente esotermica perchè essa risulta composta di due reazioni parallele, di cui una è quella sopra indicata di semplice decomposizione (che risulta in realtà leggermente endotermica), mentre l'altra è quella di ossidazione dell'alcool metilico che è quella accompagnata dal notevole sviluppo di calore:



Il calore svolto in questa reazione esotermica è in gran parte assorbito nella reazione endotermica di deidrogenazione semplice e nel preriscaldamento dei gas. Cionondimeno i singoli apparecchi di catalisi hanno dimensioni limitate per poter disperdere per irraggiamento l'eccesso di calore svolto.

Parleremo diffusamente di queste reazioni trattando specificatamente della fabbricazione della formaldeide.

Un inconveniente di queste disposizioni è che per avere una sufficiente dispersione del calore occorre impiegare apparecchi di contatto di piccole dimensioni cosicchè per impianti di una certa potenzialità occorrono anche molte decine di tali apparecchi. Si è cercato di evitare l'inconveniente impiegando apparecchi di dimensioni maggiori di forma anulare nel cui interno può circolare dell'aria che funziona da refrigerante. Questo sistema ha anche il vantaggio di presentare differenze di tempe-

...meno forti nei diversi punti dell'apparato. Una perfetta costanza di temperatura non è però mai realizzabile.

La possibilità che avvengano le reazioni intermedie, non corrispondenti dal punto di vista termodinamico a condizioni di equilibrio stabile, ma giustificato dal punto di vista cinetico (almeno nel tempo entro cui tali reazioni vengono eseguite), può anche chiarirsi ricorrendo alla nozione già introdotta di calore di attivazione. Esso spiega anche come di due reazioni parallele possa in certi casi avvenire quella termodinamicamente meno favorita.

Abbiamo detto che il calore di attivazione è l'energia che bisogna fornire ad una molecola del sistema reagente perchè esso superi la barriera di potenziale che impedisce il verificarsi della reazione stessa (attivazione delle molecole).

Supponiamo di essere in presenza di un sistema che è in grado di dar luogo a due reazioni parallele (fig. 23):

la prima di calore di attivazione  $E_1$  a cui corrisponde una energia di attivazione per ogni molecola data da

$$e_1 = \frac{E_1}{N} \quad (N = \text{num. di Avogadro}).$$

La reazione che si presenterà darà luogo ad uno sviluppo totale di calore dato da

$$e_1 - q_1 \quad (q_1 = \text{calore di reazione}).$$

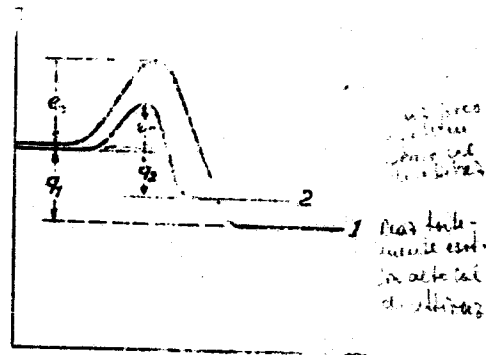


Fig. 23

- La seconda reazione corrisponde ad es. ad una energia di attivazione  $e_2 < e_1$  e ad un calore di reazione  $q_2 < q_1$ . Il calore totale sviluppato da quest'ultima sarà  $e_2 + q_2$  evidentemente minore di  $e_1 + q_1$ .

Data la sua minore energia di attivazione (e quindi minore calore di attivazione) questa seconda reazione risulta più favorita, perchè è maggiore la probabilità che le molecole posseggono l'energia necessaria per entrare in reazione, nonostante che la prima reazione sia più fortemente esotermica e quindi in generale abbia una maggiore affinità termodinamica alla temperatura a cui si opera. Questo significa che la 2<sup>a</sup> reazione può aver luogo ad una temperatura relativamente bassa per la quale è maggiore la probabilità che l'energia di una molecola a causa degli urti molecolari raggiunga il valore dell'energia di attivazione  $e_2$  che non il valore  $e_1$ .

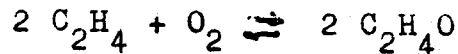
Se però la temperatura del sistema si eleva l'energia fornita a ciascuna molecola può raggiungere anche il valore  $e_1$  e quindi avviene la reazione 1°. L'elevato calore di reazione può essere assorbito nell'attivazione di altre molecole e la reazione appena iniziata procedere con velocità enorme.

Nel caso delle reazioni successive del tipo indicato, anche per il fatto che i tempi di contatto devono essere brevi per le viste ragioni, si ottengono in generale rese parziali e una parte talvolta notevole dei gas iniziali passa sul catalizzatore senza reagire. Questi gas separati i prodotti della reazione, ritornano in ciclo; essi vengono preriscaldati col

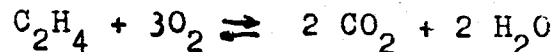
calore della reazione stessa e in tal modo contribuiscono a sottrarre gran parte del calore di reazione.

Vi sono dei casi in cui le reazioni primarie sono talmente esotermiche che non è possibile tenere la temperatura dei gas all'altezza voluta con i mezzi semplici sopra indicati, ma occorre impiegare dei veri e propri sistemi di sottrazione di calore.

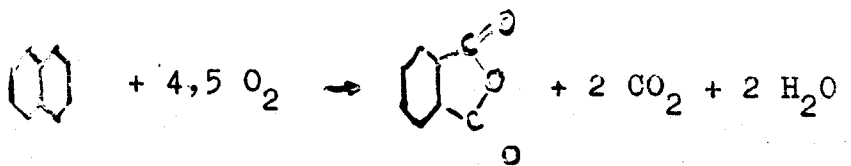
Reazioni di questo tipo sono ad es. quella di ossidazione dell'etilene (con formazione di ossido di etilene):



che potrebbe anche svolgersi secondo la reazione secondaria più esotermica:



Oppure la reazione di ossidazione della naftalina ad anidride ftalica



Anche per questa, operando a temperatura più alta si avrebbe ossidazione completa con formazione di  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ .

Per tali reazioni viene spesso usato come mezzo assorbente del calore un bagno di liquido appropriato che abbia un punto di ebollizione corrispondente alla temperatura che si vuole mantenere costante durante la reazione. L'apparecchio costituito di solito da un fascio tubiero immerso nel liquido detto, cede calore a



quest'ultimo facendolo entrare in ebollizione ; in tal modo la temperatura è tenuta rigorosamente costante all'altezza voluta.

Questi sistemi hanno il grande vantaggio di permettere un assai efficiente scambio di calore perché, come è noto, il coefficiente di trasmissione del calore fra una parete ed un liquido che bolle (o un vapore che condensa) è di gran lunga superiore a quello fra una parete ed un gas e semplicemente fra una parete ed un liquido in condizioni normali. Tale coefficiente, nel caso del ferro e l'acqua in ebollizione, è dell'ordine di 1000-2000 cal. per  $m^2$ , h, e grado di differenza di temperatura. Se la temperatura di ebollizione del liquido alla pressione normale non coincide perfettamente con quella voluta, per ottenere la temperatura cercata basta modificare anche di poco la pressione perché in corrispondenza vari la temperatura di ebollizione del liquido e quindi quello di regime dell'apparecchio.

Un sistema di questo tipo, in cui si usa dell'acqua sottopressione (7-8 atm.) è impiegato per la sintesi Fischer per la quale, come si vedrà a suo tempo, occorre tenere la temperatura rigorosamente costante (170-180° per avere paraffine, 185° per avere benzine auto, 190-200° per avere idrocarburi leggeri). Il vapore d'acqua ottenuto viene impiegato per gli usi interni della fabbrica. Oltre i 200° l'impiego di acqua liquida richiede pressioni troppo elevate.

Per temperature tra 250° e 300° si usa specialmente in America l'ossido di difenile, sostanza aromatica molto stabile che bolle a 280° alla pressione ordinaria. Presenta però

l'inconveniente di essere solido alla temperatura ordinaria. Si usa perciò in pratica in miscela col difenile ( $E_1 = 255^\circ$ ;  $F_1 = 69^\circ$ ). Il difenile e l'ossido di difenile formano una miscela azeotropica che bolle a circa  $250^\circ$  ed è liquida alla temperatura ambiente.

Se la temperatura di lavoro è maggiore, può essere impiegato un bagno di mercurio, il cui punto di ebollizione a 760 mm. è sui  $360^\circ$  ma che può essere portato a  $400-450^\circ$  agendo sotto pressione ed al di sotto di  $300^\circ$  in depressione. Una reazione per cui occorre impiegare il mercurio è quella accennata di ossidazione della naftalina. La tabella seguente dà le tensioni di vapore del mercurio a varie tempera

Pressione di vapori di mercurio	Temperatura di ebollizione
0,10 At.	250 °C
0,32	300
0,60	357
1,50	380
2,07	400

ture. Si vede come operando a diversa pressione è possibile realizzare delle temperature di ebollizione diverse.

L'impiego del mercurio presenta delle difficoltà di ordine economico per il suo alto costo. Si è cercato quindi di ridurre al minimo il suo volume avvicinando il più possibile i tubi catalitici. E' chiaro che tale avvicinamento è limitato dalla possibilità di costruire delle

inter ;  
gorosamen-

de vanto  
scambio  
efficiente  
rete ed un  
densa) è  
una parete  
rete ed un  
efficiente  
bollizione,  
P, H, e gra  
a tempera-  
pressione  
o quella  
ercata ba-  
ione per-  
tura di e-  
o di regi-

in cui si  
m.) è im-  
quale,  
nere la tem  
-180° per  
ne auto,  
ri) il va-  
o per gli  
200° l'im-  
sioni trop-

300° si u-  
di difenile,  
bolle e  
nta però

piastre tubiere che presentino una sufficiente resistenza. Per tale ragione si sono cercate delle soluzioni diverse, impiegando per es. dei tubi a sezione quadrata oppure, abolendo le piastre tubiere ed usando dei tubi cilindrici molto avvicinati fra loro, i cui estremi sono ridotti per punzonatura a forma esagonale e quindi saldati fra loro (fig. 24 e 25).

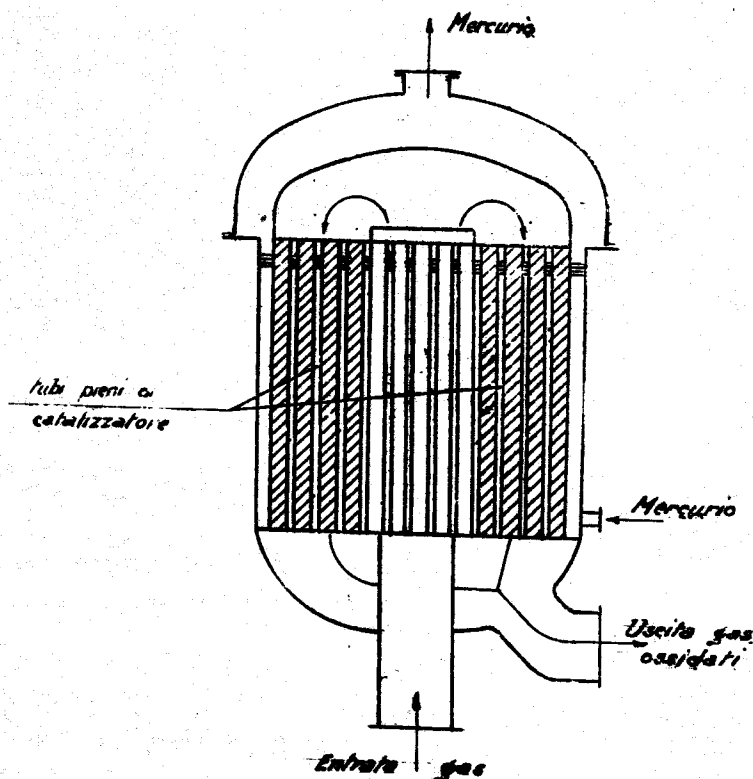


Fig. 24)

Invece dei sistemi di raffreddamento con liquidi bollenti sono stati impiegati anche bagni di sali fusi, che si scaldano a contatto con gli apparecchi di catalisi e cedono il calore ad un refrigerante.

efficiente  
 cercate  
 per es. dei  
 quando lo pia  
 dritici mol-  
 sono ri-  
 le e quin-

Questo sistema presenta alcuni svantaggi rispetto al precedente, oltre che per il minor coefficiente di trasmissione del calore fra la parete ed il liquido, per il fatto che esso non assicura la costanza della temperatura. Inoltre volendo modificare la temperatura stessa, usando bagni di sali fusi, è necessario variare la velocità del liquido refrigerante, mentre nel caso dei liquidi bollenti basta variare la pressione, cosa evidentemente molto più comoda.

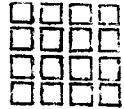


Fig. 25

L'impiego di mercurio è però impossibile per reazioni che bisogna mantenere a temperature superiori ai  $450^{\circ}$ , specialmente se si tratta di reazioni endotermiche (alle quali però il fluido dovrebbe somministrare del calore).

Per reazioni a così alta temperatura, se le reazioni sono solo debolmente esotermiche o debolmente endotermiche, è sufficiente utilizzare un fluido circolante (di solito dei gas di combustione) tenuto a temperatura costante, che assorba o eventualmente ceda il calore necessario.

Se però il calore che interviene nello scambio è notevole, il sistema non si presta perché dato il basso calore specifico dei gas, occorrerebbe un volume di questi fortissimo se non si vuole avere una forte differenza di temperatura fra l'entrata e l'uscita dei gas. Così se la reazione deve avvenire ad es. a  $400^{\circ}$  e si utilizzano dei gas aventi all'entrata una temperatura di  $450^{\circ}$  ed all'uscita una temperatura di  $420^{\circ}$  ne risulta una caduta di temperatura di  $30^{\circ}$  ed un salto termico che varia da  $50^{\circ}$  a  $20^{\circ}$ .

mercurio

dei gas  
 solidati

reddamento  
 legati anche  
 a contatto  
 con il ca-

Ne segue che anche il calore fornito nell'apparecchio non sarebbe eguale in tutti i punti, realizzando così delle temperature decrescenti. La quantità di fumi in mc. da impiegarsi per trasmettere la quantità di calore  $Q$  risulta:

$$V = \frac{Q}{0,35 (T_1 - T_2)}$$

ossia per trasmettere nel nostro caso con  $(T_1 - T_2) = 30^\circ$ ;  $10^5$  calorie, occorrerebbero 10.000 mc. di fumi.

Si è risolto il problema impiegando gas riscaldati che circolano in ciclo chiuso (fig. 26).

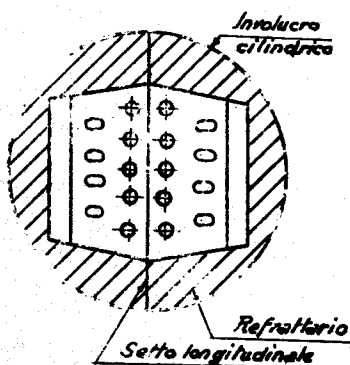


Fig. 26

I gas di combustione provenienti ad una temperatura molto elevata ad esempio di  $1000^\circ$  si uniscono agli altri gas che circolano e vanno a scaldare l'apparecchio di catalisi (costituito da un fascio tubiero provvisto di setti trasversali che obbligano i gas riscaldati ad un maggior per-

corso aumentandone la velocità rispetto alle pareti dei tubi e quindi il coefficiente di trasmissione. Quindi essi escono (ad esempio alla temperatura di  $420^\circ$ ); una parte di essi eguale in peso a quella introdotta viene scaricata al camino, mentre il resto viene rimesso in circolazione mediante il ventilatore V e quindi è nuovamente scaldato a  $450^\circ$  per l'aggiunta di una piccola quantità di fumi caldi a  $1000^\circ$ . Variando

o nell'apparati punti, rearscenti. La si per trasulta:

so con  $(T_1 - T_2)$   
10.000 mc. di

impiegando  
lo chiuso

ombustione  
si ad una tem-  
molto elevata  
di 1000° si  
agli altri gas  
lano e vanno  
e l'apparec-  
atalisi (costi  
in fascio tu-  
vvisto di set-  
rsali che ob-  
gas riscal-  
un ggior per  
petto alle pa-  
ente di tra-  
eseempio alla  
essi eguale  
scaricata al  
sso in circola  
quindi è nuo-  
unta di una  
000°. Variando

la velocità del ventilatore e le proporzioni dell'aggiunta di gas caldi si può regolare la temperatura. Un tale processo presenta molti vantaggi perchè permette di evitare variazioni brusche di temperatura, consente una facile regolazione e presenta buone rese termiche.

Mentre la resa massima termica del sistema senza circolazione risulta  $\frac{450-420}{435} = 6,9\%$

supposta 15° la temperatura ambiente e nulli i disperdimenti, col processo a circolazione la resa termica massima risulta:

$$\frac{1000 - 420}{985} = 59\%$$

ossia 8,5 volte superiore. Il volume di fumi circolanti risulta lo stesso, ma il volume di fumi di combustione da introdurre risulta di 500 mc. invece che di 10.000.

La realizzazione di tali apparecchiature presenta però delle difficoltà (specialmente per il ventilatore) se si devono realizzare delle temperature molto elevate (oltre 500°). In tali condizioni poi bisogna progettare tutti gli apparecchi in modo che siano permesse le dilatazioni dei vari materiali causate dalla temperatura. Così i fasci tubieri sono applicati in modo da essere indipendenti dalla camera esterna e le tenute sono assicurate con giunti a premistoppa che permettono un certo scorrimento. Inoltre in tali apparecchi si hanno inconvenienti di altro tipo, come quello del diverso irraggiamento dei tubi esterni rispetto a quelli interni, cosa che porterebbe a differenze di temperatura. Per ovviare a questi inconvenienti si usano dei fasci tubieri di forma rettangolare per avere velocità costanti dei gas e quindi

coefficienti di trasmissione costanti. Con tali accorgimenti si riesce a tenere la temperatura abbastanza costante con oscillazioni non superiori a 10-20°. Per alte temperature (superiori a 600°) occorrono tubi di materiali speciali inossidabili (acciai ad alto tenore di cromo), e risulta importante tener conto della trasmissione di calore per irraggiamento oltre che per trasmissione.

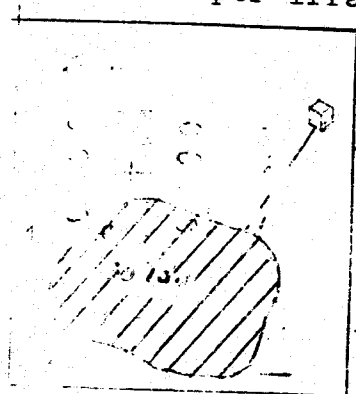


Fig. 27

Un dispositivo usato in Germania per reazioni a 600-700° di deidrogenazione è indicato in figura.

Vi sono due doppie serie di tubi, quelli esterni ellittici per ridurre l'azione schermante del calore irraggiato dal refrattario sulla fila interna dei tubi.

La circolazione dei gas riscaldati avviene normalmente ai tubi per mezzo di diaframi alternati.

Se si tratta di reazioni endotermiche, di regola la somministrazione di calore avviene facendo circolare il fluido in senso equiverso al moto dei gas reagenti.

Infatti a mano a mano che la reazione progredisce, per la diminuzione delle concentrazioni delle specie iniziali, la velocità di reazione diminuisce e quindi nello stesso senso deve diminuire il calore richiesto dalla reazione che è quello fornito dall'esterno. Ciò si realizza in maniera soddisfacente con la circolazione equiversa a cui corrisponde un salto ter

mico massimo in principio e quindi via via decrescente.

Accenniamo infine ad alcuni sistemi, oggi quasi completamente abbandonati, impieganti per somministrare il calore di reazione, nel caso di reazioni endotermiche, vapori di liquidi condensanti, che presentano coefficienti di trasmissione anche più elevati che quelli dei liquidi bollenti, ma alcuni inconvenienti (come ad es. pericolo di fughe, nel caso di vapori di mercurio particolarmente pericolose date le loro proprietà velenose).

#### Reazioni a catena

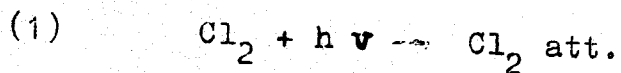
Si tratta di un tipo di reazioni diverse da tutte quelle fin qui considerate, che per la loro particolare natura non obbediscono a leggi cinetiche semplici e non corrispondono ad equilibri chimici del tipo precedentemente esaminato.

Queste reazioni sono costituite da un certo numero di reazioni elementari successive e sempre eguali che si seguono in un certo ordine; tali reazioni si succedono l'una dall'altra come le maglie di una catena e corrispondono alla formazione di composti intermedi attivi che causano il proseguimento della reazione. Tali composti intermedi prendono il nome di "portatori di catena".

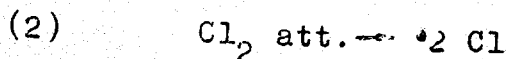
L'inizio di una catena si ha in seguito all'attivazione di una molecola delle specie reagenti. Spesso questa attivazione può essere causata semplicemente dall'assorbimento di un quanto di luce di una certa frequenza, come si ha ad esempio nella reazione fotochimica di sintesi dell' $HCl$  degli elementi.



Riferendosi a questo caso, si ha il seguente schema di reazione: anzitutto, in seguito all'urto del fotone (a cui deve corrispondere una lunghezza d'onda inferiore a  $4785 \text{ \AA}$ ), si ha il processo di eccitazione del cloro, con formazione di una molecola di "cloro attivo"



che si dissocia in due atomi di cloro:

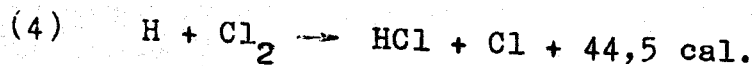


reazione endotermica che avviene a spese dell'energia del quanto di luce assorbita.

Il cloro allo stato atomico reagisce con una molecola di idrogeno:



liberando un atomo di idrogeno che è in grado di reagire a sua volta con una molecola di cloro:



Per la (4) si pone in libertà ancora cloro atomico; che può nuovamente reagire secondo la (3) e quindi provocare una nuova reazione del tipo (4).

Queste due reazioni (3) e (4) possono quindi continuare a verificarsi una dopo l'altra come le maglie di una catena, dando luogo a formazione di HCl e di H e Cl atomici che costituiscono i "portatori di catena"; così teoricamente la reazione prosegue fino alla consumazione delle specie iniziali. Se l'attivazione

iniziale (quantità di fotoni) assorbiti è elevata, il calore di reazione non fa a tempo a venire disperso e all'attivazione fotochimica si aggiunge l'attivazione termica e la reazione avviene con tale velocità da risultare esplosiva. Nelle massima parte dei casi pratici le catene si arrestano dopo un certo tempo ad es. avvenendo l'assorbimento dei portatori da pareti, mentre altre continuamente se ne iniziano a causa dell'attivazione esterna.

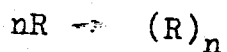
La prima condizione perchè delle reazioni a catena possano aver luogo, è che si tratti di reazioni notevolmente esotermiche, cioè che liberino tanta energia da provocare, una volta che la catena sia iniziata, l'attivazione delle successive reazioni.

L'interruzione di una catena può essere dovuta a diversi fattori. Abbiamo detto che una reazione a catena è costituita da una serie di reazioni successive, ognuna delle quali provoca l'attivazione dei termini che prendono parte alla reazione seguente: si capisce quindi che se per una causa qualsiasi una di queste molecole viene disattivata, la reazione si interrompe. Tale disattivazione può avvenire ad esempio per contatto delle molecole attive con le pareti o per urto con molecole di composti inerti presenti, ai quali si cede sotto forma di energia termica l'energia di attivazione.

Altra causa di interruzione della catena può essere la formazione di reazioni secondarie. Così nel caso della sintesi  $H_2 + Cl_2$  l'ossigeno presente come impurezze nel cloro può combinarsi con l'idrogeno attivo impedendo il proseguire delle catene.

Tali reazioni a catena hanno interesse specialmente perchè esse compaiono in molte reazioni di polimerizzazione, quali sono quelle che intervengono nella fabbricazione degli alti polimeri (resine sintetiche, gomma sintetica e prodotti analoghi), nella fabbricazione delle benzine Fischer e di polimerizzazioni ecc. Nei processi di polimerizzazione si hanno però delle reazioni a catena un po' diverse da quelle sopra descritte, perchè le catene non danno luogo successivamente ad un gran numero di molecole dello stesso composto, ma invece ad ogni catena corrisponde una unica molecola che col tempo tende a diventare sempre più lunga, fino a che la reazione non viene interrotta. Siccome, come si è già detto, tali interruzioni sono dovute a cause esterne la cui azione dipende dalle leggi della probabilità, le molecole ottenute non sono tutte della stessa lunghezza e di solito si ottengono delle miscele di prodotti di peso molecolare diverso entro certi intervalli.

Le reazioni di polimerizzazione possono indicarsi con lo schema seguente:



in cui R rappresenta il composto iniziale, di cui  $n$  molecole reagiscono per dare il composto  $(R)_n$  che ha la medesima composizione percentuale ma un peso molecolare  $n$  volte maggiore. Per  $n$  possono aversi dei valori anche superiori ad alcune decine di migliaia. Tale numero, come abbiamo detto, dipende dalla probabilità di disattivazioni, probabilità che cresce se si opera in presenza di molecole inerti, se si accresce il numero dei contatti accrescendo la temperatura.

L'influenza della temperatura è particolarmente notevole, ed essa stabilisce una legge generale valevole per le reazioni di polimerizzazione: questa legge dice che operando a temperatura elevata si ottengono prodotti di polimerizzazione di basso peso, mentre operando a temperatura bassa il peso molecolare risulta superiore. Ad alta temperatura si ha maggiore velocità di reazione in quanto nell'unità di tempo si inizia un maggior numero di singole catene, ma la lunghezza di ciascuna risulta minore. Così nella polimerizzazione delle olefine operando a 400°-500° si ottengono quasi esclusivamente delle diolefine mentre a bassa temperatura si ottengono prodotti a lunga catena liquidi densi vischiosi, a temperatura intermedia si possono ottenersi delle benzine (benzine di polimerizzazione).

L'isobutilene  $C_4H_8$  a 250°-400° fornisce il diisobutilene o isottene  $C_8H_{16}$  materia prima per la fabbricazione dell'isottano. L'isottene per idrogenazione dà luogo ad isottano  $C_{12}H_{24}$  composto molto importante per la fabbricazione di benzine anti-ketoni: a 150-200° si formano notevoli quantità di triisobutilene; a temperatura ambiente, con catalizzatori adatti, può fornire un prodotto a peso molecolare più alto avente caratteristiche di olii lubrificanti: a -80° prodotti solidi elastici a peso molecolare sino a 100-200.000, della formula  $(C_4H_8)_n$  dove n può raggiungere valori di 2-4.000.

Altro caso è quello della sintesi Fischer per la benzina, che richiede una temperatura intorno ai 185°; a temperatura superiore si ottengono prodotti leggeri, mentre a tempe-

ratura inferiore si ottengono paraffine solide ad alto peso molecolare. Di tutti questi processi si parlerà dettagliatamente nella parte seconda del corso.

Per la velocità delle reazioni a catena vale una espressione del tipo:

$$\frac{dc_x}{dt} = m K' (C_A - C_X)$$

dove  $C_A$  e  $C_X$  rappresentano la concentrazione della sostanza base e del polimero all'istante  $t$ , cioè si deve premettere il coefficiente  $m$  che tiene conto della lunghezza della catena.

La costante di velocità  $K'$  varia al solito con la temperatura, diventando grande al crescere di questa; al contrario  $m$  per alte temperature è piccolo, mentre aumenta a temperatura bassa. Ne deriva che operando a bassa temperatura la reazione è lenta, ma si formano lunghe molecole, mentre a temperatura elevata la reazione è veloce, ma si hanno composti leggeri.

In alcuni casi il calore di reazione, sviluppato in una reazione elementare, è superiore a quello occorrente per l'attivazione di una sola altra molecola. In tali casi possono essere attivate altre molecole che attivano altre catene di reazione, e così via, per lo ro conto.

Quando il calore sviluppato è molto grande, e se il sistema ha presenza di inerti che non partecipano a questo calore, si può verificare in maniera esplosiva. Questo fenomeno si è verificato diverse volte nella polimerizzazione della gomma e nella polimerizzazione del butadiene,

in Germania e in Russia. Per evitarlo, oggi in Germania il butadiene viene impiegato in emulsione acquosa che viene stabilizzata per la presenza di emulsionanti. L'acqua ha azione appunto come assorbente di una parte del calore di reazione e contiene disciolta la sostanza che agisce da catalizzatore, cosicchè le catene di reazione si iniziano solo al contatto fra la sostanza emulsionata e il mezzo.

E' interessante il fatto che nel corso di un processo di polimerizzazione in cui le reazioni sono del tipo a catena sul principio si ha formazione di lunghe molecole, ma con l'andar del tempo le nuove molecole che si formano sono, più corte. Questo fatto si verifica perchè le grandi molecole formate nel corso della reazione e che si trovano in seno al fluido reagente si comportano come le molecole inerti, agendo da disattivanti.

E' questa la ragione per cui le polimerizzazioni non vengono mai condotte a fondo, ma si arresta il processo dopo una reazione del 30-40%; in tal modo il prodotto ottenuto risulta abbastanza omogeneo.

Nel caso della gomma sintetica la separazione della parte che ha reagito dal resto si esegue provocando la distillazione del butadiene per abbassamento della pressione a cui si trova la miscela (il butadiene alla pressione normale bolle a  $+5^{\circ}$ ).

Le reazioni a catena sono state anche studiate dal punto di vista cinetico; esse però in generale obbediscono a leggi molto complesse il cui studio teorico raramente può essere di ausilio in pratica.

### Applicazioni delle reazioni eterogene

Abbiamo già trattato di queste reazioni dal punto di vista teorico.

Lo studio di esse però solo in qualche caso si presenta sufficientemente semplice per poter essere affrontato per tali vie, quindi in genere per avere dei dati attendibili si deve tener conto di fattori empirici variabili da caso a caso.

Riferendoci ad una reazione in cui sono presenti una fase liquida e una fase solida, per la velocità di reazione spesso si può assumere la seguente espressione:

$$\frac{dx}{dt} = K \frac{C - a}{\frac{W}{S} + \frac{l}{D} \int \frac{dl}{S}}$$

in cui  $c$  è la concentrazione della specie reagente in fase liquida in un punto lontano dalla fase solida,  $a$  è la concentrazione della medesima alla superficie di separazione fra la fase liquida e la solida (concentr. di equilibrio):  $W$  è un coefficiente ed  $S$  l'estensione della superficie limite fra le due fasi; infine l'ultimo termine tiene conto della velocità di diffusione attraverso la fase liquida ( $D$  = coeff. di diffusione ed  $l$  rappresenta la distanza di un generico elemento della fase liquida dalla superficie di separazione delle due fasi).

Si capisce che in genere è assai difficile poter conoscere i valori da assegnare a tutti questi fattori, cosicché la formula è applicabile solo nei casi eccezionali. Interessa però vedere che la velocità di reazione cresce

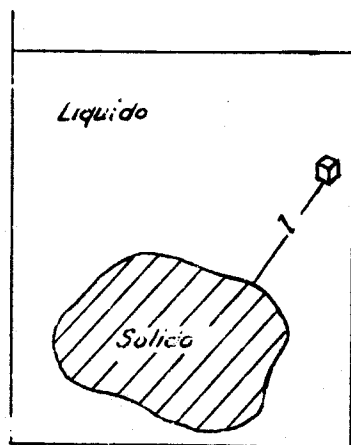


Fig. 27 bis

al crescere di  $S$ , cioè che si ha convenienza di aumentare la superficie di contatto fra le fasi.

Inoltre si vede che è bene far crescere il coefficiente di **diffusione**  $D$  (ciò che può ottenersi impiegando ad esempio fondenti, ecc.).

Nella pratica industriale un grande valore di  $S$  è una condizione che si cerca di realizzare con ogni

cura. Così nel caso di reazioni fra gas e liquidi o fra liquidi e liquidi spesso si usa provocare delle emulsioni impiegando speciali emulsionatori a palette o a coclea. In altri casi ci si accontenta di provocare una miscela abbastanza intima fra le fasi usando dei semplici agitatori.

Un metodo impiegato su scala straordinariamente vasta per le reazioni gas-liquido è quello dell'uso di colonne riempite di anelli Raschig (fig. 28).

Il liquido viene spruzzato dall'alto e cadendo sugli anelli scende dall'uno all'altro distribuendosi in velo sottile sulla loro superficie. Il gas viene introdotto dal basso ed incontra in controcorrente il liquido che scende.

Una volta al posto degli anelli Raschig si usava riempire le colonne con materiali porosi di forma irregolare (ad es. co-

ste reazio

in qual-  
semplice  
vie, quin  
adibili si  
variabili

in cui so  
ase solida,  
i può assu-

pecie rea-  
ntano dalla  
ella mede-  
fra la fa-  
equili-  
stensione  
fasi; infi-  
la velocità  
uida ( $D =$   
ta di-  
a fase li-  
ne delle

è assai dif-  
assegnare a  
ormula è ap-  
. Interessa  
ione cresce



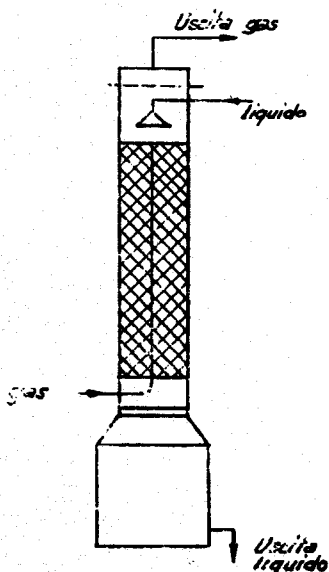


Fig. 28

ke): in tal modo però a causa della irregolarità del materiale di riempimento si aveva l'inconveniente della formazione di vie preferenziali di minor resistenza attraverso la massa, per le quali si avviava la maggior parte del liquido o dei gas cosicchè il contatto riusciva inefficiente. Un tale inconveniente è evitato con l'uso degli anelli Raschig i quali per la loro particolare forma e dimensione (diametro = altezza) tendono a disporsi nella colonna in maniera caotica ma con una certa regolarità cosicchè il passaggio dei fluidi attraverso ad essi incontra praticamente eguale resistenza (perdita di carico) in tutti gli elementi di sezione della colonna.

Anche la perdita di carico che essi presentano è piccola; l'unico inconveniente di questa disposizione consiste nella tendenza che ha il liquido che raggiunge le pareti della colonna di scorrere lungo di esse, cosicchè se la colonna ha notevole lunghezza gran parte del liquido finisce per defluire lungo la parete cilindrica esterna, riducendo il tempo e la regolarità del contatto col gas. A tali inconvenienti si pone riparo disponendo al lato interno della colonna dei collettori inclinati che rimandano di tanto in tanto il liquido verso l'interno.

Nella fig. 29 è rappresentato un diagramma che permette di eseguire rapidamente dei calcoli pratici relativi alle colonne di lavaggio, in base a valori desunti dalla esperienza. Il diagramma è diviso in quattro parti sulle quali sono segnate rispettivamente le linee corrispondenti a diversi valori del peso specifico dei vapori, della densità del fluido, del riflusso e della velocità dei vapori. Sulle ordinate del 1° e dell'ultimo diagramma sono riportati rispettivamente i diametri dei corpi di riempimento (anelli Raschig e corpi selli-formi) e le perdite di carico.

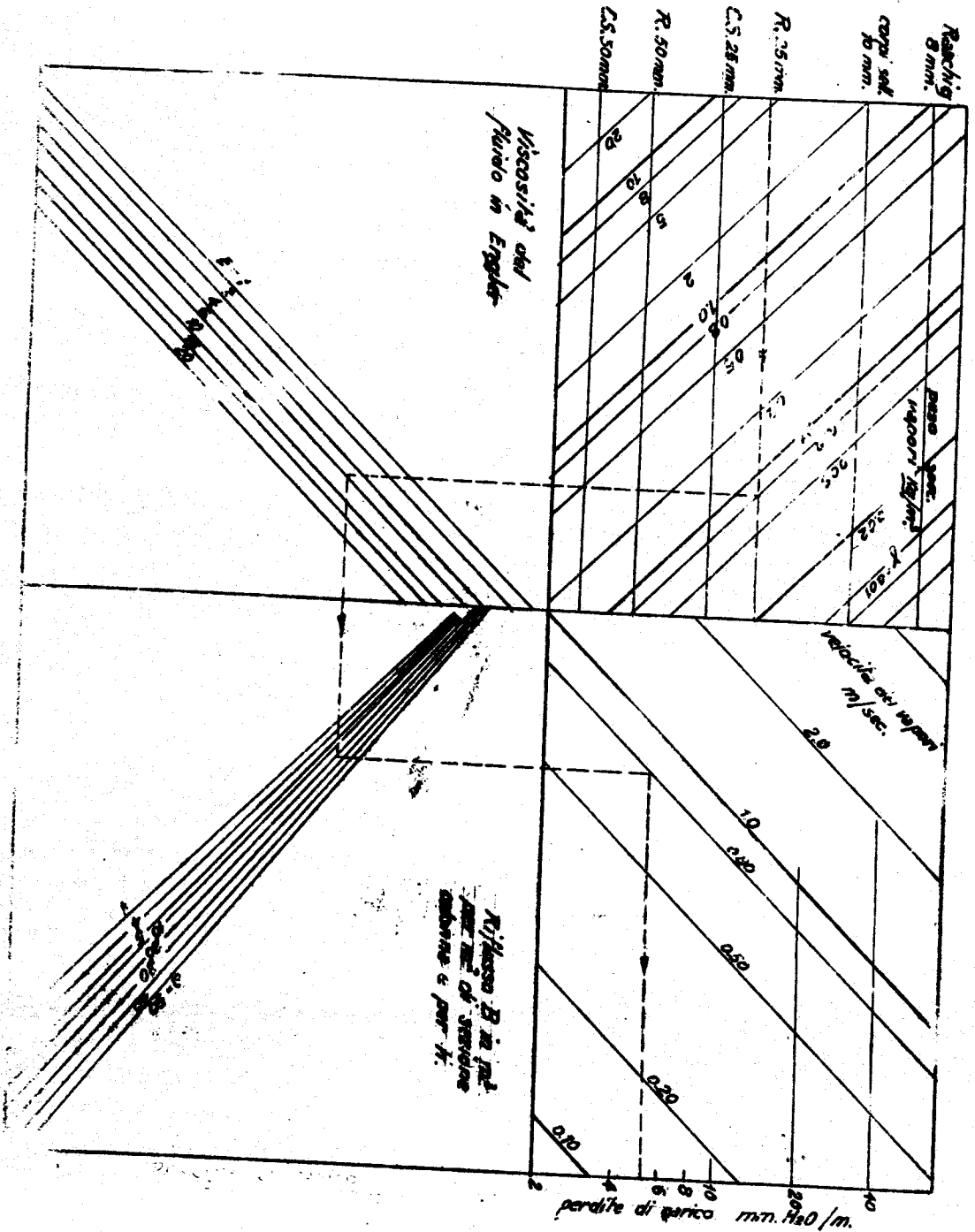
L'impiego del diagramma è ovvio dalla figura. Seguendo ad esempio la linea punteggiata si vede che, noto il peso specifico dei vapori, la viscosità del liquido, e assegnato il riflusso e la velocità dei vapori, è possibile calcolare quale sia la perdita di carico corrispondente ad un dato materiale di riempimento.

Nelle colonne di assorbimento la superficie  $S$  di contatto risulta straordinariamente estesa, inoltre il termine sotto integrale che compare nella formula scritta avanti può essere eliminato perchè, dati i moti vortici si che animano il gas nel suo moto (che crescono con la velocità dei gas) la distanza  $l$  può essere ritenuta = 0. Risulta quindi che per un certo valore di  $S$  la velocità di reazione è proporzionale alla differenza di concentrazione  $c-a$ . Le condizioni di equilibrio per cui  $c-a=0$ , sono raggiungibili dopo molto tempo, quindi per avere delle rese molto elevate rispetto al tecnico occorre impiegare colonne molto alte che consentono tempi di contatto notevoli.

Colonne di questo genere sono anche impiegate, oltre che per far avvenire delle rea

odo però a  
 irregolarità  
 di riempi-  
 a l'inconve-  
 formazione  
 enziali di  
 nza attraver  
 per le quali  
 maggior par  
 o o dei gas  
 contatto riu-  
 niente. Un ta  
 è evita-  
 degli anelli  
 ali per la lo  
 ce forma e di  
 ametro = al-  
 no a disporsi  
 a in maniera  
 on una certa  
 ei fluidi at-  
 ente eguale  
 tutti gli ele

ico che essi  
 nveniente di  
 tendenza che  
 eti della co-  
 osi chè se la  
 parte del li  
 a parete ci-  
 po e la rego-  
 li inconvenien  
 ato interno  
 inati che ri-  
 ido verso l'in



zioni, anche per eseguire delle soluzioni di gas in determinati solventi liquidi, ciò che si effettua spesso quando si vuole purificare un gas per lavaggio.

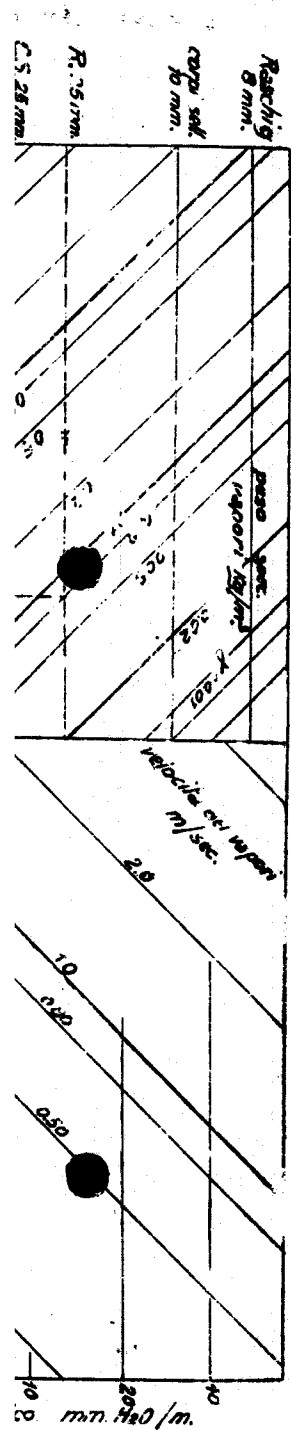
Tale purificazione si effettua asportando dalla miscela gassosa il componente indesiderato facendolo venire a contatto in una di queste torri ed anelli con un liquido in cui esso è solubile.

Di questi impieghi possono farsi innumerevoli esempi, dato che quasi non esiste ramo dell'industria chimica in cui non si applicano tali colonne. Così ad esempio nella fabbricazione dell'acido solforico col metodo delle camere di piombo le torri di Glover e di Gay-Lussac funzionano contemporaneamente da torri di reazioni e di lavaggio; nella produzione della soda Solway si hanno torri di questo tipo che assorbono il  $\text{CO}_2$ ; nella sintesi di  $\text{NH}_3$  ed in genere in tutti i processi in cui occorre idrogeno puro ottenuto per conversione del gas d'acqua si usano torri di lavaggio del  $\text{CO}_2$  con acqua sotto pressione ecc..

Oggi si tende a costruire colonne molto alte, anche oltre 10-20 m. e di sezione relativamente ridotta in modo da realizzare un lungo tempo di contatto e una notevole velocità del gas. Una velocità eccessiva di questi ultimi va però evitata per non avere eccessive perdite di pressione e perchè potrebbe ostacolare la libera discesa del liquido.

#### Calcolo delle colonne di assorbimento e di reazione.

Questi calcoli hanno valore di guida; in pratica si eseguono delle semplificazioni ba



sandosi sui valori sperimentali dei coefficienti di diffusione ottenuti per altre colonne analoghe in funzione.

Prima di parlare dell'impostazione teorica di detti calcoli, premettiamo alcune nozioni fondamentali:

Si ammette anzitutto che per i gas sia valevole la legge di Dalton secondo la quale la pressione parziale di un gas facente parte di una miscela gassosa è eguale alla pressione che detto gas avrebbe qualora esso da solo occupasse tutto il volume che viene occupato dalla miscela. Detta  $P$  e  $V$  la pressione totale ed il volume totale della miscela e  $P_1, P_2, P_3, \dots$   $v_1, v_2, v_3, \dots$  le pressioni parziali ed i volumi (riferiti per esempio alla pressione atmosferica) dei vari gas presenti, la legge di Dalton dice che:

$$V (p_1 + p_2 + p_3 + \dots) = P (v_1 + v_2 + v_3 + \dots)$$

Una seconda legge ammessa è la legge di Henry la quale esprime la solubilità di un gas in un liquido; il peso di gas disciolto nel liquido è proporzionale alla pressione

$$Q = k p$$

Evidentemente se ci si riferisce al volume di gas sciolto, questo risulterà indipendente dalla pressione, perchè all'aumentare di questa il volume del gas diminuisce in misura inversamente proporzionale.

La legge di Henry è valida in maniera rigorosa solo per basse pressioni e se il gas non tende a reagire col liquido. Elevando la pressione ad alcune decine di atmosfere la quantità di gas sciolto è in genere per gas

molto solubili inferiore a quanto risulterebbe se aumentasse proporzionalmente alla pressione. La legge è però seguita assai bene anche per pressioni di qualche centinaio di atmosfere se si ha a che fare con gas poco solubili nel liquido presente (ad esempio ossigeno, azoto, idrogeno nell'acqua).

Nel caso che il gas reagisca col liquido la quantità da questo assorbita non segue la legge di Henry;

Nelle figure 30, 31, 32, 33 sono riportati i diagrammi di assorbimento per vari gas in acqua.

Nella figura 32 sono rappresentate sulle ordinate le quantità in grammi di ossigeno sciolte in un litro di acqua per varie pressioni parziali di ossigeno. Data la bassa solubilità dell'ossigeno in acqua la legge di Henry è verificata, (per ogni temperatura si ha una curva di assorbimento data da una retta). Si vede che le rette sono più inclinate

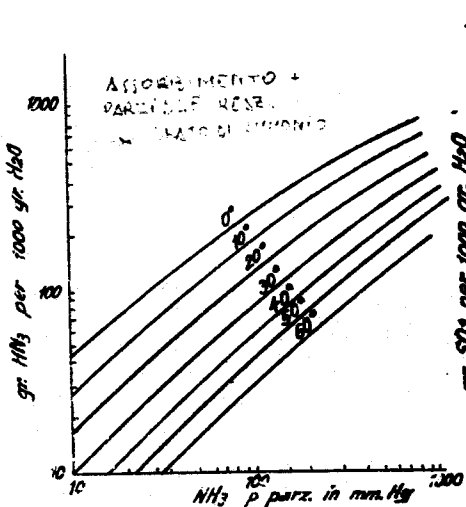


Fig. 30

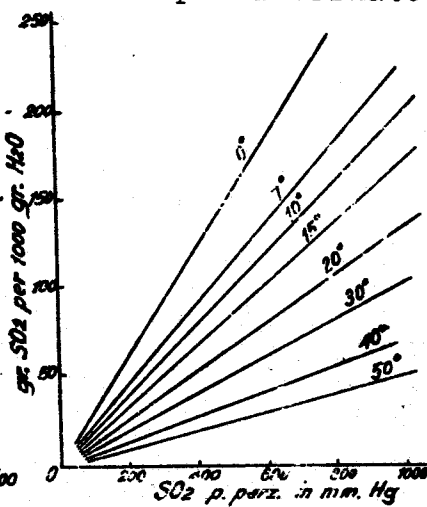


Fig. 31

efficien-  
lonne ana

azione  
alcune no

i gas sia  
a quale la  
parte di u-  
sione che  
occupas-  
da a mi-  
e ed il

P<sub>3</sub>.....  
ed i vo-  
ione atmo-  
gge di Dal

+ v<sub>3</sub> +.....)

la legge  
tà di un  
sciolto nel  
e

feroce al  
erà indi-  
'aumentare  
ce in misu

in manie-  
e se il  
Elevando  
osfere la  
per gas

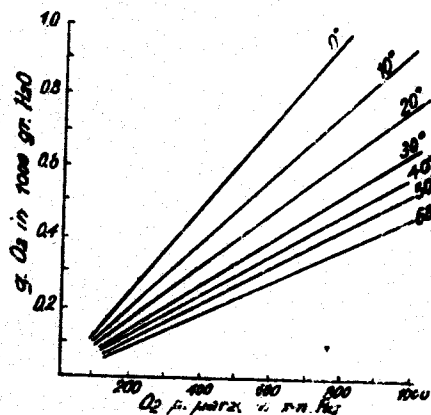


Fig. 32

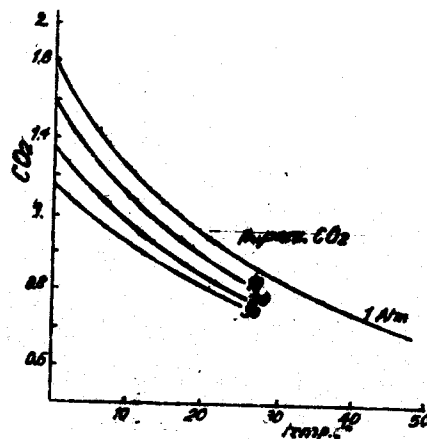


Fig. 33

al diminuire della temperatura, cioè a bassa temperatura gli assorbimenti sono maggiori.

Nella figura 31 sono riportati gli assorbimenti  $\text{SO}_2$  acqua per varie temperature. La solubilità di  $\text{SO}_2$  di acqua come mostra la figura, è molto maggiore di quella dell'ossigeno, però la legge di Henry è verificata ancora abbastanza bene, sebbene l'anidride solforosa in parte reagisce con l'acqua per formare acido solforoso.

La fig. 30 si riferisce invece ad un assorbimento accompagnato da parziale reazione chimica, quello di ammoniaca in acqua con formazione di idrato di ammonio.

Si vede che l'andamento non è più rettilineo, cioè la legge di Henry non è più valida. La costante di solubilità  $k$  risulta maggiore a bassa pressione anziché a pressione elevata.

Nella fig. 33 infine sono riportate le curve di solubilità di  $\text{CO}_2$  in acqua. Le or-

dinate indicano gli assorbimenti e le ascisse le temperature. Qualora il coefficiente  $k$  di solubilità espressa in volume fosse costante con la pressione, alle varie pressioni dovrebbero aversi delle curve fra loro coincidenti. Siccome invece  $k$  diminuisce con  $p$  al crescere della pressione si hanno delle curve via via più basse.

Nei casi della pratica (gas fortemente solubili) la legge di Henry non è mai verificata in maniera precisa, tuttavia essa può essere considerata valida nei calcoli pratici di prima approssimazione.

Ciò premesso passiamo all'effettivo calcolo delle colonne di lavaggio.

Indichiamo con  $G$  il numero di grammi-molecole di gas secco che passa nella colonna per unità di tempo e con  $L$  il numero di grammi-molecole di liquido; detta  $x$  la composizione della fase liquida (espressa in molecole sciolte per molecola di solvente puro) e con  $y$  la composizione della fase gassosa (molecola di gas sciolto per molecola di gas inerte) la differenza

$$Gy_2 - Gy_1$$

rappresenterà il numero di grammimolecole di gas assorbito, mentre

$$Lx_2 - Lx_1$$

rappresenterà il numero di grammimolecole che vengono ad aggiungersi al liquido. Sarà evidentemente

$$(1) \quad Gy_2 - Gy_1 = Lx_2 - Lx_1 = Q$$

max. CO<sub>2</sub>

1 Atm

30 40 50

3

a bassa  
giori.

tati gli  
perature  
ostri la  
ell'ossi-  
icata an-  
ride sol-  
per for-

vece ad un  
e reazione  
a c for-

n è più  
on è più  
risulta  
pressio-

riportate  
ua, Le or-



Quello che interessa è di conoscere il rapporto fra liquido e gas che occorre impiegare per avere un dato assorbimento  $Q$ .

E' chiaro che per la conoscenza di questo rapporto bisognerà prendere in considerazione diversi fattori che tengono conto ad esempio del volume della colonna, della velocità del gas, delle composizioni delle varie miscele liquido-gas fino alla composizione di equilibrio ecc..

Osserviamo che si ha equilibrio quando il gas non ha più tendenza a sciogliersi nel liquido; ciò si verifica quando si raggiunge una certa composizione per cui:

$$P_A = K C_A$$

COEFF. DI RIPARTIZ.

Essendo  $P_A$  e  $C_A$  la pressione parziale del componente A in fase vapore e la sua concentrazione in fase liquida mentre  $k$  è un coefficiente che prende nome di "coefficiente di ripartizione".

Nello studio delle solubilità accanto all'equilibrio, si deve però tener conto, come si è detto per le reazioni chimiche, anche dei fattori cinetici, e cioè in questo caso del la velocità di soluzione. Quest'ultima dipende fra l'altro dal "coefficiente di diffusione" che tiene conto delle proprietà del fluido (viscosità, densità, ecc.); questo coefficiente però è di difficile espressione teorica e viene generalmente ricavato con misure pratiche, esso può avere valori variabili da 1 a 10.

Spesso detta  $\frac{dx}{dt}$  la quantità disciolta, può porsi la formula:

$$\frac{dx}{dt} = D \cdot \frac{dC}{dl} \cdot e$$

in cui  $\frac{dC}{dl}$  è la variazione della concentrazione C in fase liquida con la distanza dalla zona di separazione e  $e$  dipende dalla velocità di assorbimento.

Il coefficiente D può assumere valori diversissimi come mostra la seguente tabella e in caso di miscele di diversi gas.

Vapore o gas da estrarre	Gas in miscela col vapore	D per il vapore	D per il gas
H <sub>2</sub> O	aria	0,55	0,60
H <sub>2</sub> O	gas d'acqua	0,44	0,44
NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>	0,18	1,19
NH <sub>3</sub>	aria	0,63	0,67
NH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	1	0,56
SO <sub>2</sub>	aria	0,36	1,11
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	aria	3,77	1,72
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	CO <sub>2</sub>	5,55	1,33

In genere per la velocità con cui un gas viene ceduto ad un liquido, può ammettersi la relazione:

$$(2) \quad -\frac{dQ}{dt} = K'_{\text{gas}} (y - y_z) a \, dV$$

in cui  $y$  è la concentrazione del gas in un punto all'interno della fase gassosa,  $y_z$  è la concentrazione dello stesso sulla superficie limite fra le due fasi,  $a$  è l'estensione di tale superficie limite (superficie "attiva") e  $dV$  è il volume a disposizione.

Analogamente la velocità con cui il gas viene assorbito dal liquido è data dalla espressione:

$$(3') \quad -\frac{dq}{dt} = K'_{\text{liquido}} \cdot (x_z - x) a \, dV'$$

in cui  $x_z$  e  $x$  sono le concentrazioni rispettivamente alla superficie di contatto ed in seno al liquido. È da tenere presente che  $y_z$  è una funzione univoca di  $x_z$  e che per gas che seguano la legge di Henry

$$y_z = \bar{\pi} x_z$$

Per l'eguaglianza nel tempo della quantità ceduta e di quella assorbita, le due espressioni scritte devono essere eguali. Le costanti di velocità  $K'_{\text{gas}}$  e  $K'_{\text{liquido}}$  assumono valori diversi a seconda del gas e del liquido considerato. Il fenomeno complessivo dipende prevalentemente dal processo la cui velocità è minore, cosicché in molti casi il calcolo delle colonne può essere impostato riferendosi solo a quest'ultimo.

Vediamo ora come si può impostare il calcolo delle torri di assorbimento: In ogni sezione della torre si giunge dopo un certo tempo di funzionamento ad un regime stazionario

se le alimentazioni di gas e liquido si mantengono costanti. In tali condizioni possiamo ammettere che tra direzioni qualsiasi essendo eguale la quantità di prodotto che passa dal gas alla superficie di separazione delle due fasi e quello che da quest'ultima passa nella fase liquida, valga la seguente relazione:

$$L (x - x_1) = G (y_1 - y)$$

cioè:

$$(3) \quad \frac{L}{G} = \frac{y_1 - y}{x - x_1}$$

dove G e L rappresentano al solito le grammolecole di gas e di liquido che passano nell'unità di tempo, mentre le differenze  $x - x_1$  e  $y_1 - y$  rappresentano le differenze di composizione della fase liquida e della fase gassosa che si hanno fra le due sezioni considerate. Data la costanza del rapporto  $\frac{L}{G}$  si vede che ad ogni valore di  $x - x_1$  corrisponde un valore di  $y'$  facilmente determinabile.

Per la velocità di assorbimento valgono, per la (1) le espressioni:

$$\frac{dq}{dt} = G dy$$

$$\frac{dQ}{dt} = L dx$$

cioè sostituendo nella (2) e nella (2'):

$$G dy = K''_g (y - y_z) a dV$$

$$L dx = K'_l (x_z - x) a dV$$

e integrando:

$$\int_y^{Y'} \frac{dy}{y - y_z} = \int_v^0 \frac{K'_g}{G} a dV$$

$$\int_x^{x_1} \frac{dx}{x_z - x} = \int_v^0 \frac{K'_l}{L} a dV$$

La risoluzione di questi integrali si presenta più semplice nel caso particolare in cui solo uno dei  $K'$  risulta piccolo rispetto all'altro; un tale caso si presenta quando una delle due velocità espresse dalla (2) e (2'), può ritenersi infinitamente grande rispetto all'altra. Ciò si verifica ad es. per gas di elevatissima solubilità nel solvente presente (ad esempio anidride carbonica in soluzione di idrato sodico); allora  $K'_l$  può ritenersi praticamente infinito sino a che è presente dell'idrato sodico libero di  $\text{CO}_2$  sulla superficie di separazione della fase liquida, può ritenersi eguale a quella nell'interno del liquido, poichè il  $\text{CO}_2$  reagisce immediatamente con la soda caustica presente. La velocità di diffusione della soda dall'interno alla superficie non altera praticamente la velocità del processo, poichè bastano piccole concentrazioni di  $\text{NaOH}$  alla superficie per fissare completamente il  $\text{CO}_2$ .

Per chiarire meglio questo fatto si può immaginare che la superficie limite di separazione delle due fasi corrisponda al confine di due strati di piccolissimo spessore, uno liquido ed uno gassoso, che hanno delle composizioni diverse da quelle che si hanno in punti

lontani dalla superficie limite. Queste composizioni sono definite per lo strato liquido da  $x_z$  e per lo strato gassoso di  $y_z$ . Nel caso dell'assorbimento del  $\text{CO}_2$  con  $\text{NaOH}$   $x_z$  e  $y_z$  risultano eguali a zero.

Anche nel caso che il gas ha una fortissima solubilità nel liquido, appena giunto a contatto con esso, si propaga immediatamente nell'interno del liquido, quindi solo  $(y_z - y)$  presenterà valori elevati, mentre  $(x - x_z)$  risulterà vicino a zero. In questo caso basterà riferirci solo alla prima espressione relativa alla fase gassosa, che può scriversi:

$$\frac{d y}{y - y_2} = \frac{K' a V}{G} \quad (4)$$

Per determinare il volume della colonna  $V$  bisogna risolvere l'integrale, cosa che può farsi per via grafica.

Per spiegare meglio il procedimento ci riferiamo ad un esempio pratico e cioè al caso dell'assorbimento del vapore d'acqua contenuto nell'aria, da parte di una soluzione di acido solforico concentrato.

In questo caso infatti può ritenersi che la composizione dello strato liquido sia eguale a quella del liquido, data la grande solubilità dell'acqua nell'acido solforico.

Riportiamo in un diagramma sulle ordinate la concentrazione del vapor d'acqua nell'aria e sulle ascisse la concentrazione dell'acqua sciolta nell'acido solforico. La curva

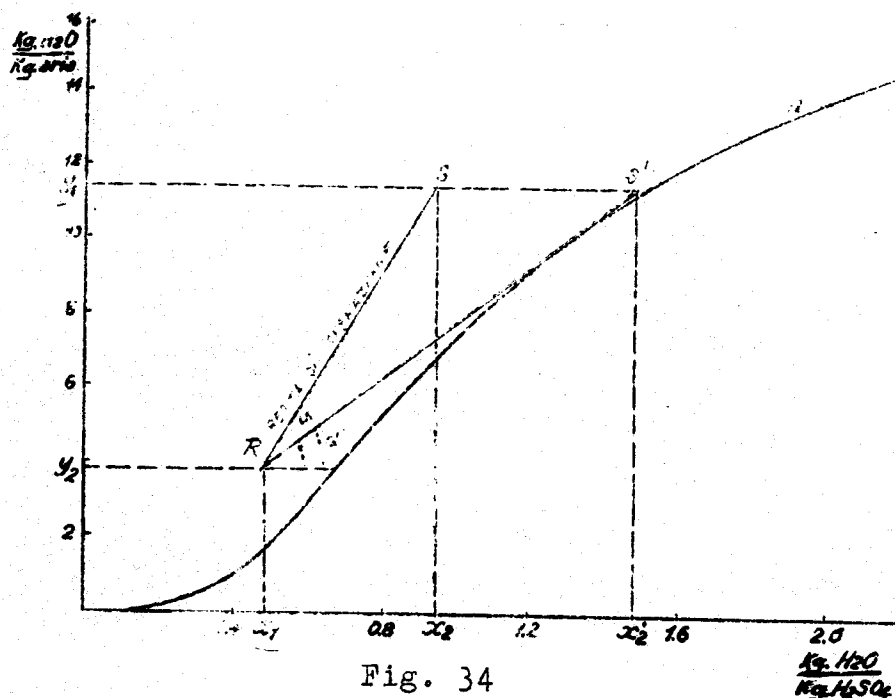


Fig. 34

a è la curva di equilibrio cioè il luogo dei punti che segnano le composizioni teoriche di equilibrio fra aria e liquido. Questo caso non corrisponde ad un semplice assorbimento fisico, ma entrano in gioco dei processi chimici perchè l'acido solforico forma con l'acqua dei composti idrati solo in parte dissociati.

Non vale in questo caso la semplice relazione

$$P_A = K C_A$$

che è valida solo per un equilibrio strettamente fisico e perciò la curva a si scosta da una retta.

Supponiamo di partire da una concentrazione  $y_1$  di vapore nell'aria e di voler raggiungere la concentrazione minore  $y_2$ ; a questo scopo si adoperi dell'acido solforico la cui composizio-

ne iniziale sia definita dal punto  $x_1$  dall'asse delle ascisse.

La quantità di acido necessaria dipende dalla efficienza dell'impianto, ma deve essere comunque superiore a quella che risulta dalla tangente dell'angolo della retta limite di esercizio RS' tangente alla curva di equilibrio passante per R.

I quattro punti  $y_1, y_2, x_1, x_2$  definiscono la retta RS detta retta di operazione (precisamente il suo coefficiente angolare); avendo si una posizione di RS per ogni valore che assume il rapporto

$$(5) \quad \frac{y_1 - y_2}{x_2 - x_1} = \frac{L}{G}$$

$\text{tg } \alpha = \left(\frac{L}{G}\right)_{\text{min}}$ . Tale rapporto  $\left(\frac{L}{G}\right)_{\text{min}}$  richiederebbe tempi infiniti di contatto, perchè la velocità di assorbimento risulta nulla nel punto di tangenza per

$$(y - y_2) = 0$$

Per avere delle velocità finite di assorbimento occorre che l'angolo  $\alpha$  risulti superiore ad  $\alpha'$ .

Per una linea di operazione arbitraria RS la composizione  $x_2$  risulta determinata dalla formula (3) o graficamente come in figura.

Nel caso del disegno la retta RS (che si dice retta d'operazione) non incontra la curva a, cioè l'acido impiegato risulta esuberante (rispetto al teorico) per ottenere l'essicca

2.5

Kg. H<sub>2</sub>O  
Kg. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

uogo dei  
oriche di  
o caso non  
nto fisico,  
nici per-  
qua dei  
ciati.  
semplice

strettamen-  
osta da una

trazione  $y_1$   
iungere  
to scopo si  
composizio-



mento desiderato, infatti risulta alla fine dell'operazione meno diluito di quanto corrisponde all'equilibrio. Perchè tali condizioni siano raggiunte dovrebbe aversi ad esempio una retta RS' tangente ad a, a cui corrisponde una maggiore diluizione finale dell'acido solforico, diluizione definita dal punto  $x'_2$ . In pratica si usano sempre dei rapporti  $\frac{L}{G}$  superiori a  $\frac{L'}{G'}$ .

Tracciata la retta d'operazione, può eseguirsi l'integrazione che compare nella (4). A tale scopo si portano su un diagramma in funzione di  $y$ , tutti i valori che assume successivamente il rapporto

$$\frac{1}{y - y_2}$$

valori che si desumono facilmente dalla figura precedente, osservando che le differenze  $y - y_2$  sono date dalle distanze della retta d'operazione dalla linea a di equilibrio (lungo dei punti  $y_2$ ).

Nella figura 35 sono riportati sulle ordinate tali rapporti; l'area ABCD corrisponde al valore dell'integrale, ed è in grado di definire, qualora si conosca la costante  $K_g$ , il

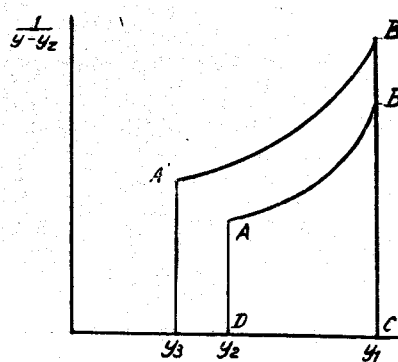


Fig. 35

volume  $V$ , della colonna di lavaggio.

Inversamente si può determinare  $K_g$  sperimentalmente, noto  $V$ , noto  $x$ ,  $y_1$  e determinando sperimentalmente i valori di  $x$  e  $y$  che risultano per un dato valore di  $\frac{L}{G}$ .

Supponiamo ora di voler eseguire, sempre usando la stessa quantità di acido, una distillazione maggiore del gas iniziale, per giungere ad esempio alla composizione  $y_3$ .

Giacchè tanto  $G$  che  $L$  sono immutati, il rapporto (5) deve mantenere un valore identico, cioè per il suo significato visto, la nuova retta d'azione  $R_1 S_1$  sarà parallela alla prima.

Nota il valore  $y_3$  desiderato, essa come mostra la figura risulta determinata e definisce la nuova composizione finale  $x_3$  dell'acido solforico, che come si altera più diluito.

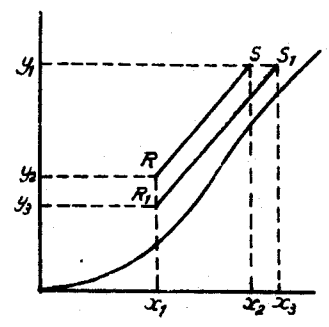


Fig. 36

Eseguendo l'integrazione grafica, si avrà questa volta una curva A' R' un po' più alta e più estesa che nel caso precedente.

Il rapporto tra le due aree da esse individuato corrisponde per la (4) al rapporto fra i volumi  $V$  delle torri che occorrerà impiegare nel I e nel II caso.

Per concludere, data la difficoltà di determinare  $K_c$ , mentre risulterebbe assai difficile eseguire il calcolo assoluto del volume  $V$  di una colonna di lavaggio in mancanza di dati sperimentali, risulta invece in pratica facile riferendosi a una colonna già funzionante, di cui si conoscono tutte le caratteristiche e applicando le formule sopra scritte, determinare le variazioni di volume occorrente per ottenere un nuovo diverso risultato.

Abbiamo fatto fin'ora riferimento al caso in cui solo uno dei  $K'$  che compaiono nelle

a fine del  
orrisponde  
siano  
una retta  
una maggio  
rico, di-  
atica si  
ri a  $\frac{L'}{G'}$ .

ione, può  
nella (4).  
ma in fun-  
suecessi-

la figura  
nze  $y-y_2$   
d'ope-  
lungo dei

ati sulle  
orrispon-  
grado di  
nte  $K_g$ , il  
lla colon-

gi  
e si può  
 $K_g$  speri  
s, noto  $V$ ,  
e determi-

imentalmen-  
i di  $x$  e  $y$   
ano per un  
e di  $\frac{L}{G}$ .

espressioni (2) e (4) abbia valore finito e abbiamo visto come in tal caso possa impostarsi il calcolo della colonna di lavaggio.

Nella maggior parte dei casi però tanto  $K'_g$  che  $K''_l$  hanno valori finiti e non molto diversi fra loro, quindi lo schema precedente non può essere seguito.

Generalmente in tali casi si usa la formula semplificata:

$$-\frac{dQ}{dt} = K (y - x) a dV$$

in cui  $y$  è la composizione del gas,  $x$  quella del liquido e  $K$  è un coefficiente che dipende dal

rapporto  $\frac{K'_l}{K'_g}$  il quale, come può facilmente verificarsi dalle (2), ha l'espressione

$$\frac{K'_l}{K'_g} = \frac{y - y_2}{x_2 - x}$$

in pratica si fa anche qui ricorso ad una colonna funzionante simile a quella da progettarsi, cioè che abbia la medesima retta d'azione (medesimo rapporto fra gas e liquido). Il calcolo si riduce perciò alla determinazione del rapporto dei volumi, che si ottiene al solito per confronto fra i due integrali risolti per via grafica.

La superficie attiva dipende anzitutto dalle dimensioni del materiale di riempimento. Una volta si usavano a questo scopo materiali incoerenti come ciottoli di quarzo, ghiaia, coke, ecc. questi però come si è accennato, avevano l'inconveniente a causa della loro omo-

geneità, di dar luogo facilmente a vie preferenziali di passaggio del liquido e dei gas.

Oggi il riempimento con materiale di questo tipo è del tutto abbandonato (si usa ancora talvolta il coke nelle colonne di lavaggio dei gas di gassogeno, perchè esso quando è impregnato dei materiali separati dal gas può essere sostituito con materiale fresco, mentre quello scaricato è usato come combustibile).

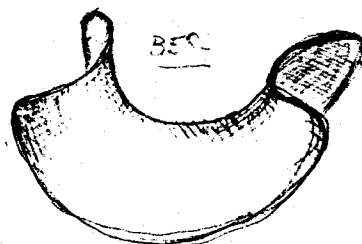


Fig. 37

In genere però si adoperano, come già detto, riempimenti con anelli Raschig o con altri materiali artificiali di forme svariate in grès, porcellana, ferro incatramato, a seconda degli usi. In alcuni casi si usano anelli rigati per consentire una migliore permanenza del liquido. Molto efficaci sono elementi di riempimento a forma di sella (Berl) che vengono costruiti in porcellana e grès.

La tabella seguente fornisce le proprietà dei principali materiali di riempimento. (vedi tabella a pag. 148).

Le sfere di Guttman sono dalle sfere di dimensioni particolari e provviste di larghi fori che permettono di gas di circolare anche nel loro interno. I corpi selliformi sono dei corpi (senza centro di simmetria aventi due soli piani normali di simmetria) a forma di sella, di piccole dimensioni, ma di grande superficie (fig. 37). Essi presentano il vantaggio di forma dei riempimenti molto efficaci; hanno però l'inconveniente di una perdita di carico piuttosto elevata.

inito e abbandonarsi

si però tan-  
non molto di-  
cedente non

si usa la

dV

x quella del  
ipende dal

ilmente ve-  
ne

ad una colon  
rogettarsi,  
azione (mede  
il calcolo si  
el rapporto  
e con-  
per via gra-

nde anzitutt-  
i riempimen-  
copo materia  
zo, ghiaia,  
cennato, a-  
a loro omo-

Materiale	mm	superf. secca $m^2/m^3$	Vol. lib. %	Peso in $kgm^3$	N/mc	Fattore di riempim.
coke	75	41,5	58	465		
quarzo	60	62,3	36,7	1680	5520	1,19
	30	127	37,6	1700	44400	1,27
anelli	10	555	65,5	928	900000	0,910
Raschig in porcellana	35	151	83,5	444	20300	0,876
Corpi selli formi in porcellana di Berl	10	720	89,4	825	1200000	1,20
	35	173	78,5	578	29000	1,44
Sfere di Guttman	37	159,5	73	613	27500	1,18
	25					

Nella prima colonna della tabella, sono dati i diametri medi dei vari corpi, nella seconda la superficie per unità di volume; nella terza il volume libero, cioè la parte del volume della colonna non occupata dai corpi di riempimento, ecc.. Il fattore di riempimento riportato nell'ultima colonna è dato dal rapporto fra il volume occupato da sfere dello stesso diametro dei corpi di riempimento ed il volume effettivamente occupato da questi.

Quando ciò è possibile, è preferibile far avvenire l'assorbimento sotto pressione, perchè così la quantità di gas assorbita risulta maggiore. Non sempre però il processo a pressione è attuabile per ragioni tecniche ed econo

alida.

Nel caso di fortissima solubilità del gas nei liquidi, il rapporto gas/liquido è molto grande e si ha un diagramma del tipo in figura che risulta ancora peggiorato se si opera sotto pressione.

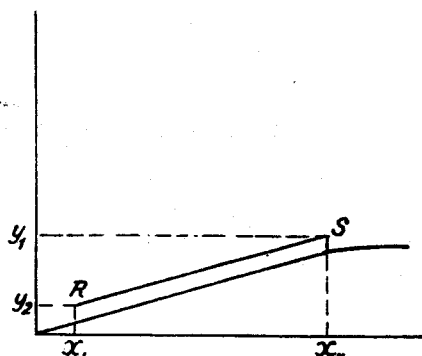


Fig. 38

In questi casi, data la piccola quantità di liquido presente, non si adattano bene le colonne del tipo precedentemente descritto, piene di materiale di riempimento (anelli Raschig), perchè il liquido non sarebbe sufficiente a bagnare tutti gli anelli presenti e quindi parte del gas potrebbe passare senza venire regolarmente in contatto.

In questi casi si usano delle colonne a piatti, del tipo che descriveremo in seguito parlando della distillazione con rettifica, nelle quali il gas si muove dal basso verso l'alto ed è costretto a gorgogliare in ogni piatto entro uno strato del liquido che scende in controcorrente. Un tale sistema è impiegato, per esempio, per l'estrazione dell'ammoniaca dai gas di distillazione dell'acqua ammoniacale per lavaggio con acqua.

Si usano pure apparecchi a gorgogliamento di altri tipi in cui si hanno molti recipienti in serie attraversati dal liquido che li riempie a metà, mentre il gas gorgoglia nel liquido stesso muovendosi in controcorrente.

Il sistema a gorgogliamento richiede forti perdite di carico. Perciò in alcuni casi

no Motore  
di  
riempim.

5520 1,19  
4400 1,27  
0000 0,910  
0300 0,876  
00000 1,20  
29000 1,44  
27500 1,18

abella, so  
i, nella  
lume; nel-  
rte del vo  
orpi di  
piatto  
dal rappor  
llo stesso  
il volume

referibi-  
pressione,  
ita risult-  
aso a pres  
e ed econo

di ferti solucilità, con vapori aggressivi che rendono difficile l'impiego di compressori o aspiratori di gas (assorbimento HCl) l'assorbimento viene fatto facendo semplicemente fluire il gas a contatto con la superficie liquida. In fig. 39 e 40 sono rappresentati tali tipi di apparecchio di assorbimento.

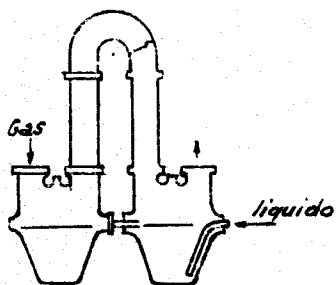


Fig. 39

Il liquido entra da A ed esce da C ed è costretto a scorrere in avanti e poi in dietro dal settore B. Il gas entra da D ed esce da E venendo in contatto con il liquido. Anche questi apparecchi sono usati in serie.

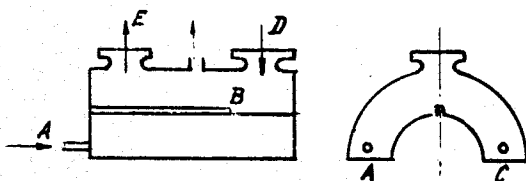


Fig. 40

Altri sistemi realizzano una più efficace controcorrente facendo passare i gas attraverso il liquido che scende in un getto molto suddiviso. Uno di questi è quello rappresentato a fianco ed il cui funzionamento è ovvio dalla figura. La forma è studiata in modo che il liquido scendendo provochi la formazione di minute goccioline.

In alcuni casi lo spruzzamento del liquido è ottenuto per via meccanica come nel-

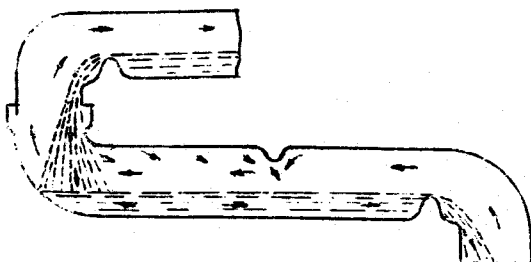


Fig. 41

l'apparecchio di figura 42 in cui si ha un'asse centrale ruotante che fa girare il sistema C formato da una piastra conica forata. Il liquido contenuto nel piatto A risale per forza centrifuga il cono e viene spruzzato sulla parete B, dalla quale ricade in A.

Il gas entra dal basso e viene a contatto molto intimo con il liquido spruzzato da ogni piatto. L'energia consumata per il movimento può risultare compensata dalla maggiore efficacia dell'assorbimento, ottenuto. Anche tale processo viene usato solo in casi in cui si vuole ridurre la perdita di carico nel gas.

Restano ora da esaminare i processi che si usano per la separazione di soluzioni di liquidi diversi. Anche qui, tutte le volte che risulta possibile, si fa uso di processi fisici, cioè nella maggioranza dei casi i pro-

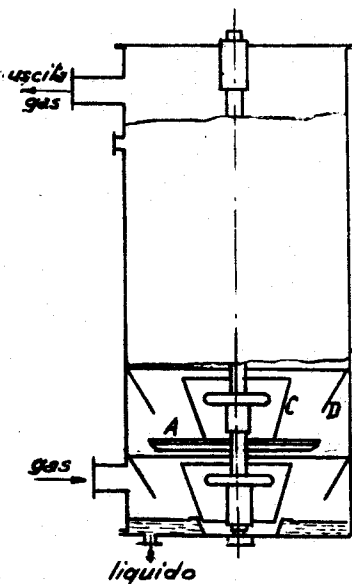


Fig. 42

ssivi che  
ssori o a-  
'assorbi-  
te fluire  
quida. In  
tipi di  
di assor-

do entra  
da C ed  
a scorre-  
e poi in  
ettore B.  
da D ed  
nendo in  
liqui-  
esti appa  
usati in

na più effi  
i gas attra  
tto molto  
ppresentato  
vvio dalla  
che il li-  
one di minu

mento del  
a come nel-



cessi di distillazione (altri processi fisici meno usati sono: processi a solvente, processi per solidificazione, ecc.).

La distillazione, anche se eseguita con rettifica, può evidentemente essere impiegata solo se le varie frazioni da separare hanno punti di ebollizione sensibilmente distinti. I processi di separazione chimica sono generalmente più costosi e vengono impiegati solo nel caso che la separazione per via fisica non sia possibile.

Così per ottenere ossigeno puro si preferisce ricorrere alla liquefazione dell'aria e alla sua successiva distillazione frazionata, anziché ad un metodo di fissaggio dell'ossigeno per via chimica quale sarebbe ad esempio quello mediante ossido di bario (si forma il perossido, che per riscaldamento cede nuovamente ossigeno).

CAPITOLO V°

PROCESSI DI DISTILLAZIONE E DI RETTIFICA

Per poter prevedere se e quale processo di separazione per distillazione può essere adottato in un determinato ciclo in una industria chimica è necessario conoscere le basi teoriche e le apparecchiature occorrenti.

Prima di parlare degli apparecchi impiegati per la distillazione, accenniamo ai vari tipi di soluzione e alle loro proprietà caratteristiche, sviluppando alcuni concetti che sono utili per la progettazione ed il calcolo delle apparecchiature da usarsi nei vari casi.

Diciamo anzitutto qualcosa delle miscele di due liquidi fra loro insolubili (caso che presenta minor interesse nella pratica).

Data una miscela di due componenti immiscibili A e B la tensione di vapore di ognuno di essi sarà influenzata dalla presenza dell'altro. Scaldando una tale miscela, l'ebollizione comincerà alla temperatura per cui la somma delle due tensioni di vapore  $P_A$  e  $P_B$  è eguale alla pressione ambiente  $P$ . Se si fosse trattato del solo componente A puro, o del solo componente B puro, l'ebollizione sarebbe cominciata solo rispettivamente per  $P_A = P$  e per  $P_B = P$ ;

questo significa che eseguendo una qualsiasi miscela di due liquidi non miscibili, la temperatura di ebollizione di questa è inferiore a quella corrispondente a ciascuno dei due componenti puri.

E' interessante osservare che la temperatura di ebollizione della miscela è indipendente dalla quantità relativa dei due liquidi presenti. La composizione del distillato è definita dal rapporto fra le tensioni di vapore dei due componenti alla temperatura di distillazione. Questa composizione dei vapori si mantiene costante fino a che uno dei due componenti non sarà completamente esaurito.

Una notevole applicazione di questo principio si ha nella "distillazione in corrente di vapore" che viene spesso effettuata quando si deve distillare un liquido ad alto punto di ebollizione. In tal caso si usa iniettare in seno al liquido un getto di vapore (generalmente surriscaldato) a cui corrisponde una pressione di vapore notevolmente più elevata di quella del liquido in questione. La miscela allora bollerà ad una temperatura inferiore a quella corrispondente al liquido puro e tanto più bassa quanto maggiore è la tensione di vapore del liquido.

Così ad esempio il nitro benzolo ha un punto di ebollizione di  $213^{\circ}$  alla pressione normale. Facendolo però bollire in presenza di acqua tale punto di ebollizione si abbassa a  $99^{\circ}$ ; infatti a tale temperatura la tensione di vapore dell'acqua è di 733 mm. e quella del nitro benzolo è di 27 mm.: la somma  $733+27=760$  mm. corrisponde alla pressione atmosferica. Il vapore conterrà un peso di acqua proporzionale al prodotto  $18 \frac{733}{760}$  ed un peso di nitrobenzolo pro

porzionale a  $123 \frac{27}{760}$  essendo 18 e 123 rispetti-

vamente i pesi molecolari dell'acqua e del nitrobenzolo ('). Il rapporto di questi due pesi è circa 4, cioè 1/5 in peso del vapore che distilla è costituito da nitrobenzolo. Risultati così favorevoli si hanno però solo per liquidi a peso molecolare molto elevato rispetto a quello dell'acqua.

(1) Dalla legge di Dalton che sancisce la proporzionalità diretta fra frazioni molecolari e pressioni parziali, abbiamo, detto  $g_1$  e  $g_2$  il peso in grammi dei componenti della fase gassosa,  $p_1$  e  $p_2$ ,  $M_1$  e  $M_2$  rispettivamente le tensioni parziali ed i pesi molecolari:

$$p_1 = \frac{\frac{g_1}{M_1}}{\frac{g_1}{M_1} + \frac{g_2}{M_2}} P_{\text{tot}} \quad p_2 = \frac{\frac{g_2}{M_2}}{\frac{g_2}{M_2} + \frac{g_1}{M_1}} P_{\text{tot}}$$

dividendo membro a membro:

$$\frac{\frac{g_1}{M_1}}{\frac{g_2}{M_2}} = \frac{p_1}{p_2} \quad \text{ossia} \quad \frac{g_1}{g_2} = \frac{p_1 M_1}{p_2 M_2}$$

da cui deriva come i pesi in grammi dei due componenti nella fase gassosa siano proporzionali al prodotto delle pressioni parziali per i pesi molecolari.

siasi mi  
tempera-  
ore a  
e compo-

e la tem-  
indipen-  
liquidi pre  
defini-  
ore dei  
tillazio-  
mantiene  
enti non

questo  
n corren-  
ata quan-  
to punto  
lettare in  
eneral-  
e una pres  
ata di  
scelta al-  
lore a  
e tanto  
ne di vapo-

nzolo ha  
pressione  
esenza di  
oba a  
ensione di  
la del ni-  
+27=760 mm.  
ca. Il vapo-  
ionale al  
benzolo pro

E' chiaro che per eseguire la separazione di una miscela di liquidi non miscibili basta un semplice apparecchio di distillazione del tipo comune. E' interessante osservare che la formazione del vapore in questo caso ha luogo non alla superficie superiore, ma alla superficie di contatto delle due fasi liquide. Si può avere una ebollizione a partire da tale superficie di contatto.

Consideriamo ora i sistemi di liquidi fra loro perfettamente miscibili.

Sono da distinguere due casi:

- 1) quando i vari componenti della soluzione non hanno affinità chimica fra loro (ad esempio di miscele di termini analoghi di una serie di composti organici e di idrocarburi ecc.). In questo caso la soluzione si dice "ideale".
- 2) quando esiste tale affinità.

Soluzioni i cui componenti hanno mutua affinità sono ad esempio quella di ammoniaca in acqua, di acido cloridrico acido nitrico in acqua ecc.. In questi casi il componente che entra in soluzione risulta generalmente aggregato ad un certo numero di molecole del solvente con formazione di "solvati". Tale proprietà, non è sempre dovuta ad una vera e propria combinazione chimica dei due componenti tra di loro, ma piuttosto ad una loro affinità dovuta a forze più blande ad es. valenze di coordinazione ed anche in qualche caso per azione di valenze di terzo ordine (di Van de Waals).

Solo per soluzioni "ideali" le relazioni fra i vari componenti della soluzione seguono delle leggi generali che è possibile rappresentare mediante diagrammi di stato prevedibili in base alle caratteristiche fisiche dei

componenti puri, negli altri casi il comportamento dipende dall'affinità fra le specie presenti e varia da caso a caso.

Una differenza sostanziale presentano i due tipi di soluzione per ciò che riguarda la tensione di vapore. Nel caso di soluzioni le cui specie non sono affini chimicamente la tensione di vapore della soluzione è eguale alla somma delle tensioni di vapore parziali dei componenti, le quali a loro volta sono funzioni lineari delle relative frazioni molari (legge di Raoult); nel secondo caso invece le tensioni di vapore parziali si influenzano a vicenda e la tensione di vapore della soluzione risulta variata e può essere maggiore o minore di quella relativa al primo caso.

Nel caso di soluzione ideale, riportando in un diagramma, sulle ordinate, le pressioni parziali, e sulle ascisse, le composizioni della soluzione (il punto A corrisponde alla composizione 100% in A e il punto B alla composizione 100% in B) le tensioni di vapore parziali dei componenti A e B sono rappresentate rispettivamente dalle linee a e b mentre la tensione di vapore della soluzione è rappresentata dalla linea c. Si vede che data una soluzione di composizione x, ad essa corrisponde una tensione di vapore  $p_x$  che risulta somma delle due tensioni parziali  $p_{Ax}$  e  $p_{Bx}$ .

Nel caso invece di soluzioni che presentano una affinità chimica fra i componenti ciascuna tensione di vapore parziale risulta

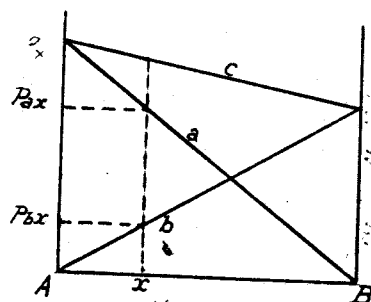


fig. 43

separa-  
ibili  
azione  
re che  
ha luo-  
a super  
. Si può  
superfi-

liquidi

luzione  
ro (ad  
loghi  
e di  
la so-

ano mu-  
ammonia-  
nitrico  
ente  
ente ag  
del sol-  
proprie  
opria  
tra di  
dovuta  
ordina-  
ne di  
s).

e rela-  
ione co-  
ile rap-  
prevedi-  
che dei

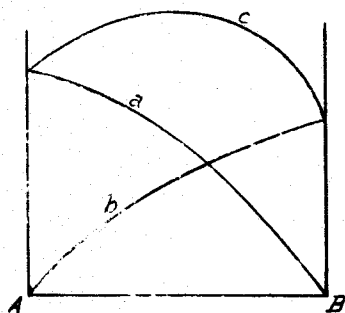


Fig. 4-

influenzata dalla presenza dell'altra specie e la tensione totale di vapore è rappresentata da una curva che è al di sotto della retta definita dalla legge di Raoult (fig. 44). In questo caso sia che la curva di tensione di vapore sia concava o convessa,

se i valori delle tensioni di vapore dei componenti puri sono sufficientemente vicini, può verificarsi il caso che si abbia una miscela di particolare composizione che bolle a temperatura più bassa o più alta che non tutte le altre; questa miscela prende il nome di miscela azeotropica. Accenneremo in seguito che si ha uno o l'altro dei due casi a seconda dei rapporti esistenti fra la forza di coesione delle molecole della stessa specie e le forze di coesione fra le molecole di specie diverse (molecole di solvente e soluto).

Si hanno anche dei sistemi che presentano un punto di flesso (ad es. sistema acqua-piridina): torneremo più avanti sull'argomento. Fra le tensioni parziali di vapore  $P_A$  e  $P_B$  dei due componenti nella fase vapore (ammettendo valide le leggi dei gas ideali) e le frazioni molari  $x_A$  e  $x_B = (1 - x_A)$  nella fase liquida, sussiste la relazione di Duhem-Margules:

$$x_A \left( \frac{d \lg p_A}{d x_A} \right)_T = \left( \frac{d \lg p_B}{d (1-x_A)} \right)_T (1 - x_A)$$

Da questa, nota la variazione  $p_A$  al variare della concentrazione, risulta nota anche la variazione di  $p_B$ .

Non sempre tale variazione di  $p_A$  è definibile con una espressione matematica. Spesso però con una buona approssimazione si può ammettere fra le pressioni parziali  $p_A$  del componente A e la sua frazione molare  $x_A$  in fase liquida, la seguente relazione:

$$(1) \quad p_A = \pi_A (x_A)^n$$

essendo  $\pi_A$  la tensione di vapore del componente A puro per cui si ha ( $x_A = 1$ ).

Analogamente per il componente B può scriversi:

$$p_B = \pi_B (1 - x_A)^n$$

la pressione totale sarà eguale alla somma  $P = p_A + p_B$ .

Riferiamoci ora alla fase gassosa: dette  $z_A$  e  $(1 - z_A)$  rispettivamente le frazioni molari dei componenti A e B in tale fase, si ha per la legge di Dalton:

$$(2) \quad p_A = z_A P$$

$$p_B = (1 - z_A) P$$

uguagliando queste espressioni a quelle precedentemente trovate e dividendo m a m:

$$(3) \quad \frac{z_A}{1 - z_A} = \frac{\pi_A}{\pi_B} \left( \frac{x_A}{1 - x_A} \right)^n$$

relazione che è risolubile sia rispetto a  $z_A$  che rispetto a  $x_A$ .



Risolvendola rispetto a  $z_A$  si ottiene:

$$(4) \quad z_A = \frac{1}{1 + \frac{\pi_B}{\pi_A} \frac{1 - x_A}{x_A}}^n$$

Mediante questa relazione, è possibile calcolare la concentrazione  $z_A$  del componente A in fase vapore quando sono note la sua concentrazione  $x_A$  in fase liquida e le tensioni di vapore  $\pi_A$  e  $\pi_B$  dei componenti A e B puri quando è noto altresì il valore dell'esponente n.

In maniera analoga la (3) può essere risolta rispetto a  $x_A$  ottenendo:

$$(5) \quad x_A = \frac{1}{1 + \sqrt[n]{\frac{\pi_A}{\pi_B} \cdot \frac{1 - z_A}{z_A}}}$$

Dalle (2) e dalla (1) si ottiene l'espressione della pressione totale

$$P = \pi_A (x_A)^n$$

che tenendo conto della (5) può scriversi

$$P = \frac{\pi_A}{z_A \left( 1 + \sqrt[n]{\frac{\pi_A}{\pi_B} \cdot \frac{1 - z_A}{z_A}} \right)^n}$$

Quest'ultima formula permette il calcolo della pressione totale P (che è rappresentata dalla linea c della fig. 44) quando sia nota la composizione della fase vapore, defi-

nita dal valore  $z_A$ , e siano conosciuti i valori di  $\pi_A$  e  $\pi_B$  e di  $n$ .

Per  $n$  generalmente si hanno valori semplici: nel caso di liquidi non miscibili risulta  $n = 0$ , cioè la pressione parziale di vapore di ciascuno dei componenti della miscela è eguale alla pressione che questo avrebbe qualora fosse allo stato puro. Sostituendo  $n = 0$  nella (6) e tenendo conto della (4) si ottiene l'espressione della pressione totale

$$P = \pi_A + \pi_B$$

Cioè la pressione totale è la somma della tensione di vapore dei componenti allo stato puro come già si era detto.

Nel caso di soluzioni che non presentano affinità chimica fra i vari componenti, per cui vale la legge di Raoult, può porsi  $n = 1$ . La (4) allora diventa

$$z_A = \frac{1}{1 + \frac{\pi_B}{\pi_A} \frac{1 - x_A}{x_A}}$$

In maniera analoga la (6) dà il nuovo valore per la pressione totale. Eseguiti i calcoli, si vede che la relazione che esprime la pressione totale in funzione della composizione della fase vapore (cioè in funzione di  $z_A$ ) non è di tipo lineare ma è una funzione iperbolica; se invece si esprime  $P$  in funzione di  $x_A$  cioè della composizione in fase liquida, si ottiene una relazione lineare.

Nel caso che il componente A sia più volatile del componente B ( $\pi_A > \pi_B$ ), riportando su uno stesso diagramma i valori di P in funzione di  $x_A$  e di  $z_A$  a

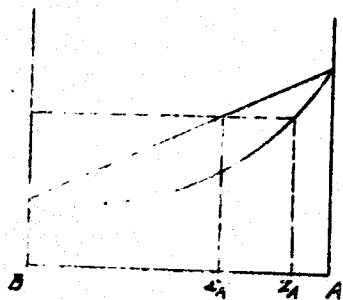


Fig. 45

temperatura costante si ottengono le due curve in figura di cui la superiore si ha segnando come ascisse i valori di  $x_A$  e quella inferiore (iperbole) segnando le composizioni in fase vapore.

Una retta parallela all'asse delle ascisse (P.cost.) taglia la curva in due punti che rappresentano la composizione della fase liquida e di quella vapore in equilibrio. Come si vede il vapore risulta più ricco nel componente maggiormente volatile A che non il liquido.

Qualora fosse invece  $\pi_A < \pi_B$ , la curva della fase vapore sarebbe al di sopra di quella della fase liquida.

Più interessanti sono i diagrammi che si ottengono riportando sulle ordinate le composizioni in fase vapore  $z_A$  e sulle ascisse quelle in fase liquida  $x_A$ . Anche in questo caso si ottiene una curva ad andamento iperbolico, che è più o meno discosta dall'andamento rettilineo quanto maggiore è la differenza fra  $\pi_A$  e  $\pi_B$ .

Ritorniamo su questo diagramma trattando della storia della rettificazione.

Intanto passiamo a considerare un ultimo tipo di diagramma binario, e cioè quello ottenuto portando sulla ascissa le composizioni delle miscele e sulle ordinate le temperature di ebollizione a pressione costante.

Consideriamo anzitutto il caso di una miscela binaria di solubilità completa e di tipo ideale (fig. 46) e supponiamo di farla evaporare a pressione costante ad es. scaldando la alla ebollizione a pressione atmosferica. I punti delle ascisse rappresentano le composizioni delle varie miscele (i punti estremi indicati con A e B corrispondono ai componenti A e B puri, i punti intermedi danno le composizioni di miscele diverse.

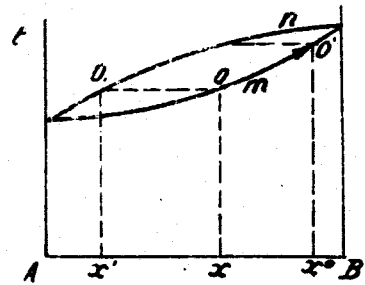


Fig. 46

Riportando sulle ordinate le temperature di ebollizione delle varie miscele si ottiene la linea  $m$ : così una miscela di composizione  $x$  bolle ad una temperatura  $t$  definita dal punto  $O$ . I vapori che si liberano nella evaporazione, come è noto, non contengono generalmente componenti A e B nella stessa proporzione  $x$ , ma in una certa proporzione  $x'$  che è più ricca del componente maggiormente volatile A.

In luogo dei punti  $O_1$  che definiscono le composizioni  $x'$  dei vapori che alla temperatura  $t$  sono in equilibrio con il liquido di composizione  $x$ , è la linea superiore  $n$ . Le due linee  $m$  ed  $n$  determinano quindi le composizioni di equilibrio tra vapore e liquido ad ogni temperatura per  $p = \text{cost.}$

Data una certa composizione  $x$  nella fase liquida, supponiamo di far avvenire l'evaporazione; a mano a mano che si libera del vapore di composizione  $x'$  più ricco del componente A la composizione del liquido varierà con un graduale arricchimento del componente B, cioè il punto  $x$  si sposterà verso destra. In conseguenza di ciò anche i vapori subiranno un analogo variazione ed il punto  $x'$  si sposterà anch'esso fornendo col tempo vapori sempre più ricchi in B.

Questo continua finchè tutto il liquido non è scomparso; quando esso è scomparso la composizione dei vapori sarà evidentemente eguale a quella  $x$  del liquido di partenza ed il nuovo punto  $O'$  definisce la composizione  $x''$  finale del liquido.

Per semplice distillazione quindi non è possibile eseguire una separazione della miscela binaria nei suoi componenti, ma arrestando l'operazione ad un certo punto, si può avere tutt'al più un certo arricchimento nell'uno di essi.

Un effetto migliore si può ottenere eliminando la fase vapore a mano a mano che si sviluppa, fosa che si può realizzare praticamente eseguendo la distillazione in vaso aperto, oppure sottraendo e condensando a parte i vapori che si liberano.

In questo caso infatti la composizione del liquido non è vincolata a quella del vapore. Mentre nella distillazione in vaso chiuso non è possibile raggiungere una concentrazione di B in fase liquida superiore a quella definita dal punto  $O'x$  ora il punto  $x$  può spostarsi fino a raggiungere il componente B puro. E' chiaro perciò che facendo avvenire l'evapora-

zione in vaso aperto, le ultime frazioni del liquido rimanente possono diventare molto vicine alla composizione del componente meno volatile puro.

Supponiamo ora di partire da una miscela di una certa composizione  $x$  e immaginiamo di condensare i gas di composizione  $x_1$  che si sviluppano e di distillarli a parte.

I nuovi vapori dovranno allora avere una composizione  $x_2$  ancora più ricca in A; ripe-

tendo l'operazione di condensazione e ridistillazione un certo numero di volte è chiaro che si otterrà il componente A allo stato praticamente puro (gli antichi alchimisti chiamavano "quintessenza" il risultato di cinque distillazioni).

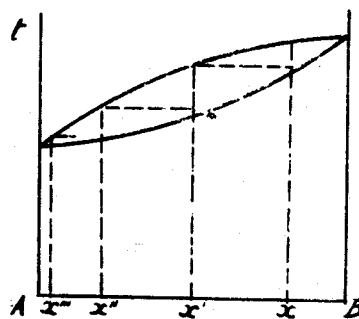


Fig. 47

Una operazione di questo tipo su scala industriale sarebbe estremamente costosa per il numero notevole di apparecchi che richiederebbe e le forti quantità di combustibile e di acqua per il raffreddamento; quindi non è quasi mai adoperata in pratica.

Un risultato paragonabile viene ottenuto più semplicemente impiegando le così dette colonne di rettifica. Queste colonne sono delle torri che contengono un certo numero di piatti orizzontali posti ad una certa distanza l'uno dall'altro (fig. 48). Il liquido introdotto in basso viene scaldato mediante un apposito sistema di riscaldamento ed i vapori che si sviluppa-

x nella  
ire l'eva  
a del va-  
componen  
erà con  
nte B,  
tra. In  
iranno un  
sposterà  
empre più

to il li-  
sco. Parso  
ntemente  
enza ed  
izione x"

quindi non  
della mi-  
arrestan-  
può avere  
ll'uno di

ottenere  
no che si  
pratica-  
aso aper-  
parte i

omposizio-  
la del va-  
aso chiuso  
ntrazione  
la defini-  
postarsi  
ro. E' c  
evapora-

ascendono nella colonna e condensano in parte nel condensatore.

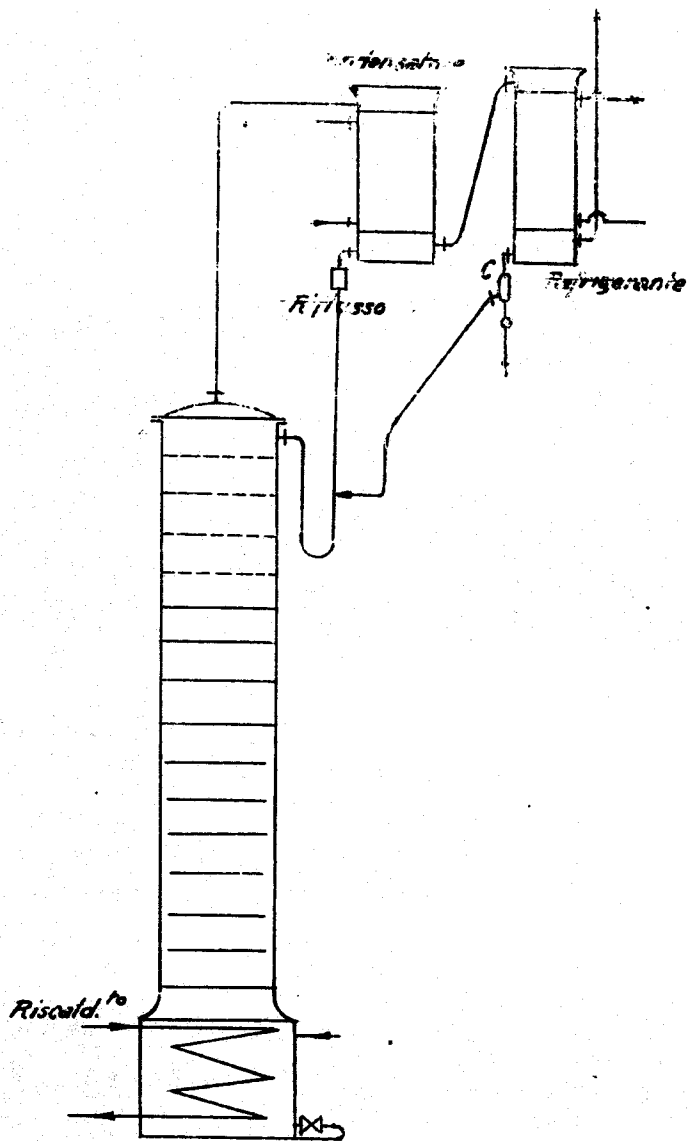


Fig. 48

parte

Una parte del liquido condensato viene nuovamente inviata nell'interno della colonna al piatto più alto e costituisce il così detto "riflusso" che scende da un piatto all'altro incontrando in controcorrente i gas che salgono. In molti vecchi impianti simili a quello in figura il riflusso veniva creato da una parziale condensazione dei vapori in un primo refrigerante, la parte restante di vapori veniva condensata in un secondo refrigerante e poteva essere estratta, oppure, se era necessario, poteva essere in parte addizionata al riflusso mediante la diramazione visibile in figura. La condensazione frazionata consente di ottenere un prodotto estratto più puro a parità di numero di piatti, oggi però si preferisce mettere un piatto di più nella colonna e condensare i vapori tutti in un unico refrigerante, semplificando l'impianto.

Ciascuno dei piatti (vedi fig. 49) è costituito in modo che una parte del liquido di riflusso resti in esso un certo tempo spostando un eguale volume di liquido contenuto nel piatto che scende in quello inferiore, nello

stesso tempo, mediante il sistema di campane visibile in figura, il vapore che sale è costretto a gorgogliare entro lo strato di liquido contenuto nel piatto. In tale contatto fra gas ascendenti e liquido di riflusso si esplica l'azione della colonna di rettifica, azione che è simile a quella che si ha nel processo di successive condensazioni e distillazioni a cui abbiamo prima accennato. Qui però i vapori che sal

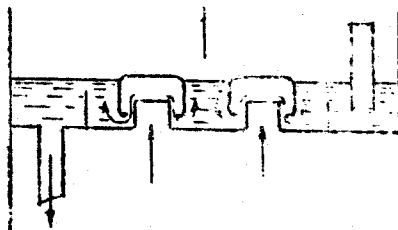


fig. 49



gono non vengono condensati, ma giungendo a contatto con il liquido di riflusso, che è proporzionalmente più ricco nel componente maggiormente volatile, cedono ad esso una parte del componente meno volatile in esso contenuto, provocando contemporaneamente l'evaporazione di una corrispondente frazione di prodotti leggeri del liquido di riflusso. La quantità di liquido condensato e di liquido evaporato stanno tra di loro come i rispettivi valori di evaporazione. Siccome questa operazione si rinnova in ciascuno dei piatti, i componenti a mano a mano che salgono diventano sempre più ricchi nel componente più volatile, mentre il liquido di riflusso ne diventa sempre più povero.

Se la colonna contiene un numero sufficiente di piatti e se il diagramma di stato lo consente, si può così avere all'alto di essa il componente più volatile praticamente puro, mentre il liquido di riflusso, arricchito nel componente meno volatile, si unisce a quello che bolle al fondo della colonna.

Le colonne del tipo descritto sono quelle di tipo discontinuo e sono così dette perchè l'alimentazione si esegue al principio di ogni operazione, e questa viene poi proseguita fino al grado di separazione desiderato. Il difetto fondamentale di tali processi è, come vedremo in seguito, che non consentono di ottenere un prodotto di qualità costante a meno di variare nel tempo il riflusso.

Questo inconveniente non è invece presentato, e diremo a suo tempo perchè, dalle colonne di rettifica di tipo continuo.

In pratica nelle colonne di rettifica non si realizzano le condizioni indicate nel diagramma: cioè ad ogni piatto non corrisponde un gradino come si avrebbe se si facesse avvenire la condensazione completa. Inoltre per ciascun piatto non è possibile raggiungere le condizioni di equilibrio fra vapore che sale e liquido di riflusso.

Questo equilibrio potrebbe essere raggiunto solo se il tempo di contatto fosse molto lungo, ossia se la velocità dei gas fosse molto piccola; al suo raggiungimento inoltre potrebbe contribuire come è del resto logico, la quantità di liquido di riflusso.

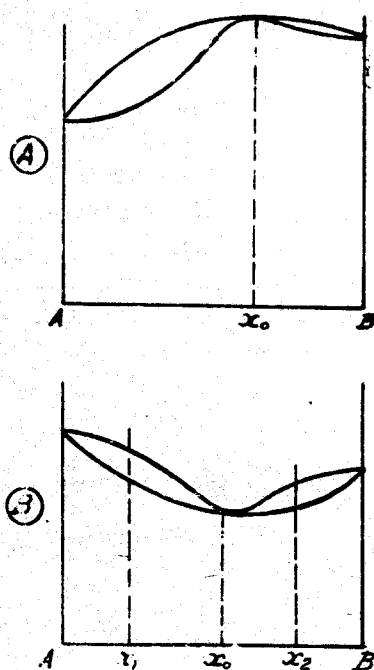
Per riflusso si intende di solito il rapporto fra la quantità di liquido che torna indietro e la quantità che viene estratta. Si ha un riflusso 1/1 quando metà del vapore condensato viene reintrodotta nella colonna. Si capisce che nel caso di riflusso infinito si raggiungerebbe ben presto per ciascun piatto delle condizioni stazionarie, dato che la composizione del liquido nel basso della colonna risulta sempre invariata e quindi tale è anche la composizione dei vapori che si liberano e la composizione che si raggiunge in ciascun piatto.

In pratica si definisce, come "rendimento" o "grado di efficienza" di ciascun piatto il rapporto fra il numero di piatti teorici che sarebbero necessari per un dato risultato della rettificazione e quello dei piatti pratici. In generale si possono avere dei rendimenti di 0,6-0,7 per velocità di vapori di 0,2-0,3 m/sec. a pressione ordinaria. Vedremo in seguito che l'arricchimento che si realizza di ciascun piatto dipende dalla quantità di riflusso.

Prima di parlare del calcolo delle colonne di rettifica, ritorniamo sul caso di miscele di due componenti fra loro più o meno affini di quanto non lo siano tra loro le molecole dei singoli componenti.

Si è già detto che in tali casi le curve delle tensioni di vapore presentano un andamento non rettilineo e che esiste una determinata composizione della fase liquida corrispondente alla così detta miscela azeotropica per cui la tensione di vapore è massima oppure minima.

I diagrammi in funzione della temperatura di miscele binarie di questo genere hanno l'andamento in figura.



Questi diagrammi si prestano bene ad individuare la composizione della miscela azeotropica che coincide appunto con il punto singolare che essi presentano. Bisogna osservare che le miscele che presentano una curva delle tensioni di vapore superiori a quella definita dalla legge di Raoult, presentano un minimo del diagramma temperatura-composizione e viceversa.

Se si evapora una miscela che ha la composizione  $x_0$  della mi

scelta azeotropica, i vapori che si liberano hanno la stessa composizione del liquido e rimangono invariati fino a che tutto il liquido non si sia esaurito. Si consideri una soluzione a cui corrisponde un diagramma del tipo B (ad esempio una soluzione di acqua-esano oppure acqua-benzolo), se si prendono due miscele che abbiano le composizioni  $x_1$  e  $x_2$ , rettificandole i vapori di entrambe tendono a spostarsi verso la composizione  $x_0$  della miscela azeotropica.

Questo vuole dire che se si vuole rettificare in una colonna una soluzione presentante un diagramma con punto di minimo, all'alto della colonna non si ottiene il componente meno volatile, ma la miscela azeotropica.

Il contrario avviene per miscela con punti di massimo; qui si ottiene invece per rettificazione l'uno o l'altro dei due componenti puri, a seconda che la composizione iniziale si trovi da una parte o dall'altra della miscela azeotropica.

Le miscele del tipo (B) non possono essere separate completamente nei composti puri per semplice rettificazione. In alcuni casi si ha una separazione incompleta, ma sufficiente per i bisogni pratici; questo succede quando la miscela azeotropica corrisponde ad uno dei due componenti quasi puro. Un caso di questo tipo si ha come vedremo nella parte seconda del corso, per l'alcole etilico che presenta una miscela azeotropica con circa il 96% di alcool ed il 4% di acqua.

La composizione della miscela azeotropica non corrisponde all'esistenza di un composto chimico. Infatti le proporzioni in cui sono

presenti i vari componenti in queste miscele non corrispondono generalmente ad un rapporto tra numeri interi, come dovrebbe essere se si trattasse di composti definiti. Inoltre tali proporzioni non sono strettamente costanti, ma possono variare leggermente al variare delle condizioni esterne ad esempio al variare della pressione. Ad esempio col diminuire della pressione la composizione della miscela azeotropica acqua-alcool si sposta verso l'alcool puro e l'azeotropismo scompare ad 1/10 di atmosfera. È interessante osservare che i sistemi le cui curve delle tensioni di vapore si trovano al disopra della retta corrispondente alla legge di Raoult (minimo nei diagrammi delle temperature) formano delle soluzioni con aumento di volume ed assorbimento di calore, inoltre in tal caso la capacità termica delle soluzioni formate è minore della somma di quella dei costituenti.

Viceversa avviene quando le tensioni di vapore della miscela sono inferiori alla somma delle pressioni parziali dei costituenti (miscela azeotropica con temperatura di ebollizione massima).

Queste proprietà si spiegano facilmente considerando le azioni intermolecolari che si hanno nei vari casi.

Data una soluzione di due componenti A e B, si hanno tre tipi di forze di coesione molecolare:



Si ha obbedienza alla legge di Raoult quando le forze d'attrazione fra le molecole di A, quelle fra le molecole di B e quelle fra le molecole A e B sono dello stesso ordine. Quando

le forze di attrazione  $A \leftrightarrow B$  sono inferiori a quelle di  $A \leftrightarrow A$  e  $B \leftrightarrow B$  si hanno soluzioni con aumento di volume e che presentano miscele azeotropiche a basso punto di ebollizione. Il caso opposto si ha quando le forze di attrazione  $A \leftrightarrow B$  sono superiori a quelle che si hanno fra le molecole della stessa specie.

Per avere una separazione completa dei sistemi presentanti miscele azeotropiche con punto di ebollizione minimo, (caso alcool-acqua) possono usarsi vari metodi di tipo chimico variabili da caso a caso (per l'alcole si usano sostanze disidratanti come calce, solfato di rame, ecc.). Un sistema più moderno e più razionale è quello di ricorrere ad una rettificazione in presenza di un terzo solvente, che forma con i due presenti una miscela azeotropica ternaria di opportune caratteristiche (distillazione con terzo corpo).

Nel caso delle soluzioni alcool-acqua, l'alcool al 95% ottenuto dalla prima rettificazione, viene rettificato in una seconda colonna facendolo venire a contatto col benzolo. In tali condizioni tende a formarsi all'alto della colonna la miscela ternaria acqua-alcool-benzolo (infatti presentando un punto di minimo i due sistemi acqua-alcool, benzolo-alcool anche il sistema ternario deve presentare un punto minimo) che ha una temperatura di ebollizione più bassa di ognuno dei componenti. Esso contiene una quantità di acqua rispetto all'alcool maggiore di quella contenuta nella miscela azeotropica binaria acqua-alcol.

In seguito a ciò se si impiega tanto benzolo quanto occorre per asportare tutta l'acqua da miscele ternarie l'alcool residuo resta

cele  
porto  
se si  
tali  
ti, ma  
elle  
della  
a pres-  
tropica  
ro e  
fera. E'  
cui cur  
l diso-  
e di  
rature)  
olme  
il caso  
ate è  
enti.

nsioni  
alla som  
enti (mi  
ollizio-

facilmen-  
ari che

ponenti  
esione

i Raoult  
ecole di  
fra le  
. Quando

20% B, 20% C. Per trovare il punto P basta segnare su ognuno dei lati del triangolo, seguendo il senso prefissato delle frecce, dei segmenti corrispondenti alla precedente pressione (avendo indicato con 100 la larghezza L comune dei tre lati). Precisamente si segnano sul lato CA, un segmento Cb = 0,61 sul lato AB, un segmento Ac = 0,21 e sul lato BC, un segmento Ba = 0,21. I tre punti a, b, c mandando le parallele nel modo rappresentato in figura, definiscono il punto P.

Anche nei diagrammi ternari una generica trasformazione che comporta una variazione delle proporzioni reciproche dei tre componenti è rappresentata da una linea.

Mentre nelle miscele binarie ad una data temperatura, bolle un'unica miscela che ha una determinata composizione, nelle miscele ternarie la stessa temperatura di ebollizione corrisponde a tutta una serie di composizioni che possono essere definite anch'esse da una linea.

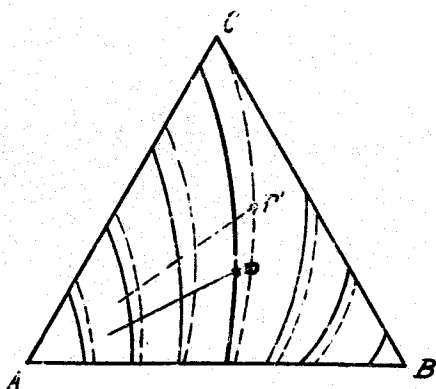


Fig. 52

Riferendoci a diverse temperature si può avere così una serie di curve isoterme del tipo di quelle disegnate in figura (curve a tratto pieno) ognuna delle quali corrisponde ad una temperatura diversa.

I vapori che si ottengono dai liquidi che bollono al-

le date temperature hanno in genere una composizione diversa da quella dei liquidi stessi; tali composizioni sono nella figura rappresentate dalla schiera di curve tratteggiate.

Dato un liquido di composizione P in evaporazione esso svilupperà del vapore che ha una composizione P' che è ad esempio più ricca nei componenti B C più volatili. Evaporando una miscela di composizione P. in vaso aperto, tanto la composizione del vapore che quella del liquido tenderanno a spostarsi verso il componente meno volatile, ad esempio A; si hanno così due curve del tipo rappresentato in figura.

Per i calcoli pratici la considerazione delle miscele ternarie viene molto semplificata perchè si conduce come se vi fossero solo due componenti e cioè ad esempio il componente più volatile e la miscela degli altri due si mantenga costante durante la rettifica. In tal modo è possibile impiegare i diagrammi semplici visti prima ed eseguire il calcolo delle colonne di rettifica come si dirà in seguito per i sistemi a due componenti.

Vi sono dei casi in cui uno solo o due soli dei componenti di una miscela ternaria possono essere separati per distillazione. Ciò è possibile quando dei componenti hanno un punto di ebollizione molto superiore agli altri. Ad esempio nelle concentrazioni dell'acido nitrico con acido solforico essendo quest'ultimo praticamente non volatile alla temperatura di distillazione della miscela acqua-acido nitrico. Dai prodotti che si ottengono dalla fermentazione alcoolica (fra i quali sono presenti alcoli superiori ed altri composti altobollenti) si può estrarre per semplice distillazione



la maggior parte dell'alcool etilico mentre in colonna si arricchisce ad un certo livello una miscela costituita da acqua ed alcoli superiori. Questa miscela può essere estratta da uno dei piatti inferiori della colonna e per raffreddamento (data la scarsa solubilità in acqua degli alcoli superiori) si separa in due strati di cui uno molto ricco in alcoli superiori e l'altro di acqua. Per rettificazione del primo strato possono ottenersi gli alcoli superiori anidri.

## CAPITOLO VI°

CALCOLO DELLE COLONNE DI RETTIFICA

Prima di parlare del calcolo delle colonne di rettifica, descriviamo un altro tipo di diagramma di stato simile a quello visto nelle pagine precedenti che ci sarà utile per questo calcolo. In questo diagramma non compaiono direttamente le temperature, ma sono espresse le composizioni del vapore in funzione della composizione del liquido (fig. 53).

Sull'asse delle ascisse è riportata la composizione dei vapori; tali composizioni vengono di solito espresse in % del componente più volatile. Figurati i punti E ed E<sub>1</sub>, che rappresentano rispettivamente la composizione del liquido che bolle

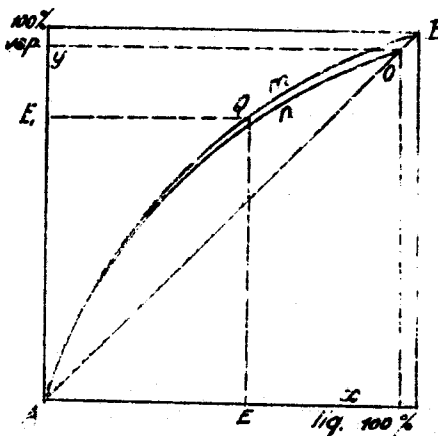


Fig. 53

e del vapore che si sviluppa per una data temperatura, resta individuato corrispondentemente il punto Q. L'insieme di tutti i punti Q che si ottengono al variare della temperatura costitui

sce la curva AmB, rappresentata in figura, che definisce le composizioni dei vapori sviluppati; essa nel caso di una miscela binaria normale, del tipo alcool metilico-acqua, è situata tutta al di sopra della diagonale A B perchè i vapori sono sempre più ricchi nel componente più volatile che non il liquido che bolle.

Se però si è in presenza di una miscela con un punto di minimo (caso dell'alcool etilico) l'andamento sarà diverso e precisamente si avrà una curva AnB che interseca nel punto O la diagonale A B. Il punto corrisponde alla miscela azeotropica; infatti trovandosi sulla diagonale del quadrato, per esso si avrà una composizione del liquido uguale alla composizione del vapore. Al di là del punto O la curva continuerà, al di sotto della diagonale avendosi in corrispondenza vapori meno ricchi del componente più volatile che non il liquido.

Se invece di un punto di minimo si ha un punto di massimo, l'andamento è perfettamente il contrario; la curva comincia al di sotto della diagonale e passa in alto quando si oltrepassa la composizione azeotropica.

Soluzioni che presentano punti azeotropici di massime sono ad esempio quelle: acido cloridrico-acqua, acido nitrico-acqua, ecc.. Caratteristica di queste soluzioni è che la composizione della miscela azeotropica corrisponde alla composizione che tende ad assumere una miscela liquida di qualsiasi composizione dopo un certo tempo che evapora.

Ciò significa ad esempio che se si distilla, rettificandola, una soluzione di acido cloridrico di concentrazione qualsiasi, dopo

aver distillato una certa frazione si trova nel recipiente una miscela di composizione vicina a quella della miscela azeotropica corrispondente.

Il contrario avviene per le soluzioni presentanti punti di minimo, per le quali la composizione del liquido tende a differire sempre più da quella azeotropica, mentre la composizione dei vapori in testa alla colonna tende ad avvicinarsi ad essa.

Riferiamoci ora ad un generico piatto della colonna di rettifica, continua che chiameremo, per fissare le idee, piatto  $n$ . Nelle colonne a regime si hanno in ogni punto delle condizioni stazionarie. Al piatto  $n$  giunge dal basso un volume  $V_n$  di vapore,

di composizione  $y_n$  (la composizione qui ed in seguito verrà intesa come contenute nel componente più volatile), mentre da esso si allontana, diretto verso

il piatto successivo  $n + 1$  un volume di vapore  $V_{n+1}$  di composizione  $y_{n+1}$ . Nello stesso tempo il piatto  $n$  riceve dal piatto  $n + 1$  un volume  $v_{n+1}$  di liquido di riflusso che ha la composizione  $x_{n+1}$  e ne perde a sua volta un volume  $v_n$  di composizione  $x_n$ . In definitiva nel piatto  $n$  entra un volume  $V_n$  di vapore ed un volume  $v_{n+1}$  di liquido, mentre ne esce un volume  $V_{n+1}$  di vapore e un volume  $v_n$  di liquido.

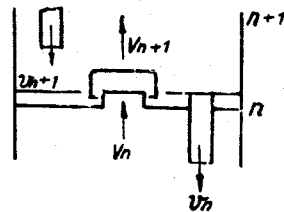


Fig. 54

ura, che  
viluppa-  
la norma  
situat  
perchè i  
onante  
le.

una mi-  
l'alcool  
ecia men-  
nel pun-  
ponde alla  
l'acqua  
rà una  
composi-  
la curva  
avendosi  
el compo-

imo si ha  
fettamen-  
li sotto  
si oltre-

ti azeo-  
lle: aci  
ua, ecc..  
he com  
rrisponde  
e una mi-  
e dopo un

se si di  
di acido  
, dopo

Poichè la quantità totale del componente più volatile contenuta ad ogni istante nel piatto è costante, bisogna che il volume di detto componente entrante, sia eguale a quello dell'uscente. Ora il volume del componente più volatile può ottenersi moltiplicando i volumi di miscela per le relative composizioni, quindi si ha:

$$(1) \quad V_n y_n + v_{n+1} \cdot x_{n+1} = V_{n+1} \cdot y_{n+1} + v_n x_n$$

. Questa è l'equazione del bilancio materiale del piatto.

Bisognerebbe ora scrivere un'altra equazione che tenga conto degli scambi termici che avvengono nei piatti della colonna. Generalmente in queste condizioni è trascurabile lo scambio di calore con l'esterno, dato che i disperdimenti termici in seguito all'isolamento delle colonne sono sempre piccolissimi. L'equazione del bilancio termico deve quindi esprimere che la differenza fra la quantità di calore fornita al liquido del piatto dai vapori condensati e quella occorrente per liberare la corrispondente quantità di vapori dei prodotti più leggeri, deve essere eguale al calore di riscaldamento del liquido che scende.

Per scrivere questa equazione occorrerebbe conoscere i calori molecolari di evaporazione delle specie che evaporano e che condensano e le capacità termiche delle specie in fase liquida.

Per le miscele che presentano diagrammi delle tensioni di vapore con punti di massimo o di minimo, i calori, molecolari di evaporazione e le capacità termiche variano al variare della composizione delle miscele; dette quantità possono invece ritenersi costanti per gli altri sistemi, qualora ci si riferisca a miscele di composizione poco diversa.

Mentre infatti i calori di evaporazione sono molto diversi da sostanza a sostanza qualora ci si riferisce alla unità di peso, essi differiscono molto meno quando ci si riferisce alle grammolecole. Si hanno infatti in genere valori sulle 8000-10000 cal. per grammolecola.

Nel primo caso l'equazione del bilancio termico supponendo che si abbia prima la condensazione completa del volume  $v_n$  e poi l'evaporazione del volume  $v_{n+1}$  sarà del tipo:

$$v_n q'_n + v_{n+1} \cdot q''_{n+1} = v_{n+1} ; q'_{n+1} + v_n q''_n$$

in cui si sono indicati con  $q'_n$  e  $q''_{n+1}$  i calori di evaporazione dei vapori che condensano e si svolgono dal piatto  $n$  e con  $q''_{n+1}$  e  $q''_n$  le capacità termiche del volume liquido  $v_{n+1}$  che in esso arriva e di quello  $v_n$  che si allontana.

Nella pratica però non si tiene conto delle differenze fra  $q'_n$  e  $q'_{n+1}$  e fra  $q''_n$  e  $q''_{n+1}$  dovute al fatto che nel piatto si ha una variazione di composizione tanto del liquido che dei vapori.

il compo-  
stante  
volume  
ale a  
compe-  
plicando  
omposizio-

riale del

l'altra e-  
termici  
a. General  
bile la,  
che i di-  
plamento  
l. L'equa-  
l esprime-  
di calore  
ori conden  
re la cor-  
odotti più  
di ri-

ne corre  
l'evapora-  
e condensa  
e in fase

La precedente equazione allora fornisce:

$$(V_n - V_{n+1}) q'_n = (v_n - v_{n+1}) q''_n$$

In molti casi si può ammettere  $q' = q''$  ed allora i volumi di liquido e di gas entranti ed uscenti dal piatto risultano eguali:

$V_n = V_{n+1} = V$ ,  $v_n = v_{n+1} = v$  ne segue che in queste condizioni la equazione del bilancio termico non ha più significato. Infatti nei calcoli pratici essa non viene introdotta. Con la detta ipotesi semplificativa la (1) si riduce all'espressione:

$$V y_n + v x_{n+1} = V y_{n+1} - v x_n$$

da cui:

$$(2) \quad \frac{y_{n+1} - y_n}{x_{n+1} - x_n} = \frac{v}{V}$$

che è l'equazione di una retta. Questa significa che il processo di rettificazione del diagramma della figura 44 è rappresentato da un segmento rettilineo. Vedremo ora che la conoscenza di tale retta è sufficiente a caratterizzarne in modo preciso l'andamento. Infatti nel caso considerato ( $V_n = V_{n+1}$ , e  $v_n = v_{n+1}$ )  $V$  e  $v$  non variano da piatto a piatto ed il rapporto  $\frac{v}{V}$  rimane perciò costante per tutta l'altezza della colonna e l'espressione (2) si può estendere dal caso considerato per un solo piatto, a tutta la colonna.

La retta caratteristica del processo di rettificazione prende il nome di "retta di

operazione"; ad ogni particolare criterio tenuto nella condotta della rettifica corrisponde una posizione determinata di questa retta. L'inclinazione della medesima dipende unicamente dal valore del riflusso.

Dall'espressione (2) infatti si vede che detta inclinazione dipende dal coefficiente angolare  $\frac{v}{V}$  dove  $v$  è il volume di liquido che scende e  $V$  è il volume di vapori che salgono. Se indichiamo con  $l$  il volume di liquido estratto sarà  $V = v + l$ ; in tal caso il volume  $v$ , per la definizione che abbiamo dato, rappresenterà il riflusso e lo indichiamo con  $R$ . Risulta così dalla (2).

$$\frac{y_{n+1} - y_n}{x_{n+1} - x_n} = \frac{R}{R+1}$$

Ne segue che il coefficiente angolare e quindi l'inclinazione della retta di operazione è definita dalla conoscenza del riflusso  $R$ . Data la composizione del liquido da rettificare e quella finale desiderata e assegnato il riflusso  $R$ , la retta d'azione risulta definita e permette di determinare il numero di piatti teorici occorrenti per la rettificazione.

Vediamo praticamente come ciò possa avvenire.

Siano  $n_1$  la composizione iniziale in fase liquida e  $x_f$  la composizione finale che si vuole ottenere.

La retta di operazione dovrà perciò passare per il punto  $O$  e può avere una inclinazione variabile entro certi limiti che dipendono, come abbiamo detto, dal valore del riflusso. E' chiaro che il riflusso sarebbe mi



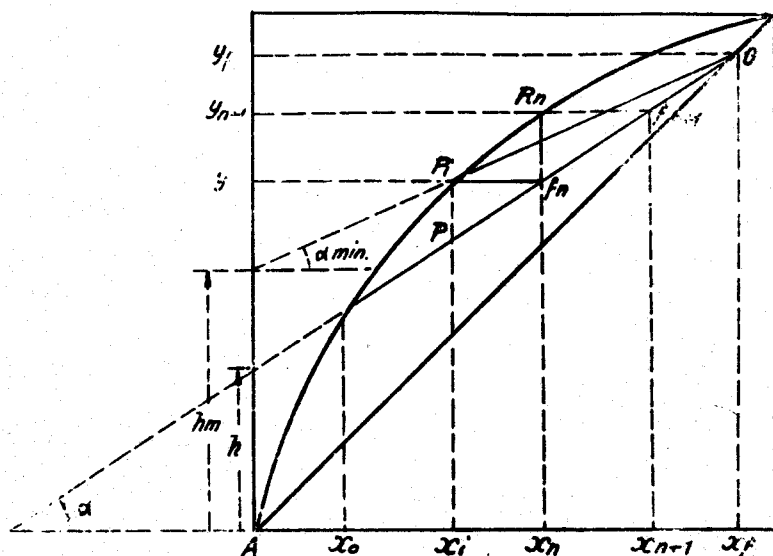


Fig. 55

nimo quando risulta tale l'angolo  $\alpha$  la cui tangente è il coefficiente angolare della retta d'operazione.

Ciò si verifica evidentemente quando la retta di operazione passa per il punto  $P_i$  che individua la composizione iniziale della miscela da rettificare. Per valori di  $\alpha$  maggiori di  $\alpha_{\min.}$ , il riflusso è maggiore e diventa infinito quando  $\alpha = 45^\circ$ , cioè quando la retta di operazione coincide con la diagonale. Per valori di  $\alpha$  minori di  $\alpha_{\min.}$ , la rettificazione non risulta realizzabile (cioè il riflusso non è sufficiente).

I due casi di riflusso minimo e riflusso infinito sono casi limiti teorici che non presentano interesse in pratica; infatti nella prima condizione si avrebbe un numero di piatti infinito (come chiariremo meglio in seguito) mentre nel 2° caso il numero di piatti

sarebbe minimo ma non si otterrebbe dalla rettificazione alcun effetto utile dovendosi reintrodurre in colonna tutto il prodotto ottenuto in testa.

Nella pratica si usano reflussi intermedi, a cui corrispondono delle rette d'azione del tipo della PO, con un angolo la cui tangente è data da:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{R}{R+1} = \frac{x_f}{y_f - h}$$

essendo  $h$  compreso fra  $h_m$  e 0.

Fissata la retta PO si possono determinare le composizioni dei vapori e dei liquidi di reflusso di ciascun piatto ed il numero dei piatti della colonna.

Consideriamo ad esempio il piatto  $n_1$  in esso si avrà un liquido di composizione  $x_n$  ed un vapore (proveniente dal piatto precedente) di composizione  $y_n$ . Il liquido del piatto evapora svolgendo dei vapori, la cui composizione  $y_{n+1}$  si ottiene mandando il segmento  $P_m R_n$  fino ad incontrare la curva AnB. Questi vapori sono quelli che giungono dal basso nel piatto successivo  $n+1$ , quindi, mandando da  $R_n$  un tratto orizzontale fino ad incontrare in  $P_{n+1}$  la retta PO si può individuare la composizione  $x_{n+1}$  del liquido del piatto  $n+1$ . Ripetendo il procedimento per tutti gli altri piatti, si individuano le composizioni del liquido di reflusso e dei vapori per ciascun piatto, e in conseguenza, il numero dei piatti. E' chiaro da questo procedimento che se la retta di operazione passasse per  $P_n$ , in vicinanza di questo punto



ui tan-  
etta d'c

quando  
o P.  
el-  
α mag-  
e diven  
la ret-  
ale. Per  
icazione  
sso non

e ri-  
i che  
fatti  
mero di  
in se-  
piatti

i piatti si addenserebbero ed il loro numero sarebbe teoricamente infinito, come si era annunciato.

In generale per calcolare una colonna di rettifica con cui si vuole separare nei suoi componenti una miscela binaria definita dalla percentuale  $x_i$  del componente  $p$  volatile, si può seguire la seguente via: si assegna il valore  $v$  del riflusso e in base a ciò si conduce la retta  $PO$ ; quindi, partendo dalla posizione corrispondente all'ascissa  $x_i$ , si traccia il sistema di linee a gradini visibili in figura di cui ogni gradino corrisponde ad un piatto della colonna. Il numero dei piatti che così si ottiene è quello teorico, in pratica tale numero viene sempre maggiorato, per diverse ragioni. Un piatto reale dà una resa in genere del 60-70% rispetto a quello teorico. Occorre quindi almeno il 50% di piatti in più del teorico. Per ragioni di sicurezza spesso si raddoppia il numero dei piatti teorici.

In genere si determina il riflusso minimo, corrispondente alla retta  $P_1O$ , che permette di ottenere teoricamente la separazione. Tale valore viene leggermente maggiorato e si calcola in base alla nuova retta il numero occorrente di piatti.

Sull'assegnazione del riflusso influiscono vari fattori. E' chiaro anzitutto che ad esso non può darsi un valore piccolo a piacere, dato che la linea  $PO$  deve essere inclinata almeno tanto da giungere in  $P_1$ , punto corrispondente alla composizione  $x_i$  iniziale del liquido da rettificare. Per inclinazioni minori la rettificazione non può portare alla composizione

finale desiderata. In pratica poi non è possibile mantenere neppure l'inclinazione  $OP_i$  perchè, dato che i gradini si addensano alle estremità, bisognerebbe usare un numero di piatti teoricamente infinito. D'altra parte l'inclinazione di  $PO$  non deve essere neanche troppo grande, perchè quanto più grande è il volume del liquido di riflusso, tanto minore è la produzione del prodotto arricchito a parità di vapori distillati; ossia per ottenere la produzione desiderata bisognerebbe aumentare la quantità di vapori, quindi bisognerebbe fornire una maggiore quantità di calore alla base della colonna. Di solito quindi si usa una inclinazione media abbastanza vicina a quella di  $OP_i$  e variabile da caso a caso.

Trattandosi poi di un processo discontinuo bisogna tener conto di un'altra circostanza e cioè del fatto che durante la distillazione la composizione del liquido nella colonna è variabile, avendosi un graduale impoverimento del componente più volatile. Questo significa che il punto  $x_i$  si sposta col tempo verso sinistra e che dopo un certo periodo verrebbe a raggiungere la posizione  $x_0$  corrispondente al punto  $P$ . A questo punto (in realtà un po' prima) la estrazione del componente puro (o della miscela azeotropica pura) non può più aver luogo, a meno che non si aumenti il volume del riflusso.

L'aumento del riflusso è un rimedio che non può essere sempre adottato secondo quanto si prevederebbe teoricamente perchè esso porta ad una riduzione della produzione nella unità di tempo e quindi l'estrazione delle ultime frazioni di composto più volatile dal contenuto della caldaia avviene solo molto lentamente e con notevole consumo di vapore per il riscaldamento della caldaia stessa.

ero  
a an-

colonna  
i suoi  
alla  
e, si  
l valo  
ce la  
e cor-  
siste-  
di cui  
la co-  
ttiene  
vie  
n piat  
ri-  
lmeno  
ragioni  
o dei

sso mi  
permet  
e. Ta-  
si cal  
ccor-

influi  
he ad  
acc, e,  
a alme  
onden-  
quido  
a ret-  
zione

Per tale ragione risulta spesso economicamente più conveniente fermare la distillazione nell'ultimo periodo e perdere quindi le frazioni leggere ancora contenute nella colonna, oppure raccoglierle separatamente ad un titolo meno alto per rimetterle in ciclo in una operazione successiva. Ciò costituisce un grave inconveniente dei processi di rettificazione discontinua, inconveniente superato con l'introduzione dei processi continui. Unico vantaggio delle colonne continue è quello di permettere di separare con una sola colonna da una miscela di più componenti che non diano miscele azeotropiche, uno dopo l'altro tutti i componenti nell'ordine della loro volatilità.

#### PROCESSI CONTINUI DI RETTIFICAZIONE

Caratteristica degli apparecchi continui è che il liquido da rettificare viene introdotto non dal basso della colonna, ma a media altezza; esso quindi scende verso il basso insieme al liquido di riflusso mentre contemporaneamente evapora in parte cedendo il componente più volatile ai vapori che salgono e arricchendosi man mano che scende del componente meno volatile.

Nella colonna di rettifica sono da distinguersi due parti; quella detta di arricchimento al di sopra e quella di esaurimento al di sotto del punto di introduzione della miscela. Dette  $x_n$  (fig. 56) la composizione di questa miscela, per i piatti superiori si ha un diagramma del tipo solito fino ad arrivare nel punto O; alla sinistra di  $x_n$  però il diagramma non cessa, perchè bisogna tener conto di tutta la parte inferiore della colonna alimentata dal liquido che scende;

so econo  
stilla-  
ndi le  
colonna,  
titolo  
opera-  
ave in-  
one di-  
'intro-  
ntaggio  
ettere  
miscela  
azeotro  
nti nel-

anche qui si ha un seg-  
mento rettilineo  $O_1 P_n$   
che caratterizza le com-  
posizioni del liquido e  
del vapore per ciascun  
piatto più basso della  
colonna nel quale si  
hanno i residui di sca-  
rico ("code"). Nella par-  
te inferiore (detta di  
"esaurimento") della co-  
lonna il valore del ri-  
flusso aumenta in dipen-  
denza del liquido intro-  
dotto.

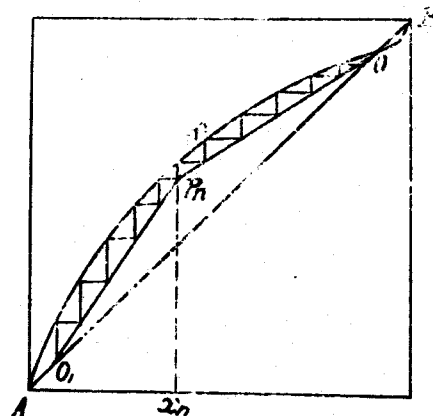


Fig. 50

Se  $\frac{V}{V}$  definisce la retta di operazio-  
ne nella colonna di arricchimento superiore al-  
l'introduzione del liquido J da separare,  $\frac{V+J}{V}$   
definisce la retta di operazione nella colonna  
di esaurimento. Ossia nel caso che si estragga  
il componente puro:

$$\frac{R}{R+1} = \frac{V}{V} \frac{V+J}{V} = \frac{R + \frac{1}{x_n}}{R+1}$$

Dalla figura si vede che nella parte inferiore  
i piatti hanno in certi casi un rendimento mol-  
to più elevato che non nella superiore; ciò è  
dovuto al fatto che in essi si ha maggiore dif-  
ferenza di composizione fra liquido di riflusso  
e vapore sviluppate a causa del maggiore deflus-  
so dovuto all'introduzione del liquido da propi-  
nare. Bisogna osservare inoltre che il piatto  
in cui viene introdotta la soluzione esterna  
deve contenere un liquido di deflusso di compo-  
sizione a temperatura quanto più possibile simi-  
le a quella della soluzione stessa. In alcuni

chi conti-  
ene intro-  
a media al  
so insie-  
mporanea-  
nente più  
chendosi  
o volati-

stinguersi  
to di  
otte del  
ette  $x_n$   
scela, per  
del tipo  
lla sini-  
, perchè  
inferiore  
che scende;

casi, nella zona di ammissione si ingrandiscono i piatti aumentando le distanze rispettive per avere un maggior tempo di contatto, per equilibrare la temperatura se il liquido introdotto è freddo (in genere viene preriscaldato).

Dato che il liquido viene introdotto continuamente e distilla in modo pure continuo, la composizione del vapore e delle code ottenute dalla colonna è costante. Quindi il riflusso può essere sempre tenuto fermo al valore calcolato per ottenere detta composizione. In ciò consiste uno dei maggiori vantaggi delle colonne continue su quelle discontinue.

Per non avere un numero di piatti eccessivo non conviene fare dei reflussi troppo piccoli. Abbiamo visto infatti che per piccole inclinazioni della retta PO aumenta il numero di piatti e diminuisce il riflusso, inoltre una vicinanza eccessiva dei piatti che risulta necessaria quando si ha un numero notevole di essi, provoca una riduzione del rendimento dovuto a perdite dovute a spruzzi e a gocce trascinate dai vapori da un piatto all'altro.

Per dette ragioni fra i piatti non si tengono mai distanze inferiori ai 12 cm. (di solito 20-30); (in grosse colonne industriali di 1,2 - 2m. di diametro si sale anche a 30-40 cm.) per la velocità di passaggio dei vapori si ammette di solito il valore di 20-30 cm/sec. e la pressione ordinaria di qualche metro quando si opera a pressioni molto basse; si può tenere

$$v = \frac{0,3}{p}$$

Le colonne continue per la semplicità ed automaticità del funzionamento, per la maggiore economia di riscaldamento e per la

... di queste, sono certamente preferibili  
... colonne discontinue, specialmente per im-  
... di una produzione piuttosto rilevante. In-  
... la continuità di funzionamento permette  
... delle quantità grandi di liquido in  
... di dimensioni anche modeste.

Un inconveniente degli apparecchi con-  
... che essi non permettono mediante una so-  
... di separare miscele costituite da  
... due componenti. Infatti tali apparecchi  
... la miscela in due frazioni che si se-  
... una dall'alto e una dal basso della co-  
... e prendono rispettivamente il nome di "te-  
... ste" e di "code".

Se i componenti sono più di due, si può  
... avere uno solo puro e cioè o il più volatile o  
... il meno volatile, che costituirà rispettivamente  
... le teste e le code, mentre gli altri componenti  
... si avranno sempre mescolati insieme. Ciò non av-  
... viene nei processi discontinui in cui la raccol-  
... ta si fa solo dall'alto ed il prodotto della di-  
... stillazione varia di composizione col tempo e  
... quindi separando successivamente le varia frazio-  
... ni che così si ottengono, è possibile raccoglie-  
... re tutti i componenti dai più volatili ai succes-  
... sivi, fino all'esaurimento totale del liquido.

Volendo separare continuamente più di  
... due componenti si devono adoperare diverse colon-  
... ne continue disposte in serie. Supponiamo ad e-  
... sempio che i componenti siano tre; possiamo usa-  
... re due disposizioni e cioè:

1) regolare la prima colonna in modo da ave-  
... re dall'alto di essa il componente più volatile  
... puro e le code essenzialmente costituite dalla  
... miscela degli altri due che vengono separati in  
... una seconda colonna.

2) Può regolarsi invece la prima colonna in  
... modo da ottenere puro il componente meno volati

ndiscono  
ive per  
equili-  
odotto è

rodotto  
continuo,  
ottenu-  
rifiusso  
re calco-  
in ciò  
le colon-

latti ec-  
troppo  
piccole  
numero  
oltre  
e risulta  
vole di  
ento dov-  
e trascin-

ti non si  
m. (di so-  
riali di  
30-40 cm.)  
i si am-  
'sec. e la  
uando si  
tenere

semplici-  
per la  
per la



le ed inviare alla seconda colonna di rettifica la miscela degli altri due.

Si usa una disposizione piuttosto che l'altra a seconda della facilità con cui si separano dalla miscela i componenti più volatili e a seconda della quantità di detti componenti.

I calcoli precedentemente esposti sono validi solo nel caso che per ogni piatto le composizioni  $x_n$  e  $y_{n+1}$  dei liquidi e dei gas in presenza siano quelle di equilibrio definite dalla curva  $y = f(x)$ . Ciò potrebbe verificarsi solo per velocità dei vapori enormemente piccole oppure mediante un riflusso infinito; nella pratica la composizione del vapore che gorgoglia in un liquido di composizione  $x_n$  non è data da  $y_{n+1}$  ma da un valore  $y'_{n+1}$  leggermente inferiore.

Ne segue che la disposizione a gradini deve essere modificata come è mostrato nella figura 57 (linee punteggiate).

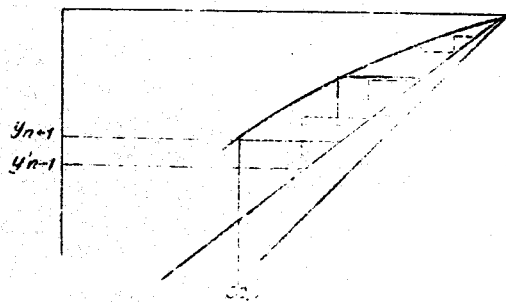


Fig. 57

Il numero dei gradini è quindi quello dei piatti risulta maggiore di quello teorico. In pratica tutto rimane come se i singoli gradini fossero inclinati.

Il rapporto fra i piatti teorici e quelli pratici definisce, come abbiamo detto, il rendimento o grado di efficienza dei singoli piatti. Per quanto si è detto, non sempre è conveniente avere un grado di efficienza elevato, dato che per ottenere ciò è necessario o avere basse velocità dei gas oppure usare un riflusso grande, cosa che torna a scapito delle quantità di distillato ottenibile.

In pratica si preferisce usare colonne molto alte con un gran numero di piatti i quali hanno un grado di efficienza non eccessivamente elevato. All'altezza delle colonne è posto un limite da ragioni tecniche (al massimo colonne di un centinaio di piatti).

Per il grado di efficienza possono avere valori variabili fra 0,4 e 0,8 a seconda del tipo di costruzione e della distanza tra i singoli piatti. Introdotta il grado di efficienza, dal numero di piatti teorici, si ottiene quello effettivo.

Calcoli di questo genere basati anche su dati acquisiti dalla pratica industriale sono applicati particolarmente in America.

Tali calcoli possono anche impiegarsi per la progettazione di colonne con anelli Raschig. Basta fare delle opportune riduzioni dettate da risultati sperimentali che fanno corrispondere una determinata altezza delle colonne ad anelli ad un determinato numero di piatti nella colonna a piatti. Il numero di piatti teorici per metro dipende dalla velocità dei vapori e dal tipo del riempimento.

Nella figura sono dati i valori corrispondenti a vari tipi di riempimento per una colonna del diametro di 40 cm. e con riflusso infinito (sistema alcool-acqua).

Nei moderni impianti di distillazione si tende a ridurre al minimo possibile la quantità di calore da fornire in basso della colonna. Per tale ragione come già detto, i liquidi vengono introdotti nella colonna preriscaldati alla temperatura che regna nell'interno della colonna nella zona di immissione. Possono usarsi a tale scopo degli scambiatori di calore disposti come è visibile nella fig. 58 che sfruttano il calore sensibile delle code che escono dal basso e quello dei vapori estratti dall'al-

rettifica

tosto che  
ui si se-  
volatili  
ponenti.  
posti sono  
to le com-  
gas in pre  
nate dalla  
olo per ve-  
oppure me-  
atica la com  
un liquido  
ma da un

e a gradini  
o nella fi-  
(linee pun-  
e). Il nume  
gradini e  
quello dei  
risulta mag  
di quello  
. In prati-  
o rimane co  
i singoli  
fossero in  
e. e quel  
etto, il ren  
ngoli piat-  
e è conve-  
elevato, da-  
o avere bas  
riflusso  
le quantità

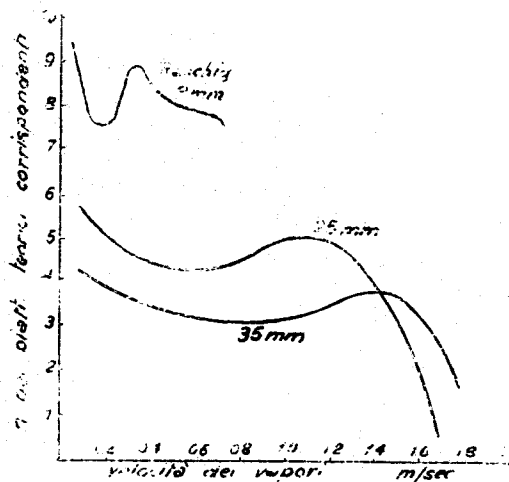


Fig. 56

to. Con gli appositi è possibile elevare il rendimento termico degli impianti di distillazione a valori molto elevati.

Causa di molte discussioni è stato l'impiego per la distillazione del principio della così detta "pompa di calore". Ecco di che cosa si tratta: supponiamo di avere una ordinaria colonna di distillazione continua e immaginiamo di far passare tutto il vapore estratto (senza essere condensato) in un compressore A il quale ne elevi la pressione e corrispondentemente anche la temperatura. Quindi utilizziamo questo vapore compresso nel serpentino di riscaldamento della colonna per riscaldare la massa che evapora. Siccome il vapore compresso ha una temperatura di condensazione più elevata che non abbia a pressione ordinaria, è possibile fare in modo che la sua condensazione si verifichi nel corpo della serpentina. In tal modo basta una piccola differenza di temperatura tra liquido della caldaia e vapori condensativi nel serpentino dato che si ha una trasmissione di calore molto efficiente, perchè è noto che il coefficiente di

trasmissione in un metallo e un vapore che condensa oppure un liquido in ebollizione è molto elevato (nel caso di un vapore di acqua/ferro si può raggiungere persino valori superiori alle 1000 Cal. per metro quadrato/ora e 1°C di differenza di temperatura).

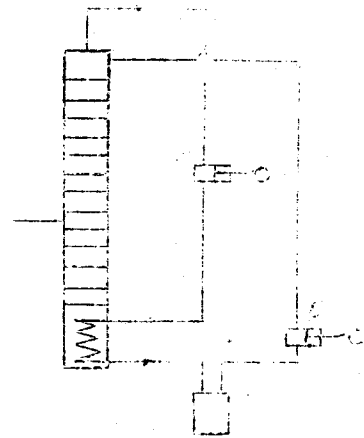


Fig. 59

Lo scarico della serpentina viene inviato in un separatore B, una parte viene estratta e utilizzato per preriscaldare il liquido da frazionare nello scambiatore D ed il resto, mediante la pompa C, viene inviato nella colonna a costituire il riflusso.

Questo sistema può sembrare interessante perché elimina il riscaldamento sussidiario della colonna, sostituendolo con un riscaldamento ottenuto a spese del calore di condensazione dei gas compressi, riscaldamento che si effettua nelle migliori condizioni dato l'elevato coefficiente di trasmissione del calore.

L'unica energia esterna che si fornisce al ciclo è quella di compressione nel compressore A. In genere consumando una energia di compressione di un Kwh si può elevare di 20,00° la temperatura di condensazione di una quantità di vapore che fornisce ai condensatori 3-4000 cal., mentre la stessa quantità di energia se venisse direttamente trasformata in calore fornirebbe solo 860 cal..

Il procedimento presenta delle difficoltà perché per avere coefficiente di trasmissione di calore elevato risulta necessario un

avere il  
distillazio

è stato  
incipio del  
di che co-  
ordinaria  
immaginiamo  
to (senza  
A il quale  
amente an-  
o questo  
scaldamento  
che evapo-  
na temperatu  
non abbia a  
e in modo  
nel corpo  
una piccola  
o della cal-  
atino dato  
molto effi-  
ente di

elevato salto termico e quindi occorre comprimere a pressione molto elevata.

Esso risulterebbe interessante solo nei casi in cui occorre separare delle miscele i cui componenti puri hanno punti di ebollizione diversi fra loro solo di pochi gradi (caso in cui occorrerebbe impiegare colonne altissime e riflussi elevatissimi. In pratica poi nel ciclo, dati i disperdimenti di calore non si riesce a coprire interamente il bilancio termico, cosicchè risulta necessario introdurre un serpentino sussidiario, con vapore di altra provenienza, per compensare le perdite.

#### RETTIFICA DI MISCELE COMPLESSE

Nel caso che si abbia a che fare con miscele di un gran numero di componenti, come sono ad esempio i petroli usuali, non risulta in generale possibile eseguire per rettificazione la separazione completa dei vari individui chimici presenti, anche se si impiegasse un gran numero di colonne di rettifica successive.

In genere in questi casi ci si accontenta di separare un certo numero di frazioni, ognuna delle quali è costituita da una miscela di composti aventi punti di ebollizione abbastanza vicini.

Nell'industria dei petroli si usano delle colonne continue molto alte, dalle quali si prelevano a varie altezze delle frazioni il cui contenuto in prodotti leggeri varia con l'altezza da cui è fatto il prelevamento. Le frazioni liquide prelevate sono inviate a media altezza in altrettante colonnine di rettifica; in tal modo dal basso di queste ultime si ottiene una miscela abbastanza omogenea che ha un punto di ebollizione variabile in un certo in-

comprime

e solo nei  
ele i cui  
one diver  
n cui oc-  
e riflus-  
lo, dati  
a copri-  
sicchè ri-  
no sussi-  
a, per com

tervallo, mentre dall'alto si liberano dei vapori dei prodotti più leggeri che vengono reintrodotti nella colonna principale.

Per compendiare le caratteristiche dei vari tipi di rettificazione a cui abbiamo accennato, riportiamo nella seguente tabella il numero di calorie che occorre impiegare con i vari processi per separare da una miscela binaria ideale ( $n = 1$ ) con proporzioni eguali dei due componenti 1 Kgmolecola di ciascuna di essi ad una purezza del 99% (ammesso che  $R = 2$  e ammesso un calore molecolare di evaporazione di 8240 cal.).

Procedimento	Calorie occorrenti per			Calorie totali
	1) preriscaldamento	2) evaporazione	3) evaporazione del riflusso	
Rettificazione discontinua con colonne di arricchimento:				
a) riflusso costante	4740	16240	8000	28980
b) riflusso minimo	3140	8250	15200	26590
Rettificazione continua:				
a) senza recupero di calore	3160	8240	5340	18740
b) con recupero	--	8240	5340	13580

fare con  
l, come  
risulta  
tificazio  
dividui  
se un  
ccessive.  
si accon-  
razioni,  
miscela  
e abba-

i usano  
le quali  
zioni il  
a  
to. Le  
e a media  
ttifica;  
si ottie  
ha un  
erto in-

PARTE SECONDACHIMICA INDUSTRIALE INORGANICACAP. I° - PRODUZIONE DI OSSIGENO E AZOTO DALL'ARIA LIQUIDA.

Iniziamo la parte descrittiva inorganica parlando dei processi di produzione di ossigeno e azoto per distillazione frazionata dell'aria liquida. Questi processi si ricollegano con i processi di distillazione e di rettifica, ultimo argomento trattato nella prima parte.

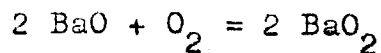
Nei capitoli successivi diremo della fabbricazione dell'idrogeno e quindi di quella dell'ammoniaca e dei fertilizzanti azotati, processi per cui l'idrogeno e l'azoto sono richiesti come materie prime.

In seguito ai grandi progressi realizzati nella tecnica degli impianti di distillazione a bassa temperatura, oggi è possibile preparare dall'aria liquida ossigeno e azoto ad un elevato grado di purezza con una spesa relativamente moderata, tanto che l'ossigeno trova oggi impiego industriale in molti casi in cui prima ciò risultava impossibile per il suo alto costo (ad esempio gasificazione del carbone con miscela ossigeno-vapore per produrre gas d'acqua, alimentazione di alti forni, ecc.).

Il processo di preparazione dell'ossigeno per elettrolisi dell'acqua che una volta era molto impiegato, oggi viene solo usato limitatamente in quei casi in cui il prodotto principale

da ottenere è l'idrogeno e quindi l'ossigeno può essere considerato solo come un sottoprodotto e quando si dispone di energia a bassimo costo.

Altro processo di preparazione per via chimica usato in passato era quello mediante l'ossido di bario che per riscaldamento a circa 500° in presenza di aria dà luogo al perossido:



Per successivo riscaldamento a temperatura superiore in ambiente chiuso il  $\text{BaO}_2$  si ridecompone dando luogo a ossigeno puro.

Questo processo, oggi completamente abbandonato, non ha trovato mai grandi applicazioni per l'elevato consumo di calore che viene richiesto per il riscaldamento, nonché per difficoltà di altra natura (formazioni di carbonato di bario per la presenza di  $\text{CO}_2$  nell'aria, ecc.).

Come è noto l'aria può essere liquefatta per compressione e raffreddamento al di sotto del punto critico.

Il raffreddamento dell'aria iniziale viene ottenuto provocando ad un certo punto l'espansione dell'aria compressa: in questa espansione si ha un raffreddamento dato dalla legge di Joule-Thomson dovuto al fatto che l'aria ad alta pressione ed a temperature superiori a un determinato valore non si comporta come un gas ideale (pel quale non si dovrebbe avere una variazione di energia interna e quindi di temperatura col variare della pressione. Le frigorifiche prodotte dall'espansione dell'aria compressa, mediante scambiatore di calore, vengono comunicate all'aria prima della espansione preraffreddandola. Facendo avvenire questa operazione per

CHIMICA INDUSTRIALE

PO DALL'A=

va inorganici  
di ossigeno  
dell'aria  
egano con  
a, ultimo

o della  
i quella  
tati, pro-  
o richie-

si realizza  
istillazione  
le prepara  
ad un ele-  
lativamen-  
a oggi im-  
prima cioè  
costo (ad  
miscela og-  
a, alimenta

o dell'ossi-  
na volta era  
o limitata-  
principale



un certo tempo, si raggiungono facilmente temperature inferiori a quella critica, e raggiungendo la temperatura di liquefazione alla pressione interna dell'apparecchio allora una parte dell'aria compressa passa allo stato liquido.

Nei primi processi di Linde era necessario comprimere l'aria a 150-200 atmosfere, però in seguito si ebbero continui perfezionamenti, specialmente nella fabbricazione di scambiatori di calore sempre più efficienti e nel miglioramento dell'isolamento termico, così che 15-20 anni fa si era scesi ad una compressione di una ventina di atmosfere, mentre oggi si riesce a produrre dell'aria liquida in impianti di grande potenzialità comprimendola soltanto a 4-5 atmosfere.

Ciò non deve meravigliare, se si pensa che la energia teorica necessaria per separare l'ossigeno dall'azoto qualora la resa dei recuperatori di calore fosse del 100% (cosa impossibile a realizzarsi in pratica) e qualora il processo fosse già iniziato, sarebbe quella occorrente per comprimere l'azoto da 0,8 atm. (pressione parziale dell'azoto sull'aria) a 1 atm., e l'ossigeno da 0,2 atm. ad 1 atm.. Questa considerazione però non ha importanza pratica e non tiene conto del fatto che in una colonna di retifica si ha una perdita di carico dalla base alla testa della colonna. Inoltre per ogni trasmissione di calore è richiesto un salto termico.

Per un gas reale vale, con sufficiente approssimazione, la equazione di stato di Van der Waals.

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right) (v - b) = R T$$

diamo i valori di  $a$  e  $b$  alla temperatura ambiente per alcuni gas:

	a	b	c <sub>p</sub>
O <sub>2</sub>	1,35	0,31	6,9
CO <sub>2</sub>	3,61	0,43	8,89
H <sub>2</sub>	0,244	0,0267	6,87

$R T = 2 \cdot (273+15) = 576$  alla temperatura di 15°.

Il raffreddamento che subisce nell'espansione della pressione  $p_1$  e  $p_2$  effettuata senza compiere lavoro esterno è dato da:

$$T_1 - T_2 = \left( \frac{2^a}{RT} - b \right) \frac{p_1 - p_2}{c_p}$$

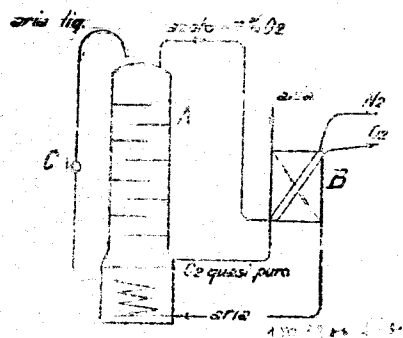
doce  $c_p$  è il calore specifico del gas a pressione costante.

Nel caso dell'aria  $\frac{2^a}{RT}$  è maggiore di  $b$  ed il gas si raffredda. Nel caso dell'idrogeno alla temperatura ordinaria  $\left( \frac{2^a}{RT} - b \right) \approx 0$  quindi il gas si riscalda.

Solo a temperature molto basse al di sotto della "temperatura di inversione" (-80) l'idrogeno si raffredda per espansione.

Il tipo più semplice di apparecchio per la produzione e la rettificazione dell'aria liquida è quello rappresentato nella figura (primo apparecchio di Linde).

Esso è costituito da una colonna di rettifica A alimentata dall'alto da aria liquida. Questa scende nei vari piatti della colonna di rettifica evaporando in parte e contemporaneamente fungendo da liquido di riflusso; sic-



come scendendo si trova una temperatura superiore, nei piatti bassi si ha arricchimento nel componente meno volatile cioè in ossigeno, mentre in alto si liberano vapori più ricchi di azoto (punto di ebollizione dell'ossigeno:  $-182,9$ , dell'azoto:  $-195,8$ ).

L'ossigeno e l'azoto prodotti vengono inviati separatamente nello scambiatore di calore dove cedono le loro frigorifiche all'aria di alimentazione. Quest'ultima per essere liquefatta prima di passare nello scambiatore di calore B è stata compressa a  $150-200 \text{ atm}$ , in B essa subisce un primo raffreddamento, quindi viene inviata nel serpentino che si trova alla base della colonna A dove continua a raffreddarsi e infine viene fatta espandere mediante la valvola di espansione C.

La liquefazione dell'aria avviene principalmente a spese del calore di evaporazione della fase liquida bollente alla base della colonna all'atto del passaggio nel serpentino di A, in C a causa della diminuzione di pressione si ha un ulteriore abbassamento della temperatura, cosicchè in testa alla colonna la temperatura è minore che non in coda.

E' chiaro che un processo di questo tipo, mentre permette di ottenere dal basso (se si ha un sufficiente numero di piatti), ossigeno alquanto puro ( $95-98\%$ ), non è però in grado di dare azoto egualmente puro, dato che questo viene estratto dal piatto superiore che è pure il piatto di alimentazione e quindi i vapori che in esso sono presenti sono in equilibrio con l'aria liquida introdotta (per avere vapori di

si trova  
superio-  
rassi si  
nel com  
atile  
, mentre  
ano vapo  
azoto  
zione del  
09, del-

vengono  
di calo  
a di ali-  
uefatta  
al B  
sa subi-  
ne invia-  
e della  
e infine  
ola di e-

ene prin-  
azione  
ella co-  
tino di  
essione  
empera-  
tempera-

uesto ti-  
so (se si  
sigho  
rado di  
esto vie-  
pure il  
ri che  
o con  
pori di

azoto puro si dovrebbe avere un riflusso di un liquido costituito da azoto puro che venga introdotto in una colonna superiore di esaurimento).

In pratica si può avere con tale impianto azoto contenente al minimo circa il 7% di ossigeno.

Processi di questo tipo possono convenire per piccoli impianti in cui si richiede solo l'arricchimento dell'ossigeno e non interessa l'azoto (ad esempio saldatura ossiacetilenica), ma non può essere in nessun caso adottato per i processi che richiedono azoto purissimo, come la sintesi dell'ammoniaca.

Un perfezionamento del sistema precedente, che ovvia all'inconveniente su accennato, è quello rappresentato in fig. 61.

Qui l'alimentazione della colonna di rettifica invece che dall'alto si esegue a media altezza. La parte bassa della colonna funziona come nel primo caso, fornendo ossigeno molto puro, nella parte alta invece si stabilisce un riflusso di azoto liquido che si ottiene prelevando una parte del gas dell'ultimo piatto, ricomprimendolo, raffreddandolo mediante uno scambiatore di calore, facendolo nuovamente passare in base alla colonna di rettifica ed infine facendolo nuovamente espandere mediante la valvola D.

I sistemi oggi impiegati sono più semplici perchè eliminano la compressione a parte

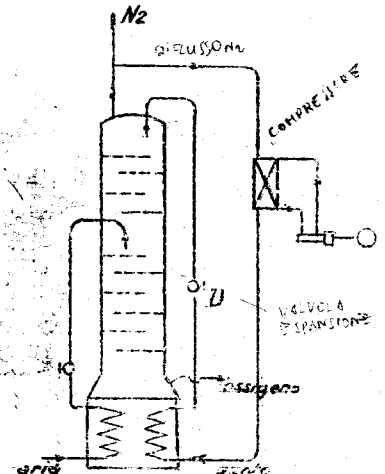


Fig. 61

dell'azoto. Prima di passare alla loro descrizione, accenniamo alla questione se sia più conveniente eseguire la rettificazione dell'aria liquida alla pressione ordinaria oppure sotto pressione.

Il lavoro alla pressione ordinaria oltre al vantaggio di permettere la realizzazione di economie nella costruzione dell'impianto, presenta pure quello di richiedere delle colonne di rettifica meno alte, perchè al diminuire della pressione la rettificazione del sistema ossigeno-azoto risulta più facile.

Nella fig. 62 sono riportati alcuni diagrammi tensioni di vapore - temperatura per la

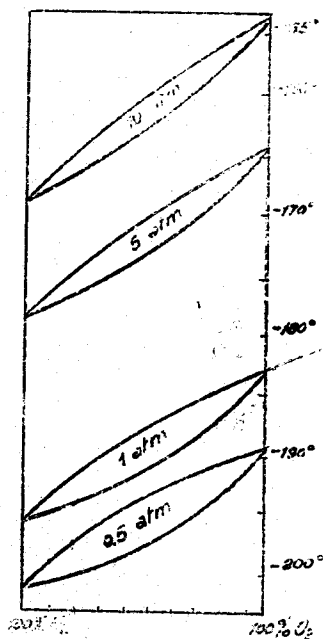


Fig. 62

miscela ossigeno liquido-azoto liquido, relativi a varie pressioni.

Si vede che al crescere della pressione le coppie di curve che danno rispettivamente la composizione del vapore e quella del liquido risultano sempre più avvicinate, quindi per eseguire una rettifica efficiente, ad alta pressione occorre un numero di piatti maggiore che non a bassa pressione.

Lavorando però a pressione elevata si ha il vantaggio che essendo più alti i pun-

ti di ebollizione dell'ossigeno e dell'azoto liquido, la temperatura che bisogna tenere nella colonna di rettifica è meno bassa, cosicchè risulta più facile l'isolamento termico delle apparecchiature.

descrizio  
 à conve-  
 aria li-  
 sotto

aria ol-  
 tizzazione  
 tanto, pre-  
 colonne  
 quire del  
 tema ossi-

alcuni dia  
 a p la  
 gene liqui-  
 uido, rela-  
 pressioni.  
 che al cre-  
 pressione  
 curve che  
 tivamente  
 one del va-  
 a del li-  
 ano sempre  
 te, quindi  
 una retti-  
 nte, ad al-  
 occorre  
 piatti  
 non a

o però a  
 evata si  
 gio che  
 alti i pun-  
 'azoto li-  
 re nella  
 sicchè ri-  
 delle ap-

In pratica però si preferisce operare a pressione poco superiore a quella atmosferica eseguendo dei rivestimenti termici molto efficienti che permettono di tenere le temperature richieste ( $-195^{\circ}$  in alto della colonna e  $-183^{\circ}$  al basso). Solo in alcuni casi particolari si eseguisce la rettifica sotto pressione (10-12 atm.) e ciò specialmente quando occorre ottenere i gas separati allo stato compresso.

Un ulteriore perfezionamento si ha con l'apparecchio indicato in fig. 6).

La differenza fra questo e il precedente è che in questo, per avere un riflusso di azoto, non si esegue la compressione e la liquefazione a parte dell'azoto ottenuto in testa alla colonna, ma si usano condensatori costituiti da due fasci tubieri in serie. L'aria compressa e raffreddata sale dai tubi centrali e scende dai periferici condensandosi. I tubi sono calcolati in modo che la condensazione avvenga in entrambi, solo nei tubi centrali condensa un'aria molto arricchita in ossigeno che ha una temperatura di liquefazione più elevata, mentre nei secondi condensa in prevalenza l'azoto. I due liquidi sono raccolti separatamente, la parte ricca in ossigeno è inviata a metà altezza della colonna di rettifica e costituisce il liquido di alimentazione, la parte ricca in azoto viene invece inviata in testa e costituisce il riflusso.

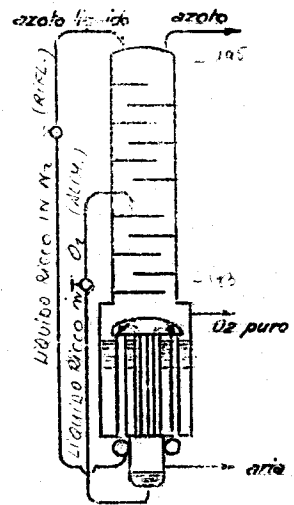


fig. 6)

E' chiaro che questo sistema non può dare dei prodotti così puri come quello descritto prima in cui il riflusso era costituito da azoto puro, però i risultati sono sempre sufficientemente buoni per certi pratici impieghi.

Passiamo ora alla descrizione del processo di rettificazione Claude che oltre all'effetto Joule-Thomson utilizza anche il raffreddamento dovuto alla produzione di un lavoro esterno effettuando l'espansione contro una pressione esterna di poco inferiore a quella del gas compresso.

Nel processo Claude l'espansione dell'aria liquida non viene perciò eseguita mediante semplice valvola di riduzione, ma entro un dispositivo a stantuffo. L'espansione del gas in tal modo è accompagnata dal lavoro esterno eseguito dallo stantuffo, lavoro che è eseguito a spese dell'energia interna del gas compresso (effetto Joule). In tali condizioni per un eguale salto di pressione, il raffreddamento del gas risulta maggiore.

Il pregio di questo sistema in pratica risulta però alquanto ridotto per il fatto che il sistema stantuffo-macchina utilizzatrice presenta dei disperdimenti termici notevoli così che il maggior raffreddamento prodotto è in parte perduto a causa della maggiore trasmissione del calore. Ciò nonostante esistono ancora impianti che lavorano con sistemi di questo tipo (specialmente in Francia). In generale l'espansione viene eseguita in due stadi, prima in un cilindro a stantuffo, con produzione di lavoro esterno ed in un secondo stadio mediante una valvola di riduzione. In alcuni impianti si è anche tentato di recuperare l'energia meccanica della pompa a stantuffo collegandola con una dinamo che funziona da freno. L'energia recuperata è però praticamente trascurabile e perciò in molti casi viene assorbita in

na non può  
lo descritt  
tuito da  
pre suffi-  
mpieghi.  
one del  
e oltre al  
ne il raf-  
un lavo-  
contro una  
quella

sione del  
ita me-  
ma entro  
one del  
voro ester  
che è esc-  
el gas com-  
zioni per  
reddamen-

in prati-  
il fatto  
lizzatri-  
notevoli  
odotto è  
re transmis  
tono anco-  
di questo  
nerale  
adi, pri-  
oduzione  
adio me-  
alcuni im-  
re l'ener-  
collegan-  
reno. L'e-  
trascura-  
orbita in

una resistenza elettrica.

Un processo oggi largamente usato dov-  
to ancora al Linde è illustrato nella fig. 64. In  
esso si hanno due co-  
lonne di rettifica so-  
rapposte in cui quel-  
la inferiore lavora a  
pressione più alta e  
quella superiore a  
pressione minore. L'a-  
ria compressa e pre-  
raffreddata viene in-  
trodotta nel serpenti-  
no in base della co-  
lonna A dove continua  
a raffreddarsi a spe-  
se del calore di eva-  
porazione del liquido  
della caldaia inferio-  
re liquefacendosi;  
quindi essa viene fat-  
ta espandere mediante  
una valvola di ridu-

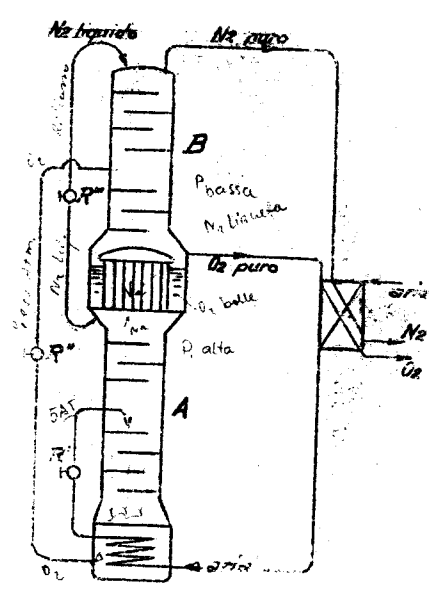


Fig. 64

zione R' fino a 5 atmosfere ed a questa pressio-  
ne è introdotta a metà altezza della colonna A.  
L'ossigeno ottenuto alla base della colonna A  
viene fatto ancora espandere fino a pressione nor-  
male mediante R'' ed alimenta la colonna superiore  
B. L'azoto che sale all'interno della colonna  
si liquefa alla base della colonna B nell'interno  
del fascio tubiero, all'esterno del quale bolle  
l'ossigeno, liquido che scende. Questa ebollizio-  
ne in seguito all'espansione avvenuta in R'', si  
verifica ad una temperatura inferiore a quella di  
condensazione dell'azoto a 5 atm.. L'azoto liqui-  
do costituisce in parte il riflusso della colonna  
A. L'altra parte di esso viene espansa in R''' e  
costituisce il riflusso della colonna B. In tal  
modo dalla colonna B viene ottenuto dell'azoto



e dell'ossigeno ad un alto grado di purezza.

In pratica solo una parte dell'aria da introdurre in A deve essere compressa a pressione alta (100-150 atm.) e poi espansa, il resto può essere immessa direttamente nella colonna A a 5 atm. sfruttando il raffreddamento prodotto nell'espansione della prima parte.

Il processo più economico è oggi quello Fränkl-Linde che esegue una compressione dell'aria a sole 4-5 atmosfere; esso è caratterizzato dall'estremo perfezionamento dei sistemi di scambio di calore e degli isolamenti termici ed è ciò che permette un preraffreddamento dell'aria così spinto che basta solo la piccola espansione della pressione di 4-5 atmosfere fino alla pressione ordinaria perchè si raggiunga la temperatura necessaria per realizzare la liquefazione e la rettifica.

Il processo Fränkl-Linde non consente però di ottenere ossigeno e azoto così puri come nei processi ad alta pressione prima descritti, esso tuttavia si presta ancora bene per molti scopi industriali.

L'innovazione più importante di questo processo nel sistema di scambio di calore, consiste nel fatto che in esso non si hanno scambiatori a fasci tubieri, ma recuperatori a camere, funzionanti sullo stesso principio dei recuperatori del processo Martin-Siemens per la produzione dell'acciaio. Si hanno delle camere ripiene di lamine ondulate fra le quali si fanno passare alternativamente l'ossigeno e l'azoto ottenuti dalla rettifica e l'aria a 5 atmosfere che si vuole preraffreddare. Il sistema oltre ad essere più economico ed efficiente degli ordinari scambiatori a tubi, consente anche delle ulteriori semplificazioni; così ad esempio permette di evitare l'ossiccazione dell'aria introdotta, in quanto il vapor d'acqua in esso conte-

nuto viene a condensarsi nelle camere formando del ghiaccio.

In alcuni vecchi impianti viene a tale scopo impiegata invece della soda caustica che agisce per il suo potere igroscopico (la potassa sarebbe più efficiente ma, è più costosa). La soda che si ottiene dopo questo assorbimento, posta in soluzione, viene impiegata con preventivo lavaggio dell'aria per l'assorbimento del  $\text{CO}_2$  (che si verifica per la formazione di  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CO}_3$ ).

Nel processo Fränkl-Linde applicabile solo quando si devono liquefare migliaia di  $\text{m}^3$  di aria all'ora, l'aria umida si secca nei recuperatori per semplice raffreddamento. I recuperatori vanno di tempo in tempo fermati per scaricare il ghiaccio che in essi si accumula.

Anche nei procedimenti ad essiccamento con potassa, questo non è assoluto e dopo circa 2 mesi di funzionamento è necessario fermare l'impianto per un paio di giorni almeno per sgelare le sostanze solidificate nelle colonne ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_2$  ecc.). La presenza di acetilene nell'aria deve essere evitata anche in tracce minime, perchè solidifica e forma miscela esplosiva con l'ossigeno liquido.

Notevoli perfezionamenti sono stati apportati di recente anche nella tecnica delle costruzioni delle colonne di rettifica. Allo scopo di poter avvicinare molto i piatti e poter usare un gran numero di essi in colonne di altezza moderata e che presentino delle perdite di carico non eccessivo, oggi si tende a costruire dei piatti in cui lo strato liquido abbia un'altezza molto piccola e che sono provvisti di un numero enorme di campanelle di piccolissime dimensioni. In Germania per esempio si costruiscono colonne di rettifica del diametro di 2m.; i cui

purezza.  
dell'aria da  
a a pressio-  
, il resto  
a colonna  
nto prodot-  
.  
è oggi quel-  
essione del-  
caratterizza  
sistemi di  
termici ed  
ento dell'a-  
lcc a espan-  
ere fino alla  
anga la tempe-  
liquefazione

on consente  
osi puri co-  
rima descritt-  
one per mol-  
nte di questo  
calore, con-  
hanno scam-  
atori a came-  
pio dei recu-  
s per la pro-  
camere ri-  
li fanno  
e l'azoto  
5 atmosfere  
tema oltre  
te degli or-  
anche delle  
esempio per-  
aria intro-  
esso conte-

piatti, ad esempio, ognuno, qual cosa come 10.000 campanelle e presentano un grado di efficienza di 0,8-0,85.

Un inconveniente che si aveva nella comune di posizione dei piatti è che la composizione del liquido nel piatto non è perfettamente eguale in tutti i punti di esso. Infatti nella zona prossima al punto di sbocco del tubo di scarico che porta il liquido che refluisce dall'alto, si ha una composizione molto vicina alla composizione media del liquido del piatto superiore, mentre man mano che ci allontaniamo da questo punto, subentrando l'influenza dei vapori che gorgogliano dal basso attraverso le campanelle, la composizione del liquido varierà sempre più.

È chiaro che in queste condizioni l'arricchimento ad opera dei vapori che attraversano lo strato liquido sarà diverso nei vari punti del piatto e ciò è una delle ragioni per cui non è possibile ottenere un elevato grado di efficienza.

Per superare questo inconveniente si è cercato di ottenere una più uniforme distribuzione del liquido di riflusso. Una moderna soluzione è quella schematicamente indicata nella figura 65 ove si vedono come i piatti sono formati da una serie di canali circolari concentrici sovrapposti da altrettanti canali capovolti che fanno la funzione delle campanelle.

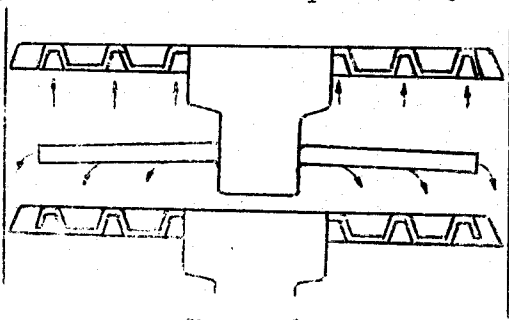


Fig. 65

come 10.000  
 efficienza

va nella co-  
 composizione  
 stamente e-  
 ti nella zo-  
 na di scari-  
 dall'alto,  
 lla compo-  
 superiore,  
 mo da que-  
 i vapori  
 le campani-  
 ra sempre

dimensioni  
 ne attraverso  
 ai vari pun-  
 di percussione  
 di effi-

niente si  
 e distribu-  
 lerna solu-  
 ta nella  
 sono forma  
 concentrici  
 ovolti che

I Vapori che salgono passano fra un canale e l'altro e sono obbligati a gorgogliare in essi. L'eccesso di liquido che defluisce è convogliato al centro ed è distribuito sul piatto sottostante mediante un sistema di tubi forati disposti a raggiera. Piatti di questo genere possono superare il grado di efficienza dell'80%.

Oltre i tipi a camere di ricupero che sono impiegati nel processo Fränkl-Linde, si costruiscono oggi scambiatori a tubi di rame di forma spiraleforme, talmente efficienti che consentono salti termici fra i gas freddi e l'aria da raffreddare di soli 3°C. Cioè se i gas escono ad esempio alla temperatura di -180°, si riesce a portare l'aria fino alla temperatura di -177°. Questi risultati si sono ottenuti disponendo i tubi che portano l'aria da preraffreddare in modo da incontrare i gas freddi secondo determinati angoli per far sì che il coefficiente di trasmissione risulti massimo.

Infine, per spiegare il progressivo diminuire del costo dell'ossigeno e dell'azoto ottenuti per rettifica dell'aria, bisogna tener conto di un ultimo fattore, e cioè della moderna tendenza di costruire impianti di dimensioni sempre più grandi, che permettono di ridurre il costo unitario di produzione.

In genere, per gli impianti chimici, le spese generali non crescono in misura proporzionale alla produzione; così ad esempio se si raddoppia la capacità lavorativa di un dato impianto, aumentando le dimensioni dei vari apparecchi o accrescendo il loro numero, generalmente non occorre raddoppiare il numero degli operai, ma basta accrescerlo solo in misura relativamente piccola. Così dicasi per altre spese come quelle che si riferiscono alla produzione di calore, di energia, di servizi generali dello

stabilimento, ecc.. In impianti grandi perciò il rapporto spese: produzione risulta più basso e quindi il costo del prodotto viene ad essere ridotto.

Nel caso degli impianti per produrre ossigeno e azoto dall'aria, le economie che si realizzano con grandi impianti sono particolarmente forti, come può rilevarsi dai dati che riproduciamo, che si riferiscono a due impianti uno della potenzialità di 50 mc. per ora di ossigeno e l'altro di 500 mc..

	50 mc/h	500 mc/h
Energia valutata a L.0,3 KWh.	50 KWh L. 15.--	350 KWh L. 105.--
Mano d'opera...	" 9.--	" 9.--
Soda	0.4 Kg." 0,50	2,5 Kg. " 3.--
Olio lubrificante.....	0.04 " " 0.35	0.3 " " 2.40
Ammortamento e manutenzione...	" 8.40	" 28.--
	<u>L. 33.25</u>	<u>L. 147.40</u>

L'ammortamento dell'impianto più interessante del capitale investito si valuta in genere nel 12-20% annuo rispetto al capitale speso, che può ritenersi nel primo caso di 300.000 lire e nel secondo di 1.000.000.

La valutazione è stata fatta ammettendo nell'anno 300 giorni di funzionamento di 24 ore ciascuno.

Nel primo caso si vede che il mc. di ossigeno viene a costare L. 0,65 mentre nel secondo viene a costare L. 0,30. Qualora si disponesse di energia ad un prezzo più basso, il

di perciò  
a più basso  
ad essere

r produrre  
mie che si  
particolarmen  
i che ripro-  
pianti uno  
di ossige-

500 mc/h	
KWh L.	105.--
"	9.--
Kg. "	3.--
" "	2.40
"	28.--
<hr/>	
L.	147.40

ato più inte-  
valuta in ge-  
apitale speso,  
300.000 lire

tta ammetten-  
mento di 24 o

e il mc. di  
ntre nel se-  
lora si di-  
ù basso, il

rapporto tra i prezzi di costo sarebbe ancora maggiore.

Con i moderni sistemi Fränkl-Linde, disponendo di energia a prezzo sufficientemente basso il costo dell'ossigeno può giungere a circa L. 0,10 il mc..

Dato questo bassissimo costo, come si è accennato, in principio, si sono aperti nuovi campi all'impiego dell'ossigeno che vanno dall'industria metallurgica alla gasificazione dei combustibili. I più grandi impianti d'Europa hanno una potenzialità di 5-6.000 mc/ora ciascuno di ossigeno con la liquefazione di 25-30.000 mc. di aria.

Dato il basso costo di fabbricazione dell'ossigeno può sembrar strano che il prezzo dell'ossigeno in bombole sia così alto (5-6 lire per mc.). Le cause di questo apparente nonsenso, sono legate alla necessità di impiego delle bombole per il trasporto del gas compresso.

Così le spese di trasporto della bombola gravano sul prodotto e siccome una bombola normale da 40 litri può contenere a 150 atmosfere al massimo 5 mc. N di gas, si vede che il costo unitario di esso sale per il costo di trasporto e servizio bombole. Può ritenersi che per distanze superiori ai 200-300 km. le spese per il trasporto di gas compresso in bombole e quelle di ritorno delle bombole vuote risultino proibitive. Questa è la ragione per cui molte fabbriche che ottengono ossigeno come sottoprodotto, preferiscono scaricarlo nell'atmosfera anziché comprimerlo e porlo in vendita in località lontane di consumo.

Sul costo del gas compresso grava anche il notevole prezzo della bombola e l'ammortamento dei capitali investiti per la necessità di stabilire degli enormi parchi-bombole, dovuti al fat-

to che ciascuna bombola non può essere utilizzata (per il tempo di permanenza in mano dei clienti e per i trasporti) che poche decine di volte in un anno.

Gli stabilimenti produttivi sono così costretti a tenere in circolazione delle decine di migliaia di bombole il cui valore unitario non è indifferente (circa 200 lire per ogni bombola).

Volendo impiegare recipienti che abbiano un peso minore delle bombole si è pensato di trasportare l'ossigeno allo stato liquido al la pressione ordinaria (alla quale corrisponde la temperatura di  $-185^{\circ}$ ) impiegando recipienti fabbricati sul principio dei vasi Dewar. In questo modo è possibile portare delle grandi quantità di ossigeno senza che le pareti debbano resistere a pressione. E' chiaro però che l'uso di tali recipienti è limitato solo ai casi in cui l'ossigeno trasportato debba essere immediatamente utilizzato, dato che per l'inevitabile trasmissione del calore attraverso le pareti, il liquido contenuto è soggetto ad una continua evaporazione.

#### Produzione di idrogeno

La produzione di idrogeno ha assunto nella moderna industria chimica un'importanza straordinaria. Il numero dei processi chimici che impiegano come materia prima fondamentale o subsidiaria l'idrogeno, da solo o in miscela con altri gas è diventata oggi enormemente grande (produzione di ammoniaca, processo Bergius per l'idrogenazione del carbone, idrogenazione dei petroli, sintesi Fischer, sintesi del metanolo, riduzioni diverse, ecc.) e le quantità di idrogeno che vengono prodotte per alimentare queste industrie possono definirsi formidabili. Si calcola che solo per la produzione di benzina sin-

re utiliz-  
mano dei  
decine di

i sono così  
elle decine  
unitario  
per ogni bom-

ti che ab-  
si è pensato  
liquido al  
corrisponde  
recipienti  
war. In que-  
grandi quan-  
debbano re-  
che l'uso  
di casi in  
vere immedia-  
inevitabile  
e pareti, il  
continua eva

ha assunto  
importanza  
si chimici  
fondamentale o  
miscela con  
te grande  
Bergius per  
razione dei  
il metanolo,  
tà di idro-  
tare queste  
ili. Si cal-  
benzina sin-

tetica in Germania vengono prodotti gas conte-  
nenti oltre 25-30.000.000 di mc. di idrogeno al  
giorno.

I metodi di produzione diretta dell'i-  
drogeno sono essenzialmente tre:

- 1) produzione per via elettrolitica;
- 2) produzione dal contatto ferro-vapor d'ac-  
qua;
- 3) conversione del gas d'acqua.

Esistono poi altri processi che consen-  
tono di ottenere idrogeno impiegando sottoprodotti di particolari industrie. Fra questi si ha la produzione a partire dai gas di cokeria, della quale parleremo in seguito e che può considerarsi, allo stato attuale della tecnica, come il sistema più economico oggi realizzabile. Un altro metodo per ottenere idrogeno è quello impiegato nell'industria petrolifera, catalizzando i sottoprodotti volatili ottenuti dai vari processi di distillazione, cracking, ecc. in base alla reazione endotermica:



realizzabile cataliticamente a temperature di  
700-800°. Di questo processo parleremo nella  
seconda parte del Corso.

Convieni adoperare un metodo piuttosto che l'altro a seconda della quantità di idrogeno da produrre ed a seconda delle condizioni ambientali.

Per il momento riferiamoci ai 3 metodi di produzione diretta sopra elencati; fra questi ad esempio per la Germania, si può ritenere che per produzioni di idrogeno minori di 1.000 mc/ora convenga impiegare il metodo elettrolitico, fra i mille e i duemila mc. conviene usare il processo ferro + Vapore, mentre per produzioni superiori ai 2.000 mc. il processo



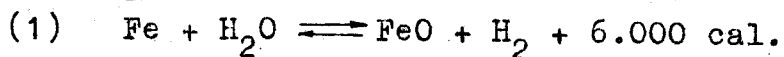
più conveniente è quello di conversione.

Per noi il processo del ferro e vapor d'acqua ha scarsa importanza, perchè esso richiede una notevole quantità di calore. In Italia infatti mentre il costo del KWh idro-elettrico può ritenersi eguale e talvolta inferiore a quello termico della Germania, non così può dirsi per il costo della caloria, data la minore disponibilità e il maggior prezzo dei nostri combustibili.

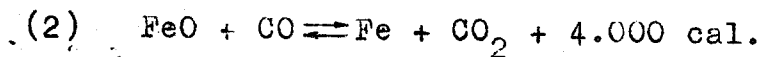
#### Idrogeno da vapore più ferro metallico

Acenniamo dapprima brevemente a questo processo che viene indicato di solito col nome di Bamag-Messerschmitt; quindi passeremo alla descrizione dei processi per noi più importanti di conversione, di elettrolisi e di distillazione dei gas di cokeria.

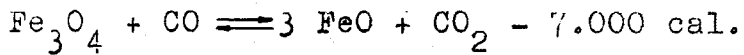
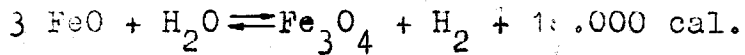
La produzione di idrogeno dal contatto vapor d'acqua-ferro metallico si basa sulla seguente reazione che ha luogo a temperature superiori ai 300°



l'ossido di ferro prodotto viene rigenerato inviando su di esso del gas d'acqua:



in pratica accanto all'FeO si formano degli ossidi superiori, specialmente ossido salino, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, il cui calore di formazione dagli elementi è di 257.000 cal. (89.000 cal. per grammo atomo di ferro) e quindi entrano in gioco anche le seguenti reazioni:



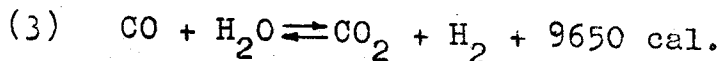
Tutte queste reazioni nelle condizioni in cui si operano, sono reazioni di equilibrio e perciò non si svolgono in maniera completa. Le rese teoriche sono definite dai valori che assumono le costanti di equilibrio delle reazioni di produzione di idrogeno e di quelle di rigenerazione alla temperatura in questione. Trattandosi di reazioni eterogenee ed essendo le fasi ferro ed ossido di ferro solide, l'equilibrio dipende solo dalla pressione parziale dei componenti gassosi ( $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ).

$$K'p = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}}$$

$$K''p = \frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}_2}}$$

La resa risulta in genere piuttosto bassa, ed è questa la ragione per cui questo processo non ha trovato sviluppo se non nei luoghi in cui è facile produrre del calore a basso prezzo, per preriscaldare i gas reagenti ed in particolare per il forte eccesso di vapore acqueo che occorre impiegare.

Accanto alle precedenti reazioni bisogna anche considerare quella di equilibrio del gas d'acqua:



tutte queste reazioni avvengono senza variazione di volume, quindi il processo complessivo non è influenzato dalla pressione.

L'apparecchio ideato da Messerschmitt per eseguire la reazione, consiste (fig. 66) in

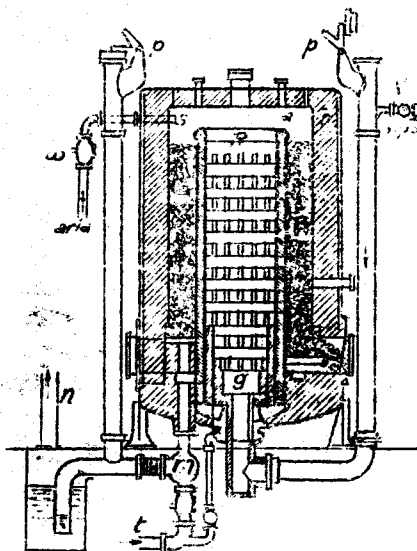


Fig. 212

due cilindri concentrici di materiale refrattario; la parte centrale è piena di materiale ceramico e funziona da recuperatore di calore, mentre nell'intercapedine fra i due cilindri è posta la massa attiva costituita da ossido di ferro (nella prima operazione si usa del minerale, ematite o magnetite).

La prima fase dell'operazione consiste nella riduzione degli ossidi di ferro a ferro

metallico, che si segue introducendo dal basso dello strato di minerale preriscaldato, del gas d'acqua calda, che provoca la reazione (1). Il gas d'acqua calda attraversato lo strato di minerale contiene ancora circa il 50% fra  $H_2$  e  $CO$  che non ha reagito; esso viene bruciato con aria nella parte centrale dell'apparecchio e serve così a preriscaldarlo per l'operazione successiva.

Quando l'ossido di ferro è in gran parte ridotto e l'apparecchio è caldo, si inizia la seconda fase, introducendo del vapor d'acqua dal basso della parte centrale. Il vapore si preriscalda a contatto delle masse di materiale ceramico che spiccano da accumulatori di calore risalendo il cilindro interno, quindi ridiscendendo all'esterno e viene a contatto con il ferro metallico ridotto dando luogo ad idrogeno.

Il tempo di ciascuna fase che una volta era di circa mezz'ora, negli odierni impianti, perfezionati per opera specialmente della Bamag, non va oltre ai 10-12 minuti.

L'inconveniente principale di questo processo è come già accennato il suo forte consumo di carbone (usando del coke occorre circa un kg. di coke per mc. di idrogeno per produrre il gas d'acqua occorrente per la riduzione e per il riscaldamento).

Per aumentare al massimo la resa complessiva bisogna mettersi nelle condizioni per cui entrambe le reazioni (1) e (2) diano la resa massima compatibilmente con una sufficiente velocità di reazione.

Dai valori che assumono la costante  $K'p$  si vede che al crescere della temperatura la formazione di idrogeno è meno favorita. Le segue che per avere una certa produzione di idrogeno, operando ad alta temperatura, occorrerà impiegare una quantità di vapore superiore che non a bassa.

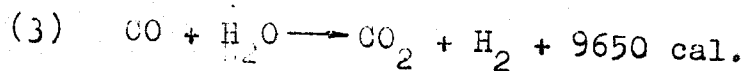
Tuttavia non è possibile abbassare di molto la temperatura di lavoro perchè in tal caso si avrebbe un eccessivo rallentamento della reazione che obbligherebbe ad impiegare tempi di contatto troppo lunghi che renderebbero il processo non economico.

Si è osservato che qualche vantaggio potrebbe aversi lavorando sotto pressione, non ostante che la pressione non influisca sensibilmente sull'equilibrio (fatto comune, come visto, a tutte le reazioni che avvengono senza variazione di volume). L'impiego della pressione per metterebbe di ridurre le dimensioni delle apparecchiature avendo i gas un volume minore; esso non ha però avuto pratiche applicazioni data la maggiore complicazione che porterebbe nell'impianto.

La rigenerazione del ferro ossidato può farsi anche con gas di cokeria; in tal caso occorrono circa 1,5 mc. di gas di cokeria per ottenere un mc. di idrogeno.

### Processi di conversione

La conversione del gas d'acqua è basata sulla già scritta reazione di equilibrio del gas d'acqua:



La tonalità termica varia, come sappiamo, con la temperatura, perchè con la temperatura variano i calori specifici delle specie presenti. A seconda che si riferisca alle condizioni effettive di lavoro (temperatura 400-450°) o alla temperatura ambiente, si avranno quindi delle differenze che spiegano come nei manuali possono trovarsi dei valori diversi per le tonalità termiche della medesima reazione.

La costante di equilibrio di questa reazione è data dall'espressione:

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}$$

si osserva che essa è calcolabile in base alla conoscenza delle costanti di equilibrio delle due reazioni (1) e (2) considerate per il processo Messeschmitt. Infatti la reazione (3) può immaginarsi come somma delle due reazioni (1) e (2) supposto che si verificano contemporaneamente. La costante di equilibrio della (3) è data dal prodotto delle costanti di equilibrio della (1) e della (2).

$$K_p = K'p \cdot K''p$$

come facilmente può verificarsi. Siamo di fronte ad un equilibrio concatenato: note le costanti di equilibrio di due qualsiasi delle reazioni risulta determinata quella della terza.

In alcuni casi si può ammettere che le reazioni (1) e (2) abbiano effettivamente luogo. Nelle prime applicazioni del processo di conversione, infatti, si usava come catalizzatore del ferro metallico, alla cui superficie si può pensare che si formino come composti labili degli ossidi di ferro lungenti da intermediari delle due reazioni (1) e (2).

Si vedè quindi che almeno nella sua prima forma, il processo di conversione non è che una derivazione del processo vapor d'acqua + ferro, e l'unica differenza fra i due consiste nel fatto che uno avviene in fasi distinte, realizzando la vera e propria trasformazione chimica della massa attiva presente (ferro), mentre l'altro si svolge in maniera continua e la massa attiva funge cataliticamente.

E' chiaro che il secondo processo presenta sul primo dei notevoli vantaggi. A parte il pregio della lavorazione continua, esso permette di ottenere un migliore bilancio termico, perchè mentre nel processo Messerschmitt, nella fase di rigenerazione, il calore sviluppato serve solo a scaldare le camere e quindi poteva solo in parte essere utilizzato nel processo successivo, qui avvenendo i due processi contemporaneamente, tutto il calore sviluppato nella reazione di ossidazione del CO viene completamente utilizzato per riscaldare il vapor d'acqua presente.

Inoltre dato che non si ha trasformazione chimica del ferro, ma questo agisce solo cataliticamente, occorre un volume di esso di gran lunga minore, ciò che permette di ridurre in misura notevole le dimensioni della apparecchiatura.

Oggi oltre al ferro attivato con altri ossidi (di alluminio, di cromo, di metalli alcalini come il potassio ecc.) si usano altri catalizzatori a base di ossido di magnesio e di al-

acqua è basata  
librio del

cal.

come sappia  
temperatura  
specie pre-  
e condizio-  
OO-450°)

no quindi  
i manuali  
er le tona-

i questa

base alla  
io delle  
r il proces-  
(3) può im-  
ni (1) e(2)  
oraneamente.  
data dal  
della (1)

di fronte  
costanti  
reazioni ri-

tri ossidi, la cui azione non è però dovuta alla loro facoltà di dare reazioni di ossido-riduzione, ma piuttosto al loro potere assorbente.

Nella tabella seguente sono dati i valori sperimentali di  $K_p$  al variare della temperatura.

t =	400°	500°	600°	700°	800°	900°	1000°
$K_p$ =	0,085	0,196	0,38	0,62	0,97	1,29	1,68

la dipendenza di  $\lg K_p$  da  $T$  è data analiticamente dalla formula teorica:

$$\lg K_p = \frac{2170}{T} - 0,979 \lg T + 1,082 \cdot 10^3 T - 0,1734 \cdot 10^6 T^{-1} + 0,286$$

Questa formula è quella ottenuta per integrazione dell'isocora di Van't Hoff vista a suo tempo e i vari suoi termini corrispondono a quelli in esse presenti (1, 2, 3, 4). L'ultimo termine è la costante di integrazione che racchiude le costanti chimiche delle specie presenti.

Tale variazione di  $K_p$  è rappresentata nel diagramma riportato nella fig. 67.

Si vede che  $K_p$  cresce notevolmente con la temperatura, quindi la reazione (3) è maggiormente spostata verso destra a bassa temperatura anziché ad alta.

Nonostante che l'equilibrio termodinamico risulti più favorevole, anche questa volta non è possibile operare a temperature inferiori a 400° date le altrimenti sfavorevoli condizioni cinetiche.

La reazione come abbiamo visto, non è influenzata dalla pressione, tuttavia hanno un certo tempo incontrato favore, impianti lavoranti alla pressione di 5-6 atmosfere (di recente

lavorata alla  
lo-riduzio-  
nente.

dati i va-  
lla tempera

300°	1000°
1,29	1,68

ticamente

5

integrazio-  
suo tempo  
quelli in  
o termine è  
iude le co-

presentata

olmente con  
) è maggior-  
temperatura

termodina-  
esta volta  
inferiori  
condizio-

sto, non è  
hanno un  
ti lavoran-  
i recente

(anche 20-30 atmosfere).

Il principale vantaggio di questi sistemi consiste nel fatto che essi hanno la possibilità di ridurre il volume delle apparecchiature: infatti alla pressione ad esempio di 5-6 atmosfere il volume totale dei gas risulta solo  $1/5 - 1/6$  di quello a pressione ordinaria. In questo modo poi il gas è ottenuto già sotto pressione e non è necessario comprimerlo per la successiva eliminazione del  $CO_2$  (eliminazione che ordinariamente si esegue come vedremo per lavaggio dei gas con acqua sotto pressione).

Si ritiene generalmente che gli impianti sotto pressione abbiano un costo notevolmente maggiore di quelli a pressione ordinaria per la necessità di usare accessori di metallo più forti: in realtà però il peso dell'impianto risulta minore specialmente quando si opera a pressioni non troppo alte come nel nostro caso. Infatti l'aumento dello spessore delle apparecchiature dovuto alla pressione è generalmente molto piccolo rispetto allo spessore che è necessario in ogni caso per la stabilità della costruzione; tale aumento può essere notevolmente compensato dai vantaggi che si presentano la lavorazione sotto pressione e soprattutto dal fatto che si riducono i volumi occorrenti.

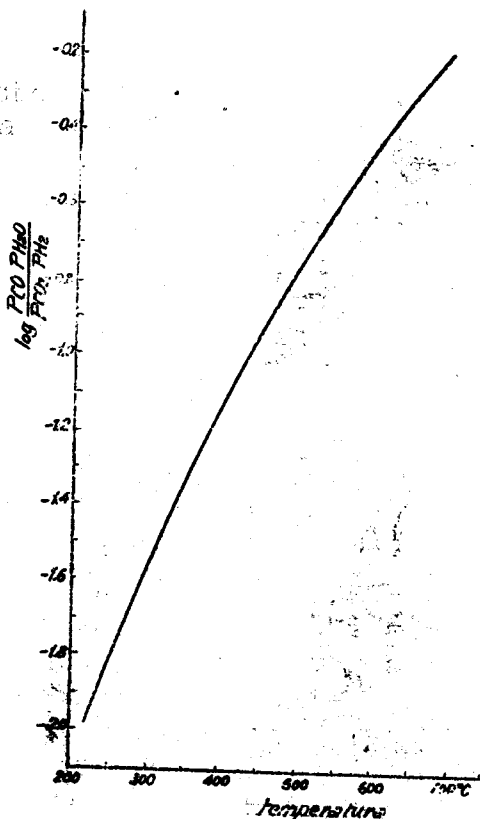


Fig. 67



Uno svantaggio dei convertitori sotto pressione è quello che occorre impiegare vapor d'acqua compresso, per il quale quindi non può essere sfruttato il salto fra la pressione di produzione e quella di utilizzazione.

Oggi però tendono ad essere preferiti nuovamente i processi a pressione atmosferica e ciò specialmente perché essi consentono di recuperare il calore del vapor d'acqua impiegato in eccesso.

E' da osservare infatti che affinché la reazione si svolga con buona resa, occorre impiegare un forte eccesso di vapor d'acqua. Tale eccesso può essere calcolato teoricamente in base al valore del  $K_p$ .

Supponiamo ad esempio che nel gas finale si voglia un contenuto del 2% di CO: la pressione parziale del CO nelle condizioni finali di equilibrio (operando a pressione atmosferica) sarà per ciò 0,02: dette a, b, c, rispettivamente le pressioni parziali iniziali di CO,  $CO_2$  e  $H_2$  e indicando con x la pressione parziale iniziale incognita del vapore occorrente, si osserva che la pressione parziale finale del vapore è data da:

$$x - (a - 0,02)$$

(infatti la quantità di  $H_2O$  che ha reagito è uguale a quella di CO che si è trasformato, cioè:  $a - 0,02$ ). Ripetendo lo stesso ragionamento per gli altri componenti presenti e sostituendo nelle formule del  $K_p$  si ha:

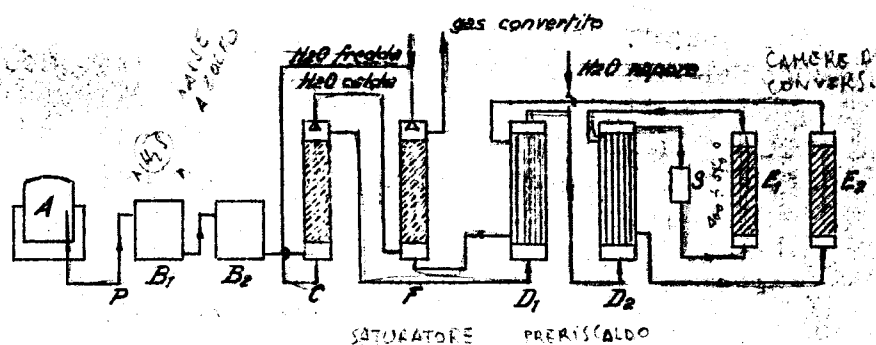
$$K_p = \frac{0,02 \cdot x - (a - 0,02)}{(b + a - 0,02) (c + a - 0,02)}$$

$$- 2p_{CO} = 10 - 0,02 = 9,98$$

$$- \dots = 2p_{H_2O} = 17,42$$

risolvendo questa equazione rispetto a  $x$  e sostituendo i valori di  $a$ ,  $b$ ,  $c$  e  $A_p$  si vede che per avere il contenuto percentuale finale del 2% di CO, occorre un valore  $x$  piuttosto forte. Questo valore è quello teorico, ma siccome in realtà l'equilibrio non viene raggiunto la quantità di vapore deve essere aumentata. In pratica se ne usano 2,5-3 volumi per volume di gas da convertire.

Negli impianti funzionanti a pressione atmosferica, la maggior parte del calore di condensazione di questo vapore viene recuperato, come abbiamo detto. In figura è rappresentato lo schema di un impianto di questo tipo: A è un ga-



SATURATORE PRERISCALDO  
Fig. 68

sometro per la raccolta del gas d'acqua. Questo mediante il compressore P viene spinto attraverso le due casse a zolfo  $B_1$ ,  $B_2$  nelle quali viene depurato dall'idrogeno solforato mediante i metodi a cui accenneremo in seguito. Quindi il gas passa attraverso il saturatore C riempito con anelli Raschig, nel quale viene a contatto con una pioggia di acqua calda di ricupero e si satura di vapore acqueo, quindi si preriscalda negli scambiatori di calore  $D_1$ ,  $D_2$  ed infine giunge alla prima camera di conversione  $E_1$  in cui si trova in presenza del catalizzatore. Fra i due

titori sotto egare vapore ndi non può essione di e. re preferiti atmosferica e ttono di ricu- impiegato in

che affinché se, occorre c d'acqua. Ta- oricamente in

e nel gas fi- di CO: la ndizioni fina one atmosfere- b, c, rispetti iali di CO, sione parzia-

occorrente, si finale del va-

a reagito è u- sfoato, cioè: gionamento per ostituendo nel-

0,02)  
0,02)

scambiatori di calore  $D_1$ ,  $D_2$  viene addizionato il vapor d'acqua necessario per la conversione che, come abbiamo detto, è in grande eccesso. Le due camere di conversione sono tenute a temperatura diversa: la prima ad una temperatura ( $400-500^\circ$ ) più elevata della seconda per avere una elevata velocità di reazione: la seconda è tenuta alla temperatura più bassa di circa  $400^\circ-450^\circ$  per raggiungere condizioni di equilibrio più favorevoli. I gas caldi che si ottengono da  $E_1$ , cedono una parte del loro calore nel secondo scambiatore  $D_2$  per preriscaldare i gas che devono ancora reagire: i gas che escono da  $D_2$ , più freddi, vengono introdotti nella seconda camera di conversione  $E_2$ , nella quale la reazione è completa.

I gas che escono da  $E_2$  ricchi di idrogeno e  $CO_2$  e contenenti ancora l'eccesso di vapor d'acqua cedono una parte del loro calore sensibile nel primo scambiatore  $D_1$ , il resto del calore che posseggono viene loro sottratto nella colonna  $F$  nella quale scende dall'alto dell'acqua fredda. In questo contatto la maggior parte dell'eccesso di vapore trascinato dai gas viene condensato e si unisce al resto dell'acqua che viene estratta alla base di  $F$ . Quest'acqua calda così ottenuta è quella utilizzata per formare la pioggia nel saturatore  $C_1$ . In quest'ultimo passaggio l'acqua viene raffreddata e quindi addizionata di un'ulteriore quantità d'acqua fredda, torna in cielo nella colonna  $F$ . Una parte dell'acqua calda in  $C_1$  satura di vapore il gas con cui viene a contatto. Perciò la quantità di vapore da introdurre dopo lo scambiatore  $D_1$  risulta diminuito.

La temperatura necessaria nelle camere di conversione spesso viene raggiunta automaticamente per l'esotermicità della reazione stessa. Però, affinché detta reazione abbia inizio, bisogna che in un primo tempo i gas introdotti vengano scaldati con una sorgente esterna. A tale scopo è installata la stufa **S** visibile in figura il cui funzionamento è limitato al tempo di avviamento dell'impianto. Negli impianti italiani la stufa **S** funziona elettricamente; in alcuni impianti americani essa è invece costituita da un fascio tubiero con riscaldamento diretto dall'esterno con fumi caldi prodotti dalla combustione di gas combustibili.

Non sempre il calore svolto nella reazione di conversione è sufficiente per tenere la temperatura dei gas reagenti all'altezza voluta. Il calore sviluppato nelle reazioni dipende evidentemente dalla quantità di CO contenuto nel gas d'acqua di partenza, perchè è il CO e non l'idrogeno che prende parte alla reazione (3). Ne segue che i gas d'acqua molto ricchi di idrogeno che si ottengono, come vedremo, in alcuni moderni processi di gasificazione, si adattano poco per la conversione (possono però essere usati direttamente per certe sintesi chimiche).

Supponiamo ad esempio di avere un gas d'acqua con il 32% di CO e di convertire il 30% del CO (tenore finale 2%). Essendo 9650 cal. il calore di reazione (riferito cioè alla grammo-molecola) della reazione di conversione, un mc. di gas sviluppa il calore:

$$\frac{9650}{22,4} \cdot 0,3 = 129 \text{ cal.}$$

Questo calore tenuto conto del calore specifico medio della miscela gassosa presente e tenuto conto dell'eccesso di vapore, risulta sufficientemente

te per innalzare la temperatura di oltre 100°.

Infatti supposto di mescolare 1 m<sup>3</sup> di gas (calore specifico medio a 200° = 0,35 cal. per m<sup>3</sup>N, con 1,5 m<sup>3</sup> di vapore calore specifico 0,47 cal/Kg = 0,38 cal/m<sup>3</sup>N) risulta che le 129 cal. svolte riscaldano 1 m<sup>3</sup> di gas più 1,5 m<sup>3</sup> di vapore acqueo (considerati nelle condizioni normali di T gradi dove:

$$129 = (0,33 + 1,5 \cdot 0,47) T$$

$$T = 124^{\circ}$$

Tenuto conto dei disperdimenti termici degli apparecchi di conversione (termicamente prodotti), che possono ad esempio corrispondere ad un raffreddamento dei gas di 20°-30° risulta disponibile un salto termico di quasi 100° per il funzionamento degli scambiatori di calore che risulta sufficiente.

Il bilancio termico si chiude perciò senza apporto di calore dall'esterno. Se però il gas d'acqua iniziale è povero in CO (contenuto inferiore al 25%) il calore di reazione non basta per mantenere la temperatura all'altezza voluta ed è in tal caso necessario azionare la stufa anche dopo che la reazione è avviata. Si osserva a questo proposito un apparente non senso: è cioè che per produrre idrogeno per conversione del gas d'acqua è preferibile partire da gas ricchi di CO e relativamente povero di idrogeno.

Avvenuta la reazione di conversione ed eliminando il vapor d'acqua nel modo visto, si ha un gas molto ricco in idrogeno e CO<sub>2</sub> e quasi esente da CO. La composizione di un gas convertito è all'incirca la seguente (caso I: gasificazione ad O<sub>2</sub> - caso II gas d'acqua normale):

oltre 100°.  
 lare 1 m<sup>3</sup> di  
 = 0,35 cal.  
 e specifico  
 che le 129  
 più 1,5 m<sup>3</sup> di  
 condizioni nor-

	I	II
H <sub>2</sub>	64 - 67 %	58 - 65 %
CO <sub>2</sub>	29 - 32 %	30 - 33 %
CO	1,5 - 3 %	1,5 - 3 %
CH <sub>4</sub>	0,5 - 1 %	0,5 - 1 %
N <sub>2</sub>	1,5 - 2,5 %	3 - 5 %

questo gas deve essere privato del CO<sub>2</sub> presente e delle eventuali impurezze (composti solforati) dannose per l'impiego dell'idrogeno per sintesi chimica.

L'eliminazione del CO<sub>2</sub> e del H<sub>2</sub>S può essere eseguita per due vie:

- 1) mediante assorbimento chimico
- 2) mediante trattamento con acqua sotto pressione.

Diciamo subito che nelle nostre condizioni quando si disponga di sufficienti quantità di acqua pura e fredda, conviene il secondo processo, per la cui realizzazione occorre solo la spesa di compressione dell'acqua e del gas, spesa che in gran parte del resto non va perduta se l'idrogeno ottenuto richiede una successiva compressione per il suo impiego.

#### Depurazione dei gas di conversione per via chimica.

Per l'assorbimento chimico si usano dei liquidi assorbenti contenenti sostanze che fissano il CO<sub>2</sub>, le quali sono spesso costituite da composti di acidi più deboli del carbonio con basi forti. Questi composti alla temperatura normale fissano il CO<sub>2</sub> e per riscaldamento sono ir-

T

mic degli ap-  
 nte prodotti,  
 re ad un raf-  
 ulta disponi-  
 o per il fun-  
 loro che ri-

niude perciò  
 no. Se però il  
 CO ( contenuto  
 azione non ba-  
 all'altezza  
 ) azionare la  
 e avviata. Si  
 arente non  
 rogeno per con-  
 ibile partire  
 e p...ero di i-

conversione ed  
 odo visto, si  
 e CO<sub>2</sub> e quasi  
 un gas conver-  
 aso 1: gasifi-  
 ua normale):

te per innalzare la temperatura di oltre  $100^{\circ}$ .

Infatti supposto di mescolare  $1 \text{ m}^3$  di gas (calore specifico medio a  $200^{\circ} = 0,35 \text{ cal. per m}^3\text{N}$ , con  $1,5 \text{ m}^3$  di vapore calore specifico  $0,47 \text{ cal/Kg} = 0,38 \text{ cal/m}^3\text{N}$ ) risulta che le  $129 \text{ cal.}$  svolte riscaldano  $1 \text{ m}^3$  di gas più  $1,5 \text{ m}^3$  di vapore acqueo (considerati nelle condizioni normali di  $T$  gradi dove:

$$129 = (0,33 + 1,5 \cdot 0,47) T$$

$$T = 124^{\circ}$$

Tenuto conto dei disperdimenti termici degli apparecchi di conversione (termicamente prodotti), che possono ad esempio corrispondere ad un raffreddamento dei gas di  $20^{\circ}$ - $30^{\circ}$  risulta disponibile un salto termico di quasi  $100^{\circ}$  per il funzionamento degli scambiatori di calore che risulta sufficiente.

Il bilancio termico si chiude perciò senza apporto di calore dall'esterno. Se però il gas d'acqua iniziale è povero in CO (contenuto inferiore al 25%) il calore di reazione non basta per mantenere la temperatura all'altezza voluta ed è in tal caso necessario azionare la stufa anche dopo che la reazione è avviata. Si osserva a questo proposito un apparente non senso: è cioè che per produrre idrogeno per conversione del gas d'acqua è preferibile partire da gas ricchi di CO e relativamente povero di idrogeno.

Avvenuta la reazione di conversione ed eliminando il vapor d'acqua nel modo visto, si ha un gas molto ricco in idrogeno e  $\text{CO}_2$  e quasi esente da CO. La composizione di un gas convertito è all'incirca la seguente (caso I: gasificazione ad  $\text{O}_2$  - caso II gas d'acqua normale):

oltre 100°.  
 olare 1 m<sup>3</sup> di  
 = 0,35 cal.  
 re specifico  
 a che le 129  
 più 1,5 m<sup>3</sup> di  
 onditioni nor-

	I	II
H <sub>2</sub>	64 - 67 %	58 - 65 %
CO <sub>2</sub>	29 - 32 %	30 - 33 %
CO	1,5 - 3 %	1,5 - 3 %
CH <sub>4</sub>	0,5 - 1 %	0,5 - 1 %
N <sub>2</sub>	1,5 - 2,5 %	3 - 5 %

questo gas deve essere privato del CO<sub>2</sub> presente e delle eventuali impurezze (composti solforati) dannose per l'impiego dell'idrogeno per sintesi chimica.

L'eliminazione del CO<sub>2</sub> e del H<sub>2</sub>S può essere eseguita per due vie:

- 1) mediante assorbimento chimico
- 2) mediante trattamento con acqua sotto pressione.

Diciamo subito che nelle nostre condizioni quando si disponga di sufficienti quantità di acqua pura e fredda, conviene il secondo processo, per la cui realizzazione occorre solo la spesa di compressione dell'acqua e del gas, spesa che in gran parte del resto non va perduta se l'idrogeno ottenuto richiede una successiva compressione per il suo impiego.

#### Depurazione dei gas di conversione per via chimica.

Per l'assorbimento chimico si usano dei liquidi assorbenti contenenti sostanze che fissano il CO<sub>2</sub>, le quali sono spesso costituite da composti di acidi più deboli del carbonio con basi forti. Questi composti alla temperatura normale fissano il CO<sub>2</sub> e per riscaldamento sono ir-

T

mici degli ap-  
 nte prodotta,  
 re ad un raf-  
 ulta disponi-  
 o per il fun-  
 lore che ri-

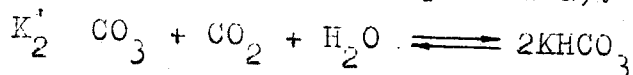
chiude perciò  
 no. Se però il  
 CO (contenuto  
 azione non ba-  
 all'altezza  
 o azionare la  
 è avviata. Si  
 arente non  
 rogeno per con-  
 ibile partire  
 e povero di i-

conversione ed  
 odo visto, si  
 e CO<sub>2</sub> e quasi  
 un gas conver-  
 aso 1: gasifi-  
 ua normale):



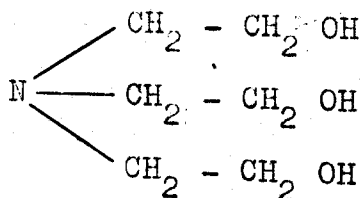
grado di liberarlo nuovamente rigenerandosi.

Fra le sostanze utilizzabili per l'assorbimento del  $\text{CO}_2$  sono ad esempio il carbonato potassico ed il carbonato sodico, i quali fissano il  $\text{CO}_2$  dando i rispettivi bicarbonati (che sono dissociabili ad alta temperatura):



Il carbonato sodico è meno adatto del potassico perchè il bicarbonato sodico che si forma è poco solubile in acqua, quindi occorrerebbe impiegare forti volumi di questa per scioglierlo, con evidente notevole spesa per il successivo riscaldamento; per tale ragione è preferibile usare il carbonato potassico, nonostante che il relativo bicarbonato richieda una più alta temperatura per la sua dissociazione.

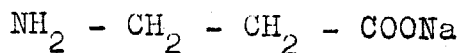
Oggi si preferisce ricorrere a composti di natura organica che esercitano l'azione assorbente perchè contengono radicali che possono essere spostati dal medesimo; questi composti devono essere inoltre non volatili. Fra essi è ad esempio la Trietanolamina (ottenuta dall'etilene che viene ossidata con cloro e ipoclorito a cloridrina etilenica  $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{Cl}$  che per reazione con ammoniacca dà la trietanolamina).



Questa è una sostanza di natura basica come le ammine semplici, ma a differenza di queste non è volatile. Inoltre è assai solubile in acqua. Il  $\text{CO}_2$  reagisce con la trietanolamina

dando il relativo carbonato che per riscaldamento torna a decomporsi.

Altra sostanza recentemente impiegata allo scopo è il così detto "alcazid" che si dice costituito da una soluzione di ammino propionato sodico:



l'acido aminopropionico essendo più debole del carbonico è da esso spostato. Al solito per riscaldamento la soluzione può essere rigenerata svolgendo il  $\text{CO}_2$  assorbito.

Funzionamento analogo hanno pure le soluzioni di fosfato trisodico,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , le quali data la poca energia dell'acido fosforico hanno reazione alcalina.

Si è in tutti questi casi in presenza di equilibri reversibili, che a causa della non volatilità dei radicali basici ed acidi e della più elevata pressione di dissociazione del  $\text{CO}_2$  dei carbonati (formati a bassa temperatura)<sup>2</sup> qualora si scaldino a temperatura elevata, possono essere spostati in un senso piuttosto che nell'altro a seconda della pressione parziale del  $\text{CO}_2$  e della temperatura.

L'impiego dell'assorbimento chimico, a parte il consumo per perdite meccaniche delle soluzioni assorbenti (che è però sempre molto piccolo) richiede un notevole consumo di calore per il riscaldamento delle soluzioni sature di  $\text{CO}_2$  (in queste operazioni si deve fornire anche il calore per l'evaporazione dell'acqua che accompagna il  $\text{CO}_2$  fissato che si sviluppa umido).

Tuttavia usando i moderni processi di assorbimento questo processo può risultare in molti casi conveniente. Contemporaneamente al  $\text{CO}_2$  tali

soluzioni assorbenti fissano anche l' $\text{H}_2\text{S}$  con un meccanismo del tutto analogo a quello del  $\text{CO}_2$ .

Assorbimento del  $\text{CO}_2$  con acqua sotto pressione

L'assorbimento con acqua è basato sulla notevole solubilità che presenta il  $\text{CO}_2$  nell'acqua.

Come si è detto parlando della solubilità dei gas nei liquidi, la quantità in peso di gas sciolto è all'incirca proporzionale alla pressione (legge di Henry), quindi per avere un assorbimento efficiente con piccoli volumi di solventi è necessario operare sotto pressione. Si è pure visto che la temperatura ha un effetto sfavorevole, come è indicato nella seguente tabella:

Solubilità del $\text{CO}_2$ in $\text{H}_2\text{O}$ a 760 mm. di Hg	
Temperatura	Vol. $\text{CO}_2$ sciolti in 1 mc. di $\text{H}_2\text{O}$
0°	1.70
10°	1.20
15°	1.02
20°	0.88
25°	0.75
35°	0.60

E' chiaro perciò che in detto processo oltre alla necessità di avere a disposizione grandi volumi di acqua, occorre che quest'acqua sia fredda.

Vedremo in seguito come si fa ad avere in pratica dell'acqua sufficientemente fredda e pura usando quella di ricupero dell'assor-

H<sub>2</sub>S con un  
del CO<sub>2</sub>.

pressione

basato  
a il CO<sub>2</sub>

ella solu-  
ità in pe-  
rzonale  
ndi per a-  
piccoli vo  
e sotto  
mpetatura  
dicato nel-

l. di Hg

in 1 mc.  
H<sub>2</sub>O

etto proces-  
disposizione  
quest'acqua

i fa ad ave-  
emente fred-  
dell'assor-

bimento medesimo.

In pratica si usa generalmente opera-  
re alla pressione di 10-30 atmosfere: la pres-  
sione dipende dalla temperatura dell'acqua di  
lavaggio dalla quantità di acqua disponibile  
e dal costo dell'energia.

La quantità di acqua da impiegare è  
generalmente notevole (volendo lavare delle de-  
cine di migliaia di mc. di gas occorre impiega-  
re delle migliaia di mc. di acqua). Dovendo que-  
sta essere pura e fredda si capisce che il pro-  
blema della disponibilità di acqua è uno dei  
maggiori che bisogna affrontare in queste in-  
stallazioni.

Perchè si possa eliminare totalmente  
il CO<sub>2</sub> (in pratica il tenore finale si può ri-  
durre al 0,1 - 0,2%), è necessario che il lavag-  
gio sia fatto in colonne di grande altezza  
(10-20 m.) in contro corrente. In tal caso, in  
alto della colonna l'acqua fresca (esente di  
CO<sub>2</sub>) incontra i gas impoveriti e li può depu-  
rare completamente, mentre l'acqua che esce al  
la base incontra i gas al massimo tenore di CO<sub>2</sub>  
e tendendo ad essere in equilibrio con questi,  
tende a saturarsi alla pressione parziale del  
CO<sub>2</sub> dei gas entrati.

In pratica occorre impiegare un ec-  
cesso di acqua, almeno il 30% in più del teo-  
rico.

Oggi generalmente, come si è già ac-  
cennato, si usa far tornare in ciclo l'acqua  
di ricupero dell'assorbimento precedente. Per  
la realizzazione di questo ciclo, la maggiore  
difficoltà incontrata è quella della completa  
eliminazione del CO<sub>2</sub> sciolto, nell'acqua senza  
procedere ad un riscaldamento notevole della  
medesima. Se l'acqua ritornasse in ciclo con  
un tenore elevato di CO<sub>2</sub> il tenore in CO<sub>2</sub> dei

gas uscenti sarebbe in equilibrio con quello dell'acqua e la depurazione completa risulterebbe impossibile.

Per ciò si usano delle colonne di degasificazione molto alte (20-25 metri), generalmente a forma iperbolica, dall'alto delle quali gocciola una soluzione, mentre dal basso viene insufflata dell'aria. La colonna è all'interno formata da una serie di liste di legno sovrapposte in maniera opportuna perchè l'acqua scendendo occupi una superficie grandissima e la perdita di carico dell'aria insufflata risulti piccola.

In questo modo la soluzione perde quasi tutto il  $\text{CO}_2$  contenuto, in modo che in essa ne resti solo la percentuale la cui tensione di  $\text{CO}_2$  è in equilibrio con la pressione parziale del  $\text{CO}_2$  nell'aria. Questo contenuto

risulta evidentemente molto piccolo. Si ha inoltre il vantaggio di raffreddare l'acqua a spese del calore di evaporazione di una parte di essa se l'aria atmosferica è secca.

In questo processo di degasificazione l'unica spesa di esercizio è quella della energia per insufflare l'aria. Nei moderni impianti si usa recuperare una parte dell'energia impiegata per la compressione dell'acqua di lavaggio, facendo espandere quest'ultima dopo l'assorbimento, in una turbina passiale con la pompa centrifuga impiegata per la compressione.

La fig. 69 rappresenta uno schema di impianto:  
A è la torre di lavaggio del gas di conversione che dopo essere stato compresso a parte entra dal basso ed esce dall'alto privo del  $\text{CO}_2$  l'acqua invece, compressa pure alla pressione voluta mediante la pompa centrifuga C, scende dal-

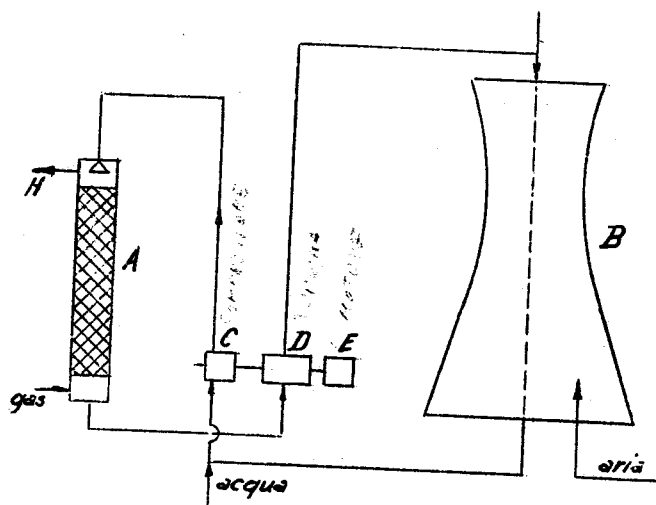


Fig. 69

l'alto della colonna, gocciola giù per gli anelli di riempimento e dopo essersi saturata di  $\text{CO}_2$  vien fatta espandere nella turbina D coassiale con la pompa C. Con questo dispositivo circa il 50% dell'energia utilizzata per la compressione dell'acqua può essere recuperata. L'acqua che esce dalla turbina D viene inviata in alto della colonna di degasificazione B, dove perde il  $\text{CO}_2$  sciolto e si raffredda e infine viene nuovamente inviata alla pompa C.

Dato che la turbina supplisce solo ad una parte dell'energia occorrente, sullo stesso asse turbina-pompa è accoppiato un motore E. Questo motore deve presentare una curva caratteristica molto piatta, in modo da avere un rendimento buono anche per un carico più elevato di quello di regime, quale si ha all'inizio dell'operazione, quando non lavora ancora la turbina.

Accanto al  $\text{CO}_2$  si sciolgono nell'acqua anche una parte di  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  presenti. Per questi gas si hanno i seguenti coefficienti di

con quello  
ta risulterà

colonne di  
metri), gene-  
ralto delle  
re dal basso  
onna è al-  
liste di le-  
na perchè  
ficie gran-  
l'aria insuf-

one perde  
odo che in  
a cui ten-  
pressione

contenuto

. Si ha i-  
l'acqua a  
una parte  
cca.

asificazio-  
uella della  
moderni im-  
dell'ener-  
dell'acqua  
t'ultima do-  
coassiale  
er la com-

o schema di

conversione  
parte entra  
el  $\text{CO}_2$  l'ac-  
sione volu-  
scende dal-

solubilità:

$N_2$	$\pi$	= 0,015
CO	"	= 0,018
$H_2$	"	= 0,025

come si vede tali coefficienti sono molto piccoli in confronto di quelli del  $CO_2$  che è dell'ordine della unità. Tuttavia per l'idrogeno, data la sua elevata pressione parziale dovuta alla notevole quantità con cui è presente nella miscela, la quantità sciolta nell'acqua, e quindi perduta, è sensibile. Operando a 20 atmosfere la quantità di idrogeno sciolto è di 0,4 litri per litro di acqua. Nella pratica, fra idrogeno e CO si può ritenere una perdita complessiva del 2-3% rispetto alla quantità totale presente nei gas.

Una solubilità nell'acqua ben maggiore di quella di questi gas presenta l' $H_2S$  il cui coefficiente di solubilità è circa 2,5 volte maggiore di quello del  $CO_2$ .

Solubilità  $H_2S$  in volumi

0°	4,67
10°	3,40
20°	2,58
30°	2,04

L' $H_2S$  viene quindi completamente sciolto insieme al  $CO_2$ ; questa proprietà è molto utile perchè permette di ottenere con il medesimo trattamento, gas completamente esenti da idrogeno solforato.

Il processo di produzione di idrogeno per conversione del gas d'acqua è quello più dif

fuso per la sua convenienza economica e può ritenersi che sino a qualche tempo fa circa i 2/3 dell'idrogeno erano prodotti per questa via.

In questi ultimi decenni si è poi fatto strada un nuovo processo la cui convenienza può essere in certi casi anche superiore a quella precedente, e cioè il processo per liquefazione frazionata del gas di cokeria. Questo processo è diventato economico in quanto per i perfezionamenti intervenuti nelle moderne cokerie, solo una parte (circa il 40%) del gas da queste prodotto è necessario per gli usi termici delle medesime, cosicchè si ha un notevole volume di gas sottoprodotti a prezzo molto basso. Inoltre dato che l'idrogeno si trova nel gas in miscela con altri componenti di potere calorifico più elevato; la sua sottrazione migliora il potere calorifico del gas residuo che può così essere usato con vantaggio per gli altri scopi. All'idrogeno ottenuto sottratto in tal modo viene assegnato un valore corrispondente solo al suo valore in calorie (come per gli ordinari combustibili) valore che è evidentemente molto basso.

Questa produzione di idrogeno è certamente la più economica, ma è solo applicabile in zone in cui sono installate delle grandi cokerie (ad esempio zone carbonifere del Belgio, Ruhr, Francia, ecc.). Anche in Italia però esso ha trovato applicazioni importanti.

Prima di parlare di questo processo, accenniamo ai metodi di produzione del gas d'acqua e particolarmente del gas d'acqua impiegato per la sintesi chimica che ha delle caratteristiche diverse da quelle del comune gas d'acqua usato come combustibile.

o molto più  
che è del  
l'idrogeno,  
iale dovuta  
resente nel  
ll'acqua, e  
nd a 20  
sciolto è  
Vella prati-  
nere una per  
o alla quan-  
ua ben maggio  
ta l'H<sub>2</sub>S il  
circa 2,5 vol

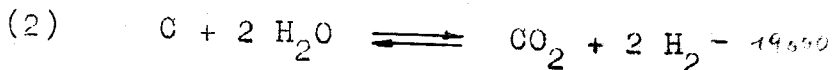
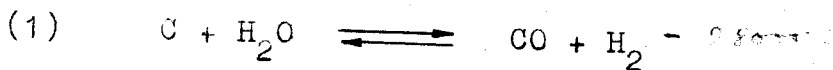
sciolto in-  
molto utile  
ll medesimo  
senti da idro-

one di idrogeno  
è quello più dif



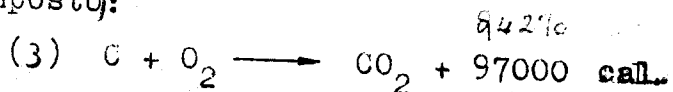
Produzione del gas d'acqua

Come è noto il gas d'acqua è ottenuto facendo passare del vapore su carbone rovente. Le reazioni possibili sono:



Si tratta di due reazioni endotermiche, la prima però lo è in misura maggiore, quindi può prevedersi in prima approssimazione, che a bassa temperatura prevalga la (2) e ad alta la (1). Questo comportamento è convalidato dalla considerazione delle rispettive affinità.

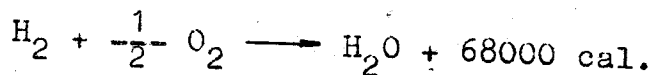
E' possibile calcolare la tonalità termica delle due reazioni in base ai calori di formazione dei singoli composti presenti: il valore di formazione di  $CO_2$  dagli elementi è dato dalla reazione (qui ed in seguito ci riferiamo ai calori "molecolari", cioè a quelli relativi alla reazione di una grammimolecola di ciascuna composto):



Per ossidazione del CO si ha invece la tonalità termica:

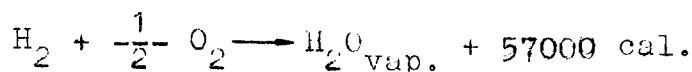


Il calore di combustione dell'idrogeno è dato dalla reazione:



Questo valore è quello che si ha ammettendo la condensazione dell'acqua. Come è noto, se si suppone di avere acqua allo stato vapore,

bisogna sottrarre il calore di evaporazione dell'acqua che è di 10.000 cal. circa. Si ha perciò:



Da questi dati è possibile ottenere la tonalità termica della reazione (1). A tale scopo basta sommare i calori di formazione delle specie presenti prendendo col segno + quella della specie al 2° membro e col segno - quelli delle specie del 1°.

Si ha:

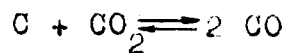
$$\begin{array}{r} - 57.000 \\ + 29.000 \\ \hline - 28.000 \end{array}$$

La reazione (1) è quindi endotermica per 28.000 cal.. Per la reazione (2) si ha invece:

$$\begin{array}{r} - 116.000 \\ +. 97.000 \\ \hline - 19.000 \end{array}$$

Come si era annunciato, l'endotermicità della (2) è minore di quella della (1).

Il rapporto teorico fra CO e CO<sub>2</sub> ad una data temperatura può essere calcolato in base all'equilibrio eterogeneo:



La costante di equilibrio è data da  $K_p = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}^2}$

poichè il carbonio essendo presente in fase solida partecipa con una pressione costante (praticamente nulla, non essendo volatile) all'equilibrio in fase gassosa.  $K_p$  assume i seguenti valori sperimentali in funzione della temperatura.

t	$K_p \cdot 10^3$
700	1071,0
750	394,0
800	170,0
850	73,0
900	32,9
950	16,2
1000	9,5
1050	4,5
1100	2,5

I valori teorici sono invece dati dalla formula:

$$\lg K_p = \frac{8300}{T} - 1,75 \lg T + 0,00686 T - 3,876$$

Questa espressione è al solito quella ottenuta per integrazione dell'isocora di Van't Hoff, di cui abbiamo parlato a proposito degli equilibri chimici. Nel nostro caso 8300 corri-

sponde a  $\frac{Q_0}{R \cdot 2,3}$  dove  $Q_0$  è il calore di reazione

allo zero assoluto (2,3 è il fattore per passare dai logaritmi naturali a quelli decimali); 1,75 rappresenta approssimativamente il termine  $(C_i - C_f)/2,3 R$ , dove  $C_i$  e  $C_f$  sono i calori spe-

in fase so-  
stante (pra-  
le) all'equi  
seguenti va  
temperatura.

cifici iniziali e finali;  $0,00686 T$  è il valore che assume l'integrale doppio, mentre infine l'ultimo termine è la costante di integrazione che, come abbiamo detto, corrisponde alla somma delle costanti chimiche delle sostanze presenti (formula approssimativa di Nernst).

Come si è già detto per altri casi, il calcolo della composizione dei gas reagenti in base alla costante  $K_p$  teorica fornisce dei risultati errati se si ha a che fare con reazioni relativamente lente. Inoltre nel gasogeno non si può ammettere una temperatura costante, dato che questa diminuisce dal basso verso l'alto per l'assorbimento di calore dovuto alle reazioni endotermiche. Nei gasogeni a fasi distinte si ha pure una variazione della temperatura nel tempo.

I dati della tabella ci spiegano però qualitativamente come ad alte temperature i gas siano ricchi di CO e a bassa temperatura di CO<sub>2</sub>: come si potrebbe anche prevedere in base al principio generale di Le Chatelier (a temperatura alta prevalgono le reazioni più fortemente endotermiche).

I gasogeni per la fabbricazione del gas d'acqua si dividono in due categorie: 1) gasogeni discontinui; 2) gasogeni continui. Ad ogni categoria appartengono diversi tipi di diverse caratteristiche, di cui descriveremo i più importanti.

### Gasificazione discontinua

Questa gasificazione si realizza impiegando gasogeni del noto tipo a fasi distinte, analoghi a quelli impiegati per produrre il comune gas d'acqua per usi termici. Il gas d'acqua per sintesi chimiche richiede però generalmente un tenore in idrogeno maggiore ed un tenore mi-

esse dati dal-

16 T - 3,876

colito quella  
ora di Van't  
posito degli  
830 corri-

te di reazio-

tere per pas-  
i decimali):  
e il termine  
i calori spe-

nore di inerti ( $N_2$ ,  $CH_4$ ), ciò che si ottiene usando degli accorgimenti<sup>4</sup> speciali nella costruzione degli apparecchi e nella conduzione della gasificazione.

Il vantaggio più importante dei gasogeni a fasi distinte è quello di non richiedere riscaldamento esterno, perchè il calore necessario per le reazioni endotermiche (1) e (2) viene fornito nella fase di soffiamento in cui per azione dell'aria sul carbone si svolge la reazione esotermica (3) ed in parte anche la (4), che si realizza aldando il gasogeno portandolo alla temperatura necessaria per la reazione successiva.

Per realizzare invece un processo continuo possono seguirsi diverse vie: o si provvede a riscaldamento esterno, oppure si fanno avvenire contemporaneamente le reazioni endotermiche a quelle esotermiche iniettando continuamente nel gasogeno una miscela di vapor d'acqua e di aria. Il secondo metodo però pur consentendo di mantenere con relativa facilità la temperatura necessaria per il funzionamento del gasogeno, ha però l'inconveniente di dar un gas d'acqua ricco di azoto (contenuto nell'aria), ciò che non avviene nei gasogeni a fasi distinte in cui i gas ottenuti nelle due fasi non risultano mescolati fra loro. Per ovviare a questo inconveniente oggi si costruiscono gasogeni continui alimentati con ossigeno o con aria arricchita di ossigeno. Questi gasogeni presentano, come vedremo, notevoli vantaggi sugli altri gasogeni a fasi distinte. Parleremo in seguito diffusamente di questi gasogeni.

Uno dei primi tipi di gasogeno a marcia discontinua è quello rappresentato nella fig. 70, si tratta di un sistema in cui le ceneri sono scaricate in acqua. A tale scopo è predisposta la vasca anulare AA piena di acqua che

si ottiene usando  
la costruzione  
e della gasi-

nte dei gaso-  
on richiedere  
alore necessa  
1) e (2) vie-  
to in cui per  
olge la rea-  
che la (4),  
tandolo alla  
ione successi

processo con-  
: o si provve-  
si fanno avve-  
i endotermiche  
ntinuamente  
d'acqua e di  
onstentando

la temperatu  
del gasogeno,  
gas d'acqua  
a), ciò che  
stinte in cui  
risultano me-  
esto inconve-  
ni continui  
arricchita  
nta, come  
ltri gasogeni  
ito diffusa-

ogeno a mar-  
tato nella  
n cui le cene  
scopo è pre-  
di acqua che

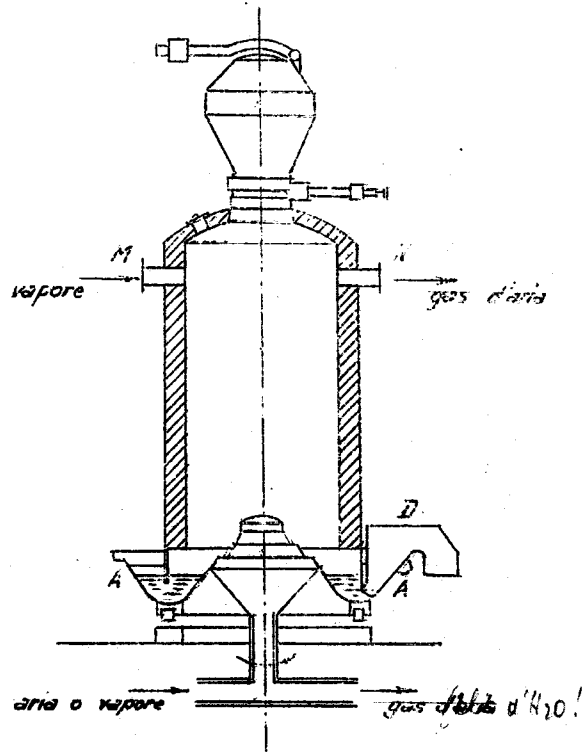


Fig. 70

ruota lentamente nella quale si raccolgono le  
ceneri che vengono sollevate dalla lamiera in-  
clinata D fissa. La griglia ruota insieme alla  
vasca intorno al proprio asse, facilitando la  
caduta delle scorie. L'asse della griglia è cu-  
vo, e da essa viene introdotta l'aria nella fase  
di soffiamento.

L'alimentazione centrale è stata in-  
trodotta per evitare gli inconvenienti dovuti  
all'adesione delle scorie alle pareti del gaso-  
geno. Con il soffiamento centrale la temperatu-  
ra massima è nella zona di mezzo mentre a con-  
tatto con le pareti si ha una temperatura rela-  
tivamente bassa, che esclude gli incollamenti  
suddetti.

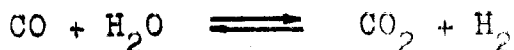
Questo sistema presenta pure un altro vantaggio cioè di eliminare in parte le conseguenze della non uniforme distribuzione dei combustibili nel gasogeno. Nel caricamento si osserva infatti la tendenza ad una distribuzione dei pezzi piccoli del coke verso la zona centrale e dei pezzi grossi verso la periferia, ciò che con l'alimentazione periferica porterebbe ad un più facile passaggio dei gas reagenti all'esterno, rispetto alla zona centrale. L'impiego dell'ugello centrale agisce in modo da equilibrare questa tendenza e permette di ottenere una distribuzione dei gas abbastanza uniforme.

Nella 1<sup>a</sup> fase si ha un aumento di temperatura che può giungere fino a 1000-1100°, se le scorie sono poco fusibili.

Il gas ottenuto in questa fase è composto di  $N_2$ ,  $CO_2$ , CO e di poco idrogeno per la presenza di umidità nel coke e nell'aria. Questo gas è scaricato dalla apertura N. Quando nel gasogeno si è raggiunta la temperatura voluta si cessa l'introduzione di aria e si esegue una breve fase di lavaggio per eliminare le tracce di gas residui della prima fase che essendo ricchi di  $N_2$  inquinerebbero il gas d'acqua. Questo lavaggio si esegue di solito introducendo del vapore dal basso e scaricando ancora dall'alto il gas prodotto. Cessato il lavaggio, si continua l'introduzione di vapore e si raccoglie il gas d'acqua prodotto (fase utile).

Un sistema di questo tipo presenta l'inconveniente che nella fase di soffiamento si ha un riscaldamento maggiore nella parte più bassa e minore in quella alta. Nella fase utile quindi, nella parte bassa, si tende a formare del CO, ma a mano a mano che i gas salgono verso l'alto si tende a formare in prevalenza del  $CO_2$ , mentre anche una parte del CO prima prodot-

to tende a trasformarsi, secondo la vista reazione di equilibrio del gas d'acqua favorita dalla bassa temperatura:



questo fatto è dannoso perchè si ottiene, è vero, un maggior contenuto in idrogeno, ma questo è molto ricco in  $\text{CO}_2$  e povero in CO e perciò di basso potere calorifico. Inoltre tale gas non è adatto per essere convertito, infatti si è visto che nella reazione di conversione perchè sia coperto il bilancio termico, occorre una notevole percentuale in CO.

Per ovviare a questi fatti, nei moderni impianti, mentre la fase di soffiamento ed il primo lavaggio si eseguono dal basso, nella fase utile il vapore viene introdotto dall'alto (A), e la raccolta del gas d'acqua viene eseguita dal basso (R). In tal modo nella parte alta si ha un preriscaldamento del vapore, mentre la reazione vera e propria si verifica nella parte bassa dove si ha la temperatura maggiore, il gas d'acqua lascia il gasogeno dove la temperatura è massima, ciò che consente l'ottenimento di elevati tenori in CO.

La fase utile dura qualche minuto, dopo di che la temperatura è calata a circa  $800^\circ$  e questa fase deve essere sospesa.

Infine si esegue una quarta fase brevissima in cui si introduce del vapore dal basso per eliminare i gas combustibili che si trovano sotto la griglia; altrimenti nella successiva fase di soffiamento si correrebbe il rischio di esplosione.

Lo scarico delle ceneri in acqua è vantaggioso perchè permette di recuperare il loro calore sensibile con la produzione di un

ure un altro  
le conse-  
one dei com-  
ento si os-  
istribuzione  
zona centra-  
feria, ciò  
porterebbe  
reagenti al-  
ale. L'impie-  
odo da equi-  
li ottenere  
a uniforme.  
mento di tem-  
00-1000°, se

fase è com-  
geno per la  
aria. Questo  
ando nel ga-  
a voluta si  
segue una bre-  
e tracce di  
sando ricchi  
. Questo la-  
endo del vapo-  
ll'alto il  
si continua  
glie il gas

presenta  
offiamento  
la parte più  
a fase utile  
a formare  
salgono ver-  
valenza del  
prima prodot-



poco di vapore che sopperisce in piccola parte al fabbisogno di questo per l'alimentazione dello stesso gasogeno, nel caso che l'introduzione del vapore avvenga sempre dal basso. Si hanno però anche dei processi con scarico delle ceneri a secco che sono preferiti qualora nella fase di gasificazione il vapore venga immesso dall'alto.

In genere nei grandi gasogeni si lascia uno strato di scorie sopra la griglia di 40-60 cm. di altezza, che hanno la funzione di proteggere questa dalla usura per temperature troppo alte ed inoltre di recuperare in parte il calore sensibile delle scorie stesse e dei gas, perchè vengono alternativamente attraversate da gas freddi e caldi.

Il gas d'aria prodotto nella fase di soffiamento viene spesso utilizzato per la produzione di vapore, bruciandolo in apposita caldaia. In questo modo oltre a coprire il fabbisogno di vapore del gasogeno, si può avere un eccesso di vapore di circa 0,4-0,5 Kg per m<sup>3</sup> di gas d'acqua prodotto.

Abbiamo visto come la composizione dei gas sia notevolmente influenzata dalla temperatura. Una notevole influenza presenta pure la pressione come è indicato nel diagramma di fig.

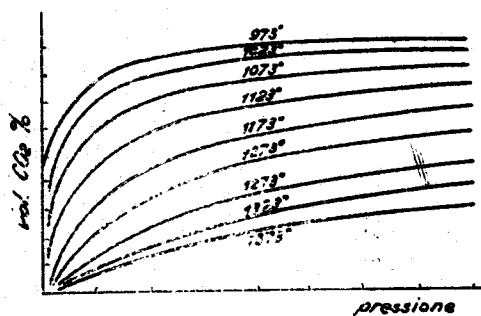
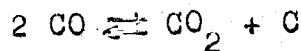


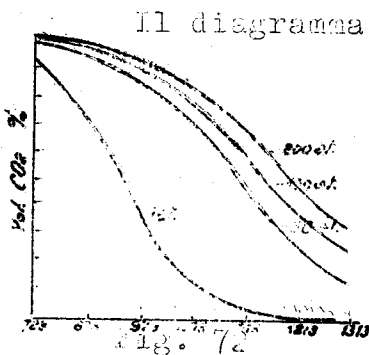
Fig. 71

71 in cui sulle ascisse sono riportate le pressioni e sulle ordinate il contenuto percentuale in CO<sub>2</sub>. Si vede che la pressione favorisce la produzione di CO<sub>2</sub> perchè la reazione:



avviene con diminuzione di volume.

I processi sotto pressione hanno perciò un interesse limitato e solo da una decina d'anni si sono fabbricati in Germania dalla Società Lurgi dei gasogeni lavoranti a pressione di 10-20 at. che hanno però lo scopo di produrre gas ad alto tenore in  $\text{CH}_4$  usati a scopo combustibile.



Il diagramma di fig. 72 mostra invece l'influenza della temperatura.

Per ciò che riguarda l'influenza della temperatura nella pratica si deve osservare che è vero che a bassa temperatura deve prevalere per le condizioni termo-dinamiche, la

reazione (2) che dà luogo ad una maggiore percentuale di idrogeno, ma bisogna tener conto del fatto che in tali condizioni la velocità di reazione è minore e quindi la scomposizione dell' $\text{H}_2\text{O}$  avviene in misura alquanto minore di quella prevedibile in base alla equazione stechiometrica. Ne segue che, in fondo, l'influenza della temperatura sulla composizione finale è praticamente più limitata di quella che potrebbe in un primo tempo pensarsi. A bassa temperatura può gran parte del vapore passare inalterato peggiorando il bilancio termico del gasogeno.

La composizione di un comune gas d'acqua è in media la seguente:

$$\text{H}_2 = 50-55\%; \quad \text{CO} = 25-42\%; \quad \text{CO}_2 = 2-8\%;$$

$$\text{N}_2 = 1-4\%; \quad \text{CH}_4 = 0-1,5\%$$

CHIMICA INDUSTRIALE

Questi gasogeni un tempo venivano fatti funzionare solo con coke, ciò che è un inconveniente dato l'alto costo di questo combustibile.

Il consumo di coke è 0,6-0,7 Kg per mc.N di gas d'acqua. Si vede che questo consumo di combustibile è piuttosto elevato, ma sempre minore di quello del processo Messerschmitt per cui, come abbiamo detto, occorre circa un chilogrammo di coke per mc. di gas. La sua convenienza si estende anche rispetto al processo elettrolitico, a meno di disporre di energia ad un prezzo eccezionalmente basso.

Invece del coke si è pensato di usare dei combustibili meno costosi, così in regioni carbonifere (Francia ed Inghilterra) si sono costruiti gasogeni alimentati ad antracite, prodotto che, dato il suo debole contenuto in materie volatili si presta meglio degli altri carboni per dare un gas d'acqua sufficientemente puro. In ultima analisi l'antracite si comporta come un semicoke (prodotto di parziale distillazione di un carbone a lunga fiamma), fornendo un elevato tenore di idrogeno ed un piccolo tenore di metano.

Gasificando l'antracite si ha verso i 400°-500° distillazione di catrame che in parte viene asportato nella fase di soffiamento dell'aria. Quello che si sviluppa nella fase di gasificazione con vapore viene crackizzato nella zona calda del gasogeno con produzione di H<sub>2</sub>. Inoltre l'antracite sopra i 500° sviluppa per distillazione quasi esclusivamente idrogeno che eleva il volume del gas di gasificazione.

Di recente in Italia e in Germania è stato affrontato e risolto il problema della gasificazione delle ligniti. Questo problema era particolarmente arduo per le condizioni italiane, dato che le nostre ligniti sono molto ricche

venivano fatte  
 è un incon-  
 combustibi-

mc.N di gas  
 di combusti-  
 minore di  
 per cui, come  
 logrammo di  
 lenza si esten-  
 strolitico, a  
 prezzo eccezio

sato di usare  
 in regioni  
 a) si sono co-  
 raute, prodot-  
 to in materie  
 tri carboni  
 emente puro. In  
 orta come un  
 stillazione di  
 lo un elevato  
 enore di meta-

si ha verso i  
 che in parte  
 iamento del-  
 la fase di ga-  
 izzato nella  
 ione di  $H_2$ . I-  
 iluppa per di-  
 dro no che e-  
 zione.

n Germania è  
 lema della ga  
 problema era  
 zioni italia-  
 o molto ricche

di ceneri (anche 25% sul secco) molto ricche di  
 umidità (40-50%) molto ricche in materie volati-  
 li (40-45% sul secco) e infine alcune molto ric-  
 che in composti solforati.

E' evidente che il contenuto in mate-  
 riale utile in dette ligniti è molto piccolo, e  
 in genere non supera il 20-40% in carbonio fis-  
 so sul secco, che si riduce a metà considerando  
 il prodotto umido alla bocca di miniera.

Per lavorare queste ligniti si sono  
 studiate dapprima dei gasogeni di tipo discentina  
 a caratteristiche poco diverse dalle normali.  
 In tali gasogeni possono distinguersi una zona  
 superiore di essiccamento, seguita da una zona  
 di distillazione in cui si liberano le materie  
 volatili ed infine da una zona di combustione  
 in cui si verifica la gasificazione vera e pro-  
 pria. Un inconveniente di questi sistemi è che  
 le materie volatili distillate si trovano mesco-  
 late al gas d'acqua.

Il catrame di solito viene separato  
 con mezzi fisici, eseguendo un primo lavaggio con  
 acqua calda per eliminare le parti condensante-  
 si nel primo raffreddamento che sono solide o  
 fredde e che perciò potrebbero dare ostruzioni  
 nelle tubazioni e poi un secondo lavaggio con  
 acqua fredda per avere una separazione completa.  
 Tuttavia i gas restano inquinati dalle parti  
 non condensabili, come  $CH_4$ , etilene, etano, com-  
 posti solforati ecc. Quindi il loro impiego ri-  
 sulta nella maggior parte dei casi impossibile  
 (ad esempio nei prodotti della gasificazione del-  
 le ligniti del Valdarno si riscontra un contenu-  
 to del 4-5% in metano, che diventa 6-7% dopo i  
 lavaggi). Per impiegare i gas ottenuti per que-  
 sta via ad esempio per la sintesi dell'ammonia-  
 ca, è necessario procedere alla loro liquefazio-  
 ne per raffreddamento e successivo lavaggio con  
 $N_2$  liquido.

Oggi il problema della gasificazione delle ligniti è stato risolto in maniera completa come vedremo in seguito, impiegando o gasogeni a marcia discontinua con piroschissione delle materie volatili o gasogeni a marcia continua alimentati con ossigeno.

#### Principali tipi di gasogeni discontinui

Nella figura è indicato un tipo di gasogeno moderno. Una delle sue principali caratteri-

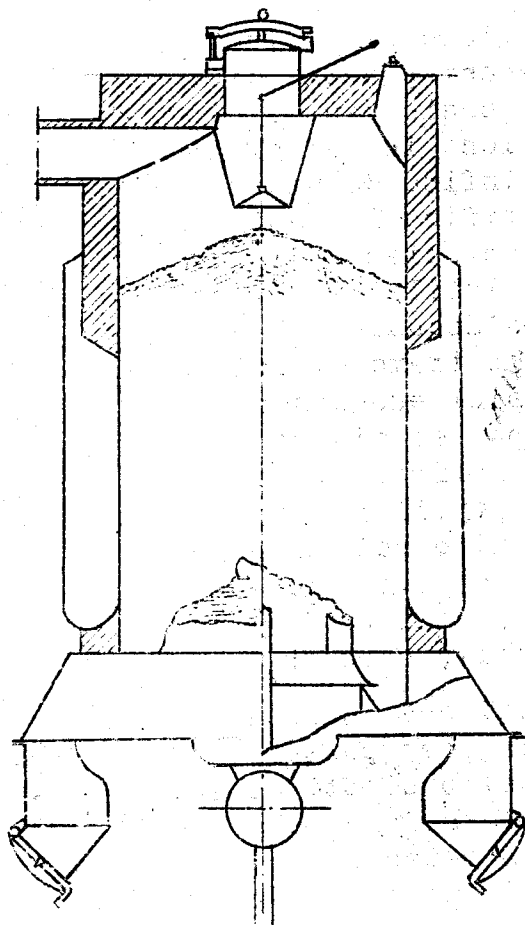


Fig. 73

asificazione  
 maniera comple-  
 gando o gasoge-  
 nazione delle  
 sia continua a-

tinui

un tipo di gaso  
 principali caratteri-

stiche è quella di possedere una griglia eccen-  
trica ruotante intorno al proprio asse vertica-  
le. Il moto della griglia tende a far spostare  
 le scorie verso la periferia. In questo modo es-  
 se sono spinte verso la parete cilindrica ester-  
 na e per l'eccentricità della griglia sono fran-  
 tumate. Le scorie così separate vengono allonta-  
 nate con carrelli trasportatori. Si hanno appa-  
 recchi dello stesso tipo con scarico ad umido.

Una innovazione molto importante in que-  
 sto tipo di gasogeno consiste nel fatto che le  
 sue pareti sono costruite in refrattario solo nel  
 la parte alta, mentre nella parte bassa si ha u-  
 na doppia parete in lamiera riempita di acqua che  
funziona da caldaia a vapore. Il calore trasmesso  
 alla parete del gasogeno viene assorbito dall'ac-  
 qua esterna con produzione di vapore. Il disposi-  
 tivo è regolato in alcuni casi in modo da ottene-  
 re la produzione di vapore necessaria per il fun-  
 zionamento del gasogeno stesso. Con questo siste-  
 ma si ha contemporaneamente un funzionamento a pa-  
 reti relativamente fredde, ciò che evita le incol-  
 lature delle scorie. Con gasogeni di questo tipo  
 si ha una produzione di gas per mq. di sezione,  
 doppia rispetto ai gasogeni con parete in muratu-  
 ra. Così se per una produzione di 100 mc. di gas  
 orari occorre con detti gasogeni una sezione di  
 5 mq. il nuovo tipo bastano 2,5 mq.

Un difetto dei gasogeni a camicia d'ac-  
 qua è di avere un bilancio termico peggiorato per-  
 chè una parte del calore sviluppato nella fase di  
 soffiamento è consumato per l'evaporazione del-  
 l'acqua. Tuttavia questa perdita di calore è un  
 po' minore di quanto si potrebbe pensare, perchè  
 solo nella parte alta del gasogeno viene sottrat-  
 to del calore utile, mentre nella parte bassa  
 viene sottratta una parte del calore sensibile  
 delle scorie, calore che altrimenti andrebbe per-  
 duto.

Sono stati costruiti altri tipi di gasogeni la cui caratteristica è che il combustibile caricato non cade direttamente nell'apparecchio, ma permane qualche tempo nella campana oppure in camere di distillazione scaldate dall'esterno. In questo modo si ha prima della gasificazione una parziale distillazione che porta alla eliminazione dei prodotti leggeri (catrame, idrocarburi, ecc.) che sono convogliati a parte. Il tipo è particolarmente adatto per la gasificazione di combustibili ricchi in materie volatili.

A Terni sono stati impiantati dei gasogeni con camicia d'acqua che occupa per intero tutta la parete del gasogeno. Lo scarico delle ceneri avviene in acqua. La produzione gasificando con ossigeno (invece che con aria) è di circa 1000-2000 mc. di gas per ora e per mq. di superficie, essa varia con la pezzatura e col tipo di combustibile. In questi apparecchi vengono usate delle miscele di coke e di ligniti di Spoleto (queste ultime da sole sono poco adatte alla gasificazione, per la loro bassa resistenza meccanica dovuta all'alto contenuto in acqua).

Concludendo, osserviamo che i gasogeni a fasi distinte, se presentano una certa semplicità dal punto di vista costruttivo, presentano però degli inconvenienti piuttosto gravi per le loro difficoltà di esercizio; una di queste è per esempio causata dalla successione delle varie fasi, la più lunga delle quali dura all'incirca un minuto, il che obbliga il personale ad una continua manovra di valvole e di strumenti di regolazione. L'intensità di questo lavoro fa sì che i turni degli operai ai gasogeni siano generalmente ridotti ad appena due ore.

Per facilitare il lavoro sono stati costruiti dei dispositivi di comando automatici,

tri tipi di gas e il combustibile nell'apparecchio campana opcaldate dall'acqua della gasifica che porta leggeri (catranovogliati a adatto per la chi in materie

antati dei gas occupa per interlo scarico del produzione gas (con aria) è di ora e per mg. di zatura e col apparecchi ven- e di ligniti e sono poco a loro bassa re- to contenuto in

o che i gasog- o una certa sem- ttivo, presen- ttostato gravi zio; una di que- sucessionedel- e quali dura al- iga il persona- lvole e di stru- à di questo la- rai ai gasogeni pena due ore. ro sono stati ando automatici,

dei quali sono provvisti anche alcuni gasogeni italiani.

Si deve però osservare che l'adozione di tali automatismi nell'industria è spesso discutibile, perchè mentre elimina con la sua introduzione un certo numero di operai, ne richiede però degli altri specializzati per il continuo controllo dei complessi meccanismi di cui sono costituiti. Senza dire che il costo di tali dispositivi automatici è spesso molto grande e può alle volte per impianti di potenzialità limitate addirittura raddoppiare il costo di impianto.

Infine un guasto nei dispositivi di regolazione può avere delle conseguenze alle volte disastrose.

Tuttavia in alcuni paesi come in America e in Germania si tende a spingere al massimo l'introduzione di questi apparecchi automatici di regolazione e di controllo. Questa tendenza può essere giustificata solo per impianti molto grandi, per i quali il costo di dette apparecchiature è limitato rispetto al costo totale delle installazioni. Impianti di gasificazione a fasi distinte automatici, con impianti accessori di crackizzazione delle materie volatili sono stati costruiti in Italia dalla VIAG a Merano, Terni, Vado Ligure e a Figline Val d'Arno.

#### Gasificazione a marcia continua

Abbiamo visto che questa si realizza con gasogeni appartenenti a due categorie:

- 1) gasogeni alimentati con ossigeno
- 2) gasogeni con riscaldamento esterno.

Parliamo dapprima dei primi che rappresentano la più moderna tendenza nel campo della gasificazione dei combustibili per gli innumerevoli pregi che essi presentano, come semplicità di costruzione, facilità ed economia di esercizio, possibilità di enormi produzioni, facilità



di impiego di combustibili scadenti ecc.. Per ciò che riguarda la realizzazione di questi gasogeni si devono notare due tendenze; la tendenza americana e tedesca di far avvenire la gasificazione a temperatura elevata impiegando ossigeno puro e leggermente diluito con vapore, e la tendenza italiana che fa avvenire la gasificazione a bassa temperatura e con ossigeno fortemente diluito con vapore.

La prima tendenza presenta rispetto alla seconda diversi svantaggi: anzitutto l'impiego di alta temperatura richiede l'adozione di materiali speciali dato che le scorie risultano spesso fuse ed in tale stato tendono ad attaccare i refrattari (in alcuni tipi esse sono invece trascinate in gran parte dai gas come minute goccioline). La necessità del mantenimento di temperature elevate peggiora pure evidentemente il bilancio termico, essendo maggiore la quantità di calore che va perduta come calore sensibile dei gas prodotti.

L'adozione dei sistemi a bassa temperatura sviluppati in Italia (Natta) per la sintesi del metanolo oltre a presentare vantaggi di natura costruttiva, permette di ottenere dei gas contenenti una più alta percentuale di idrogeno (può aversi con combustibili molto reattivi un rapporto  $H_2:CO=2$ ). Si tratta quindi di gas che non richiedono una successiva conversione, per essere impiegati per alcune sintesi come quelle di Fischer, quella del metanolo ecc. per le quali è necessario un contenuto di idrogeno all'incirca doppio di quello in CO. La temperatura nel gasogeno è tenuta con una notevole costanza sugli 800°. Nei gasogeni a fasi distinte invece essa doveva essere sempre tenuta, come abbiamo detto, fra gli 800 e 1100°.

E' possibile calcolare teoricamente il consumo di ossigeno in un gasogeno. Riferiamoci dapprima al caso del comune gas d'acqua.

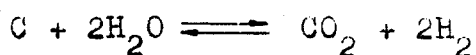
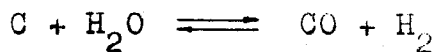
ti ecc.. Per di questi gas; la tendenza a formare la gasificazione impiegando ossigeno in vapore, e la gasificazione con ossigeno for-

nta rispetto a tutto l'impianto e l'adozione di scorie risultano adatti. In queste condizioni sono ai gas come il mantenimento delle apparecchiature evidenti o maggiore la spesa come calore

la bassa temperatura per la sintesi dei vantaggi di natura dei gas finale di idrogeno reattivi un tipo di gas che conversione, per esempio come quelle ecc. per le quali l'idrogeno all'alta temperatura nella costante sostituita invece, come abbiamo

teoricamente l'idrogeno. Riferiamo il gas d'acqua.

Sappiamo che le reazioni utili sono le due seguenti:



Chiamiamo con  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , rispettivamente le quantità percentuali di  $CO$ ,  $CO_2$  e  $H_2$  presenti nel gas d'acqua finale. Osservando che per ogni molecola di  $CO$  si forma una molecola di idrogeno mentre per ogni molecola di  $CO_2$  se ne formano due, si ha l'equazione:

$$z = x + 2y$$

inoltre può scriversi una seconda equazione:

$$x + y + z + \text{inerti} = 100$$

Siamo quindi in presenza di un sistema di due equazioni a tre incognite. Da esso, fissato ad esempio, il contenuto finale in  $CO$  che si desidera, possono ricavarsi le corrispondenti quantità di  $CO_2$ , idrogeno, ecc..

Riferiamoci ora alla gasificazione con ossigeno. In questo caso avremo una incognita  $w$  in più che rappresenta la quantità di ossigeno introdotta. Questo ossigeno, unitamente a quello contenuto nel vapor d'acqua combinandosi, con il carbonio, dà luogo a  $CO$  e  $CO_2$ . Si ottiene la seguente equazione che esprime il bilancio teorico dell'ossigeno:

$$\frac{1}{2}x + y = w + \frac{1}{2}(z - z')$$

Al primo membro compaiono le quantità di ossigeno contenute nei gas finali

( $\frac{1}{2}$  molecola per molecola di  $CO$  ed una per mo-

lecole di ( $O_2$ ); al secondo membro si ha invece l'ossigeno introdotto. Il termine  $z'$  corrisponde all'idrogeno eventualmente contenuto nel combustibile. Questo termine è trascurabile se si gasifica del coke.

Accanto alla precedente si può scrivere l'equazione di prima:

$$x + y + z + \text{inerti} = 100$$

Questa volta si ha una incognita in più,  $z'$ , quindi per rendere il problema determinato  $x$  o  $y$  o  $z$  assegnato il valore di una delle altre tre incognite, occorre trovare una terza equazione.

Questa equazione può essere ricavata in base al bilancio termico, eguagliando il calore totale sviluppato dalle reazioni esotermiche, alla somma di quello assorbito per le reazioni endotermiche e per il riscaldamento del gas prodotto.

$$97.000 y + 26.800 x = 58.000 z + C_m 22,4 t$$

i vari termini corrispondono successivamente alle reazioni di formazione di  $CO_2$  e di  $CO$  e alla reazione di decomposizione dell'acqua. L'ultimo termine rappresenta il calore di riscaldamento del gas per una differenza di temperatura  $t$  fra uscita e ingresso del gasogeno:  $C_m$  è il calore specifico medio della miscela relativo a 1 mc. misurato a condizioni normali. Il termine  $22,4 C_m = C_m$  calore specifico molecolare. Nel calcolo si trascurano i disperdimenti termici.

In base alle tre predette equazioni è possibile, una volta fissato ad esempio il tenore finale in  $CO$ , determinare il fabbisogno teorico in ossigeno.

o si ha invece  
 e z' corrisponde  
 auto nel combu-  
 rabile se si ga-  
 e si può scrive-

100

incognita in  
 oblema determi-  
 re di una delle  
 vare una terza

essere ricavata  
 agando il ca-  
 zioni esotermi-  
 to per le rea-  
 aldamento del

+ C<sub>m</sub> 22, 4 t

essivamente al-  
 e di CO e alla  
 acqua. L'ultimo  
 riscaldamento  
 peratura t fra  
 è il calore  
 ativo a 1 mc.  
 termine  
 eccitare. Nel  
 enti termici.  
 te equazioni è  
 sempio il teno-  
 bbisogno teori+

Per un calcolo pratico occorre tener presente che le reazioni non si svolgono in maniera completa e che si ha una parte di vapore che non reagisce. Detto V questo volume e CH<sub>2</sub>O il calore specifico del vapore, si dovrà in questo caso aggiungere al secondo membro dell'ultima equazione l'espressione: C<sub>H<sub>2</sub>O</sub> · V t.

L'eccesso V di vapore diminuisce al crescere della temperatura. Così mentre a 800° solo metà del vapore introdotto reagisce, a 900-950° la reazione si verifica anche per oltre i 3/4 di esso.

In pratica i gasogeni ad ossigeno vengono regolati solo regolando i rapporti della miscela ossigeno-vapore. Data la facilità di questa regolazione è possibile condurre il processo in maniera perfettamente costante.

#### Principali tipi di gasogeni ad ossigeno

Un tipo di gasogeno ad ossigeno impiegato in Germania è il Winkler costruito dalla Bamag, la cui caratteristica è di funzionare a temperatura molto alta e di permettere la lavorazione di combustibili poveri e quasi polverulenti. La costruzione di gasogeni Winkler è originalissima; essi posseggono una camera di reazione di forma quasi sferica e sono riempiti fino ad una certa altezza dal combustibile in granelli piccoli: la miscela ossigeno-vapore viene insufflata dal basso mediante ugelli. Data la violenza di questa iniezione, il materiale polverulento interno è mantenuto in note come un liquido in ebollizione: la temperatura che si raggiunge è dell'ordine dei 1000-1200° e anche più, le ceneri possono in parte risultare fuse e sono trascinate come polverio minute goccioline dai fumi dai quali vengono poi

separati.

La presenza di sostanze volatili nei combustibili usati in questi gasogeni non dà noie perchè queste per l'alta temperatura, sono piroscisse o convertite dal vapore acqueo. Così il metano dà luogo a CO e H<sub>2</sub>.

Il consumo di ossigeno in questi gasogeni si aggira sui 0,27 mc. per mc. di gas (nei primi tipi 0,35). Degna di nota è la produzione eccezionalmente elevata di questi apparecchi, che d'intero regime, da 1500 a 4000 mc. di gas l'ora per mq. di superficie. Quindi un solo gasogeno del diametro ad esempio di 5 m, che avrà una superficie utile di circa 20 mq. può dare nelle peggiori condizioni 30.000 mc. di gas l'ora.

Quanto sia elevata questa produzione si può capire facendo ad esempio un confronto con la produzione di un complesso di gasogeni a fasi distinte funzionanti a coke come quelle impiantato a Birmingham in Inghilterra, che consta di 21 apparecchi, ognuno dei quali fornisce 100.000 mc. di gas al giorno. Questo impianto quindi può dare in totale poco più di 2.000.000 di mc. di gas, produzione che, come è facile vedere, può essere raggiunta impiegando solo una coppia di gasogeni Winkler con alimentazione forzata. La cosa è facilmente comprensibile se si pensa che il rendimento in gas per mq. e ora che può giungere ai 4.000 mc. nei gasogeni Winkler, nei gasogeni di tipo normale non va oltre ai 400-600 mc. per mq.

Ma la ragione forse più importante che ha favorito l'impiego della gasificazione Winkler, sta nella possibilità di impiego di combustibili poveri. Così nei grandi impianti di Leuna per l'ammoniaca sintetica per cui una volta era necessario trasportare il coke usato per la gasificazione da molto lontano (Ruhr, Slesia) adottando i gasogeni Winkler è stato possibile uti-

colatili nei  
eni non dà  
eratura, sono  
acqueo. Così

n questi gaso  
. di gas (nei  
la produzione  
apparecchi,  
mc. di gas  
i un solo ga-  
5 m, che a-  
20 mq. può da  
0 mc. di gas

la produzione  
n confronto  
di gasogeni  
come quelle  
erra, che con  
uali fornisce  
to impianto  
di 2.000.000  
e è facile  
gando solo u-  
alimentazione  
rensibile se  
per mq. e ora  
gasogeni Win-  
no va oltre

importante che  
cazione Winkler,  
i combustibili  
i Leuna per  
volta era ne-  
per la gasi-  
Slesia) adot-  
ossibile uti-

lizzare i grandi giacimenti locali di lignite, con tanto maggior vantaggio in quanto la loro giacitura superficiale, permette di impiegare semplicemente per l'estrazione dei giganteschi scavatori meccanici del tipo di quelli usati per asportare il terreno di riporto. Dagli scavatori, un sistema di carrelli conduce il combustibile direttamente in fabbrica. Per alimentare i gasogeni Winkler occorre ossigeno di purezza non eccessiva come è quello ottenuto ad esempio con il processo Fränkl-Linde.

La fig. 74 rappresenta uno schema di impianto Winkler.

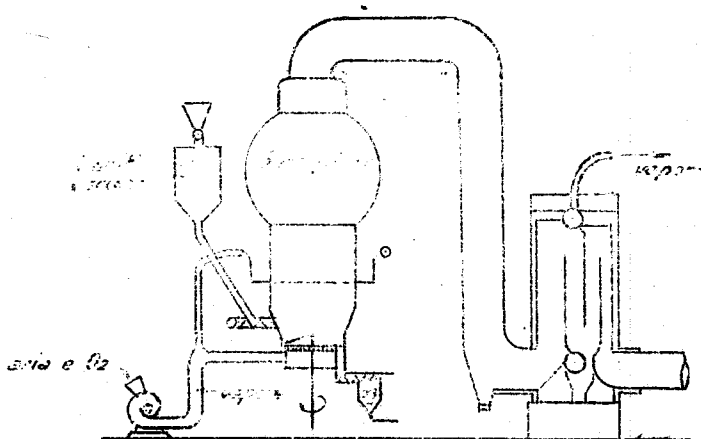


Fig. 74

Nella tabella sono riportate le composizioni percentuali dei gas ottenuti con il processo Winkler, alimentando rispettivamente con miscele ossigeno-vapore e ossigeno-aria-vapore.

	Ossigeno-vapore	Ossigeno-aria-vapore
CO	47-35	32,9
H <sub>2</sub>	39-41	29,7
CO <sub>2</sub>	13-20	15,2
CH <sub>4</sub>	0,6-0,4	1,3
N <sub>2</sub>	0,4-0,5	0,9

Ecco i consumi di aria, ossigeno e vapore per mc. di gas di combustione.

	Ossigeno- vapore	Ossigeno-aria- vapore
aria		
ossigeno al 90%	0,27	0,17
vapore	0,3	0,2

Accenniamo ora alla tecnica di gasificazione italiana, che data già da oltre una decina d'anni, ed ha avuto parecchie applicazioni in nostri stabilimenti (come a Merano, Colleferro, ecc.). A Terni si gasifica a temperatura più alta ma sempre inferiore a quella di fusione delle ceneri con un consumo di ossigeno di  $0,20-0,25 \text{ m}^3/\text{m}^3$  di gas prodotto.

Nella figura 75 è rappresentato schematicamente un gazogeno Nafta-De Bartholoméis per la gasificazione delle ligniti; esso è alimentato con ossigeno e possiede scarico delle ceneri ad umido.

Uno dei primi e più sensibili vantaggi di questi processi è quello della bassa spesa di impianto, spesa che è notevole per i gazogeni di tipo Winkkær principalmente per il fatto che la temperatura. Al-

-aria-vapore

2,9

9,7

5,2

1,3

0,9

ssigeno e va

no-aria-  
ap

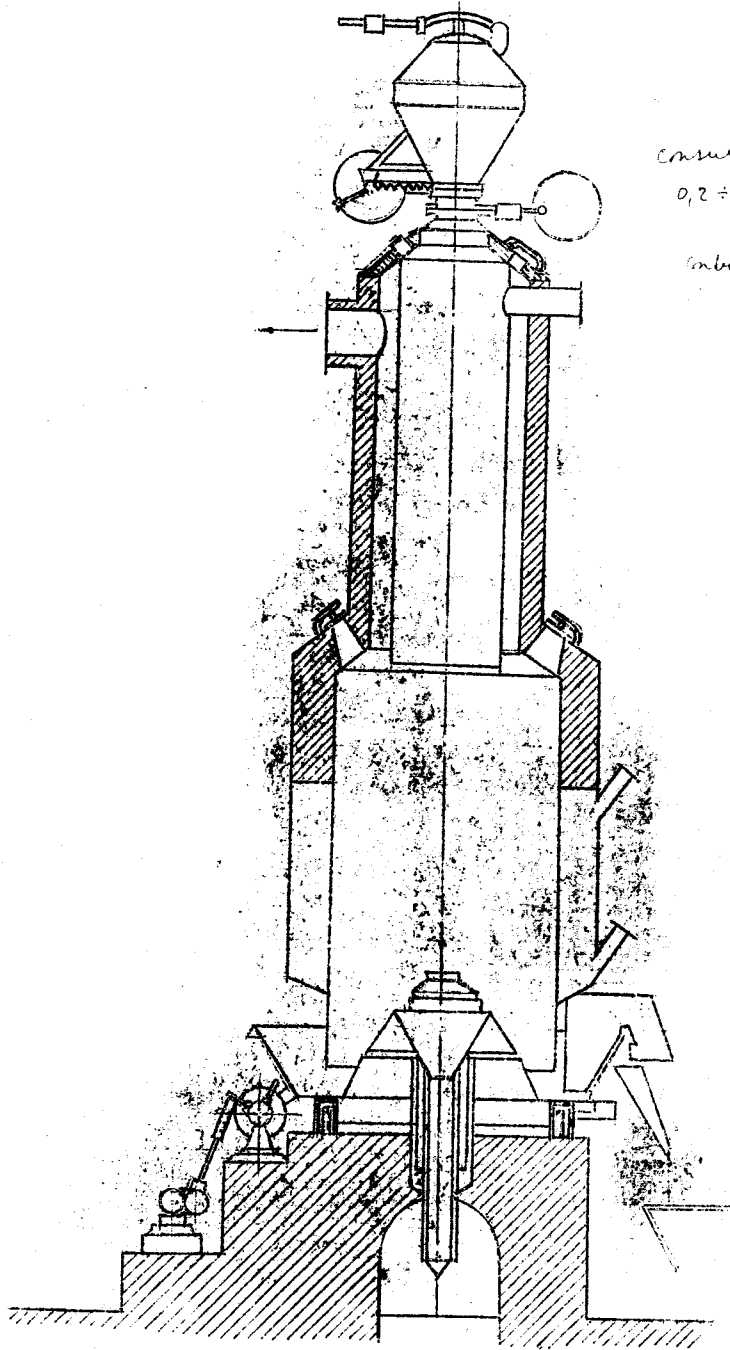
0,17

0,2

ca di gasifi-  
ltre una de-  
applicazioni  
no, Collefer-  
peratura più  
i fusione del  
o di

entato sche-  
rth... per  
è alimenta-  
elle ceneri

oli vantag-  
a bassa spe-  
e per i gaso  
e per il fat-  
eratura. Al-



consumo O<sub>2</sub>:  
0,2 ÷ 0,25 m<sup>3</sup> di O<sub>2</sub> mc di gas  
brutto.  
circa 0,27 del gas  
brutto.

Fig. 75.



tro vantaggio a cui si è già accennato, è un miglior bilancio termico a cui si aggiunge un minor fabbisogno di ossigeno che ascende a soli 0,18-0,19 mc. per mc. di gas (con carboni molto reattivi può scendere fino a 0,17 mc.).

A pag. 265 è riportata una tabella che fornisce i dati di produzione e consumo relativi alla gasificazione col processo Winkler, ai processi a bassa temperatura Natta e al processo Lurgi ad alta pressione (10-20 atm.) ed a temperatura relativamente bassa.

Dalla tabella si vede che tanto il consumo di ossigeno che quello di carbone sono minori nei processi a bassa temperatura che non nel Winkler, ma che invece risulta superiore il consumo di vapore (perchè come visto, la sua reazione è molto parziale). Tuttavia tale maggiore consumo è largamente compensato dalla maggiore produzione di idrogeno e dalla minore spesa di manutenzione degli impianti.

Per ciò che riguarda l'influenza della natura del combustibile si vede che si ha una produzione maggiore di gas usando antracite che non usando del coke. Usando carbone di legna o semicoke reattivi la gasificazione può essere fatta in modo da ottenere direttamente gas con un rapporto  $CO : H_2 = 1 : 2$  senza conversione.

Nell'impianto di Colleferro è previsto l'impiego eventuale di combustibili poveri (lignite). Questi subiscono nella parte alta dell'apparecchio una prima distillazione che porta alla separazione delle parti volatili e del catrame, quindi si ha la gasificazione vera e propria.

Questo metodo è certamente il più economico per la produzione di idrogeno se non si considera il metodo di frazionamento del gas di cokeria, in cui, come si è detto, l'idrogeno è

## PROCEDIMENTI DI GASIFICAZIONE CON OSSIGENO e VAPORE

	Gasog. Winkler		Gassogeni Natta gas unico		Gassog. a 2 gas Matta Rigamonti Sotto- press.	
	Lignite	semito- coke	coke	carbone antra- ceite	Carb. di Seulli	Bacu Abis.
Composizione gas						
CO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> S	17,5	16,5	21,3	25,3	27	33
CO	41,8	42,6	22,23	23,24	23,4	15,9
H <sub>2</sub>	37,2	39	45	46	45	44
CH <sub>4</sub>	0,9	0,7	1	2	0,5	1,9
N <sub>2</sub>	1	0,7	1	1	2,7	3,3
Rapporto CO/H <sub>2</sub>	1 : 0,9					
Produzione CO H <sub>2</sub> per t. carb.	1160	1450	1900	2000	1300	850
Sottoprodotti	catrame		80 Kg			
gas di distillazione	550 m <sup>3</sup>					
Consumo per m <sup>3</sup> gas carbone	0,58	0,57	0,34	0,56	0,55	0,75
ossigeno	0,27	0,27	0,18	0,16	0,16	0,20
vapore	0,24	0,36	1,3	0,8	1,5	1,2

nato, è un  
aggiunge un  
scende a soli  
carboni molto  
mc.).

na tabella  
e consumo rela  
so Winkler, ai  
e al processo  
) ed a tempe-

e tanto il  
carbone sono  
atura che non  
superiore il  
to, la sua rea  
tale maggiore  
lla maggiore  
ore spesa di

affluenza del-  
che si ha una  
antracite che  
e di legna o  
può essere  
ente gas con  
conversione.

ero è previsto  
poveri (li-  
alta del-  
ne che porta  
li e del ca-  
vera e pro-

se il più eco-  
se non si  
del gas di  
idrogeno è

ottenuto come sottoprodotto e quindi a prezzo bassissimo. Il metodo del gas di cokeria è tuttavia impiegato solo per l'idrogeno da usarsi per la sintesi di  $\text{NH}_3$ , dato che esso richiede un lavaggio con azoto liquido che lascia nel gas notevoli quantità di azoto.

Accenniamo infine a due ultimi processi di gasificazione continua che non fanno uso di ossigeno.

### Processo Didier

Questo processo è un intermedio fra i processi di gasificazione e quelli di distillazione. Esso impiega camere di modeste dimensioni caricate dall'alto e scaldate esternamente, bruciando del gas d'acqua, mentre il vapore è introdotto dal basso. Nelle camere a partire dall'alto possono distinguersi le seguenti zone: essiccazione, distillazione, piroscissione e gasificazione.

La caratteristica più importante del processo è che i gas di distillazione ottenuti nella seconda zona vengono convogliati verso il basso, dove sono piroscissi dando CO e idrogeno. A metà altezza della colonna si esegue l'estrazione di questo gas di piroscissione in miscela con il gas d'acqua vero e proprio, prodotto nella parte inferiore dell'apparecchio e che si muove dal basso verso l'alto.

In qualche caso il gas invece ~~caha~~ a mezza altezza può essere estratto dall'alto. In tal modo non si ha crackizzazione delle materie volatili, ma può ottenersi del catrame utilizzabile per altri scopi.

Il processo Didier può essere condotto in modo che tutto il combustibile introdotto sia interamente consumato nella gasificazione,

di a prezzo  
keria è tut-  
o da usarsi  
so richiede  
lascia nel

ultimi proces  
on fanno uso

armedio fra  
li di distil-  
le e dimen-  
e esternamen-  
tre il vapore  
re a partire  
seguenti zone:  
issione e ga-

portante del  
one ottenuti  
lati verso il  
SO e idrogeno,  
egue l'estra-  
ne in miscela  
prodotto nel  
e che si

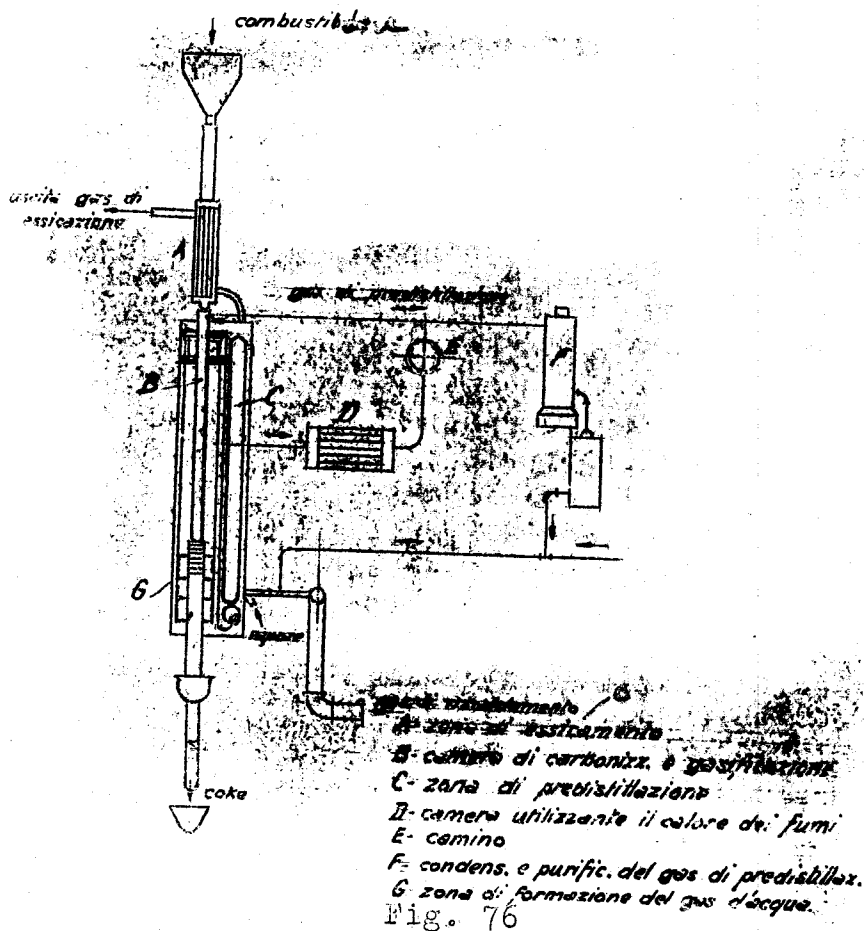
ve **coke** a mezza  
alto. In tal  
materie vo-  
ne utilizza-

essere condot-  
le introdotto  
sificazione,

oppure, accelerando il regime di alimentazione, si può fare in modo di avere dal basso uno scarico di semicoke utilizzabile per altri scopi.

Lo svantaggio principale di questo processo consiste nella complessità dell'impianto. Per una produzione giornaliera di 1.000.000 mc. di gas occorrerebbero infatti almeno 500 batterie di detti apparecchi (ognuno non può produrre più di 1000-2000 mc. al giorno), mentre si è visto che detta produzione complessiva può essere raggiunta mediante un solo gasogeno Winkler.

Nella figura è rappresentato un gasogeno Didier:



in basso si ha il gasogeno per la produzione del gas di riscaldamento. Questo gasogeno è alimentato con semicoke di scarico ottenuto dal basso del gasogeno stesso.

Nonostante gli inconvenienti accennati il processo Didier ha avuto parecchie applicazioni. Il primo impianto è stato installato a Pet in Ungheria per lavorare delle ligniti poverissime, poi si sono avute altre installazioni in Germania, fra cui una di notevole importanza per la produzione di benzina Fischer. Il bilancio termico secondo i costruttori, presenterebbe un rendimento del 60-65%. Questo valore pare però piuttosto elevato.

Il rapporto  $\text{CO} : \text{H}_2$  nei gasogeni Didier è di circa 1: 1,95. La composizione dei gas è la seguente (in %).

$$\text{C}_n\text{H}_m = 0,2; \quad \text{H}_2 = 56,5; \quad \text{CO} = 30,5;$$

$$\text{CO}_2 = 9,4; \quad \text{N}_2 = 2,2; \quad \text{CH}_4 = 1; \quad \text{O}_2 = 0,2$$

Processo Copperg. A proposito di questo processo diremo solo, senza dilungarci, che esso è pure a riscaldamento esterno, ma che la piroschissione dei prodotti della distillazione non è eseguita nello stesso apparecchio di gasificazione, ma in camere separate in cui passano alternativamente il gas d'acqua vero e proprio e i gas di distillazione da piroschissione. Anche questo processo presenta l'inconveniente di un elevato costo di impianto.

#### Produzione dell'idrogeno dal gas di cokeria.

Come abbiamo detto, questo metodo è quello che fornisce idrogeno più a buon mercato;

produzione del  
 geno è alimen-  
 tato dal basso

enti accennati  
 che applicazio-  
 nallato a Pet  
 gniti poveris-  
 callazioni in  
 importanza  
 ner. Il bilan-  
 , presentereb-  
 to valore pare

g. geni Di-  
 sizione dei gas

0,5;

$O_2 = 0,2$

questo processo  
 e esso è pure  
 a pirosoluzione  
 non è eseguita  
 icazione, ma  
 alternativa-  
 io e i gas di  
 nch questo pro-  
 un elevato co-

di cokeria.

sto metodo è  
 a buon mercato;

esso però presenta l'inconveniente di non consen-  
 tire un prodotto esente di azoto. La ragione di  
 questo fatto sta nella natura stessa del proces-  
 so che si basa sulla condensazione frazionata  
 per compressione e raffreddamento del gas di co-  
 keria. Come si è visto a proposito dei processi  
 di rettificazione dell'aria liquida non è pra-  
 ticamente possibile ottenere uno dei componenti  
 allo stato puro, se non eseguendo una rettifica-  
 in presenza di un certo volume di quel componen-  
 te puro che funziona da riflusso (cosa che in  
 questo caso è difficilmente realizzabile, a me-  
 no che non si voglia raggiungere la temperatura  
 di  $-240^\circ$  a cui liquefa l'idrogeno).

Fra i vari processi che eseguono la  
 condensazione del gas di cokeria ricordiamo il  
 processo Claude e quello Linde.

Questi differiscono poco da quelli ri-  
 cordati per la distillazione dell'aria liquida.  
 Il processo Claude fa avvenire l'espansione con  
 produzione di lavoro esterno in una macchina a  
 stantuffo, per avere un maggior assorbimento di  
 calore. A mano a mano che la temperatura scen-  
 de, liquefano e si separano i vari componenti  
 del gas. Alla fine si ottiene dell'idrogeno con-  
 tenente circa l'1-2% di CO. La temperatura mini-  
 ma raggiunta è di  $-200^\circ$  -  $-210^\circ$ , cioè superiore  
 a quello di liquefazione dell'idrogeno ( $-240^\circ$ ).

In genere tale rettificazione viene  
 eseguita sotto una certa pressione (8-10 atm.).

Il processo Linde realizza una quasi  
 perfetta separazione del CO presente nell'idro-  
 geno, eseguendo un lavaggio finale, con azoto  
 liquido. In questo modo si ottiene un tenore  
 massimo del 0,001% di CO, ma resta nel gas un  
 certo contenuto di azoto, che rende questo pro-  
 cesso solo applicabile per la fabbricazione del-  
 l'ammoniaca. In questo caso regolando opportu-  
 namente l'azoto del lavaggio è possibile otte-  
 nere direttamente la miscela azoto-idrogeno

Claude  
 adatta per la sintesi. Per evitare la presenza di CO, negli impianti Claude ad alta pressione è stata introdotta una colonna di "precatalisi" nella quale il CO reagisce con l'idrogeno secondo l'equilibrio:



Il sistema è però meno vantaggioso del precedente.

Si hanno poi sistemi di assorbimento chimico del CO ai quali accenneremo in seguito. Prima di eseguire la compressione ed il raffreddamento del gas di cokeria questo deve essere depurato per eliminare i composti nocivi come H<sub>2</sub>S, benzolo, NO, idrocarburi non saturi, umidità ed infine il CO<sub>2</sub> che altrimenti condenserebbe ostruendo le tubazioni.

Queste depurazioni possono essere eseguite con una serie di lavaggi in colonne, nel seguente ordine:

- A) con olii pesanti (separazione delle tracce di benzolo)
- B) con acqua sottopressione (separazione di H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub>)
- C) con soda diluita (separazione ultime tracce di CO<sub>2</sub>)

Gli ossidi di azoto sono fissati facendo passare il gas su masse depuranti esauste che erano state impiegate per la depurazione secca dell'H<sub>2</sub>S dal gas di distillazione o di gasificazione.

Nella fig. 77 è indicato schematicamente un impianto per la rettificazione del gas di cokeria.

Il gas di cokeria, compresso a 12 atm., viene anzitutto debenzolato; a questo scopo passa prima in un preraffreddatore 1 in cui viene raffreddato a spese del gas già debenzolato e

la presenza  
 alta pressione  
 "precatalisi"  
 idrogeno secon



vantaggioso del

assorbimento  
 no in seguito.  
 ed il raffredd-  
 deve essere  
 nocivi come  
 saturi, umidi-  
 condenserebbe

no essere ese-  
 colonne, nel

elle tracce

azione di

ltime tracce

fissati fa-  
 ranti esauste  
 epurazione sec-  
 ne o di gasi-

schematicamen  
 ne del gas di

esso a 12 atm.,  
 sto scopo pas-  
 n cui viene  
 benzolato e

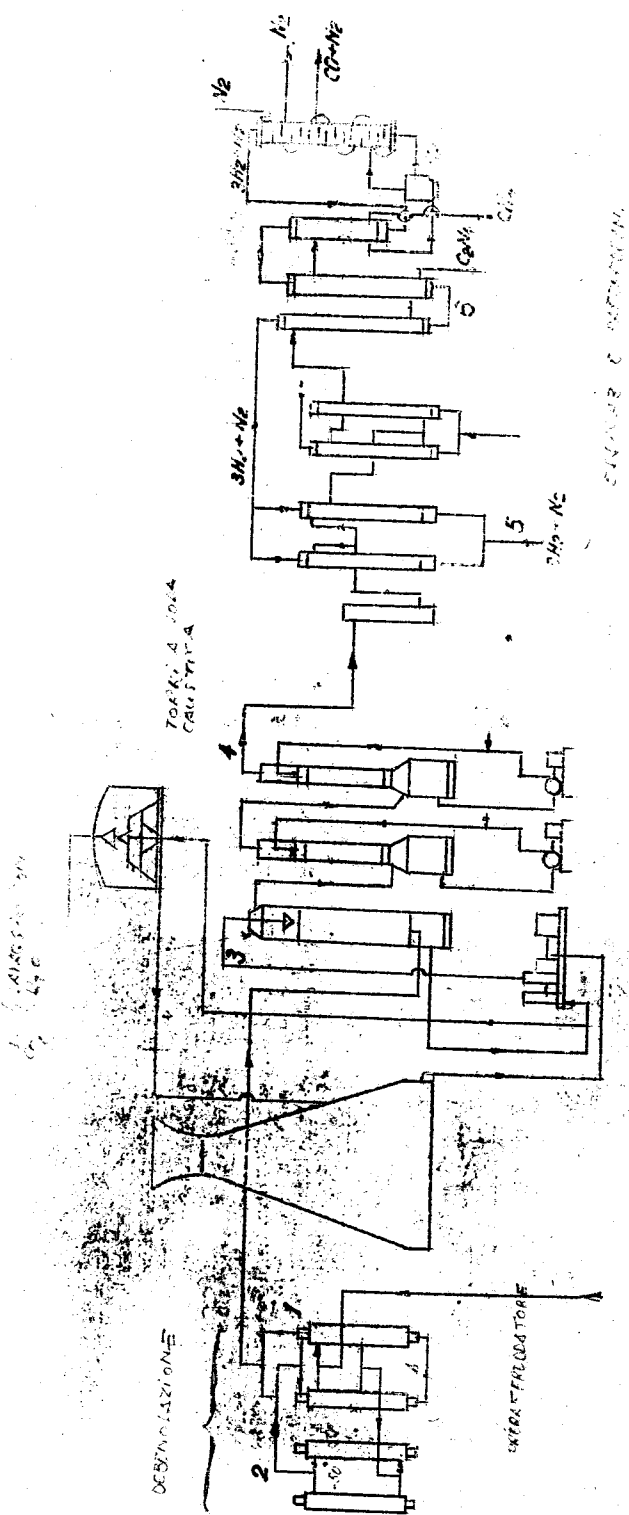


Fig. 77



quindi viene introdotto nella camera 2 refrigerata a  $-50^{\circ}$ . Allontanato il benzolo che condensa, il resto del gas viene lavato con acqua sottopressione nella colonna di lavaggio 3 per assorbire il  $\text{CO}_2$ ; l'acqua viene degasata e ritorna in ciclo. Le ultime tracce di  $\text{CO}_2$  sono successivamente eliminate nelle torri 4 alimentate con una soluzione di soda caustica. Con questo trattamento si forma del carbonato sodico, da cui per caustificazione può nuovamente essere ottenuta  $\text{NaOH}$ .

Il gas privo di benzolo e di  $\text{CO}_2$  che esce da 4 passa al frazionamento. Per tale scopo esso viene essiccato e raffreddato nella serie di refrigeranti 5 e scambiatori di calore 6. A mano a mano che la temperatura del gas si abbassa, si liquefano e vengono tolti i vari suoi componenti. Anzitutto condensa una frazione etilenica e propilenica che contiene il 50% di olefine, poi la frazione metano che può essere utilizzata per l'ottenimento di metano puro, infine rimane una frazione  $\text{CO}$  che viene eliminata mediante un lavaggio con azoto liquido, ottenuto a parte in un impianto di liquefazione dell'aria.

Il freddo necessario per tutte le operazioni di funzionamento è ottenuto con un impianto di refrigerazione ad ammoniaca. Eliminate tutte le frazioni condensabili rimane un gas costituito da idrogeno e azoto che può essere impiegato per la sintesi dell'ammoniaca (a tale scopo il lavaggio con azoto liquido è regolato in modo che nei gas finali si abbia un rapporto idrogeno/azoto = 3).

Lo schema precedente, per chiarezza, è molto semplificato e in esso non compare ad es. il ciclo dell'azoto liquido che in realtà, viene fatto circolare entro tutti gli apparecchi

era 2 refri-  
 zolo che con-  
 ato con acqua  
 viaggio 3 per  
 degasata  
 ce di  $\text{CO}_2$  so-  
 torri 4 ali-  
 caustica. Con  
 carbonato sodi-  
 nuovamente

e di  $\text{CO}_2$  che  
 Per tale sco-  
 to nella se-  
 i calore  
 a del gas si  
 lti i vari  
 a una frazio-  
 tiene il 50%  
 che può es-  
 di metano pu-  
 che viene  
 azoto liqui-  
 o di liquefa-

tutte le ope-  
 o con un in-  
 ca. Elimina-  
 rimane un gas  
 può essere  
 nia (a tale  
 o è regolato  
 a un rapporto

r chiarezza,  
 compare ad  
 e in realtà,  
 gli apparecchi

a cui cede così una parte delle sue frigorie;  
 così pure mancano alcuni ritorni di liquido che  
 contribuiscono a migliorare il bilancio termico  
 del processo.

In genere tutti i gas ottenuti nelle  
 fasi precedenti vengono mescolati e rinviati in  
 cokeria a scopo combustibile.

Attualmente si tende a separare una  
 parte delle frazioni metano (usato come carbu-  
 rante) e olefine, perchè quest'ultimo prodotto  
 è molto pregiato.

E' da notarsi che il gas rimandato al  
 la cokeria ha un potere calorifico superiore a  
 quello che si aveva prima dell'estrazione del-  
 l'idrogeno, ciò perchè il potere combustibile  
 della somma degli altri componenti, è superio-  
 re a quello dell'idrogeno. Così partendo da un  
 mc. di gas con 4500 cal. che contiene il 50% di  
 idrogeno (a cui corrispondono 3000 cal. per mc.)  
 sottratto l'idrogeno, resta un mezzo metrocubo  
 di gas con 6000 cal..

Un ultimo processo è il processo Mes-  
 ser, che nelle grandi linee è derivato dal pro-  
 cesso Linde. Il gas compresso a 10-15 atm. e  
 privato del  $\text{CO}_2$  e dell'umidità, viene raffred-  
 dato a  $-30^\circ$  per opera delle varie frazioni se-  
 parate successivamente come è detto a proposi-  
 to del processo Linde.

A differenza che in questo processo,  
 prima dell'espansione i gas vengono portati a  
 $-50^\circ$  in uno scambiatore, in cui assorbono le  
 frigorie dell'espansione di una certa quantità  
 di ammoniacca liquida. Il resto del processo è  
 analogo a quello Linde.

Con processi del tipo si riesce a sot-  
 trarre anche l'80% dell'idrogeno contenuto nel  
 gas iniziale.

Come composizione media di un gas di

cokeris può ritenersi la seguente:

	Prima della depurazione	Dopo la depurazione
H <sub>2</sub>	48-51%	50-55%
CH <sub>4</sub>	17-20%	22-26%
CO	12-16	12-20
N <sub>2</sub>	8-15	8-20
CO <sub>2</sub>	2-6	---
Idroc.non sat.	0,2-2	0,7-1,5
O <sub>2</sub>	0,1-0,2	0,2-0,3

Il gas restituito dall'impianto di frazionamento ha, nel caso della moderna cokeria di S. Giuseppe di Cairo (processo Messer) la seguente composizione:

CH <sub>4</sub>	52,8	Idrocarburi non saturi e sup.	3,5%
N <sub>2</sub>	18,9	CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> S	0,8
H <sub>2</sub>	13	O <sub>2</sub>	0,8
CO	11		

Il diagramma di fig. 78 fornisce le temperature di condensazione rispettivamente per il metano, CO, N<sub>2</sub> in funzione delle loro pressioni parziali: per avere la liquefazione occorre andare a temperature più basse. Ne segue la convenienza di operare sotto pressioni totali relativamente elevate per le quali le pressioni parziali delle varie specie, assumono, anche per piccoli valori delle singole per

opo la  
purazione

50-55%

22-26%

12-20

8-20

---

,7-1,5

,2-0,3

mpianto di  
oderna coke-  
sso Messer)

e sup. 3,5%

0,8

0,8

Fornisce le  
attivamente  
nelle loro

quefazione  
asse. Ne se-  
pressioni  
quali le  
ie, assumo-  
singole per

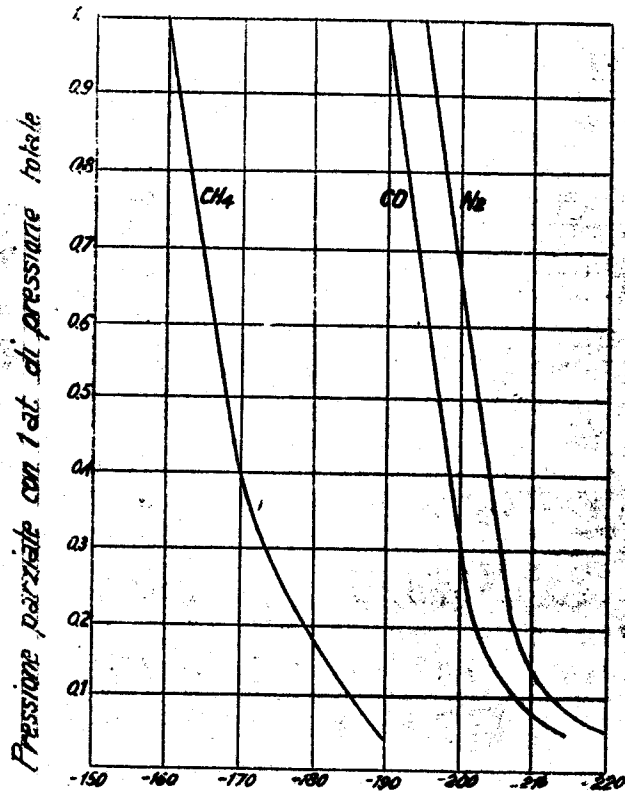


Fig. 78 - Temperature iniziali di condensazione in corrispondenza della pressione parziale del gas.

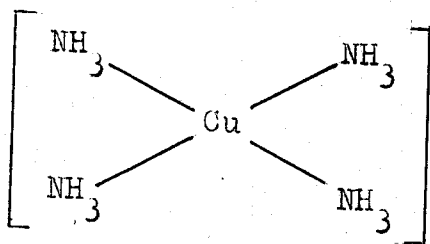
centuali presenti di componenti da estrarsi, dei valori eguali alla tensione di vapore della fase liquida condensata, senza ricorrere a temperature troppo basse.

Come si è già, accennato, i processi di produzione di idrogeno dal gas di cokeria sono particolarmente diffusi in regioni ricche di cokerie come alcune zone del Belgio, della Francia, Olanda, ecc..

### Depurazione dell'idrogeno

L'idrogeno ottenuto col processo di conversione del gas d'acqua o del gas di coke, come abbiamo detto è sempre impuro di una certa quantità di gas residui e particolarmente di CO. Quando l'idrogeno deve essere impiegato per sintesi ad alte pressioni e temperature, è necessario procedere ad una depurazione del CO presente, perchè questo attacca il ferro dei recipienti ad alta pressione dando ferropentacarbonile  $Fe(CO)_5$ , che avvelena i catalizzatori per la sintesi dell'ammoniaca. Accenneremo particolarmente a queste azioni nella parte organica del Corso, trattando del processo di idrogenazione dei petroli. Abbiamo visto che è possibile eliminare il CO mediante un lavaggio con azoto liquido (processo Linde), oppure installando una colonna di precatalisi (Claude); esiste infine un terzo metodo di depurazione chimica che fa venire a contatto i gas con una soluzione cuproammoniacale.

Questo trattamento è basato sulla proprietà delle soluzioni ammoniacali contenenti un sale di rame solubile di assorbire il CO. L'attività di queste soluzioni è dovuta alla presenza in esse di un ione cuproammonico ottenuto per dissoluzione in ammoniaca di sali di rame monovalente, da distinguersi da quello cuproammonico contenente rame bivalente, che possiede una intensa colorazione azzurra ben nota in chimica analitica. L'ione cuproammonico è un ione complesso incolore che ha la seguente struttura:



L'assorbimento dipende dalla pressione e dalla temperatura; l'influenza di questi fattori è mostrata dalla tabella che fornisce i volumi in litri di CO sciolto in un litro di soluzione cuproammoniacale per vari valori della temperatura e della pressione.

p (mm)	11°	40°	50°	60°
250	13,3	-	-	-
500	14,6	6,6	4,2	-
760	15,3	8,6	5,8	3,5
1500	16,1	11,3	8,5	6,0
2300	16,3	13	10,1	-

Nel caso considerato la soluzione è ottenuta sciogliendo del carbonato di rame in ammoniaca e contiene per litro:

Cu <sup>+</sup>	2,2 gr.	NH <sub>3</sub>	116 gr.
Cu <sup>++</sup>	47,5 "	CO <sub>2</sub>	61 "

Si vede dalla tabella che l'assorbimento cresce con la pressione, ma diminuisce con la temperatura; di solito esso viene eseguito sui gas compressi prima che questi vadano alla sintesi, a circa 200 atm. per la sintesi dell'ammoniaca. La soluzione satura viene rigenerata semplicemente riportandola alla pressione normale ed eventualmente riscaldandola.

In alcuni casi si segue l'assorbimento a 40-45° temperatura ancora relativamente bassa per cui la quantità di CO assorbita è sempre notevole, ma che permette di eseguire

processo di gas di coke impuro di una particolarmente impiegato temperature, è zione del CO ferro dei re- erropentacar- alizzatori enneremo par- parte organi- so idroge- o che è possi- avaggio con pure instal- Claude); esi- zione chimi- con una solu-

to sulla pro- contenenti re il CO. . vuta alla monico otte- di sali di a quello cu- te, che pos- ra ben nota amonico è un eguente strut-

### Idrogeno elettrolitico

Il metodo per via elettrolitica che una volta era forse il più importante sistema di produzione dell'idrogeno oggi risulta economico, in confronto agli altri metodi descritti, solo per produzioni di idrogeno non molto grandi, cioè per produzioni per le quali un alto costo di impianto verrebbe ad incidere troppo sul prezzo dell'idrogeno ottenuto.

Nuove costruzioni per idrogeno elettrolitico oggi vengono fatte solo per produzioni di poche centinaia di metricubi l'ora. Entro tali limiti il processo risulta conveniente, nonostante il consumo piuttosto forte di energia, perchè esso presenta il vantaggio di fornire un gas molto puro che non richiede depurazioni di sorta che sarebbero troppo costose per un piccolo impianto.

Prima di parlare dei processi di elettrolisi occorrerà fare alcune premesse di carattere teorico. Riferiamoci ad una soluzione di elettrolito: tanto il catione che l'anione si trovano dissociati e avranno delle pressioni osmotiche  $p_C$  e  $p_A$  che tenderebbero a farli uscire dalla soluzione; se introduciamo nella soluzione un catodo ed un anodo rivestiti dell'elemento il cui ione è in soluzione, tali elementi presenteranno delle "tensioni di soluzione"  $p_C$  e  $p_A$  di segno contrario, che si oppongono alla deposizione di ioni sugli elettrodi e che al contrario favorirebbero l'entrata in soluzione sotto forma di ioni degli elementi o radicali liberi depositi sugli elettrodi stessi. Appena applicata una differenza di potenziale agli elettrodi si avrà una caduta di tensione entro la soluzione fra un elettrodo e l'altro. Per tale caduta di tensione si avrà una migrazione de-

la soluzione  
aldamento ul-

e gli altri re  
one cuproammo-  
o, perchè al-  
a dell'inevi-  
per opera  
soluzione di  
tallo meno no-  
ti in rame non  
perchè una par  
ato in soluzio  
riduzione. Ne-  
ca, per avere  
oni in armonia  
ame, che a dif  
to meno il fer  
speciali; con  
presenta un po  
3 volte mag-  
andar del tem  
rsi trasfor-

e si è visto  
di avere un  
uesto perchè  
i ha sempre  
'idrogeno,  
ameici che  
razione di  
posito di rame  
ion ostrui-

gli ioni verso gli elettrodi di segno contrario. La velocità di migrazione dipende dai così detti "numeri di trasporto" ai quali accenneremo in seguito e dalla conduttività ionica.

Se la tensione applicata supera la somma delle tensioni di decomposizione degli ioni presenti, si scaricheranno degli ioni negativi all'anodo e positivi al catodo. A queste due azioni corrispondono i lavori, supposto che le soluzioni siano talmente diluite da valere per esse la legge dei gas perfetti:

$$RT \lg \frac{P_A}{P_A} \quad RT \lg \frac{P_C}{P_C}$$

Infatti il lavoro per vincere una variazione di pressione infinitesima  $dp$  è

$$dL = Vdp$$

e ricavando  $V$  dalla legge dei gas

$$dL = RT \frac{dp}{p}$$

integrando fra  $p$  e  $P$  si ottengono le espressioni precedenti. Nell'applicare tale formula bisogna esprimere le tensioni di decomposizione nelle stesse unità meccaniche della pressione osmotica. Per questi passaggi occorre tener presente che la costante  $R$  assume nelle varie unità i seguenti valori:

watt/secondi	g. calorie	Litri atmosfere
$R = 8,309$	$1,986$	$0,082$

occorre perciò prendere l'uno o l'altro di questi valori a seconda del sistema di misura impiegato rispettando il principio di omogeneità.



egno contra-  
pende dai costi  
ali accennere-  
a ionica.  
a supera la  
zione degli  
agli ioni ne-  
modo. A queste  
supposto che  
te da valere  
:

Per la legge di Faraday, occorre il passaggio di 96580 coulomb (= faraday) perchè si separi un grammo equivalente di qualsiasi ione. Detta  $n$  la carica ionica, ed  $E$  la somma delle tensioni di decomposizione dei due ioni si avrà un lavoro elettrico dato dal prodotto,

$$n E F$$

avendo indicato con  $F$  il numero di Faraday occorrenti potremo perciò scrivere:

$$E_A = \frac{RT}{nF} \lg \frac{P_A}{P_A} \quad E_C = \frac{RT}{nF} \lg \frac{P_C}{P_C}$$

Nella pratica può porsi, per l'elettrolisi dell'acqua:

$$E_A = E_C = \frac{8,31 T}{n 86.480}$$

Le formule precedenti valgono per soluzioni molto diluite. Per concentrazioni maggiori al posto delle pressioni osmotiche bisognerà introdurre i valori corretti con i relativi coefficienti di attività.

Le espressioni sopra viste forniscono la così detta "tensione di decomposizione" ( $E_A + E_C$ ) che è la minima tensione che bisognerebbe applicare agli elettrodi perchè l'elettrolisi possa avere luogo. In realtà però questa tensione non è sufficiente, ma occorre che sia aumentata di una certa quantità corrispondente alla sovratensione agli elettrodi, di un'ulteriore quantità corrispondente al lavoro di trasporto degli ioni in seno alla soluzione e infine ad una quantità dovuta, come vedremo, alla formazio-

CHIMICA INDUSTRIALE

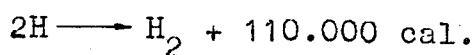
ne della così detta "pila a concentrazione".

La sovratensione agli elettrodi è un fenomeno che si manifesta in particolare se si sviluppano dei gas agli elettrodi con una graduale diminuzione della separazione dell'elettrolita sugli elettrodi col tempo. Esso è dovuto a fenomeni di assorbimento dei radicali liberi che si formano per la scarica alla superficie degli ioni dell'elettrodo e dipende dalla natura e dallo stato di questo, dalla natura del bagno elettrolitico e dalla densità di corrente nell'elettrodo. La fase assorbita alla superficie dell'elettrodo sarebbe una fase intermedia fra quella di radicale libero e quella molecolare del gas (o del metallo) che si separa). Sull'elettrodo nel caso ad es. di gas biatomici, si scaricano ioni monoatomici nel processo primario che danno luogo a molecole biatomiche con sviluppo di energia. Non sempre questa energia viene recuperata nel processo complessivo di separazione; questa sarebbe una delle cause della sovratensione. Questa veduta è confermata dal fatto che nel caso dell'idrogeno la minima sovratensione è presentata dai metalli (Ni, Fe) che hanno la proprietà di catalizzare l'idrogenazione e si è visto che l'attività catalitica è legata alla facoltà di facilitare appunto i passaggi tra forme molecolari inerti e forme atomiche attive e viceversa. Metalli come piombo, zinco e mercurio che non hanno alcuna attività catalitica per l'idrogenazione, presentano delle sovratensioni elevatissime (anche 0,8-1 V), se sono impiegati come catodi nei voltametri che liberano idrogeno. Ciò è ben dimostrato nella tabella riportata che fornisce i valori delle sovratensioni in Volt che presentano per l'idrogeno alcuni metalli, a 20° C:

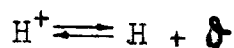
trazione".  
 elettrodi è un  
 polare se si  
 con una gra-  
 dell'elet-  
 esso è dov-  
 radicali libe-  
 la superficie  
 e dalla natura  
 cura del bagno  
 corrente nel-  
 la superficie  
 media fra  
 molecolare  
 ra). Sull'e-  
 toci, si  
 esso prima-  
 omiche con  
 sta energia  
 essivo di se-  
 cause della  
 ermata dal  
 minima so-  
 i (Ni, Fe)  
 re l'idroge-  
 catalitica è  
 ppunto i pas-  
 forme atomi-  
 e piombo, zin-  
 attività ca-  
 ntano delle  
 ,8-V), se  
 ametri che  
 nato nella  
 lori delle  
 o per l'i-

Pt	0,00 Volt	Al	0,27 Volt
Fe	0,03 "	Cu	0,35 "
Au	0,05 "	Pb	0,36 "
Ag	0,07 "	Zu	0,70 "
Ni	0,14 "	Hg	0,74 "
Co	0,19 "		

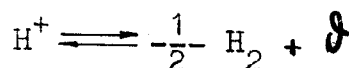
Il calore svolto nella reazione



è elevatissimo. Perciò se l'ione idrogeno si se-  
 para parzialmente sotto forma di atomi H assor-  
 biti dal catodo che ritardano la loro associa-  
 zione a molecole, l'energia fornita durante l'e-  
 lettrolisi deve corrispondere a quella della  
 reazione:



Mentre nel secondo caso è minore



A tale maggiore energia corrisponde una tensio-  
 ne detta "Sovratensione di polarizzazione"

$$\frac{ES}{F}$$

Per quanto detto, la forza elettromo-  
 trice totale da applicare agli elettrodi è espri-  
 mibile dalla somma:

$$E = (E_A + E_C) + (E_{SA} + E_{SC}) + E_R + E_P$$

dove  $E_A$  e  $E_C$  sono le tensioni di decomposizione  
 all'anodo e al catodo,  $E_{SA}$  e  $E_{SC}$  sono le due so

vratensioni agli elettrodi,  $E_R$  la tensione corrispondente alla resistenza del bagno (legge di Ohm) e infine  $E_p$  tiene conto dell'accennata possibilità di formazione di una "pila a concentrazione" in seno all'elettrolita. La formazione di una tale pila è dovuta allo stabilirsi nella soluzione durante l'elettrolisi di zone di concentrazione ionica diversa, per cui gli ioni passando dallo spazio anodico al catodico, e viceversa compiono un certo lavoro che deve anch'esso essere fornito dall'esterno sotto forma di tensione agli elettrodi.

Tale tensione è funzione delle due concentrazioni  $C_1$  e  $C_2$  nello spazio anodico e catodico, inoltre dipende dal numero  $F$  di faraday necessari, dalla carica ionica  $n$  e infine dai così detti "numeri di trasporto",  $n_C$  e  $n_A$  che tengono conto delle mobilità degli ioni presenti e che hanno le espressioni

$$\text{numeri di trasporto} \quad n_C = \frac{U}{U + V} \quad n_A = \frac{V}{U + V}$$

essendo  $U$  e  $V$  le mobilità dei due ioni presenti. Ecco i numeri di trasporto corrispondenti ad alcuni anioni dei sali sciolti in acqua a  $18^\circ$ , in funzione delle concentrazioni  $n$  espresse in grammi equivalenti per litro.

$n$	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	1	2
HCl	0,504	0,504	0,505	0,506	0,506	0,510	0,515	0,515
NH <sub>4</sub> Cl	0,507	0,508	0,508	0,509	0,510	0,513	0,514	0,515
KI	0,506	0,507	0,507	0,508	0,509	0,513	0,514	0,515

La tensione della pila di concentrazione ha una espressione del tipo

ensione cor-  
no (legge di  
accennata pos

a concentra  
formazione  
ilirsi nella  
zione di con-  
gli ioni  
odico, e vi  
e deve an-  
sotto forma

telle due  
anodico e

F<sub>1</sub> fara-  
e infine  
, n<sub>C</sub> e n<sub>A</sub>  
li ioni pre

ni presenti.  
denti ad al  
a a 18°, in  
esse in

1	2
0,515	0,515
0,514	0,515
0,514	0,515

oncentrazio-

$$E_P = -\frac{RT}{nF} \cdot \frac{U - V}{U + V} \lg \frac{C_1}{C_2}$$

In genere nella costruzione delle cel-  
le si cerca di favorire un'agitazione del liqui-  
do che provoca la diminuzione di questo fenome-  
no. La tabella seguente fornisce in Volt le ten-  
sioni di decomposizione di alcuni elettroliti.

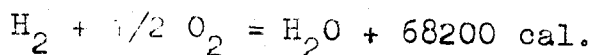
ZnSO <sub>4</sub>	2,35 V	NaOH	1,69 V
CaSO <sub>4</sub>	2,03 "	KOH	1,67 "
NiSO <sub>4</sub>	2,09 "	NH <sub>4</sub> OH	1,74 "
CaCl <sub>2</sub>	1,88 "	HCl	1,36 "
AgNO <sub>3</sub>	0,7 "	HNO <sub>3</sub>	1,69 "

In seguito sono invece riportate le con-  
ducibilità  $\lambda_A$ ,  $\lambda_C$  di alcuni ioni a 18° (in  $\Omega \text{ cmq}$ ).

Cationi	$\lambda_C$	Anioni	$\lambda_A$
H <sup>+</sup>	514,5	OH <sup>-</sup>	174
Li <sup>+</sup>	33,4	1/2 SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	68
Na <sup>+</sup>	43,5		
K <sup>+</sup>	64,6		

Per determinare approssimativamente la  
tensione di decomposizione dell'acqua ( $E_A + E_C$ )  
basta confrontare il lavoro chimico della rea-  
zione di formazione della medesima con il lavo-  
ro elettrico per la sua decomposizione. Il lavo-  
ro chimico per reazioni fortemente esotermiche  
che avvengono a bassa temperatura può essere  
compensato con il calore.

che avvengono a bassa temperatura praticamente coincide con il calore di formazione. Tale equivalenza non è però rigorosa perchè l'energia chimica non equivale alla tonalità termica. Per l'acqua il calore di reazione è



Ciò per la decomposizione di una gram molecola di acqua occorrono 68200 cal. pari a

$$\frac{68200}{860} = 79,5 \text{ watt x h.}$$

Cra sappiamo che per liberare un grammo equivalente di idrogeno occorrono 96580 coulomb, cioè 26,8 ampère x h.. Per liberare due grammi di idrogeno, quanti sono quelli corrispondenti all'elettrolisi di una molecola di acqua, occorrono  $26,8 \times 2 = 53,6$  ampère x h.. Dividendo l'energia per la quantità di elettricità si avrà la tensione corrispondente alla decomposizione dell'acqua:

brutto  
x AL

1 cal = 4,186 watt-coul.

1 FE = Q. 4,186

$$\frac{79,5}{53,6} = \boxed{1,48 \text{ Volt}}$$

Questa tensione non corrisponde esattamente a quella necessaria per l'elettrolisi dell'acqua perchè in pratica intervengono, come si è detto le sovratensioni e le altre perdite che obbligano ad impiegare una tensione maggiore. La più importante sovratensione è quella di cui abbiamo parlato, chiamata "f.e.m. di polarizzazione" che è dovuta alla formazione di veli di gas, monoatomici assorbiti sugli elettrodi, che originano una f.c.e.m. che è quella appunto che bisogna vincere per operare la scissione. Come elettrolita si usano degli acidi come  $\text{H}_2\text{SO}_4$

praticamente  
ne. Tale equi-  
l'energia chi  
rmica. Per

cal.

le di una gram  
) cal. pari a

are un grammo  
6580 coulomb,  
due grammi  
rispondenti  
acqua, occor  
. Dividendo  
icità si avrà  
composizione

sponde esat-  
lettrolisi  
angono, come  
tre perdite  
sione maggio  
è quella di  
i. di pola-  
sione di veli  
elettrodi,  
lla appunto  
cissione.  
i come H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

e più spesso delle basi come NaOH e KOH che han-  
no il vantaggio di attaccare meno i metalli del-  
le celle.

Qualora nell'elettrolito siano presenti  
più ioni che consentono diverse separazioni, fra  
le varie reazioni possibili si verifica in misu-  
ra maggiore quella per la quale la tensione di  
seperazione dei vari elementi risulta minore.

A proposito del termine  $E_R$  che compare  
nell'espressione generale della f.c.e.m., abbia-  
mo detto che esso rappresenta la caduta ohmica  
in seno all'elettrolita in base alla legge di  
Ohm

$$E_R = R \cdot i$$

Cra la conducibilità del bagno

$$\frac{1}{R}$$

è legata alla mobilità che gli ioni degli elet-  
troliti presenti in esso. Perciò nel caso del-  
l'elettrolisi in soluzione alcalina essendo gli  
ioni K' più mobili di quelli Na, a parità di  
concentrazione ionica, in presenza di ioni K'  
si avrebbe una conducibilità maggiore e quindi  
un minore valore di  $E_R$ . Ne segue che nella solu-  
zione è preferibile impiegare del KOH piuttosto  
che del NaOH; in tal caso a parità di corrente è  
possibile usare una tensione minore di 0,12 volt.  
In pratica però viene talvolta usato anche NaOH  
per il suo costo inferiore. La conducibilità del  
bagno, a differenza dei conduttori di prima spe-  
cie cresce con la temperatura perchè con queste  
cresce la dissociazione dell'elettrolita sciolto  
e la mobilità ionica.

Nella figura 79 è rappresentata la va-  
riazione della conducibilità di una soluzione

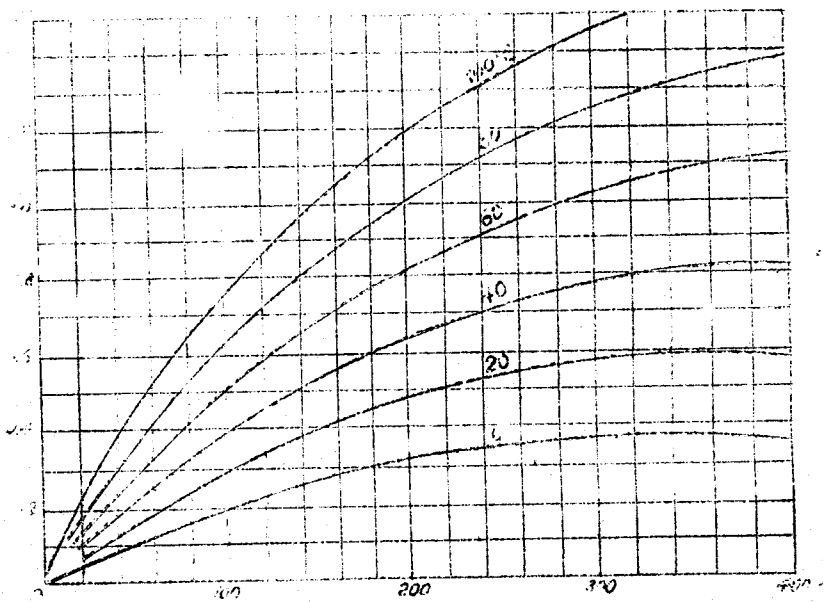


Fig. 79 - Conduttività delle soluzioni di KOH.

di KOH, in funzione della concentrazione (sulle ascisse) e della temperatura. Si vede che in pratica questa non può essere spinta molto in alto, non oltre 60-70°, per l'aggressività che presentano le soluzioni sui diaframmi e sugli elettrodi. Il riscaldamento delle soluzioni è operato dal passaggio della corrente medesima. Se si tende ad oltrepassare la temperatura massima anzidetta, si può disporre una circolazione di acqua nelle pareti della cella.

Per rendere piccolo  $E_R$  inoltre, si cerca di ridurre al minimo lo spessore del liquido che la corrente deve attraversare, ciò che si ottiene avvicinando il più possibile gli elettrodi. Infine quando si usano celle a diaframma si cerca di fare in modo che questi ultimi presentino una resistenza minima al passaggio della corrente.



La tensione complessiva per celle normali si aggira sui 2,5 Volt. Si è visto che per la liberazione di 2 g. di idrogeno cioè di 22,4 litri di questo occorrono 53,6 A.h.. Cioè per liberare un metrocubo di idrogeno occorrono:

$$\frac{53,6}{22,4} \cdot 1000 = 2400 \text{ A.h}$$

Ne segue che l'energia occorrente per la liberazione di 1 mc. è uguale a  $2400 \times 2,5 = 6000 \text{ W.h.} = 6 \text{ KWh.}$  Oggi si costruiscono delle celle il cui consumo di energia totale non è superiore ai 4,6 KWh/m<sup>3</sup>.; per densità di corrente elevata anche per tali celle il consumo di energia sale a 5-6 KWh..

Nelle celle oltre il rendimento di tensione che dipende dall'entità di energia spesa per vincere la sovratensione, le cadute ohmiche ecc., si deve considerare un rendimento in corrente.

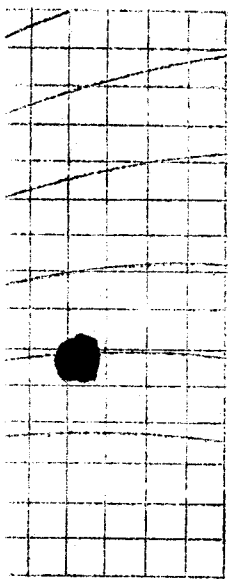
Questo rendimento è sempre minore di uno perchè una parte della corrente viene consumata per reazioni secondarie o perchè parte dei gas formati diffondono nell'elettrolita e si ricombinano formando acqua con sviluppo di calore.

Il prodotto della resa di tensione e della resa di corrente, rappresenta la resa energetica.

Le celle elettrolitiche moderne si dividono in due tipi:

- elettrolizzatori a forma di filtro pressa
- " " a celle

I primi che sono stati applicati particolarmente in Germania sono del tipo bipolare, cioè una superficie di ciascun elettrodo funziona da anodo in una cella e quella opposta da ca-



azioni di ROH.

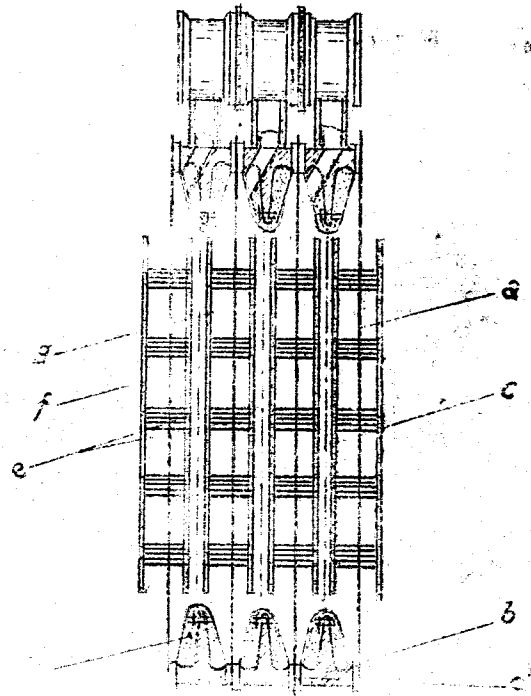
trazione (sul-

Si vede che in  
inta molto in  
gressività che  
rammi e sugli  
e soluzioni è  
ente medesima.  
emp.atura mas-  
una circolazio-  
ella.

inoltre, si cer  
ore del liquido  
ciò che si ot-  
le gli elettro-  
a diaframma si  
ultimi presen-  
ssaggio della

todo nella cella successiva. L'elettrolizzatore risulta formato da un sistema di celle in serie come le celle di un filtropressa. Ciascuna cella è provvista di un diaframma che impedisce il rimescolamento dell'ossigeno e dell'idrogeno liberato da ogni elettrodo.

Inconveniente principale di questo sistema è che un guasto in una cella provoca la messa fuori opera di tutto l'impianto; a questo tipo appartengono le celle Pechranj applicate in Italia in alcuni vecchi impianti e le celle Bamag più moderne di cui in figura 80 è rappresentata una sezione schematica. Sono visibili le placche g e f che funzionano da elettrodi e che sono fissate mediante bulloni distanziatori sulle piastre e che fungono da sostegno e separano le celle fra loro; c rappresenta il diaframma. Negli elettrolizzatori Bamag gli elettrodi sono in acciaio forato, l'anodo è nichelato, il diaframma



olizzatore  
e in serie  
ascuna cel  
pedisce il  
idrogeno li

questo si-  
ovoca la  
; a questo  
pplicate in  
celle Bamag  
presentata  
le lacche  
he sono ris  
ulle pia-  
rano le cel  
na. Negli  
sono in ac-  
diaframma

è costituito da fili di amianto con anima di nichel. Questi apparecchi occupano poco spazio e consentono delle elevatissime produzioni di gas molto puro, 99%. Il costo dell'idrogeno prodotto dipende evidentemente dal costo dell'energia e dall'importanza dell'impianto. Per impianti di notevole produzione, ammettendo di disporre di energia a L. 0,05 il kWh e tenuto conto di tutte le spese ammortamenti ecc. si può ritenere che l'idrogeno costi L. 0,40 il mc.. Diciamo ora qualche cosa degli elettrolizzatori a cella a cui appartengono i tipi più diffusi in Italia. Questi elettrolizzatori hanno elettrodi di tipo unipolare cioè ciascun elettrodo funziona da polo di un solo segno. Essi presentano rispetto alle celle a filtropressa un maggior ingombro ma anche una maggiore facilità di riparazioni. Inoltre rispetto alle celle bipolari sono collegate fra di loro in serie, le celle unipolari contengono invece un gran numero di elettrodi ciascuna, collegati in parallelo.

Uno dei primi tipi di queste celle è quella di Garuti (poi ripresa da Casale che aveva elettrodi circolari) costituiti di reti metalliche compresse contro i diaframmi di tela d'amianto.

Moderni tipi di celle ed elettrodi unipolari sono quelle di Casale (S.I.R.I.) e di Fauser impiegate per ottenere l'idrogeno per la sintesi dell'ammoniaca.

Il primo tipo di cella Casale era priva di diaframma e il mescolamento dell'idrogeno con l'ossigeno era evitato dando agli elettrodi una forma speciale "a gelosia" che convogliava il gas che saliva lungo la superficie dell'elettrodo stesso raccogliendolo dopo sotto una campanella. Tuttavia per aumentare la purezza del gas, gli ultimi tipi di celle Casale, costruiti dalla S.I.R.I. sono anche essi provvisti di dia

francese e inoltre gli elettrodi sono in rete di filo serpillico. La purezza del gas ottenuto in tal modo è 96,6-99,8%; il consumo di corrente intorno di 5 Kwh per mc. di idrogeno secco.

Il tipo di cella che ha avuto maggior diffusione in Italia è la cella Fauser. Anche questa è una cella ad elettrodi unipolari e come tale presenta il vantaggio di una certa semplicità di costruzione e di basso costo, però essendo le soluzioni a contatto dell'aria, si ha l'inconveniente di una carbonatazione del metallo, a cui consegue un aumento delle tensioni da applicare agli elettrodi e una maggiore corrosione. Si usa idrato potassico invece di sodico perchè la potassa che è una base più forte della soda, è più dissociata e le sue soluzioni hanno perciò massima conduttività.

Caratteristica delle celle Fauser è il doppio diaframma in tela d'amianto che viene a formare una specie di sacco intorno a ciascun elettrodo. Con questa disposizione resta escluso con quasi assoluta certezza, il pericolo di una miscela di idrogeno con l'ossigeno che potrebbe causare degli scoppi e la diffusione dei gas da un elettrodo all'altro con diminuzione della resa di corrente. Tuttavia il diaframma in tela di amianto ha una certa tendenza ad essere attaccato con il tempo formando silicato potassico solubile che alla superficie delle soluzioni a contatto con l'aria si carbonata dando depositi di silice.

Nella fig. 81 è rappresentata schematicamente una cella Fauser. Gli elettrodi D sono costituiti ognuno da due lastre parallele delle dimensioni di m. 1 x 1. I catodi sono in ferro, gli anodi in ferro nichelato. Come si vede in fig. ciascun elettrodo è circondato da un sacco di tela d'amianto H che obbliga il gas formato a salire lungo l'elettrodo dove viene raccolto nella campanella G e versa nella soluzione

in rete di  
ottenuto in  
i corrente  
o secco.

uto maggior  
ser. Anche  
polari e co-  
a certa sem-  
osto, però  
l'aria, si  
zione del  
mento delle  
i e una mag-  
assa inve-  
è una base  
ata e le sue  
attività.

Fauser è il  
che viene a  
a ciascun  
resta escluso  
icolo di una  
che potrebbe  
ne dei gas  
uzione della  
amma in tela  
essere attac-  
potassico  
soluzioni a  
ndo depositi

tata schema-  
todi D so-  
parallele del  
sono in fer-  
ome si vede  
ato da un sac-  
il gas forma-  
viene raccol-  
soluzione

medesima. Di solito  
sono fabbricati dei  
gruppi in cui si  
hanno per es. 9 e-  
lettrodi positivi e  
10 negativi i quali  
sono fra loro uniti  
in parallelo. Il nu-  
mero degli elettrodi  
negativi è superio-  
re a quello dei po-  
sitivi perchè si è  
visto essere prefe-  
ribile aumentare la  
superficie di svi-  
luppo dell'idrogeno  
rispetto a quella  
dell'ossigeno il cui  
volume sviluppato è  
metà.

Per favori-  
re la circolazione  
dell'elettrolita si  
hanno, elettrodi a  
doppia parete; lo  
spazio interno ser-  
ve per il ritorno  
in basso della solu-  
zione che viene spin-  
ta verso l'alto dallo sviluppo di gas.

Nello stesso tempo, però per effetto  
dei sacchi di tela d'amianto che impediscono la  
circolazione del liquido al loro esterno; si ha  
una certa tendenza a stabilire differenti con-  
centrazioni fra gli spazi anodici e catodici.  
Ciò porta ad un aumento della tensione agli e-  
lettrodi perchè si crea una forza elettromotri-  
ce che si oppone al passaggio della corrente,  
dovuta al crearsi di una pila di concentrazione

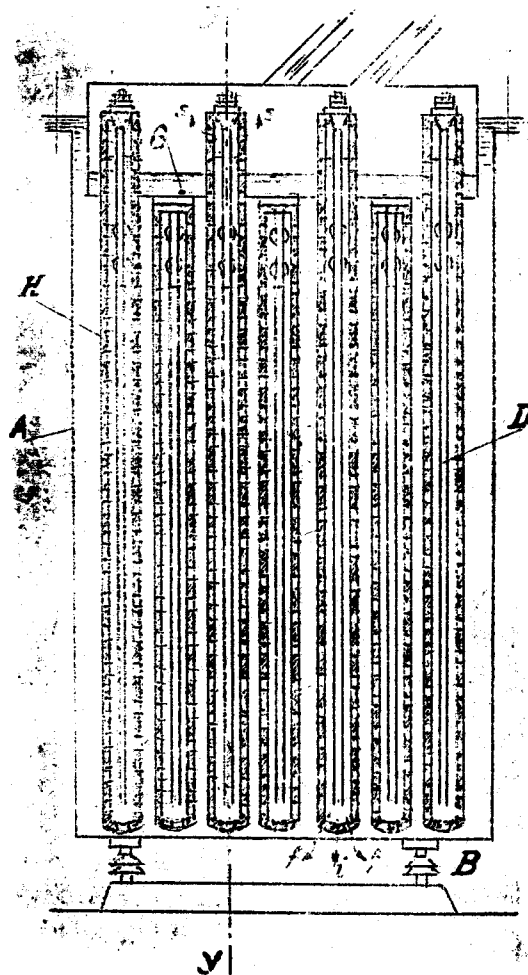


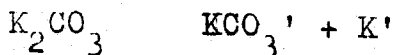
Fig. 11

per la differente concentrazione dell'elettrolita catodico rispetto a quello anodico.

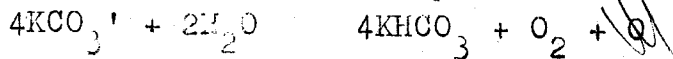
All'anodo infatti migrano ioni OH' che si scaricano liberando O<sub>2</sub> e formando acqua, che diluisce la soluzione anodica. Al catodo migrano gli ioni K' che si scaricano e reagiscono con acqua formando KOH, e liberando H<sub>2</sub>. Si ha per ciò un aumento di concentrazione della soluzione catodica. Per evitare tale inconveniente e per favorire la omogenizzazione della soluzione, nei tipi recenti di celle si sono usati sacchi di a mianto forati inferiormente.

I gas predetti devono giungere ai gasometri per pressione propria che è di qualche centimetro di acqua. L'impiego di aspiratori è escluso perchè nel caso di una eventuale diminuzione di produzione dei gas si avrebbe il rischio di aspirare dell'aria che gorgoglierebbe dall'esterno al disotto delle campanelle miscelandosi all'idrogeno col rischio di formazione in miscela tonante.

Un inconveniente di queste celle consiste in un aumento graduale della percentuale di potassa carbonatata in soluzione per effetto del CO<sub>2</sub> dell'aria. La presenza del carbonato potassico non è tanto dannosa per la diminuzione di conducibilità (gli ioni KCO<sub>3</sub>' sono anch'essi conduttori; per quanto siano meno mobili degli OH'), quanto per il fatto che provocano una maggiore corrosione degli elettrodi. Infatti la dissociazione del carbonato potassico procede secondo lo schema



l'ione bicarbonico migra all'anodo, si scarica e forma bicarbonato potassico



ell'elettro-  
odico.

o ioni OH'

rmando acqua,

Al catodo mi-  
e reagiscono

H<sub>2</sub>. Si ha per

ella soluzione

niente e per

soluzione, nei

i sacchi di a

ngere ai ga-

è di qualche

aspiratori è

ntu e dimi-

vrebbe il ri-

ngoglierebbe

anelle misce-

i formazione

e celle consi

ercentuale di

er effetto

carbonato po

diminuzione

ono anch'essi

abili degli

ocano una mag

infatti la dis

procede se-

si scarica

Si vede che si ha una reazione secon-  
daria con formazione di bicarbonato potassico  
che tende a rendere la soluzione anodica acida  
e quindi corrosiva. Inoltre l'elettrolisi in so-  
luzione acida facilita la formazione di ozono  
che è particolarmente dannoso perchè attacca  
tutte le tubazioni di gomma.

Per evitare la carbonatazione della po-  
tassa non è possibile coprire le celle con co-  
perchi, perchè potrebbero produrre dei cortocir-  
cuiti. Si è pensato di ricoprire il bagno con  
uno strato di paraffina o di olio di vasellina;  
però anche questa soluzione ha dovuto essere  
scartata perchè in tal caso si avrebbe tendenza  
a formare delle emulsioni e ossidazione anodica  
degli idrocarburi ad acidi grassi e formazione  
quindi di saponi in parte solubili che produreb-  
bero schiuma, la quale essendo trascinata dal  
gas si depositerebbe nelle tubazioni con vari  
inconvenienti tra cui anche il pericolo di e-  
splosioni.

Sebbene la conduttività degli elettro-  
liti (a differenza dei metalli) aumenti con la  
temperatura, perchè aumenta il grado di disso-  
ciazione ciò non di meno l'impiego di temperatu-  
re più elevate di 60-70° è da scartarsi oltre  
che per la ragione a cui abbiamo accennato in  
principio anche perchè essa provocherebbe una  
maggiore tensione di vapore dell'acqua che pro-  
vocherebbe un consumo notevole per evaporazione  
di questa aumentando nello stesso tempo il volu-  
me dei gas prodotti.

Per abbassare la percentuale di carbo-  
nato potassico in soluzione, il liquido delle  
celle è continuamente ricambiato con l'aggiunta  
di soluzione alcalina fresca. La soluzione car-  
bonata viene rigenerata per trattamento con cal-  
ce che provoca la formazione di carbonato di  
calce che precipita:



Perchè la reazione si svolga in notevole misura occorre diluire molto la soluzione. Questo fatto non è però un inconveniente perchè nel corso delle elettrolisi si ha una concentrazione del bagno per effetto della decomposizione dell'acqua e quindi che la soluzione introdotta sia diluita.

Per ciascuna cella di questo tipo dato che gli elettrodi sono riuniti in parallelo, la tensione da applicare è solo di pochi Volt (2-3). Di solito si usa però disporre molte di queste celle in serie, in modo che pur essendovi sempre fra una cella e la successiva una piccola tensione si possano applicare agli estremi della serie tensioni di alcune centinaia di Volt. Usando celle ad elettrodi bipolari di qualche centinaio di elementi, come le celle Ba mag bisogna invece, come è ovvio, applicare direttamente ad ogni cella una tensione di diverse centinaia di Volt. L'uso di tensioni elevate, nei limiti della sicurezza di manutenzione, è vantaggiosa perchè permette di ridurre le perdite di energia nella conversione della corrente da alternata a continua, e permette di usare a parità di produzione elettrodi di minore sezioni. Nella cella Fausser, rispetto alla Ba mag, si ha un maggior peso di conduttori in rame per i collegamenti degli elettrodi.

Per produrre la corrente continua necessaria per l'alimentazione delle celle elettrolitiche si usano oggi specialmente convertitori a vapori di mercurio che presentano rese molto più elevate in confronto ai gruppi motori dinamo e inoltre di parzializzazione molto piatta. I rendimenti in energia possono anche raggiungere e superare valori del 95-96%, quando occorrono tensioni sufficientemente elevate. La resa



CO<sub>3</sub>

ga in notevole  
soluzione. Que-  
ste perchè nel  
concentrazione  
sizione del-  
zione intro-

sto tipo da-  
n parallelo,  
pochi Volt  
re molte di  
pur essendo-  
siva una pic-  
agli estremi  
inaia di  
olari di

le celle Ba  
applicare di-  
ne di diver-  
ioni elevate,  
enzione, è  
rre le perdi-  
la corrente  
e di usare  
minore se-  
alla Bamag,  
in rame per

ontinua ne-  
celle elettro-  
convertitori  
rese molto  
motori dina-  
lto piatta.  
he raggiunge-  
ando occorra-  
e. La resa

del convertitore a vapori di mercurio è tanto maggiore quanto maggiore è la tensione della corrente raddrizzata, infatti la caduta di tensione nel raddrizzatore è costante e indipendente dalla tensione totale.

L'alimentazione delle celle elettrolitiche viene fatta con acqua distillata. Per produrre un notevole volume di questa si usa spesso il sistema della "termocompressione"; si han-

no delle grandi caldaie piene d'acqua scaldate all'inizio elettricamente; queste producono del vapore che viene compresso e quindi condensato dato che la condensazione avviene ad una pressione superiore a quella di evaporazione, ad essa corrisponderà una temperatura che sarà superiore a quella in caldaia, quindi se tale condensazione si fa avvenire (fig. 82) in una serpentina S interna alla caldaia stessa questa potrà funzionare da serpentina di riscaldamento della medesima. Una volta iniziata l'operazione può essere cessato il riscaldamento elettrico ed il calore necessario per l'operazione è fornito dal ciclo medesimo mentre si somministra energia solo per la compressione del vapore; alla base dello scambiatore di calore si estrae continuamente l'acqua distillata, mentre in N si introduce l'acqua impura che viene preriscaldata in scambiatori di calore in controcorrente dall'acqua distillata prodotta.

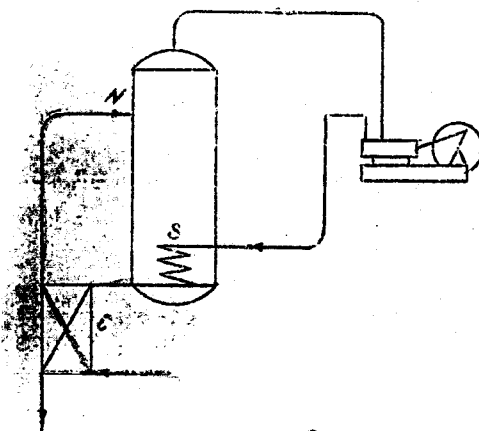


Fig. 82

Il consumo di energia risulterebbe quindi teoricamente soltanto quello occorrente per riscaldare il vapore dalla temperatura della caldaia a quella del condensatore che riscalda la medesima. Il calore di condensazione viene totalmente recuperato fig. 83

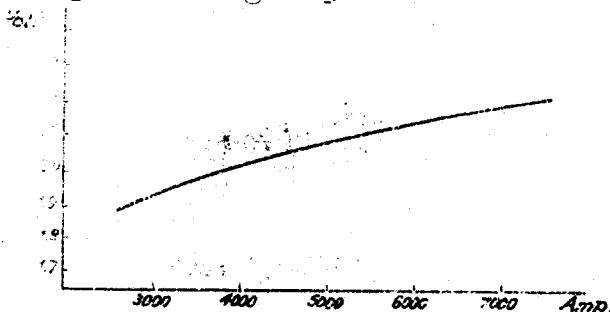


Fig. 83 - Diagramma tensione/corrente per un elettrolizzatore bipolare Bamag.

Gli impianti di elettrolisi di una certa importanza sorgono sul posto di produzione della corrente dato che eventualmente si preferisce trasportare invece che questa i gas prodotti (idrogeno ed ossigeno) con tubazioni anche di qualche chilometro alla pressione di qualche atmosfera fino al posto di consumo. Come si è già accennato oggi non si ha più tendenza a costruire gli impianti di idrogeno elettrolitico per produzioni notevoli dato l'alto costo di energia. A questo proposito è bene osservare che si tratta di impianti che devono normalmente lavorare in maniera continua per tutto l'anno, cosicchè non è possibile impiegare per il loro funzionamento ad es. l'energia di supero stagionale di centrali elettriche che potrebbe valutarsi ad un prezzo più basso. Al più potrebbe essere consentita una certa elasticità regolando la produzione di idrogeno in base alle variazioni di consumo diurno della corrente di dette centrali; basterebbe per questo impiantare dei gasometri di raccolta molto capaci.

ulterebbe quin  
 orrente per  
 ura della cal-  
 riscalda la  
 e viene total

## SINTESI DELL'AMMONIACA

Abbiamo visto nelle pagine precedenti i vari metodi di preparazione dell'idrogeno e dell'azoto impiegati per la sintesi dell'ammoniaca. Si è osservato anche che dal lavaggio del gas di cokeria con azoto liquido è possibile ottenere direttamente miscela idrogeno-azoto nelle proporzioni volute, mentre con gli altri metodi occorre regolarla opportunamente addizionando i due gas ottenuti separatamente. Un sistema (oggi però quasi non più usato) è quello di bruciare idrogeno in eccesso in atmosfera di aria, in modo da avere la miscela idrogeno-azoto facendo semplicemente condensare l'acqua prodotta. Il metodo non è più impiegato per la perdita di idrogeno che ad esso consegue.

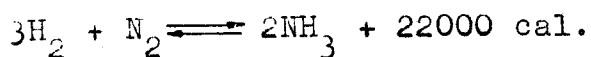
Oggi si preferisce dosare la miscela agendo sui compressori dell'idrogeno e dell'azoto che comprimono i gas alla pressione di esercizio. Variando la portata dell'uno o dell'altro compressore si riesce ad ottenere la miscela nelle proporzioni volute. Per ridurre la portata, invece di variare il numero dei giri che risulta non sempre possibile, si può scaricare parte del gas aspirato dopo la prima fase del compressore, per ridurre la spesa di compressione. Non si può strozzare la valvola di aspirazione per non creare depressione nella tubazione di arrivo, che sarebbe pericolosa per possibili entrate di aria.

In altra parte del corso abbiamo accennato che la sintesi dell'ammoniaca è stata realizzata in base agli studi teorici dell'Haber sull'equilibrio di decomposizione dell'ammoniaca. Questo equilibrio alla pressione ordinaria e temperature superiori all'ordinario è spostato verso la dissociazione mentre come risultò anche dai successivi studi di Nernst, esso tende verso

*Amp.*  
 te r un

i di una cer-  
 produzione  
 te si' prefe-  
 i gas pro-  
 bazioni an-  
 sione di qual  
 mo. Come si  
 tendenza a  
 elettrolitico  
 costo di e-  
 sservare che  
 rmalmente la-  
 o l'anno, co-  
 r il loro fun  
 co ragiona-  
 be valutarsi  
 ebbe essere  
 olando la pro-  
 ciazioni di  
 ste centrali;  
 gasometri

la sintesi a pressione elevata. La reazione di sintesi è la seguente:



La costante di equilibrio:

$$K_p = \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^3}$$

(che è indipendente dalla pressione) decresce al crescere della temperatura, come mostra la seguente tabella che fornisce i valori di  $K_p$  a varie temperature e le percentuali di ammoniaca prodotta a varie pressioni e temperature. Col crescere della pressione totale però aumenta naturalmente la pressione di equilibrio dell'ammoniaca, e quindi la sintesi è favorita.

Temp. C°	$\sqrt{K_p} = \frac{p_{\text{NH}_3}}{\sqrt{p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^3}}$	NH <sub>3</sub> % in equil. alle pressioni			
		1 atm.	30	100	200
200	0,160	15,3	67,6	80,6	85,8
300	0,070	2,18	31,8	52,1	62,8
400	0,0138	0,44	10,7	25,1	36,3
500	0,040	0,17	3,62	10,4	17,5
600	0,00151	0,049	1,43	4,47	8,25
700	0,00069	0,0223	0,66	2,18	4,11
800	0,00036	0,0117	0,35	1,15	2,24
1000	0,000135	0,0044	0,13	0,44	0,87

eazione di

La variazione teorica del  $K_p$  con la temperatura è espressa dalla seguente formula dedotta dal Nernst in base all'isocora di reazione:

$$\lg K_p = \frac{2098}{T} - 2,5088 \lg T - 1,006 \cdot 10^4 T + 1,86 \cdot 10^6 T^2 + 2,1$$

Questa formula però per le alte pressioni richiede delle correzioni secondo quanto si è detto nella parte generale a proposito della fugacità.

decrese al tra la se- di  $K_p$  a va- ammiaca ture. Col aumenta na- o dell'ammo- a.

le pressioni	
00	200
0,6	85,8
2,1	62,8
5,1	36,3
0,4	17,5
4,47	8,25
2,18	4,11
1,15	2,24
0,44	0,87

La realizzazione industriale della sintesi si ebbe per la prima volta intorno al 1912 per la collaborazione di Haber con il Bosch e con Mittasch per incarico della "Badische Anilin und Soda Fabrik". La guerra europea diede uno sviluppo enorme a questi studi e nel suo corso vennero realizzati degli enormi impianti di sintesi che permisero alla Germania di coprire il suo fabbisogno in ammoniaca e di acido nitrico indispensabile per la fabbricazione degli esplosivi, nonostante le difficoltà di rifornimento dei nitrati del Cile che allora costituivano l'unica materia prima per la fabbricazione dell'acido nitrico.

Nel capitolo dedicato ai catalizzatori si è accennato agli studi che si ebbero a proposito della catalisi di questa reazione; catalisi per la quale sono stati prima, impiegati degli ossidi di ferro di natura minerale (magnetite). Si è allora detto dell'influenza esercitata da certi ossidi di alluminio e cromo, presenti nella magnetite minerale, che funzionano da promotori e come gli studi per l'ottenimento di catalizzatori per la sintesi dell'ammoniaca abbiano valso a rischiarare le idee nel campo della catalisi.

I catalizzatori impiegati e brevettati per la sintesi sono innumerevoli e si può dire che abbracciano tutti gli elementi metallici del

sistema periodico. Tuttavia quelli effettivamente usati industrialmente sono in numero piuttosto ristretto e variano a seconda dei processi e a seconda delle fabbriche.

Oltre alla diversità dei catalizzatori i vari processi si distinguono per le pressioni di lavoro e per alcune particolarità nella costruzione degli impianti e nell'esercizio. In genere oggi vengono usati catalizzatori costituiti da miscele triple ad es. a base di  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{K}_2\text{O}$ , in cui il vero catalizzatore è l'ossido di ferro mentre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{K}_2\text{O}$  agiscono da promotori e catalizzanti. Nonostante tutti gli studi in proposito si può dire che i catalizzatori oggi impiegati sono sempre a base di ossido di ferro in miscela con altri composti diversi. Solamente nel moderno processo americano Mont-Cenis pare che il ferro sia introdotto come cianuro complesso di ferro. Questo catalizzatore risulta particolarmente efficace e permette di eseguire la sintesi ad una pressione di sole 100 atmosfere.

La notevole attività di questo catalizzatore azotato pare sia dovuto al fatto che nel corso delle reazioni di sintesi si formano appunto dei composti intermedi, fra il ferro del catalizzatore e l'azoto, del tipo di azoturi che facilitano le successive reazioni di formazione di ammoniaca. Introducendo direttamente dei catalizzatori azotati il processo catalitico sarebbe facilitato.

Un altro processo americano ancora più recente quello della N.E.C. usa catalizzatori dello stesso tipo, ma supportati su calce. Il processo Haber Bosch oggi perfezionato e comunemente indicato col nome "I.G. Farbenindustrie" lavorava a pressione relativamente moderata, in-

effettivamente  
piuttosto  
dei processi

catalizzatori  
le pressioni  
nella co-  
ercizio. In  
atori costitui  
di  $Fe_2O_3$  -  
zzatore è

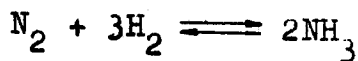
o miscono  
ante tutti  
che i cataliz  
base di os-  
composti di-  
so americano  
trodotto co-  
to catalizza-  
ce e permette  
ione di sole

esto cataliz-  
atto che nel  
formano appun  
erro del cata  
oturi che fa-  
formazione di  
e del cataliz  
co sarebbe

o ancora più  
alizzatori  
calce. Il  
ato e comu-  
enindustrie"  
moderata, in-

torno a 200-300 atmosfere. Come vedremo meglio in seguito a tale pressione non è possibile ottenere delle elevate rese in ammoniaca in un unico contatto e perciò i processi successivi Claude e Casale eseguirono la sintesi a pressione notevolmente più elevata (rispettivamente a 1000 e a 800 atmosfere). In seguito però si ebbe il processo Fauser che riprese in parte i principi del processo Haber e Bosch, realizzando la sintesi a 200-300 atmosfere. I processi moderni infine tendono ad abbassare ancora la pressione. Fra questi ricordiamo i processi americani già menzionati della Nitron Eng. Corp. e Mont-Cenis; quest'ultimo esegue la sintesi a pressione inferiore anche alle 100 atmosfere. Accenneremo in seguito ai cicli di tutti questi processi e alle loro particolarità costruttive, intanto facciamo vedere come possa calcolarsi la resa teorica in  $NH_3$  che può essere realizzata.

Indichiamo con  $V_0$  il volume iniziale dei gas reagenti; siccome dalle proporzioni stechiometriche della reazione



occorrono tre parti di idrogeno per una parte di azoto il volume iniziale di idrogeno sarà  $3/4$  di  $V_0$  e quello di azoto  $1/4$  di  $V_0$ . Avvenuta la reazione chiamiamo con  $v$  il volume di ammoniaca formata; evidentemente il volume di azoto che ha reagito sarà  $1/2$  di  $v$  e quello dell'idrogeno  $3/2$  di  $v$ . Ne segue che alla fine della reazione avremo un volume di azoto che non ha reagito dato da

$$V_{N_2} = \frac{V_0}{4} - \frac{v}{2}$$

un volume di idrogeno

$$V_{H_2} = \frac{3 V_0}{4} - \frac{3 v}{2}$$

e un volume di ammoniaca  $v$ .

Il volume totale, eseguite le somme, risulta:

$$V_0 - v = V_{tot} = 16v + V_{N_2} + V_{H_2}$$

Detta  $P$  la pressione totale finale, si avranno allora le seguenti pressioni parziali:

$$P_{N_2} = \frac{P}{4} \cdot \frac{V_0 - 2v}{V_0 - v} = P \cdot \frac{V_{N_2}}{V_{tot}}$$

$$P_{H_2} = \frac{3}{4} \cdot P \cdot \frac{V_0 - 2v}{V_0 - v} = P \cdot \frac{V_{H_2}}{V_{tot}}$$

$$P_{NH_3} = P \cdot \frac{v}{V_0 - v} = P \cdot \frac{V_{NH_3}}{V_{tot}}$$

Sostituendo questi valori nell'espressione della costante di equilibrio (considerata al quadrato per non avere esponenti frazionari); si ha:

$$K_p^2 = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} \cdot P_{H_2}^3} = \frac{16^2 v^2 (V_0 - v)^2}{27 P^2 (V_0 - 2v)^2}$$

Questa espressione, noto  $K_p$  alla temperatura cui si opera, noto il volume  $V_0$  dei gas introdotti e la pressione  $P$  del sistema, permette di calcolare il volume  $v$  di ammoniaca prodotta.



Come si è già più volte avvertito in casi analoghi, questa resa non tiene conto dei fattori cinetici della reazione per cui in pratica la quantità di ammoniaca prodotte saranno inferiori, perchè non si raggiungono mai le concentrazioni di equilibrio data la notevole velocità di circolazione dei gas.

te le somme,

$$= 1160 V + V_{N_2} + V_{H_2}$$

ale finale, si  
oni parziali:

$$= \frac{V_{N_2}}{V_{H_2}}$$

$$= P \cdot \frac{V_{H_2}}{V_{N_2}}$$

$$= \frac{V_{N_2}}{V_{H_2}}$$

si nell'espres-  
sione (considerata  
in frazionari):

$$\frac{p_{N_2}}{p_{H_2}} = \frac{V_{N_2}}{V_{H_2}}$$

$K_p$  alla tempe-  
ratura  $V_0$  dei gas  
sistema, permet-  
te di produrre

Processo I. G. Farbenindustrie

Come si è detto, questo è il primo processo di produzione di ammoniaca sintetica dovuto ai lavori di Haber e Bosch e realizzato intorno al 1910 dalla "Badische A.S.F.". Questa società, come è noto, si trasformò in seguito nel grande consorzio "I.G. Farbenindustrie" che racchiude una gran parte delle industrie chimiche germaniche e costituisce forse il più grande complesso industriale chimico del mondo.

E' interessante osservare che questa prima sintesi dell'ammoniaca fu anche la prima sintesi industriale ad alta pressione che sia stata realizzata. Prima che fossero conosciuti i particolari del processo Haber non era nemmeno concepibile la possibilità di eseguire delle operazioni industriali a pressioni di alcune centinaia di atmosfere e a temperatura dell'ordine di 400-500°.

Per questa realizzazione dovettero essere affrontati e risolti un gran numero di nuovi problemi legati a tali particolari condizioni di lavoro e allora cominciò a svilupparsi una nuova tecnica, la tecnica delle alte pressioni che è forse quella che ha dato i più brillanti e rivoluzionari risultati della chimica moderna, in seguito ai processi realizzati in questo cam-

po, oggi la progettazione e il funzionamento di impianti che lavorano a pressione di parecchie centinaia di atmosfere non presenta più delle difficoltà eccezionali, mentre anche i costi di impianto e di esercizio vanno sempre più riducendosi col semplificarsi delle apparecchiature e con il migliorarsi del rendimento dei vari cicli. Come si è già accennato, una notevole importanza nella fabbricazione dell'ammoniaca sintetica ha la produzione dell'idrogeno. Il costo dell'idrogeno infatti incide per circa il 75% sul costo totale dell'ammoniaca, quindi è importante impiegare il metodo di produzione che risulta più economico nelle particolari condizioni in cui si trova ciascun stagilimento.

Nei primi processi di sintesi l'idrogeno veniva prodotto come segue:

- processo Farbenindustrie: da gas d'acqua convertito
- " Claude : da gas di cokeria
- " Casale e Fauser: elettrolisi dell'acqua

Oggi i vari processi non hanno metodi di produzione di idrogeno prefissati, ma viene impiegato quello che di caso in caso risulta più conveniente. In Italia alcuni degli impianti Casale e Fauser utilizzano idrogeno elettrolitico, ma si tende nelle nuove costruzioni ad impiegare metodi più economici come quello del gas di cokeria o del gas d'acqua.

Nella fig. 84 è rappresentato il ciclo di produzione dell'ammoniaca secondo il processo della I.G. Farbenindustrie. Particolarità di questo processo, nella sua prima realizzazione era che l'ammoniaca veniva ottenuta in soluzione acquosa. Nei processi più moderni si ha invece, come vedremo direttamente ammoniaca anidra cioè

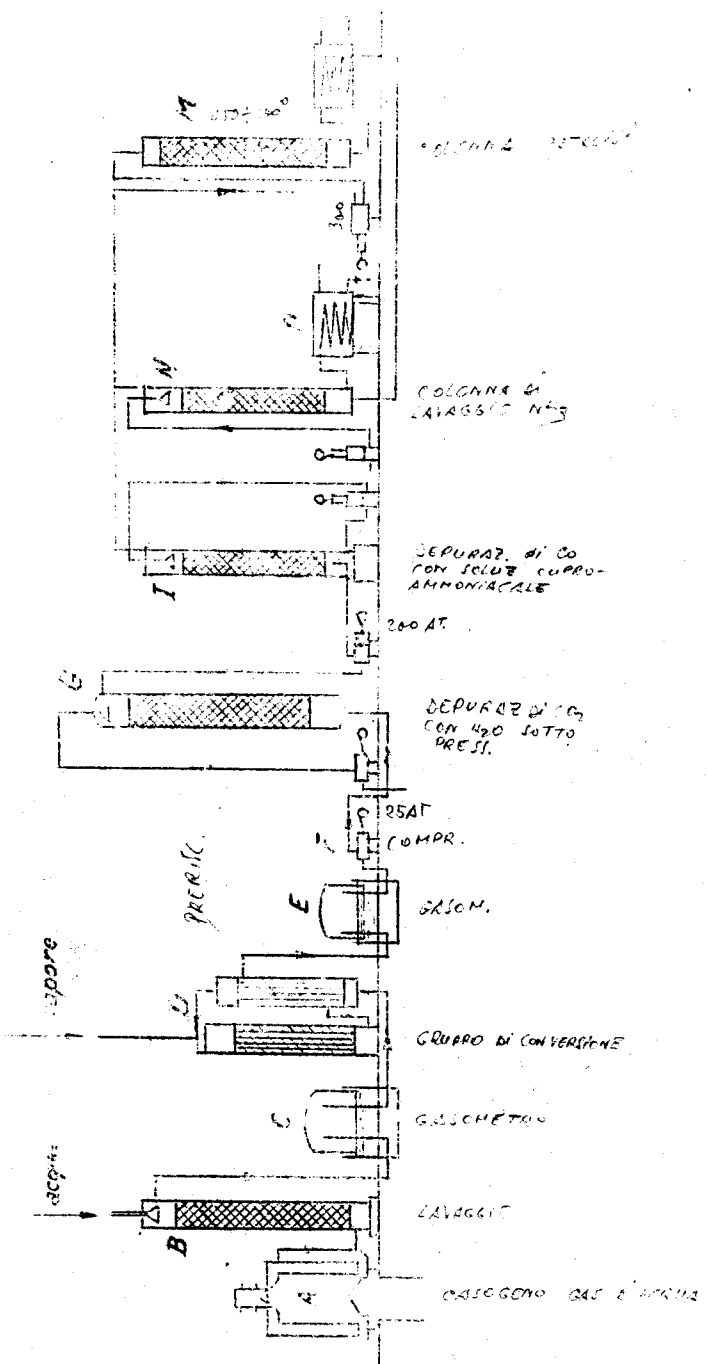
ionamento  
 e di parec-  
 senta più  
 e anche i  
 nno sempre  
 elle appa-  
 l rendimento  
 nato, una no-  
 ne dell'ammo-  
 ll'idrogeno.  
 de per circa  
 aca quindi  
 pruzione  
 ticolari con-  
 gimento.  
 esi l'idroge

acqua con-

i cokeria  
 isi dell'ac-

anno metodi  
 , ma viene  
 risulta più  
 impianti Ca-  
 ettolitico,  
 ad impiegare  
 gas di coke-

ato il ciclo  
 il processo  
 arità di que-  
 azione era  
 oluzione ac-  
 invece,  
 idra ciò



che è preferibile per il suo successivo impiego.

Nella figura è anzitutto rappresentato in A il gasogeno che genera il gas d'acqua; quest'ultimo viene lavato nella colonna B e raccolto nel gasometro C. Spesso si usa fare una miscela di gas d'acqua e gas d'aria in modo che per la presenza di aria si abbiano gas ricchi di azoto adatti per la sintesi. Il gas d'acqua da C viene inviato nel gruppo di conversione D composto di uno scambiatore di calore e di una camera di contatto con vapore, nella quale ha luogo la reazione di conversione. I gas di conversione ricchi di idrogeno, azoto e  $\text{CO}_2$ , sono raccolti nel gasometro E dal quale sono poi inviati nella torre di lavaggio del  $\text{CO}_2$  dopo essere stati compressi a 25 atmosfere mediante un primo compressore F. Il lavaggio del  $\text{CO}_2$  si esegue al solito con acqua sottopressione. I gas depurati provenienti da G sono nuovamente compressi fino a 200 atmosfere e passano alla depurazione del CO che avviene nella torre ad alta pressione I mediante soluzione cuproammoniacale. A questo punto la miscela idrogeno-azoto è pronta per la sintesi e può essere unita alla miscela in circolazione proveniente dalla colonna N di lavaggio dell'ammoniaca (dove l'ammoniaca formata nel contatto precedente si separa mentre l'eccesso di gas torna in ciclo).

La miscela di gas passa attraverso la colonna di catalisi M in cui la temperatura è tenuta a 450-500°. Si ha poi un raffreddatore ad acqua ed infine la miscela viene inviata nella colonna di lavaggio N, nella quale l'ammoniaca formata nel contatto viene sciolta nell'acqua e scende dal basso di N e dopo essere stata raffreddata nel refrigerante O viene estratta.

La necessità di mantenere in circolazione i gas che non hanno reagito è dovuta al

ivo impiego.  
 rappresenta-  
 as d'acqua;  
 onna B e rac-  
 a fare una  
 in modo che per  
 ricchi di azoto  
 cqua da C vie  
 e D composto  
 na camera di  
 luogo la rea  
 ersione ric-  
 ra. Molti nel  
 ati nella tor  
 stati compres

compressore  
 solito con

provenienti  
 a 200 atmo-  
 CO che av-  
 I mediante  
 punto la  
 la sintesi e  
 colazione  
 ggio dell'am-  
 il contatto  
 io di gas

traverso  
 temperatura  
 raffreddatore  
 inviata nel-  
 e l'ammonia)  
 a nell'ac-  
 ssere stata  
 estratta.  
 in circola-  
 dovuta al

fatto che, data la bassa pressione di esercizio, la quantità di ammoniaca che si produce in un semplice contatto è alquanto limitata. Dalla tabella di pag. 300 si vede infatti che a 200 atmosfere e a 500° si ha una produzione teorica di ammoniaca del 17,6%. In pratica nei primi impianti Haber non si riusciva a raggiungere dei valori superiori al 6-7%; mentre oggi si raggiunge al massimo l'11-12%. Ne segue che la grande maggioranza del gas passato nella colonna catalitica non reagisce e deve quindi essere rinesso in ciclo. La separazione del 10% circa di ammoniaca prodotta si esegue in N mediante un lavaggio con acqua dei gas raffreddati.

Continuando per qualche tempo la circolazione è ovvio che i gas in ciclo vengono ad arricchirsi nei composti inerti presenti, come argo, metano, ecc. i quali sono dannosi perchè abbassano le pressioni parziali delle speci reagenti facendo in conseguenza diminuire la resa.

Per tale ragione è necessario scaricare continuamente una parte della miscela in circolazione. La quantità da scaricare è ottenuta facendo un bilancio fra il vantaggio di avere gas reagenti più puri e quindi maggiore potenzialità dell'impianto e lo svantaggio di dovere addizionare una maggiore quantità di gas freschi. In tale bilancio si deve tenere conto del fatto che i gas di scarico possono essere utilizzati o come combustibili oppure per altri usi (ad es. produzione di argo).

In base a tale bilancio è possibile ricavare la purezza media dei gas che conviene tenere in ciclo; fissata questa purezza la quantità di gas da scaricare si ottiene assai facilmente. Così se si è stabilito di mantenere nei gas in ciclo una quantità del 10% di inerti i gas freschi ne contengono ad es. l'1% per avere la detta costanza in ciclo basterà che sia continuamente scaricato un volume di gas uguale ad 1/10

di gas fresco introdotto.

In pratica il problema è più complicato anche perché si deve tener conto del fatto che una parte degli inerti è solubile in ammoniaca e quindi viene allontanata insieme con essa. Nei più recenti impianti come col sistema della I. G. e quello di Ammoniaci, l'aria è ottenuta non in soluzione, ma anidra, seguendo il processo a cui accenneremo più avanti. Tale applicazione non era possibile nei primi processi per le loro basse rese in ammoniaca, non superiore al 6-7%, per cui era assai difficile la liquefazione dell'ammoniaca stessa, data la sua bassa pressione parziale.

Le colonne catalitiche impiegate nel processo Hauser sono del tipo visto e rappresentato nella figura. 19 (pag. 100)

Esse consistono, come abbiamo detto di due parti di cui una funziona da scambiatore di calore e l'altra da camera di reazione vera e propria. Gli elementi riscaldanti interni alla camera di catalisi funzionante elettricamente sono messi in azione all'inizio del processo per portare la temperatura al livello necessario perchè s'innesci la reazione ( $500^{\circ}$ ); in seguito il riscaldamento esterno non è più necessario, data l'esotermicità della reazione medesima.

Un cenno particolare meritano i materiali impiegati per la costruzione di tali colonne di sintesi. Le difficoltà che si sono dovute affrontare per detta costruzione sono di più ordini e derivano dall'alta pressione di esercizio, dall'alta temperatura e dall'aggressività dei gas presenti sul metallo della camera.

La temperatura agisce nel senso di diminuire la resistenza meccanica delle pareti. Questa resistenza cresce al crescere della temperatura fino a  $200^{\circ}$ , ma a temperature superiori diminuisce. L'azione della temperatura e della

pressione sottopone le pareti delle colonne a sforzi talmente intensi che per mantenere degli spessori relativamente modesti è necessario impiegare acciai speciali a elevata resistenza meccanica.

Per evitare un eccessivo riscaldamento del tubo di forza (riscaldamento dannoso anche perchè condurrebbe ad elevate dispersioni termiche e soprattutto per il fatto che ad alta temperatura, come diremo, l'acciaio comune viene corroso dall'idrogeno e perchè si creano delle sollecitazioni termiche che in alcuni casi si sommano a quelle meccaniche) si sono usati vari procedimenti. Uno di questi, impiegato nelle colonne Casale consiste nel disporre fra la camera di catalisi e il tubo di forza esterno una camicia di debole spessore che forma una specie di intercapedine in cui circolano i gas freddi provenienti dall'esterno. In questo modo si accoppia il vantaggio di tenere le pareti a temperatura non eccessiva, alla necessità di un preriscaldamento dei gas.

Oggi si preferisce interporre uno strato di materiale coibente. In questo modo si riesce a tenere una temperatura della parete all'esterno non maggiore di 60-70° e alla quale l'idrogeno non corrode l'acciaio (la decarburazione dell'acciaio per opera dell'idrogeno comincia a 200°, e non avviene se l'acciaio contiene poco carbonio (0,1%) e qualora questo è combinato con altri elementi ad es. Cr, Mo, come carburo).

Per ciò che riguarda la resistenza all'attività chimica dei gas interni, il problema nel caso della sintesi dell'ammoniaca è meno complesso di quanto non lo sia per altre sintesi, nelle quali oltre a idrogeno sono presenti altri gas che attaccano il comune acciaio come CO composti solforati ecc. (sintesi Fischer, me-

tanolo). Tuttavia anche in questo caso bisogna tener conto dell'azione corrosiva che ha l'idrogeno a temperature superiori ai 250° sull'acciaio comune che esso attacca decarburandolo per dar luogo a metano; per tale ragione dopo breve tempo l'acciaio diviene poroso e fragile perdendo ogni facoltà di resistenza.

Anche per questa ragione è necessario quindi impiegare acciai speciali, che accoppiano una elevata resistenza meccanica ad una relativa inattaccabilità per opera dell'idrogeno.

Nel caso della sintesi dell'ammoniaca questa è resa meno sensibile perchè, come si è detto l'involucro resistente è tenuto a temperatura relativamente bassa. Per altri processi invece, come quello di idrogenazione dei petroli in cui non è possibile fare uso di materiale coibente, il problema delle corrosioni risulta particolarmente grave. Tuttavia anche per la sintesi di ammoniaca si usano generalmente acciai speciali oltre che per l'involucro anche per le piastre e le tubazioni interne.

Per dare un'idea generale, possiamo dire che acciai adatti bene per resistere alle alte pressioni si ottengono ponendo in lega col ferro piccole quantità di cromo, molibdeno, vanadio, ecc. che formano dei carburi doppi insieme col ferro i quali sono capaci di conservarsi inalterati, anche ad elevata temperatura. La presenza di molibdeno conferisce all'acciaio una elevata resistenza allo scorrimento viscoso (che è una particolare deformabilità manifestantesi ad alta temperatura dopo un tempo elevato).

Per resistere anche alle azioni chimiche occorre impiegare degli acciai austenitici molto poveri di carbonio. Fra questi uno molto noto è il così detto acciaio 18-8, contenente il 18% di cromo e l'8% di nichel. Questo acciaio però è molto costoso e di difficile impiego e per

*anche gli idro-  
geni in acciaio  
hanno il loro  
effetto*

*nesso con  
c*

*facili a  
militare  
in*

*del chi mi  
e anche  
a poco*



caso bisogna che ha l'idrogeno sull'acciaio per dopo breve tempo fragile perdente.

È necessario che accoppiano una relativa quantità di ammoniacale, come si è fatto a temperatura processi industriali di petroli materiale. Si risulta che per la sintesi di acciai speciali per le pia-

, possiamo dire che alle alte temperature col ferro, nichel, vanadio, insieme col manganese, si inalterano in presenza di una elevata resistenza che è una particolarità ad alta temperatura.

azioni chimiche austenitici. È uno molto notevole il caso acciaio per uso piego e per

tale ragione non viene generalmente impiegato per costruire i tubi di forza delle colonne di sintesi; tutt'al più esso è usato per camicie protettive intorno ai tubi stessi dove questi sono maggiormente esposti al calore e alla corrosione.

Acciai che hanno caratteristiche simili al precedente, ma più economici sono stati sperimentati in Germania aventi contenuti relativamente piccoli di cromo-molibdeno. Fra questi si ha ad es. un acciaio di composizione:

2-5% Cr      5% Mo      0,1-0,2% C

Nonostante lo sviluppo dei nuovi sistemi più moderni, il processo Haber Bosch I.G. successivamente sempre più perfezionato, detiene ancora il primo posto della produzione mondiale di ammoniacale sintetica; ciò soprattutto per la grandiosità degli impianti tedeschi di Oppau, dal coke, e di Leuna, dalla lignite, che già erano in funzione durante la scorsa guerra e che in seguito sono stati ancora ampliati. La seguente tabella fornisce i dati di produzione secondo i vari processi e le percentuali sulla produzione mondiale:

Haber-Bosch	1.250.750 t.	47,95%
Casale	487.675 "	18.7
Fausser	269.495 "	11,35
Claude	246.995 "	9.46
Mont Cenis	185.000 "	7.09
N.E.C.	168.845 "	6.45
TOTALE	2.608.760 t.	100.--%

Questi valori risalgono al 1932-33. In questi ultimi anni si è avuto un certo progresso degli ultimi processi americani e del Fausser senza tuttavia che le posizioni siano cambiate molto.

Processo Fausser. Diciamo prima di questo processo, nonostante che esso sia posteriore al Claude e al Casale perchè è anch'esso un processo a media pressione come quello Haber-Bosch e perchè è il processo più importante per l'Italia.

La pressione di esercizio del processo Fausser è di 200-250 atmosfere, mentre la temperatura finale di sintesi è sui 450° come si vede le condizioni di lavoro sono praticamente uguali a quelle del processo Haber.

Caratteristiche del processo Fausser è l'applicazione dei concetti che abbiamo esposti nella parte introduttiva parlando dei processi esotermici, che presentano rese decrescenti con la temperatura. Nel nostro caso infatti la resa in ammoniaca, sarebbe, come si è detto, tanto più elevata quanto minore è la temperatura della sintesi se non intervenissero i fattori cinetici che obbligano a lavorare almeno a temperature di 400-500°. Il Fausser ha ottenuto buone

rese, anche del 18% in un solo contatto, in tempi sufficientemente brevi, facendo avvenire la reazione a temperatura decrescente da 600 a 450°

Non ci dilunghiamo su questo argomento già trattato ampiamente nella parte generale, ove sono stati anche dati alcuni diagrammi relativi a questo processo industriale di sintesi della ammoniaca.

Nelle prime installazioni Fauser l'ammoniaca era ottenuta in soluzione acquosa come nel metodo prima descritto. Successivamente però essa venne prodotta anidra allo stato liquido.

La fig. 85 rappresenta lo schema di

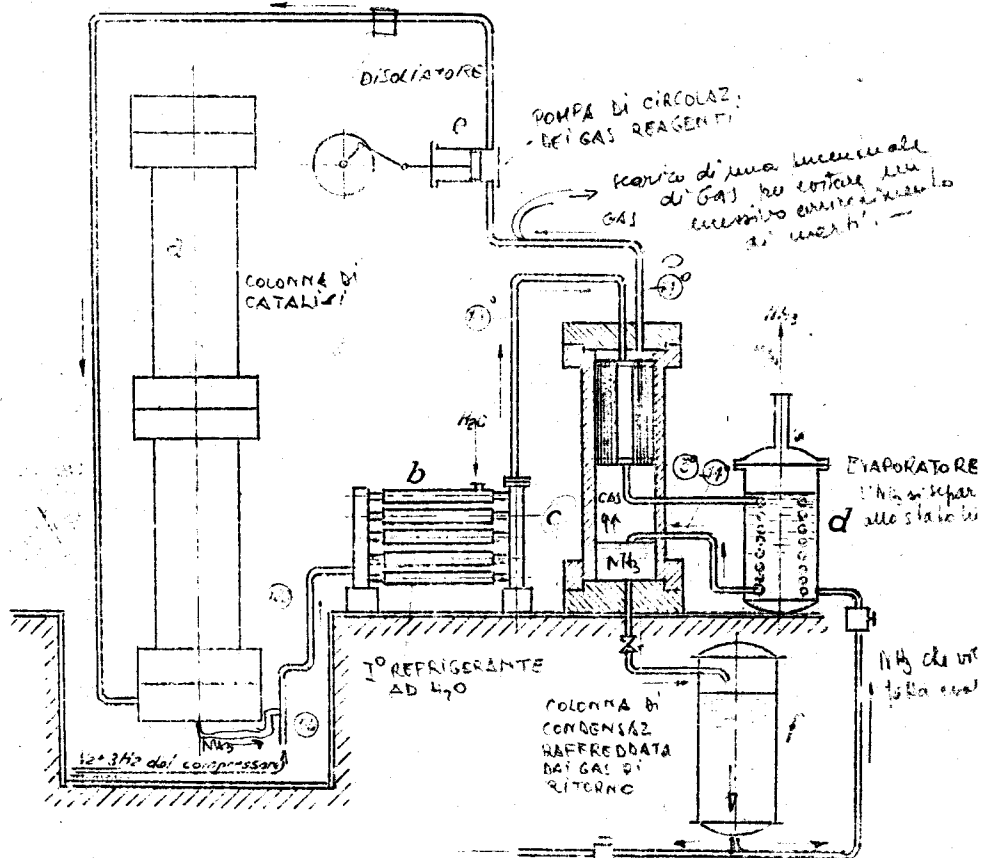


Fig. 85 - Schema degli apparecchi costituenti un gruppo di sintesi. I numeri entro i circoli rappresentano le varie temperature dei gas.

47,95%

18.7

11,35

9.46

7.09

6.45

100.--%

1 1932-33.

certo pro-  
and del  
oni siano

prima di que  
ia postero-  
anch'esso un  
llo Haber-  
mportante

del proces-  
entre la tem-  
); come si ve  
ticamente u-

so Fauser è  
lamo esposti  
ei processi  
escenti con  
atti la resa  
to, tanto  
eratura del-  
attori ci-  
no a tempe-  
enuto buone

lavorazione secondo il processo F'ausser.

La miscela dei gas reagenti circola in ciclo chiuso mossa dalla pompa di circolazione E che la spinge continuamente nella colonna di catalisi A dove in parte reagisce. I gas uscenti da A si uniscono alla miscela fresca compressa e purificata e attraverso il primo refrigerante B ad acqua e poi la colonna di condensazione raffreddata dai gas di ritorno, che porta la miscela alla temperatura di  $3^{\circ}$ . Dopo la colonna C si ha una terza refrigerazione nell'evaporatore D in cui viene fatta evaporare dell'ammoniaca liquida esternamente al serpentino che conduce i gas, i quali sono così portati alla temperatura di  $-14^{\circ}$ , alla quale tutta l'ammoniaca contenuta si separa allo stato liquido.

La miscela di gas ed ammoniaca viene rinviata in C dove l'ammoniaca si deposita, mentre i gas che non hanno reagito tornano in ciclo passando attraverso lo scambiatore di calore, visibile nella parte alta di C in cui, come visto si verifica il secondo raffreddamento.

L'ammoniaca liquida viene scaricata da C nel serbatoio F tenuto alla pressione di 25 atm.. Di qui una parte viene inviata ad evaporare nell'evaporatore D ed il resto è raccolto. Fra la pompa di circolazione E e la colonna di catalisi A sono di solito inseriti un disoliatore per eliminare l'olio della pompa trascinato dai gas, che è un veleno per i catalizzatori, in quanto impregna e inattivizza la massa catalitica.

Anche in questo ciclo è necessario scaricare continuamente una parte dei gas per evitare l'accumulo degli inerti. Dato che nel gas scaricato si ha un certo contenuto di ammoniaca (1), che è bene ricuperare, generalmente il scarico dell'ammoniaca si esegue a media pressione 10-20 atm e i gas sciolti che si sviluppano si fanno venire a contatto con acqua che assorbe l' $\text{NH}_3$ .

Fausser.  
 menti circola  
 di circola  
 te nella co  
 reagisce. I  
 miscela fre  
 averso il primo  
 colonna di con  
 ritorno, che  
 di 3°. Dopo la  
 razione nell'ev  
 evaporare del  
 al serpentino  
 così portati al  
 e tutta l'anno  
 ate liquido.  
 monaca viene  
 deposita, men  
 tornano in ci  
 atore di calo  
 C in cui, come  
 reddito.  
 ne scaricata  
 pressione di  
 nviata ad eva  
 esto è raccol  
 è. E la colonna  
 riti un disolia  
 pompa trascina  
 catalizzatori,  
 la massa cata

ne ssario  
 del gas per e  
 ato che nel gas  
 o di ammoniaca (?).  
 tetto scarico  
 pressione 10-20  
 ppano si fanno  
 ssorbe l' $\text{NH}_3$ .

La colonna di sintesi Fausser è analoga nella sua struttura alla colonna rappresentata.

Nelle più moderne colonne Fausser i tubi del fascio inferiore, che funziona da scambiatore di calore, sono interamente muniti di alette a spirale che imprimono al gas un moto vorticoso che produce una maggiore trasmissione. In queste condizioni può aversi un coefficiente di trasmissione del calore anche di 150-250 cal/m<sup>2</sup>/h. Un valore così elevato dipende però in gran parte dal fatto che i gas sono sotto pressione (200 atm.); infatti alla pressione normale il coefficiente di trasmissione assume di solito valore di 10 calorie.

Nelle moderne colonne Fausser inoltre, i gas freddi entranti vengono prima fatti passare in un'intercapedine fra l'involucro esterno (resistente alla pressione) e una camicia di acciaio dell'idrogeno caldo. Questa camicia è a sua volta rivestita dal lato interno di uno strato di materiale coibente. Con questa disposizione, l'idrogeno caldo non può venire a contatto con il tubo di forza e quindi non può corrodarlo; inoltre la temperatura di questo si mantiene relativamente bassa e si ha un preriscaldamento del gas molto efficiente.

#### Processi Claude e Casale

Questi due processi appartengono al tipo dei processi di sintesi di  $\text{NH}_3$  ad alta pressione. Nelle prime installazioni le loro pressioni di lavoro erano rispettivamente di 1000 e 800 atm.. Oggi con i perfezionamenti intervenuti lavorano a circa 800 e 550 atm.. Del primo si ha in Italia un impianto a Vado presso Savona, del processo Casale esiste un impianto a Terni.

Questi processi furono quelli che seguirono in ordine di tempo il processo Haber-



Claud  
 1000  
 800  
 550  
 800

Bosch e cercarono di ovviare ai difetti del primo (scarsa resa, difficoltà di condensazione dell' $\text{NH}_3$  prodotta) appunto con l'impiego dell'alta pressione.

L'uso di pressioni così elevate non richiede, diversamente da quel che potrebbe sembrare a prima vista, una spesa per la compressione a media pressione (ad es. a 200 atm.). Infatti il lavoro necessario, come è noto, dipende dal rapporto di compressione che nel caso di una compressione da una atm. a 200 atm. è dato da

$\frac{200}{1}$  mentre per la successiva compressione da 200 atm. a 1000 atm. è dato da  $\frac{1000}{200} = 5$ .

In realtà però i due lavori non stanno fra loro come 200:5 perchè la compressione fino a 200 atm. si esegue sempre in più stadi.

Come è noto dal corso di macchine, la compressione in più stadi permette di ridurre di molto il lavoro di compressione in quanto dopo ciascun stadio è possibile raffreddare il gas compresso, realizzando così delle condizioni più prossime a quelle di una compressione isoterma.

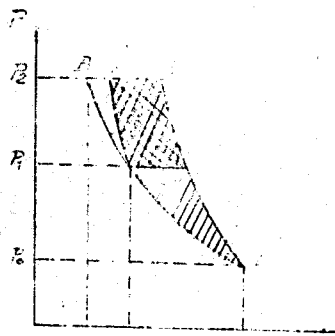


Fig. 86

Se ad esempio si ha un gas alla pressione  $p_0$  che occupa un volume  $v_0$  (fig. 86) e lo si vuole comprimere alla pressione  $p_2$ , se la compressione avviene isotermicamente essa sarà rappresentata dalla linea A B, mentre se è fatta adiabaticamente sarà rappresentata dalla linea A' B', a cui corrisponde un maggior volume finale di gas e un lavoro maggiore. Siccome in pratica non è possibile eseguire la compressione

isoterma, per diminuire il lavoro di compressione questa può essere eseguita ad esempio in due stadi, prima da  $p$  a  $p_1$  e poi da  $p_1$  a  $p_2$  e raffreddando il gas fra i due stadi fino alla temperatura iniziale. In questo modo, pur essendo la compressione nei due stadi all'incirca adiabatica, si raggiunge una posizione finale B" molto vicina a quella B della compressione isoterma. La differenza di lavoro fra la compressione in due stadi e quella in un unico stadio è data dall'area tratteggiata.

Aumentando il numero, degli stadi, la curva del processo differisce sempre meno dall'isoterma ed il lavoro di compressione si abbassa ancora. Per ciò che riguarda le pressioni intermedie da assegnarsi ai vari stadi, dalla teoria si ricava che nel caso di due stadi la pressione intermedia deve essere la media geometrica delle estreme; analogamente nel caso di più stadi, devono essere uguali i rapporti di compressione dei vari stadi:

$$\frac{p_1}{p_0} = \frac{p_2}{p_1} = \frac{p_3}{p_2} = \dots$$

In pratica per la compressione a 200 atm. si impiegano di solito 4-5 stadi; per la compressione a 1000 atm. ne occorreranno 5-6. Si può ritenere che la compressione fino a 1000 atm. richieda un lavoro 1,3 volte maggiore di quella a 200. Su questo lavoro influisce anche il fatto che a pressione elevata i gas sono proporzionalmente meno coercibili di quanto dovrebbero esserlo se fosse seguita la legge di Boyle.

Nella seguente tabella sono riportati i valori dell'energia occorrente, per la compressione della miscela  $N_2 + 3H_2$  necessaria per la produzione di una tonnellata di  $NH_3$  (il cui volume è di circa 3000 mc.).

tti del pri-  
nsazione  
ego dell'al-

evate non ri-  
rebbe sembra  
compressione  
) . Infatti  
ipende dal  
o di una  
è dato da

sione di  
= 5.

non stanno  
ssione fino  
adi.

ccchine, la  
ridurre  
quanto do-  
dare il gas  
dizioni più  
isoterma.

o si ha un  
essione  $p_0$   
n volume  
e lo si  
primere al  
 $p_2$  se la

avviene  
ate essa  
entata dal  
, mentre  
liabatica-  
appresenta-  
e un mag-  
maggiore.  
eguire la  
pressione

Pressione	Energia
100 at	845 HP.h
1000	965
10000	1340

Il processo Claude, dato l'uso di una pressione molto elevata e data l'elevata trasfor-

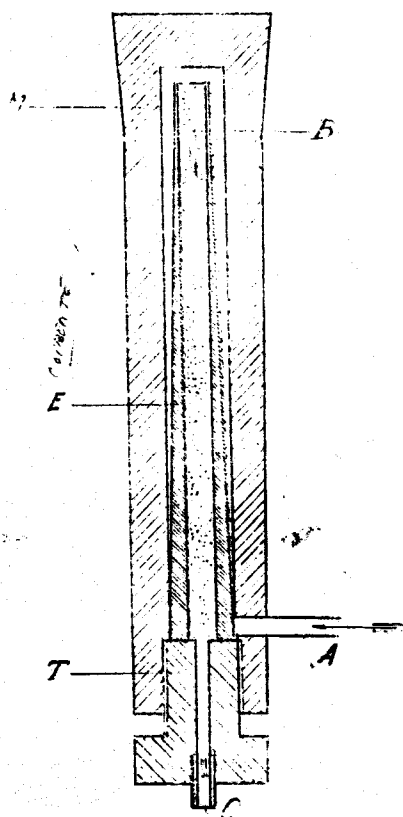


Fig. 87-Colonna Claude di reazione. A) Ingresso del gas; B) Ingresso dei gas sul catalizzatore; C) Uscita del cilindro resistente a pressione; T) Tappo di chiusura.

mazione in ogni passaggio richiede colonne di sintesi più piccole. Queste perciò hanno di solito un diametro di 20-30 cm. ed un'altezza di un paio di metri; naturalmente per avere delle produzioni notevoli occorrerà impiegare molte colonne in serie.

Nella fig. 87 è rappresentata in sezione una di tali colonne, che come si vede, è molto più semplice di quelle prima descritte. I gas che entrano da A passano prima in un'intercapedine interna al cilindro resistente alla pressione preriscaldandosi; quando sono giunti nella parte alta essi si muovono in senso contrario nella zona interna della colonna dove vengono a



ia

HP.h

l'uso di una levata trasfor in ogni passaggio delle colonne si più piccole. perciò hanno di n diametro di . ed un'altezza paio di metri; ente per avere produzioni notevoli arrerà impiegare colonne in se-

la fig. 87 è ntata in sezio i tali colon- come si vede, più semplice e prima de- I gas che en a passano un'intercapederna al cilindro stente alla e preriscal- quando sono ella parte al- si muovono in trario nella erna della co- re vengono a

contatto con il catalizzatore. Lo scarico avviene in basso da C.

Fra la zona di reazione e quella di preriscaldamento si ha uno strato coibente segnato in nero nella figura. Questo è di spessore decrescente in modo che nella parte bassa in cui sono introdotti i gas freddi, si abbia una minore trasmissione del calore (altrimenti si avrebbe un eccessivo raffreddamento della zona catalitica inferiore in cui, per giunta, si ha poca reazione e quindi un piccolo sviluppo di calore).

Il ciclo Claude è caratterizzato dal fatto che in esso non si fanno circolare i gas in ciclo chiuso attraverso un'unica torre di sintesi, ma si ha un passaggio attraverso una serie di torri, il cui numero è sufficiente per la quasi completa trasformazione in ammoniaca. Inoltre data l'elevata pressione, per cui si ha anche una elevata pressione parziale dei reagenti, non è necessario che i gas siano estremamente puri cosicché è tollerata un maggior contenuto di inerti.

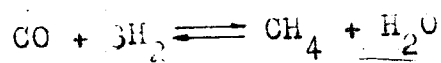
Le caratteristiche del processo Claude sono quindi le seguenti:

- elevata trasformazione di ogni passaggio
- mancanza di gas di ritorno in ciclo
- Notevole sviluppo di calore nelle colonne che occorre asportare.

L'ammoniaca è ottenuta anidra e liquida con un semplice raffreddamento ad acqua, intercalato tra ogni colonna e la successiva perchè data l'alta pressione non è necessario raggiungere temperature così basse come nel processo Fauser.

L'eliminazione del CO si esegue in modo incompleto, mediante soluzione cuproam-

riacolo, mentre come abbiamo in precedenza accennato, le ultime tracce di CO si eliminano facendo passare gas già compressi a 500-1000 atm. in una colonna di precatalisi dove si verifica in parte anche la reazione:



In tale colonna la produzione di  $\text{NH}_3$  è ridotta a causa dell'azione avvelenante del CO e dei composti ossigenati sui catalizzatori al

Lo schema del processo Claude è rappresentato nella fig. 88 C<sub>1</sub> è la torre di precatalisi, all'uscita della quale i gas sono refrigerati per eliminare l'acqua prodotta che viene

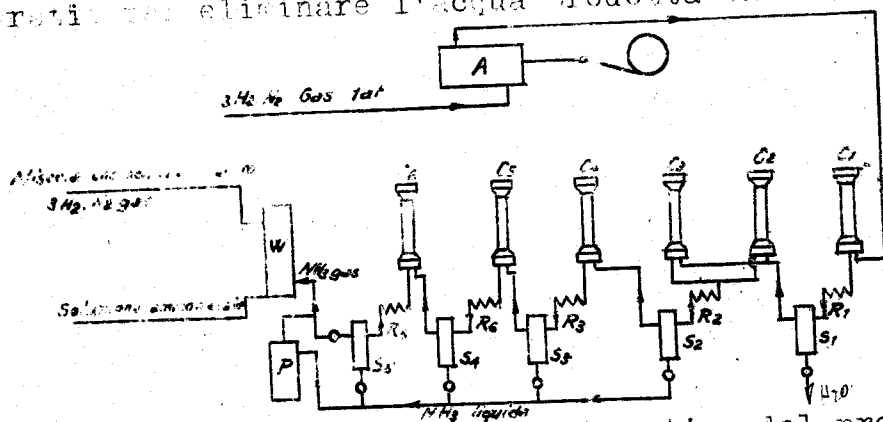


Fig. 88 - Rappresentazione schematica del processo Claude.

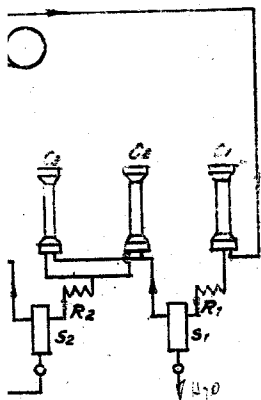
raccolta nel separatore sottostante. Si hanno quindi le prime due torri di sintesi  $C_2$  e  $C_3$  disposte in parallelo; i gas che escono da ciascuna di queste sono refrigerati per far condensare l'ammoniaca prodotta nel separatore  $S_2$ . Seguono altre torri disposte in serie, ognuna munita di un refrigerante e di un separatore di ammoniaca liquida. All'uscita dell'ultimo separatore  $S_5$  si hanno dei gas costituiti da miscela

precedenza a-  
i eliminano  
a 500-1000  
si dove si veri

+ H<sub>2</sub>O

zione di NH<sub>3</sub>  
elemente del  
catalizzatori al

il gas è ripre-  
re i precata-  
as sono refrige-  
otta che viene



atica del pro-

nto Si hanno  
ntesi C<sub>2</sub> e C<sub>3</sub>  
escono da cia-  
li per far conden-  
eparatore S<sub>2</sub>. Se-  
erie, ognuna muni-  
eparatore di am-  
l'ultimo separa-  
iti da miscela

iniziale inalterata (circa il 10% di quella in-  
trodotta), da metano e altri inerti e da ammo-  
niaca separata. Questa ammoniaca viene in gran  
parte recuperata facendo un lavaggio con acqua  
nell'ultima colonna W.

I gas residui sono usati come combu-  
stibili oppure sono rinviati insieme al gas di  
cokeria che va al frazionamento.

L'ammoniaca liquida raccolta nei se-  
paratori, viene fatta espandere, in tal modo si  
liberano la maggior parte dei gas iniziali e de-  
gli inerti che essa conteneva in soluzione. An-  
che questi gas sono lavati nella colonna W.

Data l'alta pressione, la resa di o-  
gni passaggio catalitico è di circa il 40% sul-  
la miscela presente. E' facile, in base a que-  
sto dato, calcolare quale sia la resa in NH<sub>3</sub>  
dopo un certo numero di torri.

Dopo la prima torre si ha una forma-  
zione di ammoniaca data da 0,4 (detta 1 quella  
corrispondente al 100%). Nella II<sup>a</sup> la formazio-  
ne di NH<sub>3</sub> corrisponderà a: 0,4 (1-0,4)=0,24;  
nella III<sup>a</sup>: 0,4 (1-0,64)= 0,1444; nella IV<sup>a</sup>:  
0,4 (1-0,784) = 0,086.

Sommando le produzioni delle 4 torri  
si vede che la resa totale in ammoniaca è di  
0,87 cioè in 4 torri si ha una trasformazione  
dell'87%. In realtà è minore perchè la percen-  
tuale di inerti nel gas è più elevata nelle ul-  
time colonne perchè essi non sono eliminati es-  
sendo poco solubili nel NH<sub>3</sub> liquida. Per tale

ragione si allarga la pressione parziale del-  
l'H<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> e quindi la percentuale di trasforma-  
zione riferita al volume unitario di gas circo-  
lante in ogni singola colonna diminuisce.

Per ciò che riguarda la costruzione  
delle colonne Claude, come si è visto, per la  
elevata resa di queste (dovuta all'alta pressio

ne), non è necessario fornirle di scambiatori di calore. Il grande sviluppo di calore accompagnato alla notevole pressione e l'elevata temperatura obbliga all'impiego di acciai speciali di alto tenore di nichel (sino ad oltre 50%) che rendono le apparecchiature molto costose. Inoltre il catalizzatore risulta talmente riscaldato, che diventa rapidamente inattivo (la sua vita media, che nei processi Il G. e Fauser è superiore ad un anno, qui è solo di poche settimane).

Data la scarsa resistenza dei materiali al regime delle colonne Claude, si verifica piuttosto spesso il cedimento di qualcuna di queste: (si è osservato che questo cedimento avviene di regola con la produzione di una lesione a forma di spirale). Le colonne Claude lavorano infatti a temperature alle quali ha luogo un cedimento viscoso. La vita media delle colonne è di poco superiore a due anni, mentre per le colonne Fauser o Casale è elevatissima (si hanno ad esempio colonne Fauser in esercizio che hanno quasi 20 anni di vita e si prevede che potranno lavorare ancora altri decenni).

Per evitare il pericolo di incendi e il propagarsi degli scoppi, di solito le colonne Claude sono singolarmente racchiuse in camicie blindate con forti pareti di cemento che non sono accessibili durante l'esercizio.

#### Processo Casale

Come si è detto, questo processo lavora nei moderni impianti a pressioni comprese tra 500 e 800 atm. a circa 500°. Una delle sue caratteristiche è l'impiego di un eiettore al posto della pompa di circolazione dei gas in ciclo; come fluido motore dell'eiettore si impiega la miscela fresca continuamente introdotta, che è compressa ad una pressione di 40-100 atm. maggiore di quella dei gas che circolano.

scambiatori di calore accompagna l'elevata temperatura (speciali di oltre 50%) che rendono. Inoltre il scaldato, che ha una vita media superiore ad altre (imane).

La durata della materia, si verifica in alcuna di queste ed è tanto avvertita una lesione a cui si lavora ha luogo un crollo delle colonne è di tre per le colonne (si hanno ad esempio che hanno e che potranno

di incendi e a lito le colonne si usano in camice che non è zio.

Il processo lavorativo comprende una delle sue parti: l'eiettore al gas in cui l'eiettore si immette e si introduce una corrente di 40-100 litri che circolano.

L'impiego di questo sistema, che, come è noto, presenta dei rendimenti molto bassi, può essere conveniente solo in processi come il Casale che lavorano ad alta pressione, nei quali cioè il volume dei gas in ciclo che bisogna tenere in moto è relativamente piccolo. In un processo a bassa o media pressione (come ad es. il Fauser), in cui il volume dei gas circolanti è notevole, l'impiego dell'eiettore non sarebbe materialmente possibile, a meno di non comprimere i gas freschi ad una pressione molto elevata, ciò che non risulterebbe economico.

L'eiettore rispetto alla pompa presenta, oltre a quello di un minor costo, il vantaggio di non possedere organi in moto, inoltre esso esclude i trascinamenti di olio lubrificante da parte dei gas e presenta un ingombro minore.

Anche le pompe di circolazione assorbono notevole energia, in parte per l'attrito del pistone contro le guarnizioni che per evitare la fuoriuscita del gas devono essere di costruzione speciale, molto serrate e raffreddate.

In molti impianti Casale era prevista l'installazione di una pompa accanto all'eiettore, la quale è sempre in grado di entrare in funzione mediante la manovra di un by-pass.

Le colonne Casale, pur essendo più grandi di quelle Claude hanno sempre delle dimensioni relativamente modeste (altezza 5-6 m.). Una di tali colonne è rappresentata nella fig. 89. La miscela di gas entra nella colonna da 1 e percorre, preriscaldandosi, l'intercapedine esterna 2, limitata all'interno da una superficie ondulata. Giunti in 5, i gas sono avviati nel cilindro centrale che percorrono dall'alto al basso, continuando a preriscaldarsi (eventualmente anche ad opera delle resistenze elettriche disposte) in 6 infine giungono sul catalizzatore. I gas caldi che hanno reagito percorrono lo spazio all'interno.

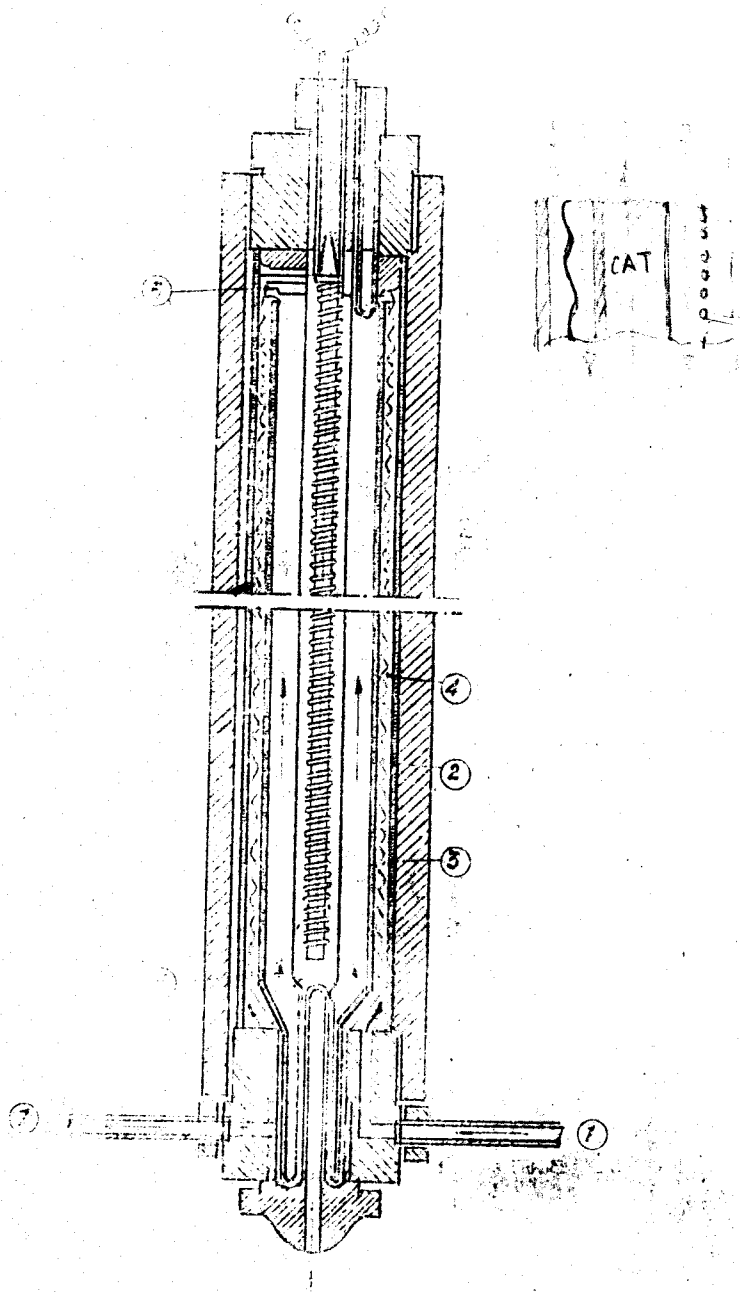


Fig. 89 - Colonna di sintesi Casale

no del cilindro ondulato, cedendo così una parte del loro calore, e sono scaricati da 7. La temperatura delle pareti di forza della cilindrata può risultare, data l'azione raffreddante dei gas freschi, inferiore a  $200^{\circ}$ , temperatura alla quale inizia la corrosione degli acciai comuni per opera dell' $H_2$ .

La fig. 90 rappresenta uno schema del processo Casale.

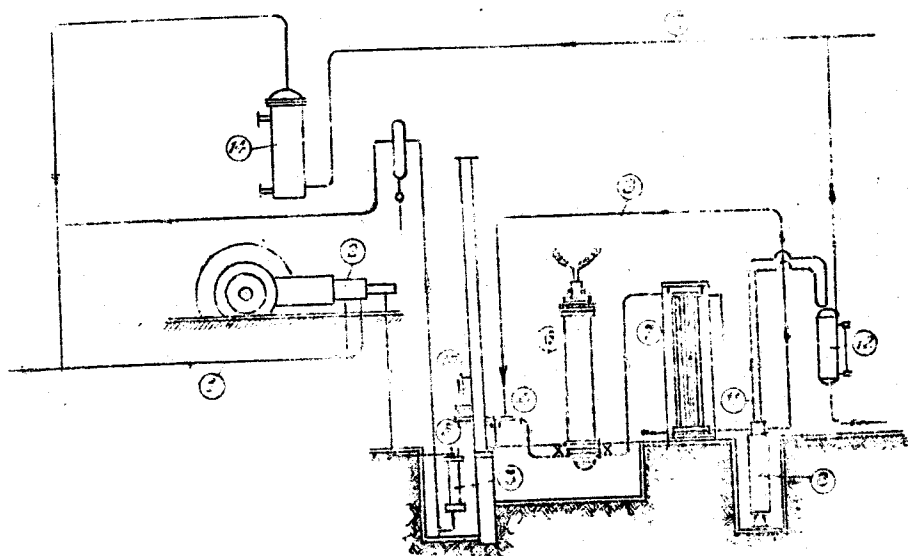


Fig. 90 - Processo Casale, Schema dell'impianto con l'eiettore.

1) Tubo aspirante della miscela  $N_2 + 3H_2$ ; 2) compressore; 3) Separatore dell'olio lubrificante; 4) Eiettore; 5) Regolazione eiettore; 6) Torre di catalisi; 7) Refriferante ad acqua; 8) Serbatoio ad alta pressione per l'ammoniaca liquida; 9) Ritorno della miscela  $N_2 + 3H_2 + xNH_3$ ; 10) Quadro di manovra; 11) Tubi di scarico dell'ammoniaca liquida; 12) Serbatoio a bassa pressione dell'ammoniaca liquida; 13) Tubo di recupero della miscela liberatasi nella espansione dell'ammoniaca liquida; 14) Torre di lavaggio dell'ammoniaca contenuta nei gas di recupero.

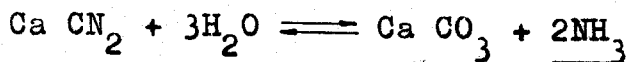
La miscela fresca è compressa dal compressore 2, passa attraverso il separatore dell'olio 3 e giunge all'eiettore 4 che tiene in moto i gas di circolazione. 6 è la colonna di catalisi che è seguita da un refrigerante ad acqua 7. Questa semplice refrigerazione, come nel processo Claude, è sufficiente per avere  $\text{NH}_3$  liquida anidra; questa si scarica nel serbatoio 8 ad alta pressione, dal quale viene poi espansa nel serbatoio 12 a bassa pressione, mentre i gas di sciolti che si liberano nell'espansione vengono lavati dall' $\text{NH}_3$  nella colonna 14 ed eventualmente rimessi in ciclo. Ciò si evita in genere per impedire l'accumulo degli inerti.

#### Altri metodi di produzione dell' $\text{NH}_3$ .

Sono stati proposti ed applicati anche altri metodi per la produzione dell'ammoniacca oltre che col metodo sintetico.

Il sistema più antico, che una volta forniva tutto l' $\text{NH}_3$  disponibile, è quello di lavaggio del gas illuminante o di cokeria mediante  $\text{H}_2\text{SO}_4$  diluito che assorbe l'ammoniaca contenuta in detti gas. Esso viene descritto nella parte II<sup>a</sup> del corso (industria chimica organica).

Un altro metodo parte dalla calciocianamide  $\text{CaCN}_2$ , ottenibile come vedremo, al forno elettrico da carburo di calcio e azoto; questa trattata con acqua in autoclave si idrolizza facilmente secondo la reazione:



Infine esiste il cosiddetto processo Serpeck che ebbe per qualche tempo una certa ap



pressa dal compressore del-  
che tiene in mo  
colonna di cata-  
nte ad acqua

come nel pro-  
vere  $\text{NH}_3$  liqui-

serbatoio 8 ad  
di espansione nel  
ntre i gas di  
ansione vengono  
d eventualmente  
in genere per

3.  
applicati an-  
dell'ammonia

che una volta  
quello di la-

keria mediante  
iaca contenuta

nella parte  
organica).

lla calciocia-  
lremo, al for-

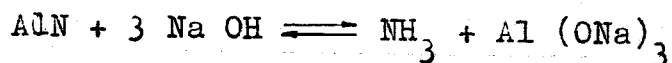
e azoto; questa  
si polizza fa-

$\text{NH}_3$

to processo  
una certa ap

plicazione. Esso parte da azoturo di alluminio,  
ottenuto riducendo in presenza di azoto, l'ossi-  
do di alluminio con carbone. Questa riduzione  
era fatta in forni simili a quelli da cemento,  
in cui venivano insufflati dei gas di gasogeno  
contenenti il 70% di  $\text{N}_2$  e il 30% di  $\text{CO}_2$ .

Dall'azoturo di alluminio veniva pro-  
dotta l'ammoniaca per trattamento sotto pres-  
sione con una soluzione diluita di soda causti-  
ca:



Il processo Serpeck fu poi abbandona-  
to per difficoltà di impianto e di utilizzazio-  
ne dei sottoprodotti (idrato di alluminio per  
fabbricare alluminio metallico).

## A C I D O N I T R I C O

I metodi di preparazione dell'acido nitrico possono suddividersi in tre tipi:

- per trattamento del nitrato sodico (nitro del Chile) con  $H_2SO_4$
- per sintesi diretta da azoto e ossigeno
- per ossidazione dell'ammoniaca.

Il 1° metodo è quello più antico, usato in maniera esclusiva prima della guerra europea. Il secondo ebbe applicazioni limitate per qualche decina d'anni, ma oggi è praticamente abbandonato; il terzo infine è quello più economicamente conveniente che oggi ha la maggiore diffusione.

Quest'ultimo processo può sembrare complesso e anche poco redditizio da un punto di vista generale, in quanto per avere dei composti di ossidazione dell'azoto (dai quali è poi ottenuto l' $HNO_3$ ), si deve prima formare un composto di idrogenazione, l'ammoniaca, che poi deve essere bruciata perdendo così sotto forma di acqua tutto l'idrogeno contenuto in essa.

Ciò, mentre in natura, come è noto, la diretta ossidazione dell'azoto si verifica comunemente e alla temperatura ordinaria per opera di microrganismi (azotofissatori che si trovano nel terreno o che vivono in simbiosi nelle radici di certe piante come le leguminose. Questi mi-

erorganismi, insieme con altri che hanno la funzione di decomporre le sostanze organiche provvedono, al continuo arricchimento in materie azotate dell'humus del terreno, il quale altrimenti sarebbe rapidamente esaurito per l'attività vegetativa delle piante. Essi fissano l'azoto atmosferico o lo fanno reagire con l'ossigeno per dar luogo a nitrati solubili. Microrganismi di altro tipo si trovano inoltre nel terreno a profondità maggiori (dove si ha una maggiore umidità) e danno luogo a formazione di composti ammoniacali i quali sono a loro volta trasformati pure per opera di batteri nitrificanti in composti nitrosi e poi in nitrici, che sono gli unici che possono essere direttamente assimilati dalle piante.

Con i metodi della chimica da noi conosciuta invece l'ossidazione diretta dell'azoto non si verifica che a temperature elevatissime, superiori ai 2000° e con rese molto basse. Questa è la ragione per cui i processi di sintesi per questa via, ai quali accenneremo in seguito, non hanno avuto molto successo.

La produzione di acido nitrico è strettamente legata specialmente a tre industrie: quella degli esplosivi, quella dei coloranti, e quella dei fertilizzanti azotati. Il fabbisogno di detto acido è soggetto a delle notevoli variazioni con aumenti particolarmente sensibili nei periodi di emergenza, dato che si può dire tutti gli esplosivi oggi impiegati, ad eccezione di qualcuno usato come detonatore (azoturo di piombo), richiedono acido nitrico per la loro fabbricazione. E' chiaro che finchè non fu realizzata la sintesi dell'ammoniaca e i successivi processi di ossidazione, proprio in detti periodi di maggior richiesta, la produzione di acido nitrico riusciva più difficile, in quanto risultava più difficile l'approvvigionamento della materia prima.

10

dell'acido  
e tipi:  
sodico (nitro

e ossigeno  
a.  
à antico, usa-  
a guerra euro-  
limitate per  
raticamente  
llo più eco-  
a la maggiore

ò sembrare  
da un punto di  
e dei composti  
li è poi otte-  
e un composto

poi deve esse  
rma i acquá

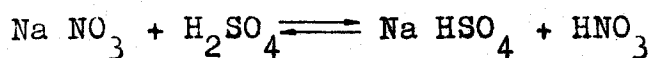
ome è noto, la  
verifica comu-  
ia per opera  
che si trovano  
si nelle radi-  
ose. Questi mi-

Acido nitrico dal nitrato sodico.

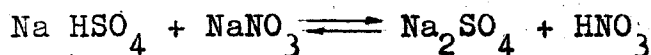
Questo processo, come si è già detto, fu l'unico impiegato fino a pochi decenni fa, usando come materia prima il così detto "nitro del Cile", ottenuto dai ricchi giacimenti cileni, dove esso si trova in miscela con piccole quantità di altri sali come cloruro, ioduro e iodato sodico.

La produzione, per questa via ebbe il suo massimo nel '17, in cui vennero utilizzati più di tre milioni di tonnellate di nitro. Oggi il suo consumo in massima parte ~~come~~ fertilizzante a rapido effetto può valutarsi a un milione e mezzo di tonnellate l'anno.

Il processo di fabbricazione dell'acido nitrico per questa via è molto semplice; basta trattare la materia prima con acido solforico concentrato: la reazione avviene in due tempi:



Il bisolfato può reagire con il nitrato dando ancora acido:



Si vede che teoricamente si otterrebbe il doppio di acido nitrico rispetto all' $\text{H}_2\text{SO}_4$  impiegato; in pratica però si limita il processo alla sola prima reazione, anche se ciò costa un maggior consumo di acido solforico, perchè la seconda avviene a temperatura più elevata ed inoltre perchè il bisolfato è più facilmente scaricabile del solfato, avendo una temperatura di fusione più bassa.

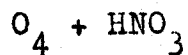
Accenniamo rapidamente ai processi più usati per eseguire il trattamento.

Con il processo Valentiner si usano

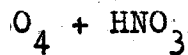
si è già detto, i decenni fa, è detto "nitro iacimenti cile- a con piccole uro, joduro e

sta via ebbe il ero utilizzati di nitro. Oggi ~~come~~ fertilizzarsi a un milio

azione dell'acido semplice; bann acido solforiene in due tempi:



re con il nitra-



te si otterrebbe tto all' $H_2SO_4$

mita il proces- che se ciò costa ori, perchè più elevata ed è facilmente sca temperatura di

ai processi più o.

iner si usano

delle caldaie di ghisa riscaldate 'esternamente mediante fumi di combustione, in modo che l'acido nitrico a mano a mano che viene prodotto si separa per distillazione. Oggi al posto della ghisa si usano acciai speciali che resistono ugualmente bene all'acido nitrico e non hanno l'inconveniente della fragilità di quest'ultima.

In genere è richiesto dell'acido concentrato. Dato che di solito viene impiegato dell' $H_2SO_4$  a 66° Bè e che il nitro contiene sempre una certa umidità, insieme all'acido nitrico distilla sempre dell'acqua che lo diluisce, a meno di non usare un forte eccesso di  $H_2SO_4$ .

Ll'acido diluito non può essere concentrato per evaporazione perchè il sistema acido nitrico-acqua presenta una miscela azeotropica con punto di massima, che, come si è detto a suo tempo non permette di ottenere per distillazione e rettificazione entrambi i componenti allo

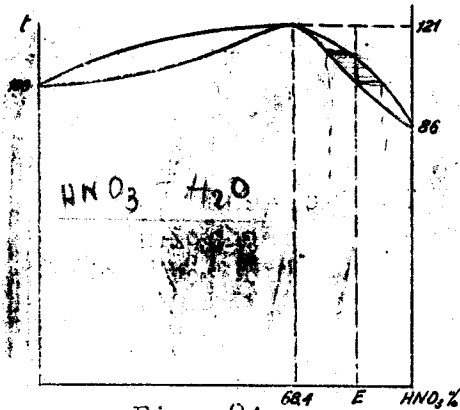


Fig. 91

stato puro.

Nel corso del trattamento del nitro con  $H_2SO_4$  si ha dapprima sviluppo di vapori di acido nitrico relativamente concentrato, (corrispondenti ad es. al punto E) poi a mano a mano sono ottenuti più diluiti. Nella condensazione si verifica il contrario: prima condensa dell'acido diluito e poi successivamente acido più concentrato. Alla fine nell'ambiente restano dei vapori nitrosi che possono essere sciolti dalla

soluzione di acido nitrico che risulta così colorata in rosso. Questi vapori sciolti possono essere estratti sottoponendo l'acido in una colonna di degasificazione ad una corrente di aria che li asporta.

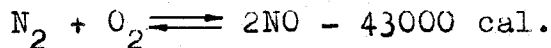
Il trattamento con acido solforico con il processo Valentiner ha l'inconveniente che a causa delle operazioni di carico e scarico, per cui bisogna fermare l'apparecchio, la produzione risulta lenta e discontinua.

Un processo in parte continuo per la condensazione è quello Übel, in cui si hanno tre caldaie collegate fra loro in modo che quando la prima cessa di lavorare, comincia a lavorare la seconda, mentre i prodotti di entrambi vengono scaricati nella terza in cui si segue un trattamento finale. In quest'ultimo trattamento viene ottenuto  $\text{HNO}_3$  meno concentrato che si condensa a parte.

In seguito si sono escogitati vari perfezionamenti ai predetti processi che permettono di ottenere  $\text{HNO}_3$  concentrato, pur usando sempre  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a  $66^\circ \text{Bè}$  e senza usarne forti eccessi. Uno di questi sistemi consiste nel trattare il nitro secco con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in piccole porzioni e di far passare i vapori di acido nitrico sullo stesso acido solforico che ne asporta l'umidità.

#### Acido nitrico per ossidazione dell'azoto

Questa preparazione si basa sulla reazione:



L'NO formato viene poi ossidato a  $\text{NO}_2$  e quindi trasformato in  $\text{HNO}_3$ . La reazione precedente è fortemente endotermica e si verifica perciò a

lta così colo-  
i possono es-  
in una colom-  
nte di aria

solfonico con  
niente che a  
scarico, per  
la produzione

inuo per la  
si hanno tre  
che quando la  
la rare la  
mbi vengono  
gue un tratta-  
amento viene  
si condensa a

tati vari per  
ne permettono  
sando sempre

eccessi. Uno  
tare il nitro  
e di far pas  
o stesso aci-  
tà.

l'azoto  
sa sulla rea-

1.  
O<sub>2</sub> e quindi  
ecedente è  
a perciò a

temperature molto elevate. La sua costante di e-  
quilibrio è data dall'espressione:

$$K_p = - \frac{4726}{T} + 0,544$$

dove 0,544 è al solito la somma delle costanti  
chimiche. Dal valore di  $K_p$  alle varie temperatu-  
re è calcolabile la resa della reazione a queste  
temperature essendo

$$K_p = \frac{P_{N_2} P_{O_2}}{p^2 NO}$$

per avere una sufficiente trasformazione occor-  
re spingere la temperatura oltre i 3000°.

La necessità di operare a temperatura  
così elevate è la maggiore difficoltà di questo  
processo. Inoltre l'energia spesa per tale ri-  
scaldamento ~~non~~ può essere recuperata facendo  
passare i gas che hanno reagito in scambiatori  
di calore, perchè si tratta di una reazione re-  
versibile, ed il lento raffreddamento che si a-  
vrebbe negli scambiatori, produrrebbe una retro-  
gradazione della medesima verso i prodotti di  
partenza, azoto e ossigeno.

Nella tabella seguente sono riportati  
nella 2a colonna le durate di semisintesi per va-  
rie temperature, cioè i tempi occorrenti perchè  
si formi per reazione di  $N_2 + O_2$  la metà del NO  
corrispondente all'equilibrio.

Nella terza colonna sono riportati in-  
vece i tempi occorrenti perchè, dato un certo  
volume di NO puro, si abbia una decomposizione  
di metà della quantità che si dovrebbe decompor-  
re per raggiungere l'equilibrio. Come si vede,  
la reazione di decomposizione risulta più rapi-  
da di quella di sintesi, perchè l'equilibrio

Temp. °C	durata della semisin- tesi di N <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	durata della semi- composiz. di NO pu- ro
1000	81,6 anni	32 ore
1500	30 ore	3,3 minuti
1900	2 minuti	1 sec.
2100	5 secondi	70 x 10 <sup>-9</sup> sec.
2500	10 x 10 <sup>-3</sup> sec.	0,35 x 10 <sup>-9</sup> sec.
2900	35 x 10 <sup>-6</sup> sec.	0,2 x 10 <sup>-6</sup> sec.

corrisponde a basse concentrazioni di NO. Infatti l'attività della reazione (da cui dipende la velocità di reazione) è data come sappiamo da

$$A = RT \left( \lg. \frac{P_{N_2} P_{O_2}}{P_{NO}^2} - \lg. K_p \right)$$

e risulta tanto maggiore quanto più il rapporto delle concentrazioni differisce da quello di equilibrio.

Facendo avvenire il contatto per un tempo brevissimo a temp. altissima è possibile avere delle rese sensibili di NO, che però in pratica come detto, non sorpassano il 5%.

Le concentrazioni di equilibrio di NO determinate sperimentalmente e calcolate per varie temperature sono le seguenti:



ata della semi  
posiz.di NO pu

ore  
minuti  
sec.  
 $\times 10^{-9}$  sec.  
 $5 \times 10^{-9}$  sec.  
 $\times 10^{-6}$  sec.

di NO. Infat-  
ti dipende la  
ppiamo da

s. Kp)

il rapporto  
quello di e-

utto per un  
è possibile  
che però in  
il 5%.  
li o di NO  
colate per va-

temp.	osservate	calcolate
1538°	0,37	0,35
1700°	0,64	0,67
1922°	0,97	0,98
2307°	2,05	2,02
2402°	2,23	2,35
2927°		4,39

I tentativi fatti per realizzare questo proces-  
so impiegavano l'arco voltaico per raggiungere  
la temperatura di reazione. La miscela di gas  
veniva soffiata attraverso la scarica elettri-  
ca e poi subito raffreddata in modo da evitare  
la reazione inversa.

Studi in proposito furono fatti in  
molti paesi ma la realizzazione industriale potè  
avversarsi solo in paesi come la Norvegia e la Sve-  
zia in cui è possibile disporre di energia elet-  
trica a basso prezzo. Anche in Italia si è co-  
struito un impianto che funzionò nel periodo del  
la guerra, ma che in seguito, data l'introduzio-  
ne di processi più economici, fu costretto a fer-  
marsi.

Il primo processo applicato fu quello  
Birkelend-Ejde che faceva passare una corrente  
di aria attraverso un arco elettrico deviato  
per effetto di opportuni magneti. E' noto infat-  
ti che facendo scoccare l'arco in un campo ma-  
gnético, esso risulta spostato e può assumere  
una forma a ventaglio a larga superficie, la cui  
estensione dipende dalla disposizione del campo.

Usando due coppie di magneti contrappo-  
sti si può avere un arco a forma di disco che

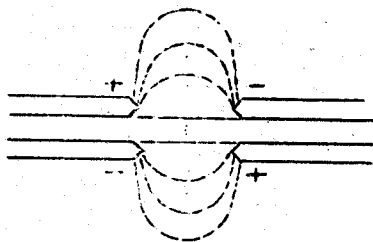


Fig. 92

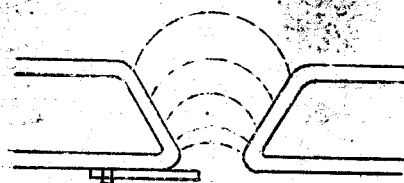


Fig. 93

può raggiungere fino a 2 metri di diametro (fig. 92). Gli elettrodi sono cavi per poter essere refrigerati con circolazione di acqua.

Esistono altri sistemi di disporre gli elettrodi, fra questi ricordiamo quello di Pauling che usava elettrodi a superficie divergente (fig. 93). L'arco veniva innescato mediante il piccolo elettrodo mobile visibile in figura e poi si propagava allargandosi verso l'alto.

In un sistema russo uno degli elettrodi è costituito di una superficie cilindrica raffreddata esternamente e l'altro

elettrodo è disposto lungo l'asse di questo, il tutto è immerso in un campo magnetico ruotante pure secondo l'asse. L'arco che parte da A e giunge a B sarà così costretto a ruotare formando un ventaglio che viene investito dalla corrente d'aria introdotta.

Infine si hanno processi che impiegano 3 elettrodi a  $120^\circ$  alimentati da corrente alternata trifase.

In tutti questi processi gli elettrodi sono contornati da una parete di refrattario che si riscalda per irraggiamento, quindi l'aria prima di giungere nell'arco è per effetto di questo già un po' preriscaldata.

Con il processo Birkeland-Eyde si ottengono dei tenori di NO dell'1,2-1,5%. Tenori

ngere fino a  
diametro (fig.  
lettrodi sono  
poter essere  
i con circola-  
acqua.

ono altri si-  
isporre gli

fra questi ri-  
uello di Pau-  
sava elettrodi  
ie divergente

L'arco veniva  
medante il  
ettrodo mobile  
n figura e poi  
va allargando-  
'alto.

sistema russo  
elettrodi è co-  
i una superfi-  
rica raffredda-  
mente e l'altro  
di questo, il  
tico ruotante  
arte da A e  
ruotare forman-  
to dalla corren

i che impiegano  
corrente alter-

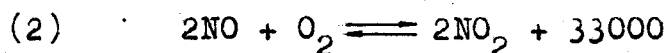
i gli elettrodi  
refrattario che  
indi l'aria pri  
ffetto di que-

nd-Eyde si ot-  
-1,5%. Tenori

non molto diversi si ottengono con gli altri pro-  
cessi. Risultati migliori possono aversi usando  
invece di aria, aria arricchita di ossigeno (ad  
es. con il 50% di  $O_2$ ). Ciò è intuitivo perchè ci  
si avvicina alle proporzioni stechiometriche del  
la reazione a cui corrisponde la concentrazione  
dei reagenti più favorevole.

Vediamo ora come dall'NO si giunga al  
l'acido nitrico. Avvertiamo subito però che con  
il precedente processo, data la bassissima con-  
centrazione dell'NO non è possibile produrre diret-  
tamente  $HNO_3$  concentrato.

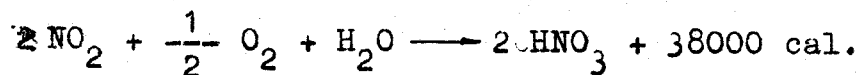
La reazione di ossidazione di NO e  $NO_2$   
risulta esotermica:



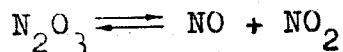
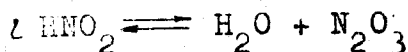
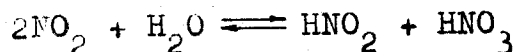
essa quindi è facilitata dalla bassa temperatu-  
ra.

Ricordiamo poi che questa reazione, come si è  
detto nella parte generale, è una delle pochis-  
sime reazioni che presentano il fenomeno di una  
velocità maggiore a temperatura bassa che non a  
temperatura alta. Cioè per essa la bassa tempera-  
tura è favorevole oltre che dal punto di vista  
termodinamico anche da quello cinetico.

Questa reazione in pratica si verifi-  
ca abbastanza facilmente col semplice raffredda-  
mento dei gas provenienti dall'arco elettrico  
in presenza di un eccesso d'aria. Più difficile  
risulta invece la reazione di formazione del-  
l' $HNO_3$ , che si ha per ulteriore ossidazione in  
presenza di acqua:

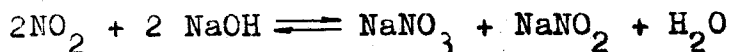


In pratica avvengono più reazioni successive:



Tanto l' $\text{NO}_2$  che l' $\text{NO}$  vengono attraverso la (2) e le precedenti reazioni trasformati in  $\text{HNO}_3$ .

La reazione è piuttosto lenta, anche perchè a causa delle reazioni secondarie si forma nuovamente  $\text{NO}$  che si trasforma in  $\text{NO}_2$  e così via. Però una piccola parte dell' $\text{NO}_2$  resta inalterata e viene successivamente assorbita mediante un lavaggio con soda caustica diluita che dà luogo ad una miscela di nitrito e nitrato sodico.



Con le precedenti reazioni, impiegando sempre la medesima acqua nella quale si scioglie l' $\text{HNO}_3$  prodotto, si riesce ad ottenere dell' $\text{HNO}_3$  ad una concentrazione massima del 20-30%.

Questo acido veniva impiegato per la fabbricazione di nitrato di calcio e di nitrato di sodio usati come fertilizzanti (specialmente come concimi primaverili a rapido effetto).

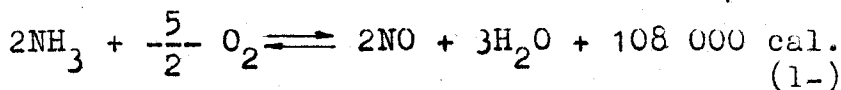
#### Acido nitrico per ossidazione di $\text{NH}_3$ .

Come si è detto, questo processo, da quando si è ottenuta ammoniaca sintetica a basso prezzo, ha quasi soppiantato tutti gli altri metodi di produzione di  $\text{HNO}_3$ ; esso però a diffe

renza dei processi che partono dal nitro, consentiva in un primo tempo di produrre solo  $\text{HNO}_3$  diluito che, come sappiamo, si adatta bene per la fabbricazione di fertilizzanti, ma che per gli altri usi (esplosivi, coloranti, ecc.) richiede successivi trattamenti ai quali accenneremo più tardi. Solo recentemente sono stati applicati procedimenti che permettono di ottenere acido nitrico tutto concentrato direttamente per ossidazione di  $\text{NH}_3$ .

La reazione di ossidazione dell'ammoniacca si verifica solo in presenza di catalizzatori, dato che nelle ordinarie condizioni essa non è in genere combustibile (la produzione di  $\text{HNO}_3$ ), come la precedente all'arco elettrico, è una reazione a più stadi che passa attraverso la formazione di  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  ed  $\text{N}_2\text{O}_3$ .

Il primo stadio si esegue facendo passare in appositi bruciatori una miscela di  $\text{NH}_3$  e aria attraverso una rete di platino precedentemente resa rovente. Iniziata la reazione si sviluppa una quantità di calore sufficiente a mantenere la temperatura all'altezza necessaria. Infatti alla formazione di  $\text{NO}$  corrisponde un notevole sviluppo di calore:



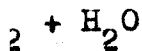
Si può facilmente verificare che tale calore è sufficiente, nelle condizioni in cui si opera, e tenere la temperatura della rete sui  $700^\circ$ .

Infatti la composizione della miscela che passa sulla rete può ritenersi, come vedremo, del 7% in  $\text{NH}_3$ , 18% in ossigeno e 75% in azoto.

Siccome a 2 grammimol. di  $\text{NH}_3$ , cioè 45 litri, corrisponde uno sviluppo di calore di

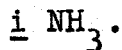
angono attra-  
zioni trasfor-

o lenta, anche  
condarie si for-  
a i  $\text{NO}_2$  e così  
 $\text{NO}_2$   
ivamente assor-  
la caustica di-  
a di nitrito e



egando sempre  
scioglie l' $\text{HNO}_3$   
dell' $\text{HNO}_3$  ad  
0-30%.

piegato per la  
io e di nitrato  
i (specialmente  
o e tto).



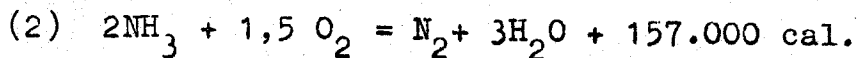
o processo, da  
intetica a bas-  
tutti gli altri  
so però a diffe

108.000 cal. a 7 litri ne corrisponderanno 16.800. Questo calore servirà a scaldare la miscela dei gas; il calore spec. di un gas biatomico, è dato da  $\frac{7}{2}$  R cal. per molecola, cioè da 7 calorie ogni 22,4 litri. Inoltre per riscaldare l'ammoniaca occorrono circa 5 calorie per ogni 22,4 litri. Siccome l'aria presente è 93 litri, ad essa corrisponde un fabbisogno di calore di  $\frac{7}{22,4} \cdot 93 = 29$  cal. per grado di temperatura per l'ammoniaca  $\frac{9}{22,4} \cdot 7 = 2,8$  ossia in totale 31,8 cal/10/100 litri di miscela. Siccome il calore disponibile è di 16.800 cal. l'accumulo di temperatura del gas sarà di  $\frac{16.800}{31,8} = 530$ .

In pratica, dato il preriscaldamento dei gas con preriscaldatore e in parte per irraggiamento della rete calda, può essere mantenuta come detto, una temperatura di 700°.

In alcuni impianti invece che aria si usa aria arricchita di ossigeno; in questo modo si hanno delle rese sul successivo assorbimento ed è possibile ridurre il volume degli apparecchi.

Il tempo di contatto sul catalizzatore deve essere brevissimo, dell'ordine di frazioni del millesimo di secondo; se non fosse così breve, la reazione di ossidazione potrebbe progredire verso la formazione di azoto e acqua secondo la reazione molto più esotermica, che avviene però per stadi successivi:



Questa reazione è dovuta alla precedente (1) più di quella successiva di decomposizione dell'NO formato, a cui abbiamo già accennato e che è catalizzata dalla stessa rete di platino:

nderanno  
aldare la misce  
gas biatomico,

ciò da 7 ca-

risaldare  
rie per ogni  
a è 93 litri,  
di calore di

temperatura  
ia in totale

Siccome il  
l'accumulo  
 $\frac{800}{,8} = 500$ .

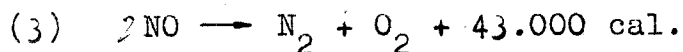
to dei gas con  
aggiamento del  
a come detto,

e che aria si  
n questo modo  
assorbimento  
egli apparec-

catalizzato-  
dine di frazio  
on fosse così  
potrebbe pro-  
to e acqua se-  
mic che av-

7.000 cal.

edente (1) più  
ione dell'NO  
to e che è ca-  
tino:



Questa però si svolge con bassa velocità a bassa temperatura e può quindi essere ridotta usando tempi di contatto brevissimi in modo che i gas siano subito raffreddati.

Queste reazioni appartengono a quelle di tipo successive considerate nella prima parte. La formazione di NO infatti non corrisponde all'equilibrio termodinamico e si riesce a realizzarla solo perché essa è la reazione primaria che si svolge prevalentemente entro un tempo brevissimo dall'inizio del contatto.

Per realizzare contatti così brevi la rete di platino è di solito disposta normalmente al moto del gas, come si è visto in fig. 21. Spesso per aumentare la resistenza meccanica della rete; questa è posta al disopra di una o più altre reti di platino a maglia più grossa che hanno prevalentemente funzione di sostegno.

Con dispositivi di questo genere si riesce a far sì che la decomposizione dell'NO prodotto si mantenga nei limiti del 2-3% con un massimo del 5%.

In un primo tempo, invece della rete di platino, venivano usati catalizzatori a base di ossido di ferro attivato con ossido di cerio e bismuto, ma i risultati ottenuti non furono buoni.

S'impiega la disposizione a rete, perché in tal modo non si ha eccessiva attività catalitica che porterebbe la reazione verso i composti corrispondenti all'equilibrio. Il platino spugnoso o supportato presenta infatti delle cavità interne in cui il gas, stagnando, potrebbe subire la reazione secondaria suddetta.

Quando le reti di platino sono nuove, le rese sono un poco meno buone, ma crescono col tempo fino a valori del 98-98,5%. In seguito

l'attività diminuisce. Usando platino legato con piccole quantità di rodio può esser mantenuto un rendimento del 95% anche dopo molti mesi.

La variazione dell'attività catalitica col tempo dipende da una alterazione della superficie dei fili di platino; infatti mediante osservazione al microscopio si vede che dopo un certo uso tale superficie non è più liscia ma diviene irregolare. La formazione di queste irregolarità, che provocano una maggiore attività catalitica, è dovuta sia alla continua e brusca variazione di temperatura sia alla formazione di composti di assorbimento coll'ossigeno che producono un aumento di volume superficiale; un'altra ragione può essere l'asportazione per opera dei gas, di particelle di platino.

Queste perdite di Pt possono calcolarsi in media in  $1/100$  di grammo per tonno di  $\text{HNO}_3$  prodotto. Dato il peso del catalizzatore piccolo rispetto al prodotto ottenuto, questo consumo è sensibile. Ciascuna rete di platino infatti ha un peso di alcuni chili, mentre la produzione di un bruciatore varia da 2 a 5 tonn. al giorno di  $\text{NH}_3$  ossidata.

Per ciò che riguarda la forma dei bruciatori, di solito s'impiegano, come detto, apparecchi del tipo illustrato nella figura 21. Il distributore conico ha l'ufficio di permettere una velocità dei gas costante in tutti i punti della rete. Quest'ultima può essere resa rovente all'inizio in un punto mediante una resistenza elettrica; una volta innescata la reazione, l'arroventamento si propaga.

La miscela di  $\text{NH}_3$  e aria può in certe condizioni dar luogo ad esplosione. Questo pericolo esiste per miscele con un contenuto di  $\text{NH}_3$  compreso nell'intervallo  $15 \frac{1}{2} \div 26 \frac{1}{2} \%$ . In



latino legato  
 o esser mantenu-  
 po molti mesi.  
 vità catalitifa  
 one della super  
 ti mediante os-  
 che dopo un cer  
 liscia ma divie-  
 queste irrego-  
 e attività cata-  
 a e brusca va-  
 formazione di  
 igeno che produ  
 ciale; un'altra  
 per opera dei

ssono calcolar-  
 r tonna? di  $\text{HNO}_3$   
 zzatore picco-  
 questo consumo  
 tino infatti ha  
 a produzione di  
 . al giorno di

forma dei bru-  
 me detto, ap-  
 a figura 21.

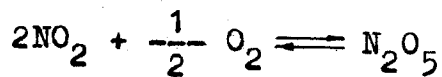
lo di permette-  
 in tutti i pun-  
 essere resa ro-  
 ante una resi-  
 bat. La reazio-

a può in certe

. Questo perie  
 tenuto di  $\text{NH}_3$

26  $\frac{1}{2}$  %. In

pratica si è fuori da questo intervallo perchè  
 le miscele non contengono più del 7% di  $\text{NH}_3$ ,  
 essendo questa la composizione ottima per  
 avere una completa ossidazione da  $\text{NH}_3$  a  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$   
 e infine ad acido nitrico. Infatti per la rea-  
 zione (1) occorrono  $2 \frac{1}{2}$  mol. di ossig. ogni  
 2 mol. di  $\text{NH}_3$ , per la reaz. di trasformazione:  
 $\text{NO}$   $\text{NO}_2$  occorre ancora una molecola, mentre  
 infine per produrre  $\text{HNO}_3$ , l' $\text{NO}_2$  (come si dirà  
 in seguito) deve essere ulteriormente ossidata  
 a  $\text{N}_2\text{O}_5$  che con  $\text{H}_2\text{O}$  dà acido nitrico:



Complessivamente occorrono quindi 4 mol. di os-  
 sigeno ogni due molecole di  $\text{NH}_3$ . Siccome le 4  
 molecole di ossigeno nell'aria sono accompagna-  
 te da 16 mol. di azoto, si vede che il rapporto  
 teorico  $\text{NH}_3$ : aria è del 10%. In pratica occorre  
 però sempre un eccesso di ossigeno affinchè le  
 reazioni di ossidazione siano sufficientemente  
 rapide e perciò non si supera il contenuto 7%  
 annunciato.

Tuttavia nonostante la composizione  
 del gas non sia compresa nell'intervallo di pe-  
 ricolo, in alcune condizioni può aversi ugual-  
 mente esplosione. Questo può avvenire ad es.  
 quando si forma un raffreddamento locale in un  
 punto della rete; in quel punto allora passa  
 dell'ammoniaca indecomposta che mescolandosi  
 all'acido nitroso forma del nitrito ammonico  
 esplosivo.

Si vede quindi che è molto importan-  
 te essere sicuri che la rete sia sufficientemen-  
 te calda. Per questa ragione in molti impianti  
 si usa preriscaldare i gas introdotti.

CHIMICA INDUSTRIALE

Altri impianti, come già accennato, usano aria arricchita di ossigeno. Questo sistema permette di ridurre il volume delle apparecchiature, essendo necessario un minore volume complessivo di aria. E' però necessario provvedere ad un efficiente sistema di raffreddamento, dato che la temperatura che si raggiunge risulta evidentemente più elevata. Usando aria arricchita di ossigeno, l'intervallo esplosivo si sposta e può ritenersi compreso fra il 13-32% in  $\text{NH}_3$ .

Per evitare in questo caso il pericolo di esplosione, possono seguirsi due vie:

1° tenere un contenuto in  $\text{NH}_3$  superiore al 33,2%; con ciò però, l'ossigeno precedente non è sufficiente alla completa ossidazione dell'ammoniaca a  $\text{N}_2\text{O}_5$  e occorre aggiungere dell'altro ossigeno dopo il contatto catalitico.

2° tenere un contenuto in ammoniaca inferiore al 13%; aggiungendo alla miscela una quantità di ossigeno superiore al fabbisogno stechiometrico. Quest'ultima soluzione è stata seguita in Italia, essa presenta il vantaggio che per la limitata diluizione con grandi masse di azoto inerte la quantità di ammoniaca ossidata per mq. di rete risulta maggiore.

Alcuni sistemi lavorano sotto pressione (5-10 atm.). La pressione non agisce molto sulla resa, mentre permette di ridurre le dimensioni delle apparecchiature e specialmente della torre di assorbimento.

Data la quantità notevole di gas che occorre comprimere, possono impiegarsi per la compressione dei turbo-compressori, come si è fatto a Terni, che hanno il vantaggio sui compressori normali di avere limitate dimensioni, costo relativamente limitato ed escludono i tra-

ia accennato,  
 . Questo siste  
 delle apparec  
 inore volume  
 ssario provve  
 raffreddamento,  
 ggiunge risul  
 ndo aria arric  
 splosivo si  
 ra il 13-32%

aso il perico  
 si due vie:  
 superiore al  
 recedente non  
 lazione dell'am  
 ere dell'altro  
 tico.

oniaca inferior  
 la una quanti  
 isogno stecchio  
 è stata seguita  
 aggio che per  
 i masse di azo  
 ca ossidata per

o sotto pressio  
 agisce molto  
 idurre le di  
 specialmente

ole di gas che  
 egarsi per la  
 ri, come si è  
 aggio sui for  
 te dimensioni,  
 escludono i

trascinamenti di olio. Questi turbocompressori possono essere calettati sullo stesso asse di una turbina ad espansione che recupera parte dell'energia nell'espansione dei gas di uscita. Negli impianti sotto pressione, si usano bruciatori di piccole dimensioni in cui la rete di platino non è distesa, ma è avvolta a pacchetto. La velocità di passaggio del gas risulta molto più forte.

In alcuni impianti (Fauser) invece che comprimere la miscela di ammoniaca e aria si preferisce eseguire la compressione dopo la prima ossidazione dell'ammoniaca. Questo sistema però presenta alcuni inconvenienti specialmente per l'attacco dei vapori nitrosi (fra cui è sempre presente una certa quantità di acido nitrico) agli apparecchi di compressione; è preferibile usare turbocompressori costruiti di acciai inossidabili (18 Cr - 8 Ni).

, In certi casi si segue l'ossidazione dell'ammoniaca con aria mista a vapore acqueo. La presenza di vapore pare che aumenti la vita del catalizzatore, forse per il fatto che agisce da volano termico, impedendo degli sbalzi di temperatura. Questo metodo richiede un pre-riscaldamento dei gas.

Abbiamo parlato fin'ora della prima ossidazione dell'ammoniaca che conduce alla formazione di NO con una resa del 95%, e in alcuni casi fino al 98%. Le reazioni successive che portano alla produzione di acido nitrico sono le stesse che abbiamo visto a proposito dell'ossidazione dell'azoto all'arco elettrico.

La prima di queste è quella di ossidazione dell'NO a NO<sub>2</sub> che procede automaticamente col semplice raffreddamento dei gas impiegando una parte dell'eccesso dell'ossigeno presente; L'NO<sub>2</sub> così prodotta viene trasformata in acido

nitrico venendo a contatto in apposite torri con acqua. Come abbiamo detto queste trasformazioni si fanno oggi in alcuni impianti sotto pressione, usando una prima torre vuota e raffreddata dall'esterno per l'ossidazione a  $\text{NO}_2$  e poi una o più torri di assorbimento per la trasformazione in acido nitrico.

Una volta queste torri di assorbimento erano riempite con materiale antiacido e innaffiate da una pioggia di acqua. Esse spesso erano costruite in granito o in mattoni silicei legati con cementi antiacidi oppure in ghisa. Oggi per tutte le apparecchiature impiegate per la fabbricazione dell'acido nitrico si usano acciai speciali ad alto tenore di nichel e le parti che devono resistere a temperature molto elevate si fanno di nichel puro che resiste molto bene.

Nei moderni impianti le camere di assorbimento non sono riempite di anelli Raschig, ma sono vuote, se ne usano di solito parecchie masse in serie; l'assorbimento è fatto con acido nitrico diluito, che circola da una camera all'altra in contro corrente sempre più arricchendosi.

Nella fig. 94 è rappresentato lo schema del processo Fauser. I gas ricchi in  $\text{NO}$  provenienti dal bruciatore D, passano in una caldaia

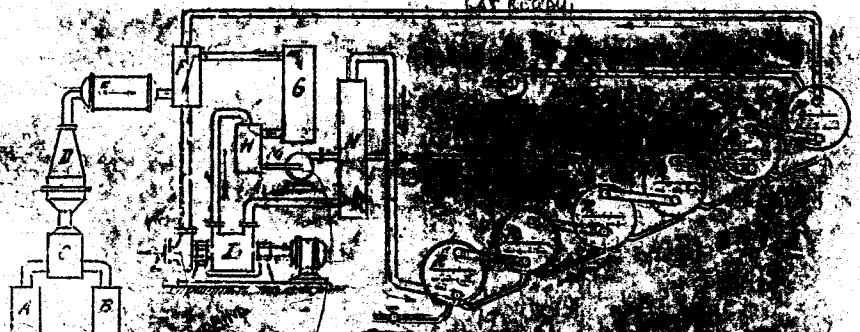


Fig. 94

*N<sub>2</sub> modello 111  
condensat. ultravioletto*

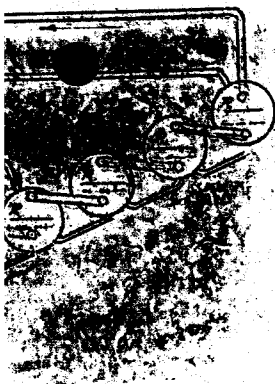
osite torri con  
trasformazioni  
sotto pressio-  
e raffreddata  
NO<sub>2</sub> e poi una  
a trasformatio

di assorbimen-  
nti acido e i-  
Esse spesso  
attoni silicei  
re in ghisa.

impiegate per  
coi usano ac-  
nichel e le par-  
ture molto ele-  
resiste molto

camere di as-  
nelli Raschig,  
ito parecchie  
fatto con acido  
una camera al-  
e più arricch

mentato lo sbhe-  
chi in NO prove  
in una caldaia



E, dove cedono una parte del loro calore per pro-  
durre del vapore utilizzato per i servizi dello  
stabilimento, quindi giungono in un condensatore  
F dove comincia a condensare l'acqua formata  
nella reazione di ossidazione, la quale scioglie  
le piccole frazioni di acido nitrico contempora-  
neamente formate.

Questa condensazione è completa nel se-  
condo refrigerante, dove si raggiunge la tempe-  
ratura di 40°; da G, l'acido nitrico diluito si  
raccolge in N. mentre i gas sono aspirati dal  
tubocompressore I e compressi a 3-4 atm.. Questi  
gas passano nella camera di ossidazione N dove  
prosegue la trasformazione di NO in NO<sub>2</sub> già ini-  
ziata precedentemente per opera della bassa tem-  
peratura, e infine giungono nella più bassa del-  
le camere di assorbimento R che sono disposte in  
serie e refrigerate con circolazione esterna di  
acqua.

Queste camere nel processo Fauser, so-  
no cilindri vuoti con asse orizzontale; l'ultimo  
cilindro è alimentato con acqua mentre in uno di  
quelli medi viene introdotto l'acido nitrico di-  
luito prodotto nei condensatori G e F. Ogni ci-  
lindro resta pieno di liquido per circa un terzo  
e attraverso questo gorgogliano i gas reagendo  
e restando in parte disciolti.

In altri processi (Bamag, Paoli) le  
camere di assorbimento sono invece verticali e  
riempite di Raschig oppure provviste di piatti  
forati sui quali scende il liquido venendo così  
a contatto con i gas.

Per aumentare la quantità di ossido di  
azoto, assorbito dalla soluzione di acido nitrico  
conviene eseguire l'assorbimento a bassa tempera-  
tura, perciò tutte le camere R sono raffreddate  
con acqua mentre il liquido contenuto nella più  
bassa di esse viene spesso raffreddato mediante  
ammoniaca liquida. I gas residui ottenuti nella

ultima camera vengono fatti passare nello scambiatore di calore F e quindi sono fatti espandere nella turbina L compressa al tubo compressore I. Il riscaldamento dei gas nello scambiatore ha lo scopo di aumentare il volume ed aumentare perciò la quantità di energia recuperabile.

Alcuni impianti Fauser usano aria arricchita di ossigeno con circa l'11% di ammoniaca e danno un acido a 47-50°.

A proposito della caldaia E in cui si sfrutta il calore sensibile dei gas per produrre vapore, si deve osservare che all'inizio della lavorazione, quando questa è fredda, si avrebbe in essa una condensazione dell'acido nitrico contenuto nei gas, che corroderebbe la sua tubazione. Per tale ragione di solito, prima di iniziare il lavoro, la caldaia E viene scaldata fino a una temperatura superiore ai 100° con altro vapore in modo di evitare la condensazione di acido nitrico. Non è necessario raggiungere la temperatura di ebollizione dell'acido nitrico, ma superare la temperatura di condensazione che è minore data la piccola pressione parziale dei vapori (punta di rugiada).

Nell'assorbimento con acido nitrico diluito non è generalmente possibile sottrarre completamente tutti i vapori nitrosi perciò spesso per recuperarli vengono impiegate delle colonne di lavaggio con idrati alcalini che assorbono l' $\text{NO}_2$  dando luogo ad una miscela di nitrito o nitrato sodico e potassico. Siccome il nitrito ha un uso limitato si aggiunge poi alla miscela dell'acido nitrico che dà luogo a nitrato e libera acido nitroso, che viene rimesso in ciclo per essere ancora ossidato.

#### Concentrazione dell'acido nitrico.

Tutti i processi di produzione di acido nitrico descritti (tranne alcuni che partono

nello scam-  
atti espande-  
o compresso-  
o scambiatore  
ed aumentare  
verabile.  
ano aria ar-  
% di ammonia-

E in cui si  
per produr-  
l'inizio del-  
dda, si avreb-  
l'acido nitri-  
la sua  
to, prima di  
lene scaldata  
100° con al-  
ondensazione  
di raggiungere  
l'acido nitri-  
ondensazione  
ione parziale

ido nitrico  
le sottrarre  
si perciò spes-  
te delle colon-  
che assorbono  
i nitrito o

e i nitrito  
alla miscela  
nitrato e li-  
sso in ciclo

uzione di aci-  
i che partono

dal nitro del Cile) forniscono acido nitrico più  
o meno diluito con un titolo medio del 45-52%.  
Abbiamo accennato che tale acido non è adatto  
per i più importanti usi industriali, dove si ri-  
chiede spesso dell'acido nitrico concentrato al  
98-99%.

Si è visto come sia possibile disidra-  
tare l'acido nitrico distillandolo dalla sua so-  
luzione, perchè esso con l'acqua dà luogo ad una  
miscela azeotropica con punto di ebollizione mas-  
simo.

Tale miscela contiene il 68,4% di a-  
cido nitrico, e corrisponde alla composizione  
che si otterrebbe in caldaia eseguendo una di-  
stillazione con rettifica della soluzione.

Una distillazione può quindi avere so-  
lo la funzione di una prima concentrazione e a  
tale scopo essa viene eseguita quando si ha a  
disposizione dell'acido nitrico com'è quello  
ottenuto per ossidazione dell'azoto (che è al  
20-30%). A tale scopo venivano impiegate colon-  
ne a piatti di ghisa alimentate a media altezz-  
za con l'acido nitrico diluito; in seguito que-  
ste colonne furono fatte di acciai speciali, al  
silicio, resistenti bene alla azione dell'acido  
nitrico e che presentano migliori proprietà mec-  
caniche. La corrosione massima si nota nei con-  
densatori del liquido di riflusso in cui l'aci-  
do nitrico sempre contenuto insieme al vapor  
acqueo passa dallo stato di vapore a quello li-  
quido. Per avere una sufficiente inattaccabilità  
occorrerebbe impiegare acciai austenitici, (ad  
es. del tipo V 2 A Krupp).

Nelle suddette colonne di rettifica  
non si usava riflusso, ma si introduceva dal-  
l'alto un getto di vapore che contribuiva a fa-  
vorire l'assorbimento dei vapori nitrosi.

Una tale preconcentrazione non risul-  
ta conveniente nei moderni processi di ossidazio-

ne dell'ammoniaca che danno acido al 50-52% perchè il piccolo guadagno in concentrazione non sarebbe proporzionato alle spese incontrate per la rettifica.

Per ottenere acido concentrato partendo da questo acido di media composizione si usano invece delle sostanze disidratanti e in particolare acido solforico. Questo è il sistema pure seguito per la seconda concentrazione dell'acido ottenuto per distillazione delle soluzioni molto diluite col metodo sopra descritto. L'uso dell'acido solforico ha incontrato favore specialmente da quando i moderni processi catalitici hanno permesso di produrre oleum ad un prezzo di poco superiore a quello del comune acido delle camere di piombo.

L'acido solforico a contatto con acqua della soluzione nitrica provoca un notevole sviluppo di calore che fa evaporare l'acido nitrico e parte dell'acqua. Si tratta di vedere in ciascun caso quale sia la quantità di acido solforico necessaria per avere vapori della voluta ricchezza in acido nitrico.

Per studiare l'azione dell'acido solforico sulla soluzione di acido nitrico è comodo eseguire una rappresentazione mediante un diagramma (c) questo tipo in cui sono riportati, sui tre lati, i contenuti percentuali nelle tre specie, ciascun punto interno al diagramma è in grado di rappresentare una determinata composizione del sistema.

In genere quando si deve tener conto delle fasi vapore, come in questo caso in cui l'acido concentrato si ottiene appunto come vapore, la rappresentazione con diagrammi di questo tipo risulta complessa; però qui si ha una semplificazione in quanto la tensione di vapore dell'acido solforico può essere ritenuta nulla rispetto a quella dell'acqua e dell'acido nitri-

(<sup>1</sup>)ternario. Si è visto nella parte generale come un diagramma di



co (p. es.  $H_2SO_4 = 332^\circ$ ).

Nella fig. 95 ciascuna curva rappresenta la composizione del liquido a cui corrisponde

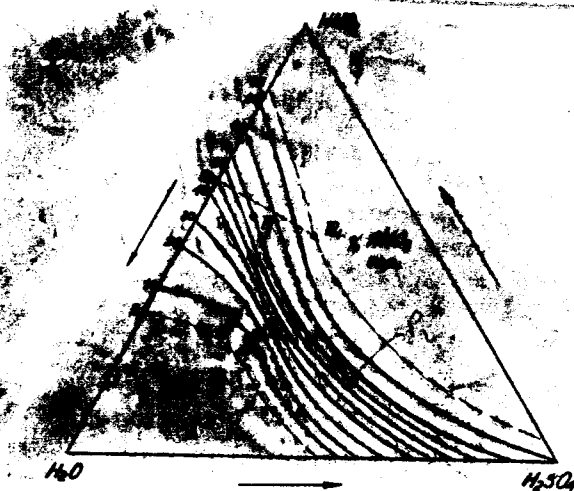


Fig. 95

spando una medesima composizione in fase vapore, si vede così che si può avere lo stesso composizione in fase vapore, ad es. del 70% di acido nitrico, se si hanno in fase liquida piccole concentrazioni di acqua, piccole concentrazioni di acido solforico e grandi concentrazioni di acido nitrico (punto  $P_1$ ), oppure se si ha una media concentrazione in acido nitrico ed una grande concentrazione in acido solforico (punto  $P_2$ ).

Ne segue che anche se si posseggono delle soluzioni di acido nitrico molto diluite, è possibile avere dei vapori notevolmente concentrati, se si adopera una sufficiente quantità di acido solforico.

Nel precedente diagramma è possibile ricavare in ogni caso la quantità di acido sol-

CHIMICA INDUSTRIALE

. 50-52% per-  
zione non sa-  
trate per la

trato parten-  
zione si usa-  
i e in parti  
sistema pure  
e dell'acido  
uzioni molto  
L'uso dell'a  
specialmente  
ici hanno  
zzo di poco  
delle came-r

to con acqua  
notevole svi-  
cido nitrico  
ere in cia-  
cido solfori  
a voluta ric

'acido solfo  
o è comodo  
te un diagram  
ati, sui tre  
tre specie,  
in grado di  
izione del

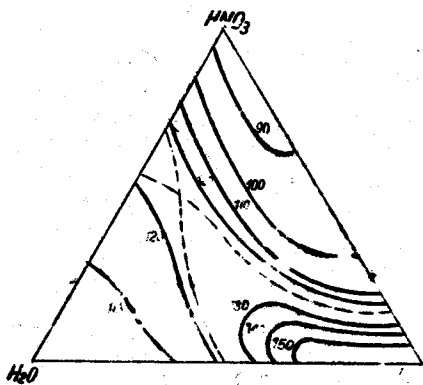
ten conto  
so in cui  
to come va-  
nmi di que-  
si ha una  
e di vapore  
nuta nulla  
acido nitri-  
enerale ce-

forico necessaria per avere una certa concentrazione di acido nitrico in fase di vapore. Così, ad es. se si dispone di una soluzione iniziale al 50% di acido nitrico e si vuole avere una concentrazione finale del 95%, basta mandare la retta  $RR_1$  normale al lato del triangolo, fino a trovare il suo punto di intersezione colla linea che corrisponde alla concentrazione in fase vapore del 95%. Il punto  $R_1$  di intersezione definisce le quantità di  $H_2SO_4$  necessarie per raggiungere la concentrazione desiderata; questa quantità risulta data dal rapporto:

$$\frac{R_1 R}{R_1} \quad (= \% \text{ in } H_2SO_4)$$

In pratica, siccome dalla soluzione che evapora si libera sempre dell'acido nitrico concentrato, la composizione della soluzione varia nel tempo, andando verso una maggiore diluizione. A causa di ciò si capisce che per avere dei vapori sempre della medesima concentrazione, dopo un certo tempo occorre impiegare una quantità percentuale di acido solforico maggiore.

In seguito alla variazione di composizione della fase liquida, varierà anche la temperatura di ebollizione. La variazione di



temperatura è rappresentata dal diagramma ternario della fig. 96. Come si vede, a mano a mano che la soluzione si impoverisce di acido nitrico, la temperatura di ebollizione cresce fino a 120°. Da

rta concen-  
 vapore.  
 soluzione  
 si vuole a-  
 95%, basta  
 to del trian  
 di interse-  
 alla concen-  
 l punto R<sub>1</sub>  
 ità di  
 a concentra-  
 risulta data

a soluzione  
 acido nitrico  
 soluzione va-  
 ggiore dilui-  
 ne per avere  
 concentrazione  
 are una quan-  
 o maggiore.  
 ne di compo-  
 à anche la  
 iazione di  
 ratara è rap-  
 stata dal dià  
 a ternario  
 fi 96. Com-  
 de, a mano a  
 che la sola-  
 Si impoveri-  
 l'acido nitri  
 a temperatura  
 ollizione cre  
 ino a 120°. Da

questo punto in poi, se si è in presenza di no-  
 tevole quantità di acido solforico la temperatu-  
 ra di ebollizione continua a crescere, altrimen-  
 ti essa diminuisce nuovamente. Nei vecchi im-  
 pianti, il contatto con l'acido solforico veni-  
 va introdotto in specie di apparecchi rettifico-  
 Così nel processo Pauling si usavano colonne a  
 piatti alimentate dall'alto da acido solforico  
 e acido nitrico diluito, il primo di solito veni-  
 va preriscaldato con vapore, mentre dal basso  
 veniva iniettato del vapore d'acqua.

Nella parte alta si verifica lo svi-  
 luppo di acido nitrico concentrato data l'ele-  
 vata concentrazione dell'acido solforico che  
 viene condensato a parte, mentre il liquido  
 scendendo a contatto con il vapore acqueo e lo  
 sviluppo di calore che ne consegue per la con-  
 densazione del vapore, fa distillare miscela  
 di acido nitrico ed acqua tanto più ricca di ac-  
 qua quanto più si scende nella colonna. Tali va-  
 pori incontrano salendo liquidi più ricchi in  
 acido solforico e si disidratano a mano a mano.  
 Questi apparecchi non hanno una vera funzione  
 rettificatrice in quanto la maggior parte dei  
 vapori di acido nitrico sono ottenuti nell'ulti-  
 mo piatto che è anche quello di alimentazione.  
 Le colonne di questo tipo presentano difficoltà  
 di costruzione: infatti esse non possono essere  
 costruite nei comuni acciai speciali, (ad esem-  
 pio 18-8 al nichel-cromo che resistono bene al-  
 l'acido nitrico) perchè in genere gli acciai  
 che resistono bene all'azione di uno dei due  
 acidi presenti non hanno la stessa proprietà  
 per l'altro.

Unico materiale impiegabile sono le  
 leghe ferro-silicio che però hanno caratteristi-  
 che meccaniche analoghe a quelle della ghisa:  
 fragilità, piccola resistenza meccanica, ecc..  
 Oggi, si preferisce usare colonne riempite con

anelli Raschig o, meglio ancora, colonne vuote (processo Gaillard).

L'uso di colonne vuote è il sistema più moderno; in esse l'acido solforico e l'acido nitrico vengono spruzzati dall'alto, mentre dal basso è introdotto del vapore che diminuisce ulteriormente l'acido solforico dando luogo ad uno sviluppo di calore sufficiente per la completa evaporazione dell'acido nitrico.

Tali processi richiedono naturalmente maggior consumo di acido solforico di quello a piatti, ma esso è compensato dalla maggiore semplicità di costruzione e di esercizio e dal minor costo dell'impianto. Le colonne sono costruite in tronchi cilindrici di ghisa siliacea.

Un tale sistema di ~~de~~idratazione viene impiegato ad esempio nelle fabbriche che eseguono operazioni di nitrizzazione. Com'è noto la reazione di nitrizzazione è accompagnata da formazione di acqua che diluisce la miscela solfonitrica impiegata, la quale, dopo un certo tempo, perde ogni azione. Queste fabbriche dispongono quindi di notevole quantità di miscele di acido nitrico diluito con acido solforico, ad esempio della seguente composizione:

tenore in  $H_2NO_3$  = 15-20%

" "  $H_2O$  = 15-25%

" "  $H_2SO_4$  = 55-65%

da cui si deve recuperare l'acido nitrico contenuto. Questo ricupero si può fare con colonne del tipo visto impiegando acido solforico molto concentrato od oleum.

L'acido solforico diluito viene riconcentrato a parte per riscaldamento diretto con

colonne vuote

è il sistema  
forico e l'aci-  
l'alto, mentre  
e che dimina-  
ico dando luo-  
ficiente per  
do nitrico.

no naturalmen-  
torico di quel-  
o dalla maggio  
i esercizio e  
e colonne sono  
di ghisa sili-

idratazione vie-  
abbriche che ese  
Com'è noto la  
agnata da forma-  
miscela solfoni  
o un certo tem-  
abbriche dispon-  
e di miscele di  
solforico, ad  
ione:

%

%

%

do nitrico con-  
are con colon-  
ido solforico

uito viene ricon-  
nto diretto con

fumi della combustione (operazione costosa per le elevate spese di manutenzione) oppure impiegate per la fabbricazione di perfosfati.

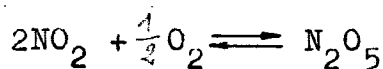
Recentissimamente sono ritornati in uso nuovi processi di rettifica per ridurre il consumo di acido solforico e ottenerlo più concentrato. Le colonne sono in speciali ghise silicee ed il riscaldamento è fatto alla periferia della colonna con vapore acqueo a 100 atm..

Questa costruzione è dovuta al fatto che non è possibile trovare materiale per la trasmissione del calore, che resista agli acidi nitrico e solforico diluiti ed abbia resistenza meccanica per la costruzione di tubi resistenti a 100 atm..

La ghisa silicea presenta resistenza chimica, ma non meccanica.

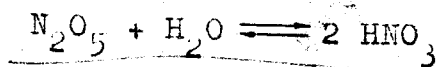
#### Produzione diretta di acido nitrico concentrato.

I processi di produzione di acido nitrico concentrato ottengono questo risultato facendo avvenire la reazione sotto pressione fra ossigeno ed  $\text{NO}_2$  in presenza di acido nitrico diluito ottenuto al solito per ossidazione dell'ammoniaca. Il  $\text{NO}_2$  qualora si operi sotto pressione, reagisce con l'ossigeno secondo la seguente reazione reversibile:



reazione che in fase gassosa avverrebbe con diminuzione di volume (da 3 volumi ad 1) e quindi sarebbe favorita dalla pressione. Ma l'anidride nitrica  $\text{N}_2\text{O}_5$  è instabile e perciò non sarebbe possibile far avvenire la reazione in modo completo in fase vapore. Sotto alta pressione tanto  $\text{NO}_2$  che  $\text{N}_2\text{O}_5$  sono condensati, la reazione

avviene con grande diminuzione di volume (da 1 a quasi 0, perchè il volume del liquido è trascurabile rispetto a quello del gas). Inoltre la  $\text{N}_2\text{O}_5$  che si riforma, è sottratta subito dall'equilibrio perchè reagisce con l'acqua dell'acido nitrico diluito dando acido nitrico concentrato:

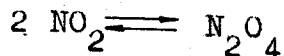


In seguito a questa reazione si ottiene una maggiore quantità di acido nitrico concentrato oltre a quello che proviene dalla ossidazione dell' $\text{NO}_2$  perchè l' $\text{HNO}_2$  aggiunto contemporaneamente perde una parte della sua acqua e si trasforma in altro acido concentrato. La difficoltà del processo consiste nell'estrazione dei vapori nitrogeni dai fumi dell'ossidazione dell'ammoniaca i quali si trovano a bassa concentrazione. Si esegue generalmente dopo la seconda fase di ossidazione in cui essi sono essenzialmente costituiti da ipoazotide  $\text{NO}_2$ .

Per questa estrazione si sono seguite due vie:

- 1°) per compressione e refrigerazione del gas
- 2°) per trattamento con solventi.

Con i processi a condensazione si raffreddano i gas compressi contenenti  $\text{NO}_2$  e si separa così una parte di  $\text{NO}_2$  che come gas è in parte associato a  $\text{N}_2\text{O}_4$  secondo la reazione favorita dalla pressione a bassa temperatura:



l' $\text{N}_2\text{O}_4$  che si condensa allo stato liquido può essere facilmente separato dai gas impoveriti in  $\text{NO}_2$ . Nella tabella riportata sono indicate le

tensioni di vapori di  $N_2O_4$  alle varie temperature.

TENSIONE VAPORE $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$		
Temperatura	Tensione vapore	
-45,2	4,84	solido
-36	12,7	"
-35,2	18	"
-23	53	"
-15	102	"
-14	114	"
-10,8	146	"
-0,6	256	liquido
+0	257,5	"
+12	483	"
+12,4	497	"
+21,45	770	gas

Non si ha così mai la completa separazione dell' $NO_2$ . Supponiamo infatti di partire da una miscela di gas alla pressione atmosferica che contenga il 10% di  $NO_2$ , la pressione parziale di quest'ultima nei gas sarà di 76 mm. di Hg. Raffreddando la miscela ad esempio a  $-23^\circ$ , giacchè nelle condizioni di equilibrio la pressione parziale dell' $NO_2$  in fase gassosa deve essere uguale alla tensione di vapore dell' $N_2O_4$ , la percentuale  $x$  di  $NO_2$  che condensa trasformandosi in

volume (da 1 a 10) è trascurabile.

Inoltre la solubilità è trascurabile dall'acqua dell'acido concentrato:

$NO_3$

ione si ottiene nitrico concentrato dalla ossidazione di un composto contenente

acqua e acido. La diffe-  
renza di estrazione  
dell'ossidazione  
a bassa concentrazione  
e dopo la separazione  
sono es-

ide  $NO_2$ .

sono seguite

azione del  
azione si rafforza  
il  $NO_2$  e si separa  
gas è in parte  
zione favorita

a:

liquido può essere  
poveri in  
indicate le

$N_2O_4$  è data dalla proporzione:

$$(76-53) : 76 = x : 100$$

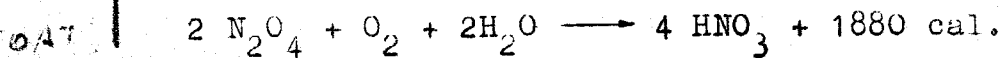
cioè condensa il 30% dell' $NO_2$  presente.

Come si vede, la quantità separata per tale via è piccola, tanto più che l' $NO_2$  nei gas di ossidazione di rado raggiunge la percentuale del 10%.

Per aumentare le rese del processo si agisce come detto, sotto pressione; questa risulta favorevole in quanto aumenta le pressioni delle specie presenti.

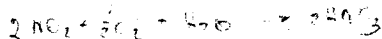
Fausser ha applicato il processo sotto pressione e lavora con aria arricchita d'ossigeno che fornisce dei gas molto ricchi in  $NO_2$ , per condensazione è possibile separare liquefatto, circa un terzo dell' $NO_2$  presente (si opera alla pressione di 5-8 atm. e a  $-10^\circ$ ).

L' $N_2O_4$  liquido è poi inviato in autoclavi e disciolto in acido nitrico diluito e fatto venire a contatto con ossigeno, ad una pressione di 50 atm. Qui si verifica il processo sopra menzionato, che permette di produrre acido nitrico al 98% secondo la reazione:



In generale non tutti i vapori nitrosi presenti reagiscono, perciò quelli residui vengono estratti con una corrente d'aria e quindi inviati in una colonna di lavaggio con acqua, dove danno dell'acido nitrico diluito.

Un particolare cenno meritano gli autoclavi di reazione, in cui si ha il contatto con l'acido nitrico diluito, i quali per resistere alle corrosioni andrebbero costruiti in





nte.  
 separata per  
 'NO<sub>2</sub> nei gas  
 percentuale  
 il processo si  
 questa risul  
 pressioni del  
 processo sotto  
 nita d'ossige-  
 ni in NO<sub>2</sub>, per  
 liqueratto,  
 si opera alla  
 toclavi e di-  
 fatto venire  
 pressione di 50  
 sopra menzio-  
 lo nitrico al  
 + 1880 cal.  
 rosi presenti  
 vengono estrat  
 i inviati in  
 dove danno  
 itano gli au-  
 il contatto  
 li per resi-  
 ostruiti in

acciaio inossidabile. Dato l'alto prezzo di que-  
 sto materiale, si è preferito invece ricorrere  
 ad un'altro sistema: all'interno dell'apparec-  
 chio si è disposta una camicia d'alluminio o  
 di acciaio speciale atta a resistere alle cor-  
rosioni, ma che per il suo debole spessore,  
 non sarebbe capace di resistere alle pressio-  
 ni interne.

Nell'intercapedine fra questa cami-  
 cia e il tubo di forza (che è anch'esso rivesti-  
 to di alluminio) è mantenuto ossigeno sotto  
 pressione che bilancia la pressione interna e  
 fa sì che la camicia interna non venga soggetta  
 a sforzi meccanici, mentre alla forza di pres-  
 sione resiste unicamente l'involucro esterno.

Con il processo Fauser non è possi-  
 bile trasformare tutto l'acido nitrico prodot-  
 to in acido concentrato, perchè la quantità di  
 NO<sub>2</sub> estraibile per compressione e raffreddamen-  
 to<sup>2</sup> risulta sufficiente solo per la disidrata-  
 zione di una parte dell'acido diluito prodotto.

Con il processo a solvente Bamag inve-  
 ce, tutto l'acido prodotto risulta concentrato,  
 inoltre si hanno altri vantaggi, come ad esempi  
 si evita il pericolo della separazione di N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>  
 solido per eventuale raffreddamento ecces-<sup>2 4</sup>  
 sivo che può intasare le tubazioni ecc..

Come solvente si impiega una parte del  
 lo stesso acido nitrico concentrato prodotto dal  
 l'impianto che ha una spiccata azione solvente  
 per la NO<sub>2</sub>. Questo assorbimento si esegue facen-  
 do passare i gas provenienti dai bruciatori in  
 colonne di acciaio inossidabile, nelle quali  
 scende dall'alto l'acido concentrato che scio-  
 glie la maggior parte dei vapori nitrosi pre-  
 senti. Per avere una maggiore solubilità l'aci-  
 do viene raffreddato e la colonna è refrigerata  
 all'esterno.

In questo modo si ottiene un acido nitroso concentratissimo e di colore rosso per la presenza di  $\text{NO}_2$ .

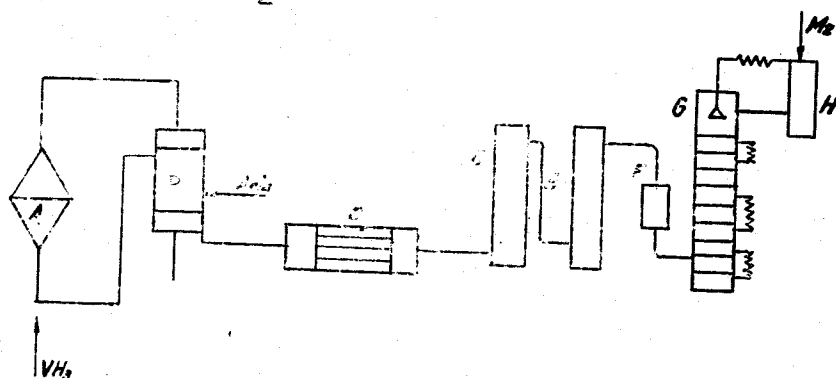
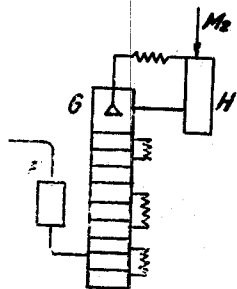


Fig. 97

Nella figura 97 è rappresentato uno schema del sistema usato negli impianti Bamag. A è il bruciatore, B uno scambiatore di calore in cui i gas provenienti da A si raffreddano preriscaldando l'aria di alimentazione. C'è una caldaia a vapore a tubi d'acqua o a tubi di fumo in cui i gas stessi continuano a raffreddarsi provocando sviluppo di calore. Come si è già detto in precedenza, questa caldaia all'inizio del processo va preriscaldata perchè altrimenti si avrebbe una condensazione di acido nitrico e quindi delle corrosioni.

Nella colonna D si ha ancora un ulteriore raffreddamento, mentre si separano le piccole frazioni di acido nitrico diluito formato per opera degli ossidi superiori d'azoto che accompagnano sempre l' $\text{NO}$ ; la E è la colonna di ossidazione in cui si verifica la trasformazione di  $\text{NO}$  in  $\text{NO}_2$ . Questa reazione non è completa, ma proseguirà nel successivo contatto con acido nitrico per l'azione ossidante di questo. Il detto contatto si verifica nella colonna G in cui i

ne un acido ni-  
re rosso per la



no schema del  
g. A è il bru-  
ore in cui i  
no preriscal-  
è una caldaia  
di fumo in cui  
darsi provocan  
già detto in  
lizio del pro-  
cimenti si a-  
nitrico e

ncora un ulte-  
parano le pic-  
uite formato-  
'azoto che ac-  
lonna di ossi-  
formazione di  
ompleta, ma

con acido ni-  
esto. Il detto  
G in cui i

gas ancora raffreddati in F sono introdotti dal basso e incontrano l'acido che scende da un piatto all'altro.

Per avere risultati migliori occorre che tutta la colonna sia refrigerata in modo da asportare il calore che si sviluppa all'atto della soluzione di  $\text{NO}_2$  in  $\text{HNO}_3$ , che se non fosse asportato, provocherebbe una diminuzione della loro solubilità.

Per raggiungere questo scopo in maniera più economica sono installati dei serpentine di refrigerazione a varie altezze della colonna in modo che a mano a mano che il liquido si scalda viene estratto refrigerato e reintrodotta nella colonna. L'economia consiste nel fatto abbastanza evidente che risulta più facile fornire delle frigorifiche ad alta temperatura piuttosto che a bassa.

In questo modo il consumo totale di frigorifiche risulta di 100-150 frig. per kg. di acido nitrico. Tale consumo è pur sempre notevole e rappresenta il costo che maggiormente incide sul funzionamento del processo.

I vapori di  $\text{NO}_2$  non disciolti vengono asportati dall'alto e lavati con acqua nella colonna H. Si forma così dell'acido nitrico diluito, questo unitamente all'acido concentrato che contiene in soluzione dell' $\text{NO}_2$ , viene inviato agli autoclavi di ossidazione.

Con questo processo tutto l'acido nitrico viene ottenuto concentrato a differenza del processo Fauser.

FERTILIZZANTI

Abbiamo già accennato al meccanismo naturale del ricambio delle materie azotate nel terreno ad opera dei vari microorganismi presenti in esso e viventi in simbiosi nelle radici delle piante.

Dagli studi di Liebig su terreni per così dire "sintetici", fabbricati in laboratorio risultò che le piante per esplicare le loro funzioni vegetative, hanno bisogno di un certo numero di composti da assorbire dal terreno. Nel caso che uno di questi composti sia disponibile in quantità minore della necessaria, l'accrescimento della pianta risulta limitato in corrispondenza della scarsità di questo composto, anche se tutti gli altri risultano di quantità superiore al necessario. Ne risulta che l'attività vegetativa della pianta dipende dal componente presente in minore misura.

In genere i terreni naturali hanno delle composizioni molto variabili; eseguendone la analisi grossolana si trova che in essi sono presenti in notevole quantità calce, silice, allumina, magnesia, ossidi di ferro, solfati, ecc. La quantità rispettiva di questi componenti varia in larga misura da regione a regione ma sempre in quantità sufficiente o esuberante per il fabbisogno della vegetazione, tanto è vero che in terreni in cui il contenuto in detti componenti è fortemente diverso la vita delle piante si svolge in modo pressochè uguale. Si hanno solo alcune eccezioni al riguardo come quella di varietà di piante, ad esempio pino silvestre, che preferisce i terreni silicei che quelli calcari, e inversamente.

Eseguendo una analisi elementare più accurata si vede però che nel terreno sono pre-

senti oltre ai precedenti anche altri elementi in quantità più limitata e principalmente potassio, fosforo e azoto (quest'ultimo non si riscontra nelle ordinarie analisi delle ceneri delle piante perchè viene liberato come ammoniaca nella decomposizione delle sostanze azotate causata dall'alta temperatura.

Questi elementi sono necessari per la vita delle piante. Alcuni di essi azoto, fosforo, ferro, zolfo ecc. fanno parte dei composti chimici, sostanze albuminoidi che sostituiscono i tessuti cellulari delle piante e la maggiore o minore loro presenza nel terreno influisce sulle condizioni di vita delle piante.

L'assorbimento di questi composti da parte delle radici avviene mediante un processo di diffusione osmotica, ancora non del tutto chiarita; condizione prima perchè questo assorbimento si verifichi, è che detti composti si trovino in forma solubile e assimilabile.

In qualche caso alcuni di questi elementi che si trovano in stato insolubile, ad esempio il potassio, sotto forma di silicati, il fosforo come fosfato neutro, possono essere portati in soluzione ad opera di speciali liquidi acidi secreti dalle radichette medesime.

La tabella seguente fornisce le composizioni delle ceneri ottenute analizzando alcune parti di certi vegetali.

canismo  
notate nel  
ni presen-  
radici

reni per  
laboratorio  
loro fun-  
certo nume-  
ro. Nel ca-  
ppabile in  
crescimen-  
orrisponden-  
anche se  
superiore  
tà vegeta-  
nte presen-

i hanno del  
uendone la  
in essi sono  
silice, al-  
lfati, ecc.  
onenti va-  
one ma sem-  
nte per il  
vero che  
ti componen-  
piante si  
anno solo  
lla di va-  
estre, che  
li calcari,

ntare più  
sono pre-

	per %	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaO	MgO	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
paglia di frum.	48,6	2,0	9,0	0,6	2,8	1,1	1,1
" " orzo	44,9	2,0	10,0	5,0	3,3	0,9	1,8
" " avena	64,5	3,5	16	4,0	3,8	1,2	2,0
semi di frum.	17,3	8,5	5,0	0,6	0,7	1,5	0,2
" " orzo	25,5	8,5	5,5	1,0	1,0	1,6	0,4
" " avena	28,8	8,5	5,0	0,5	1,6	1,7	0,5
barbabietole	5,7	0,8	2,5	0,7	0,6	0,5	0,2
patate	9,7	1,4	6,0	6,2	0,3	0,6	0,6
mello	26,3	10,0	12,5	0,2	0,9	1,3	0,8
trifoglio	53,8	5,6	15,0	11,1	20,1	6,3	1,9

Si vede che tutti questi vegetali sono ricchi di acido fosforico e ossido di potassio (azoto non compare, come si è detto a causa del processo analitico), mentre sono molto poveri negli altri componenti minerali. Fanno eccezione il trifoglio che ha un elevatissimo tenore in calcio e un relativamente forte tenore in magnesio e alcune paglie come quella di orzo e di avena che hanno sensibili contenuti in sodio e calcio.

Un'altra eccezione è data ad esempio dal riso per il suo alto contenuto di silice; le ceneri della lolla di riso possono infatti presentare una percentuale di silice anche superiore al 90%. Ciò forse è dovuto anche a condizioni ambientali dato che per la presenza di molta acqua nelle risaie e di sostanze organiche, acidi umici, i terreni risultano acidi, e sostanze ba-

	MgO	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
0		
8	1,1	1,1
3	0,9	1,8
8	1,2	2,0
7	1,5	0,2
0	1,6	0,4
5	1,7	0,5
5	0,5	0,2
3	0,8	0,6
9	1,3	0,8
1	6,3	1,9

etali sono

potassio  
causa del  
noveri ne  
cezione  
iore in  
in magne-  
e di a-  
sodio e

esempio  
silice; le  
atti pre-  
e superio-  
condizioni  
molta ac-  
ne, acidi  
stanze ba-

siche, calce sono state dilavate dalle acque circolanti. I terreni sono più ricchi in silice che non in basi, calce, che presentano una solubilità più alta in acque contenenti acido carbonico (acidi).

Per ciò che riguarda l'azoto, esso è diffuso in tutte le piante con maggiore proporzione nelle parti più ricche di proteine, e perciò nei semi (ad es. glutine del grano), negli organi di riserva, in certi frutti (piselli, fagioli, ecc.).

Già fin dalle epoche più remote era stata notata l'efficacia dei concimi naturali di origine animale o vegetale. In effetti con questa concimazione non si fa che riportare nel terreno ciò che ad esso era stato tolto per essere trasferito nelle diverse parti delle piante; ciò oltre che per i residui vegetali vale anche per lo stallatico, perchè i prodotti elementari necessari per la vita vegetale assimilati nella nutrizione degli animali vengono eliminati nel metabolismo animale. Solo il carbonio e l'idrogeno contenuti negli alimenti vengono ossidati a CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O ed eliminati con la respirazione. Tutti gli altri componenti (N, P, K, S, ecc.) esclusi quelli assorbiti per l'aumento di peso degli animali vengono eliminati sotto forma di composti semplici.

Un'altra via per il ricambio dell'azoto nel terreno è costituita dalle scariche elettriche che danno luogo a piccole quantità di ossidi di azoto che si sciolgono nell'acqua e vanno nel terreno.

Però la fissazione dell'azoto avviene principalmente come già detto, ad opera dei microorganismi azoto-fissatori del terreno e presenti nelle radici di certe piante dove vivono in simbiosi nutriti per quanto riguarda i fab-

bisogni di sostanze organiche dalle piante stesse. Questi microorganismi come è noto, eseguono con tutta facilità e con elevatissimo rendimento dei processi, la fissazione dell'azoto atmosferico, per i quali la grande industria deve impiegare quantità enorme di energia, altissime temperature, alte pressioni, ecc. accontentandosi in gran parte dei casi di rese piuttosto limitate.

L'attività dei microorganismi radicali spiega l'efficacia del procedimento empiricamente noto agli agricoltori di alternare certe coltivazioni con altre non redditizie, a base di leguminose; queste ultime piante sotterrate risultano utili per la cultura successiva perchè arricchiscono il terreno impoverito (sovescio).

Mediante la fissazione naturale dell'azoto atmosferico viene almeno in parte restituito sia pure lentamente l'azoto sottratto al terreno. Ciò però non può dirsi per altri elementi vitali come la potassa e l'acido fosforico, quest'ultimo necessario ad esempio per le culture a grano, e una volta allontanati dal terreno, solo in piccole parti con un ciclo naturale. Questo fatto spiega il fenomeno dell'impovertimento secolare di zone di terreno una volta fertilissime in quanto una azienda agricola vive sulla vendita di prodotti che asportano dal terreno azoto, fosforo, potasso.

Per sopperire al fabbisogno di questi elementi sono stati creati i fertilizzanti artificiali, che contemporaneamente sono in grado di accrescere di molto anche il contenuto in sostanze azotate e di sali fosfatici e potassici del terreno e con ciò permettono di ottenere degli sviluppi vegetativi di rapidità e mole tali da non potersi confrontare con quelli di terreni poco concimati. I fertilizzanti artificiali che hanno importanza maggiore per l'Italia sono quelli azotati e quelli fosforici, mentre i po-



potassici sono meno richiesti, data l'abbondanza di sali potassici nei nostri terreni provenienti da rocce primitive, graniti contenenti feldspati, o da rocce vulcaniche contenenti leuciti. In altre regioni come ad esempio in Germania dove il terreno è di genere acido sabbioso e povero in sali di potassio a causa dei dilavamenti avvenuti nelle lunghe epoche glaciali, i concimi potassici sono maggiormente richiesti, specialmente per certe culture (ad esempio la barbabietola e la patata).

### Fertilizzanti azotati

Prima del 1912 le uniche fonti di fertilizzanti azotati inorganici erano costituite dal nitro del Cile e dal solfato ammonico ottenuto nelle officine da gas per l'assorbimento con acido solforico delle piccole quantità di ammoniaca prodotta nella distillazione del carbone.

Per ciò che riguarda il contenuto in azoto, il solfato ammonico è un fertilizzante più ricco del nitrate sodico. Infatti dalla sua formula, a cui corrisponde un peso molecolare di 132, si vede che il contenuto percentuale di azoto del solfato ammonico è del 21,2% (in pratica per l'umidità presente è del 20-21%), mentre nel caso del nitrate sodico, p. m. 85, il contenuto in azoto teorico è del 16,5% che in pratica scende al 15%.

Però un confronto di questo genere fra i vari fertilizzanti azotati non ha sempre un effettivo significato perchè sul comportamento del fertilizzante medesimo influisce pure la forma nella quale l'azoto è contenuto. Così nel nitrate di sodio l'azoto è invece sotto forma nitrica, forma a cui corrisponde un immediato as-

sorbimento di esso da parte delle piante. Nel solfato ammonico invece l'azoto è sotto forma ammoniacale e come tale non potrebbe essere assorbito dalle radici; però nel terreno sono presenti speciali batteri che per lenta ossidazione trasformano l'azoto ammoniacale in azoto nitrico, rendendolo perciò assimilabile dalle piante.

L'ossidazione a nitrati passa attraverso la formazione intermedia di nitriti, per questa ragione quando nel terreno si hanno residui organici si osserva dopo un certo tempo la presenza di nitriti. La determinazione dei nitriti è infatti una delle vie analitiche per verificare la potabilità delle acque.

Tutti i nitrati come il nitrato sodico e quello di calcio sono fertilizzanti a pronto effetto che si prestano bene alle concimazioni primaverili e producono un rapido sviluppo fogliare e un pronto accrescimento; essi però esauriscono ben presto il loro effetto, perchè essi essendo molto solubili, sono dilavati rapidamente dalle acque piovane. I sali ammoniacali, invece che possono essere assorbiti solo a mano a mano che vengono trasformati in sali nitrici hanno un'azione lenta e graduale e si prestano meglio per le concimazioni autunnali a lunga scadenza.

Una superiorità dei fertilizzanti di natura ammoniacale su quelli di natura nitrica consiste nel fatto che gli ioni ammonio sono molto più attivi per le sostanze umiche presenti nel terreno da cui vengono assorbiti e quindi resistono meglio a certi fattori che tenderebbero ad asportarli (pioggia, moto delle acque sotterranee). Talora le sostanze umiche sono in fatti costituite da coloidi di natura acida (acidi umici), che hanno una notevole attività per le sostanze basiche e perciò anche per i

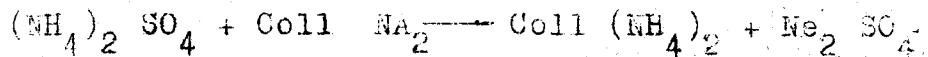
viante. Nel  
sotto forma  
de essere ag  
reno sono  
lenta ossida  
ale in azoto  
abile dalle

passa attra-  
nitriti, per  
si hanno re-  
certo tempo  
azione dei  
li che per ve

nitrate sodi  
zanti a  
e alle con-  
in rapido  
scimento;  
l loro effet  
bili, sono  
lovane. I sa-  
ere assorbi-  
trasformati  
ta e gradua-  
simazioni au-

ilizzanti di  
tura nitrica  
non sono  
niche presen  
rbiti e quin  
l che tende-  
to delle ac-  
iche sono in  
tura acida  
ole attività  
anche per i

detti sali che contengono dei radicali ammoniacali. Un'affinità dello stesso tipo esiste anche per gli altri composti di natura basica, come certi sali di potassio, calcio ecc. con acidi deboli. Esiste un equilibrio fra le concentrazioni degli ioni ammonio, potassio, calcio, ecc. in detti colloidi umici e quella nelle acque di imbibizione del terreno. Se ad esempio un ione come quello ammonico è presente nella soluzione a contatto col colloide in concentrazione superiore a quella che corrisponde all'equilibrio con la concentrazione nel colloide (tenuto anche conto della concentrazione degli altri ioni), quest'ultimo forma sali ammoniacali asportandoli dalla soluzione od inversamente in caso contrario.



avendo indicato con coll i colloidi del terreno. Si vede che se detti colloidi sono poveri in azoto introducendo questo mediante un fertilizzante ammoniacale esso può essere senz'altro fissato dagli acidi umici. Ciò non avviene invece che in grado minimo per i nitrati, che appena introdotti o sono immediatamente assorbiti dalle piante, oppure alle prime piogge possono essere in gran parte asportati.

Ha importanza anche la reazione del terreno per la fissazione che è tanto maggiore quanto minore è la concentrazione di ione dello stesso segno nel terreno. Terreni acidi assorbono facilmente ulteriori quantità di catione, quelli basici in anione. Oltre agli acidi umici presentano importante azione assorbente e caratteristiche colloidalì certi componenti minerali ad esempio l'argilla sempre tenuta nei terreni agricoli.

Nella tabella seguente sono indicati in milionesimi le ricchezze delle soluzioni circolanti nel terreno in relazione al vario grado di

fertilità.

Terreno	Grado di fertilità	Acido fosforico (PO <sub>4</sub> )	Calcio (Ca)	Potassio (K)
argilloso	buono	5	28	19
	medio	8	13	36
	povero	7	27	24
sabbioso	buono	11	36	21
	medio	9	65	35
	povero	5	18	31

Si vede che in media perchè un terreno di natura sabbiosa possa considerarsi buono è richiesta una quantità di componenti attivi maggiore che non per i terreni argillosi. Ciò è dovuto alle più scarse proprietà assorbenti che hanno i terreni sabbiosi che non permettono di formare una sufficiente riserva di ioni utili.

Nella pratica i fertilizzanti nitrici, (nitrato di sodio, nitrato di calcio), sono impiegati solo per le concimazioni primaverili ed in tutti i casi in cui occorre una pronta e rapida vegetazione, mentre nella maggior parte degli altri casi si usano fertilizzanti contenenti azoto ammoniacale.

Si è cercato di usare come fertilizzante di questo tipo direttamente dall'ammoniaca; ma si capisce che quest'uso può avere successo solo quando riesce particolarmente facile la distribuzione della medesima nel terreno. Esso ha avuto qualche applicazione nelle risaie, sciogliendo l'ammoniaca direttamente nell'acqua d'irrigazione; in questo modo si ha anche il vantag-

gio di correggere l'acidità spesso eccessiva delle sostanze umiche presenti nei terreni coltivati a riso.

Nella grande generalità dei casi però l'azoto ammoniacale viene somministrato al terreno sotto forma di sale. Il tipo del sale in genere non ha interesse e viene scelto quello che risulta più economico; il fertilizzante più diffuso è il solfato ammonico, oggi ottenuto specialmente per trattamento con acido solforico dell'ammoniaca prodotta per sintesi con i processi di cui si è parlato. Un'altro fertilizzante del tipo analogo è il nitrato ammonico; questo potrebbe considerarsi in certo senso superiore al solfato, in quanto ha un contenuto in azoto notevolmente superiore (teoricamente 35%), però esso non ha incontrato finora un favore molto grande fra gli agricoltori per ragioni a cui accenneremo in seguito. (pag 378)

#### Fabbricazione del solfato ammonico

Una volta, come già detto, tutto il solfato ammonico era ottenuto dalle fabbriche di gas illuminante. Queste forniscono delle soluzioni acquose di ammoniaca molto diluite (che però possono essere concentrate per parziale rettificazione) le quali vengono trattate con acido solforico. Il prodotto che così si ottiene è impuro e risulta generalmente colorato in azzurro per la presenza dei complessi del cianogeno (ferri cianuri di ferro); questo colore ben noto agli agricoltori, ha anzi provocato una certa diffidenza quando è stato introdotto il solfato ammonico perfettamente bianco prodotto dalle fabbriche di ammoniaca sintetica.

Per la produzione di solfato ammonico era utilizzata in passato anche l'ammoniaca ottenuta come sotto prodotto di altre lavorazioni,

Calcio (Ca)	Potassio (K)
28	19
13	36
27	24
36	21
55	35
18	31

è un terreno  
arsi buono è  
attivi mag-  
si. Ciò è do-  
benti che  
mettono  
a di ioni u-

anti nitrici,  
, sono impie-  
verili ed in  
ta e rapida  
arte degli  
tenenti a-

fertilizzan-  
ammoniaca;  
re successo  
facile la di-  
no. Esso ha  
aie, scio-  
l'acqua d'ir-  
e il vantag-

come ad esempio quella ricavata dal processo Mond di gassificazione delle torbe per ottenere del gas povero.

Questo processo basava anzi la sua convenienza economica proprio su questo ricupero dell'ammoniaca contenuta nei prodotti della gassificazione. E' da osservare a questo proposito che l'azoto organico contenuto nei combustibili distillati può essere recuperato con alte rese solo se la distillazione si esegue a bassa temperatura come nell'industria del gas e ancor più col processo Mond, perchè solo in tal caso esso si libera sotto forma di ammoniaca, mentre nella distillazione ad alta temperatura (cokeria) l'ammoniaca si dissocia in azoto ed idrogeno e quindi viene perduta. Nel caso del processo Mond la quantità di ammoniaca ricavabile era piuttosto notevole dato il forte contenuto in azoto delle torbe (quelle italiane ne contengono quasi il 4% di cui oltre la metà ricavabile come ammoniaca). Da 100 Kg. di torba erano quindi ricavabili in media 2 Kg. di azoto ammoniacale a cui corrispondono 10 Kg. di solfato ammonico; in un'epoca in cui questo prodotto costava 200-250 lire al quintale è chiaro che esso da solo bastava a pagare tutto il combustibile impiegato.

Questi processi però perdettero ogni convenienza quando colla sintesi dell'ammoniaca il prezzo del solfato ammonico precipitò a 50-60 lire al quintale.

Vediamo ora come viene effettuato il trattamento dell'ammoniaca con acido solforico.

Di solito si distillano le soluzioni ammoniacali in presenza di calce, per fissare  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  ( $\text{CN}$ )<sub>2</sub>, e i vapori di ammoniaca vengono direttamente fissati con l'acido.

Con questo processo è possibile ottenere del solfato ammonico già cristallizzato, perchè l'acqua contenuta nell'acido solforico può

si è distillati dalle torbe americane  
a bassa temp. quindi il no.  
1.1113 - H. P. M.

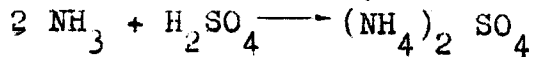
processo  
per ottenere

si la sua con  
o ricupero  
di della gas-  
to proposito  
combustibili  
alte rese  
a bassa tem-  
e ancor più  
il caso esso  
mentre nel  
(cokeria)  
idrogeno e  
processo Mond  
era piutto-  
in azoto  
tengono qua-  
bile come am  
quindi rica-  
diacale a cui  
nico; in  
ava 200 250  
a solo basta  
piegato.  
ttero ogni  
l'ammoniaca  
pitò a 50-60

ettato il  
solforico.  
soluzioni  
r fissare  
aca vengono

ibile ottene  
izzato, per-  
forico può

essero completamente evaporata a spese del ca-  
lore prodotto dalla reazione:



Tale calore è infatti di 220 calorie per Kg. di solfato ammonico prodotto e siccome occorrono circa 600 calorie per evaporare un Kg. di acqua, questo calore è sufficiente a eva-  
porare  $\frac{220}{600} = 0,37$  Kg. di acqua.

Siccome per produrre un Kg. di solfa-  
to ammonico occorrono Kg.  $\frac{98}{132} = 0,74$  di acido  
solforico monoidrato, ammesso di impiegare aci-  
do solforico al 70% si sarà in presenza di un  
peso di acqua dato da  $x = 0,3 (0,74 + x)$  da cui  
risulta  $x = 0,32$  Kg. di acqua. Come si vede il  
calore sviluppato dalla reazione è teoricamente  
sufficiente ad evaporarla per intero. In prati-  
ca però bisogna tener conto dei disperdimenti  
termici quindi se non si vuole avere del solfa-  
to ammonico anidro, occorre impiegare dell'acido  
solforico più concentrato.

Nella fig. 98  
è rappresentato un ap-  
parecchio per la fab-  
bricazione di solfato  
ammonico dalle acque  
ammoniacali ottenute  
dalle officine da gas.

Come si vede  
vi è una colonna a piat-  
ti B alimentata in te-  
sta con le acque ammo-  
niacali ed alla base con  
vapore; i vapori di am-  
moniaca vengono invia-  
ti nel recipiente chiu-  
so A dove avviene il

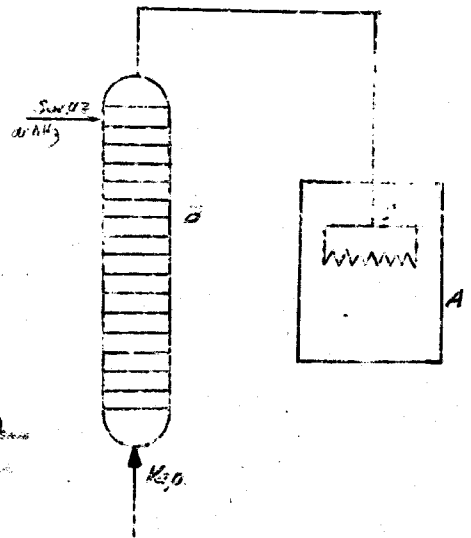


Fig. 98

contatto con l'acido solforico. Nell'interno è disposta la campana forellata C che permette un buon contatto fra le due parti; con questi dispositivi però i vapori di ammoniaca non devono essere troppo concentrati, altrimenti ci sarebbe pericolo di un risucchio di acido dentro la campana.

Apparecchi di questo genere venivano usati anche per l'ammoniaca acquosa ottenuta con i primi processi sintetici, oggi essi, non vengono più impiegati per questo scopo dato che l'ammoniaca viene ottenuta liquida allo stato anidro. In genere quando si devono lavorare le soluzioni ammoniacali ottenute nelle officine da gas dato che esse sono troppo impure, occorre far seguire alla prima colonna B di distillazione delle colonne successive in cui si fanno trattamenti con calce che fissa il  $\text{CO}_2$ , l' $\text{H}_2\text{S}$  ed il cianogeno dando i rispettivi sali di calcio insolubili. Con questo trattamento inoltre si provoca la decomposizione di altri composti ammoniacali che così liberano l'ammoniaca in essi combinata.

Una difficoltà che presentano i processi che forniscono direttamente solfato ammonico cristallizzato sta nello scarico del prodotto che non risulta in genere molto facile. Per evitare questo inconveniente si è pensato di impiegare per la reazione dell'acido solforico non molto concentrato. In tal modo si ottiene una soluzione molto concentrata da cui si separa il solfato ammonico in minuti cristalli che sono poi centrifugati.

Nei moderni processi in cui si impiega l'ammoniaca anidra ottenuta per sintesi, per ottenere il solfato ammonico; basta introdurre questa allo stato di gas in grandi recipienti nei quali viene spruzzato dall'alto l'acido solforico. (Sistema Fauser). Il solfato ammonico che co



nterno è  
 rmette un  
 esti di-  
 on devono  
 ci sareb-  
 entro la

venivano  
 ottenuta  
 essi, non  
 dato che  
 o stato  
 lavare  
 le offic-  
 pure, oc-  
 di distil  
 si fanno  
 , l'H<sub>2</sub>S ed  
 li calcio  
 oltre si  
 posti am-  
 ea in essi

io i proces  
 o ammonico  
 prodotto che  
 er evitare  
 impiegare  
 non molto  
 la soluzio-  
 il solfato  
 poi centri

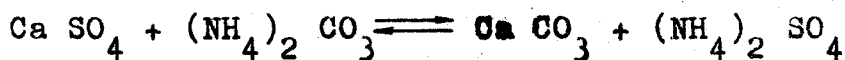
si impiega  
 si, per ot-  
 rodurre que  
 lenti nei  
 do solfori-  
 nico che co

si si forma è secco e si deposita al fondo. Per avviare l'impianto occorre eseguire all'inizio un preriscaldamento dei vapori introdotti in modo da evaporare l'acqua che accompagna l'acido solforico (quando la reazione è avviata questa è eliminata a spese del calore sviluppato). L'impiego di tale procedimento ha consentito di semplificare di molto le apparecchiature per la produzione del solfato ammonico; in particolare è stato possibile abolire le centrifughe che erano sempre fonti di noie per la loro scarsa resistenza per il fatto che esse dovevano lavorare in condizioni particolarmente sfavorevoli, essendo soggette contemporaneamente all'azione chimica dell'acido, associata a quella meccanica delle parti solide continuamente sbattute contro le pareti.

La produzione di solfato ammonico italiano è notevole e assorbe in tempo di pace la maggior parte della produzione di ammoniaca sintetica.

#### Solfato ammonico dal gesso

Durante la scorsa guerra in Germania si notò una certa deficienza di questo prodotto dovuta soprattutto alla mancanza di acido solforico, non possedendo la Germania grandi giacimenti di pirite. Per tale ragione, durante la detta guerra in Germania vennero preparate grandi quantità di solfato ammonico per un'altra via e precisamente partendo dal gesso secondo la reazione



La reazione è spostata verso destra perchè la solubilità del solfato di calcio è mag

giore di quella del carbonato.

Questo processo può essere conveniente solo in condizioni eccezionali e ciò specialmente per la lentezza della reazione dovuta al fatto che per la piccolissima solubilità del gesso (un grammo per litro di acqua) non è possibile usare delle vere soluzioni di questo, ma piuttosto delle sospensioni acquose. A mano a mano che il gesso sciolto reagisce, una parte di quello in sospensione si scioglie e reagisce a sua volta; il processo di dissociazione è però lento e quindi risulta tale anche quello di reazione ad esso legato.

Le apparecchiature richieste per la lavorazione sono voluminose ed occorre anche un notevole consumo di carbone per evaporare le soluzioni di solfato ammonico che si ottengono sempre molto diluite.

#### Nitrato ammonico $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$

Come abbiamo detto questo è fra tutti quelli impiegati come fertilizzanti quello più ricco di azoto.

La sua produzione non richiede in un certo senso, alcuna materia prima dato che anche l'acido nitrico per esso necessario è ottenuto dall'ammoniaca che è a sua volta ricavata per sintesi dall'azoto dell'aria e dell'idrogeno dell'acqua, usando il prodotto di elettrolisi. Anche tenendo conto delle spese di energia, calore ecc. e dei difetti di resa, l'unità azoto nitrato ammonico risulta ad un prezzo sensibilmente più basso che non negli altri composti.

Tuttavia il nitrato ammonico non ha incontrato nell'agricoltura un favore paragonabile a quello del solfato ammonico.

Ciò è dovuto a varie ragioni di diversa natura; una di queste è il maggior prezzo del

nitrate rispetto al solfato a parità di peso del prodotto. Questo maggior prezzo in realtà è solo fittizio e anzi risulterebbe in senso contrario qualora ci si riferisse non al peso totale, ma ai rispettivi contenuti in azoto dei due prodotti, tuttavia non sempre una tale considerazione per sé stessa ovvia è riuscita ad avere presa sugli agricoltori.

Altra ragione per cui il nitrato ammonico è riuscito poco gradito è la sua deliquescenza all'aria che obbliga a tenerlo in sacchi di carta speciale a doppia parete con intercapedine bitumata che lo preservano dall'umidità; questa proprietà lo rende di più difficile trattamento e immagazzinamento.

Il difetto più grave del nitrato ammonico è però che l'azoto contenuto in esso è per metà in forma nitrica e per metà in forma ammoniacale. Questo fatto che a prima vista potrebbe apparire favorevole perchè sembrerebbe rendere il fertilizzante adatto a tutti gli scopi, nella pratica si dimostra un grave inconveniente, in quanto se il prodotto viene usato per le concimazioni primaverili la maggior parte del suo azoto ammoniacale non viene impiegata, mentre se esso viene usato per concimazioni invernali l'azoto ammonico risulta attivo, ma l'azoto nitrico va in gran parte perduto.

In realtà quindi solo una parte dell'azoto contenuto nel nitrato ammonico è effettivamente sfruttato e ciò riduce di molto il pregio dell'alto titolo di questo prodotto.

Le principali industrie produttrici di ammoniaca sono state obbligate dai governi ad installare impianti per la produzione del nitrato ammonico perchè questo, oltre ad essere un fertilizzante, può essere impiegato in tempo di guerra come esplosivo. Le sue caratteristiche a questo riguardo non sono molto brillanti (come

conveniente  
specialmen-  
vuta al fat  
del gesso  
possibile  
ma piutto-  
a mano che  
di quello  
a sua vol-  
rò lento e  
cazione ad

e la  
e anche un  
orare le  
ottengono

fra tutti  
uello più

ede in un  
o che an-  
io è otte  
ricavata  
ll'idroge-  
eletricità  
i energia,  
unità azo-  
zzo sensi-  
i composti.  
o non ha  
paragona-

di diver  
prezzo del

vedremo nel secondo volume parlando degli esplosivi), però usandolo in miscela con superesplosivi del tipo della pentrite o del T, può dare un buon esplosivo da scoppio paragonabile al tritolo. Vantaggio unico che ha il nitrato ammonico su tutti gli altri esplosivi è quello di poter essere ottenuto per sintesi in maniera interamente autarchica e in quantità illimitata, usando come materie prime solo aria e acqua.

Dalla produzione italiana di ammoniaca che è di circa 400 mila tonnellate all'anno, qualora essa fosse utilizzata esclusivamente per produrre nitrato ammonico, si potrebbe ottenere, oltre un milione di tonnellate di esplosivo cioè si avrebbe una disponibilità di impiego di 3000 tonnellate al giorno. Questa quantità è molto grande se si pensa che nella scorsa guerra non si consumavano più di 400 tonnellate di esplosivo al giorno, e che anche nella presente non si sono avuti degli impieghi molto maggiori.

La fabbricazione del nitrato ammonico, pur essendo per se stessa difficile risulta più complessa e più delicata del solfato.

L'acido nitrico impiegato deve essere anzitutto esente da vapori nitrogeni, che darebbero luogo a del nitrito ammonico il quale per riscaldamento si decompone violentemente in azoto e acqua in maniera che può essere anche pericolosa.

Altro inconveniente è l'esplosività stessa del nitrato ammonico che si manifesta quando la temperatura nel corso della reazione va oltre i 200°; se però sono presenti delle sostanze organiche possono aversi esplosioni organiche anche a temperatura inferiore.

A causa delle caratteristiche esplosive del nitrato ammonico si contano parecchi incidenti nelle fabbriche produttrici.

Fra questi è rimasto memorabile il disastro avvenuto nella fabbrica tedesca di Leuna

poco dopo la fine della guerra, nel quale perdettero la vita 900 operai. Questo scoppio fu causato dall'imprudenza dei dirigenti che avevano voluto frantumare con la dinamite un contenuto di un enorme magazzino ripieno di una miscela di nitrato e solfato ammonico, il quale per la deliquescenza del primo prodotto risultava talmente agglomerato che risultava costoso frantumarla con altri mezzi. Un'altro disastro ma di proporzioni minori e le cui cause restarono ignote si verificò qualche tempo fa nella fabbrica di ammoniaca sintetica di Merano.

La fabbricazione del nitrato ammonico può essere eseguita trattando dell'ammoniaca con anidride nitrica in un apparecchio refrigerato in cui la temperatura è tenuta al di sotto di 70-80°. In questo modo si ottiene poi una soluzione che viene concentrata in apparecchi a multiplo effetto fino ad ottenere una massa fusa che può contenere fino al 93% di nitrato ammonico.

Questa massa viene poi fatta cristallizzare facendo abbassare la temperatura molto lentamente in modo da avere cristalli grossi che hanno minore proprietà deliquescenti. Questa cristallizzazione con sviluppo di calore (calore di cristallizzazione) che è sufficiente per provocare la evaporazione delle piccole quantità di acqua, 15%, ancora contenute in seno al prodotto.

Un processo più moderno per ottenere nitrato ammonico è quello Fauser che fa avvenire la reazione in un particolare apparecchio.

Questo consiste in due recipienti cilindrici concentrici, di cui quello interno funziona ad una pressione di circa 10 atm.. In quest'ultimo si invia l'ammoniaca gassosa e acido nitrico al 42-48% che reagiscono dando luogo a nitrato ammonico. Questa reazione si esegue sotto pressione per evitare che vapori di ammoniaca o di acido nitrico si sviluppino nell'atmosfera da-

li esplo-  
eresplosi  
dare un  
al trito  
mmonico  
i poter  
intera-  
tà, usan-

ammoniaca  
anno, qua-  
te per  
ottenere,  
osi cioè  
go di 3000  
è molto  
erra non  
i esplosi-  
te non si  
ri.

ammonico,  
sulta più

ve essere  
che dareb-  
uale per  
te in azo  
anche peri-

osità  
ifesta  
reazione  
delle so-  
zioni orga-

ne esplosi-  
recchi in-

bile il di-  
a di Leuna

ta l'alta temperatura. La miscela viene scaricata dall'alto e immessa nella camera anulare esterna che si trova alla pressione atmosferica. Qui l'acqua prodotta dalla reazione evapora immediatamente disidratando il prodotto che può essere scaricato dal basso ad un titolo del 92-95% e che può essere cristallizzato senza concentrazione.

Il calore della reazione che si utilizza nel cilindro interno viene trasmesso dalla parete del cilindro e dai tubi scambiatori ove la soluzione circola automaticamente per effetto del termosifone e del calore viene assorbito nell'evaporazione esterna dell'acqua.

Per avere un migliore scambio di calore fra l'interno dove avviene la reazione esotermica e l'esterno, spesso la camera centrale è provvista di tubi periferici che ne aumentano la superficie; così è possibile tenere all'interno una temperatura di 150-160°, mentre il pericolo di scoppio dovrebbe essere eliminato per il fatto che nel recipiente di reazione il nitrato ammonico si trova diluito con acqua.

Apparecchi di questo tipo possono dare delle produzioni colossali dell'ordine di 50-70 tonnellate di nitrato al giorno. Essi hanno avuto anche una notevole diffusione all'estero dove esistono in funzione parecchie decine di impianti Fauser.

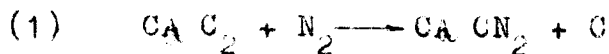
#### CALCIOCIANAMIDE

Un fertilizzante azotato anch'esso ottenuto per sintesi è la calciocianamide. Come si è visto, uno dei difetti dei processi di produzione di  $NH_3$  sintetica (utilizzando  $H_2$  elettrolitico) consiste nell'elevato costo di impianto da cui deriva la necessità di un lavoro continuativo per tutto l'anno, che non permette di sfrut

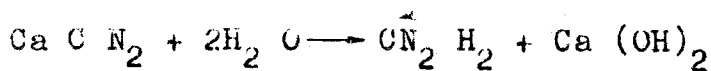
tare esclusivamente le sovrapproduzioni stagionali di energia elettrica dei bacini montani (che avrebbero un prezzo inferiore).

Non è invece così per gli impianti che producono la calciocianamide, i quali sono meno complessi e costosi e non richiedendo per il loro ammortamento una produzione ininterrotta possono essere fermati nelle stagioni in cui risulta più difficile l'approvvigionamento dell'energia.

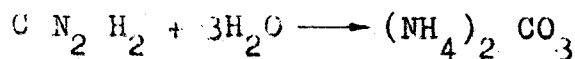
La calciocianamide è ottenuta per il riscaldamento a  $1000^{\circ}$ - $1100^{\circ}$  del carburo di calcio in presenza di azoto:



La sua azione fertilizzante è dovuta al fatto che essa non acqua lentamente si decompone dando diciandiamide:



quest'ultima si trasforma lentamente nel terreno dando carbonato ammonico, che funziona al solito da fertilizzante ammoniacale a lento effetto:



Dato che nella calciocianamide sono sempre presenti delle piccole quantità di cianuri provenienti dal carburo di calcio, i quali hanno proprietà leggermente tossiche e notevoli quantità di ossidi di calcio libero avente una azione caustica, la calciocianamide si presta particolarmente bene per concimazioni invernali prima della semina, perchè così non può nuocere alle sementi e nello stesso tempo distrugge altre vegetazioni presenti nel terreno che sarebbero a detrimento della coltivazione

futura.

Per ridurre l'effetto tanto dannoso della sua causticità e per ridurre la formazione di polveri nocive a chi le manipola, si usa mescolarla con il 2% di olii minerali pesanti.

La calciocianamide è particolarmente adatta per terreni acidi (ad esempio terreni torbosi, ricchi in acidi umici e per terreni silicei) perchè la calce che si forma nella sua decomposizione migliora la reazione del terreno.

Nella seguente tabella è riportata la produzione italiana di azoto con i vari processi, nella successiva sono invece le produzioni mondiali dei vari prodotti azotati.

PRODUZIONE ITALIANA N <sub>2</sub> IN TONNELLATE			
I	1937	1938	1939
Sintesi NH <sub>3</sub>	76.800	93.900	122.000
Calciocianamide	28.000	23.000	32.500
Sottoprodotto	5.800	6.200	6.500
PRODUZIONE MONDIALE AZOTO 1937-1938			
nitrate del Cile	224.000 tonn.		
azoto cianamidico	305.000 "		
" sintetico	1.891.000 "		
" sottoprodotto	460.000 "		

Si vede che la produzione italiana di NH<sub>3</sub> come sottoprodotto del gas illuminante è molto scarsa, essendo appena del 4%; questa percentuale è invece più elevata se ci riferiamo alla produzione mondiale (16%).



o dannoso  
a formazio-  
la, si usa  
i pesanti.  
olarmente  
terreni tor  
rreni sili-  
lla sua de-  
l terreno.  
riportata  
i vari pro  
le produzio  
i.

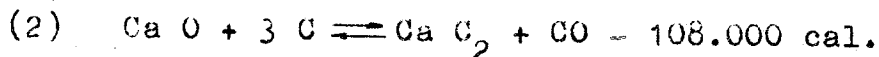
1939
122.000
32.500
6.500
-1938
tonn.
"
"
"

italiana di  
minante è  
; questa per  
riferiamo

Prima di parlare della fabbricazione della calciocianamide descriviamo i processi che si impiegano per ottenere il carburo di calcio.

### FABBRICAZIONE DEL CARBURO DI CALCIO

Si fa uso della seguente reazione:



I differenti valori che si trovano indicati sulla letteratura per il calore della precedente reazione sono dovuti al fatto che alcuni (come quello sopra indicato) si riferiscono ai dati calcolati in base a misure calorimetriche, effettuati a temperatura ambiente. Il calore di reazione vero, ossia alla temperatura di reazione differisce a causa dei diversi calori specifici delle molecole reagenti, ed è circa 10.000 cal. più basso (97.000 cal.).

Una reazione così fortemente endotermica non può evidentemente aver luogo che ad altissima temperatura, infatti essa in pratica può verificarsi come vedremo solo alla temperatura del forno elettrico.

L'equilibrio può essere calcolato anche per via teorica; il  $K_p$  questa volta è espresso solo dalla pressione parziale del CO che è l'unico componente in fase gassosa.

$$K_p = \frac{1}{P_{\text{CO}}}$$

Il suo logaritmo è espresso al solito dalla reazione di Nernst che in questo caso assume il valore:

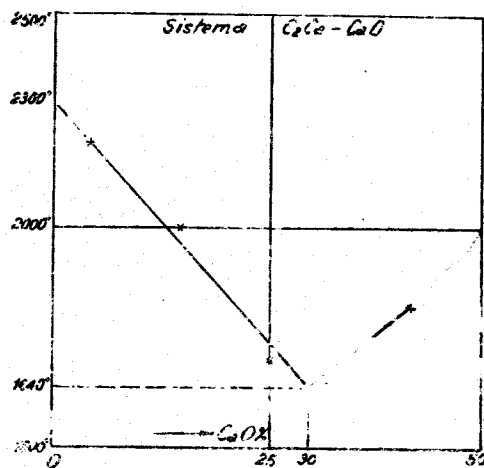
$$\lg K_p = \frac{100.000}{4,6 T} + 1,75 \lg T + 3,6$$

mediante questa espressione è possibile calcolare la pressione parziale del CO ottenuto per ogni temperatura, e in corrispondenza la resa della reazione. Si vede che perchè questa dia dei risultati sensibili occorre agire teoricamente a temperatura di 3.000-3.500; in queste condizioni però bisogna tener conto anche della reazione di dissociazione



favorita dal fatto che il calcio ad alta temperatura passa in fase vapore dalla quale, dal calcolo termodinamico, si vede che oltre i 2.500° renderebbe estremamente difficile l'ottenimento del carburo.

La pratica però ha dimostrato che la formazione del carburo si verifica ad una temperatura inferiore a quella teorica cioè a 1700-2000°. Il carburo di calcio, forma con l'ossido di calcio delle soluzioni che sono liquide anche a temperature alle quali tanto il CaO che il Ca C<sub>2</sub> sono solidi e che presentano un eutettico a cui corrisponde una temperatura di fusione minima. Le curve di fusione della miscela Ca C<sub>2</sub> e CaO hanno il seguente andamento: fig. 99.



L'eutettico ha un contenuto di circa il 30% di CaO e ha un punto di fusione di 1.640°. Si capisce quindi che la miscela di CaO e carburo a mano a mano che ci si avvicina alla composizione eutettica, fonde ad una temperatura più bassa ed in corrispon-

ne è possibi  
del CO otte-  
rispondenza  
perchè que-  
orre agire  
-3.500; in que  
onto anche

cal.

alta tempe-  
rale, dal cal  
re i 2.500°  
ottenimento

rato che la  
una tempe-  
loè a 1700-  
in l'ossido  
liquide an-  
l CaO che  
o un eutet-

ra di fusio-  
miscela Ca  
o: fig. 99.  
cco ha un  
o di circa  
l CaO e ha  
di fusione  
. Si capi-  
li la mi  
CaO e carbu  
a mano che  
vicina alla  
one eutet-  
de ad una  
ra più bas  
corrispon-

denza anche la reazione di formazione si verifi-  
ca a temperatura più bassa sia per la maggiore  
velocità di reazione dei solidi che si osserva  
sempre in presenza di fasi liquide sia perchè  
l'equilibrio della reazione (r) viene modifi-  
cato dalla presenza di carburo in una nuova fa-  
se.

La necessità di raggiungere la tempe-  
ratura di fusione dei componenti solidi è dovuta  
al fatto che pare che il carburo non possa  
formarsi se non si ha presenza di una fase li-  
quida, cioè occorre agire almeno alla temperatu-  
ra eutectica di 1650°.

In pratica la formazione del carburo  
di calcio avviene come detto ad una temperatura  
di 1700-2000°, temperatura alla quale la tensio-  
ne di dissociazione di  $Ca C_2$  è ancora bassa e  
quindi la reazione (3) non si svolge in manie-  
ra notevole; La soluzione di  $Ca C_2$  in Ca O av-  
viene con sviluppo di calore; anche questo ca-  
lore facilita il verificarsi della reazione a  
temperatura più bassa, risultando il processo  
primo endotermico.

Per raggiungere la temperatura neces-  
saria per la reazione si usano forni elettrici  
con suola di grafite muniti di elettrodi pure  
di grafite. La reazione di verifica fra la cal-  
ce caricata nel forno e il carbone degli elet-  
trodi; all'inizio questi vengono posti a contat-  
to col materiale, quindi avviato il riscaldamento,  
sono sollevati.

Oggi si usano elettrodi speciali auto-  
formantesi al di sopra del forno stesso a mano  
a mano che si consumano per la reazione (elet-  
trodi Söderberg o Miguet - Perron).

Gli elettrodi del primo tipo sono ot-  
tenuti comprimendo al disopra dell'elettrodo  
già formato sempre del nuovo materiale grafiti

co in pasta, (ottenuto di solito per crakizzazione delle peci o del coke di petrolio per aver un minore contenuto di cenere); il materiale fresco scendendo si cuoce per effetto del calore stesso del forno mentre è protetto all'esterno da una camicia metallica che lo circonda.

Gli elettrodi Miguet impiegati ad esempio a porto Marghera, sono invece costituiti da una corona formata da tanti settori di materiale grafite mobili che sono spostabili mediante delle aste di ferro che permettono di spingerli verso il basso. Forni di questo tipo possono avere diametri di parecchi metri.

Si è visto che il fabbisogno di calore teorico è di 97.000 cal. per grammomolecola per la reazione propriamente detta, cioè: di:  
 $\frac{97.000}{64} = 1500$  cal. per Kg. di carburo, corrispondenti a 1,75 KWh oltre al calore necessario per preriscaldare i materiali reagenti alla temperatura di reazione.

In pratica nei moderni impianti occorre impiegare almeno 3 KWh per Kg. di carburo, usando elettrodi che hanno una resistenza media di 0,007 Ohm per cm..

L'ossido di calcio impiegato deve essere abbastanza puro e deve essere specialmente esente da composti fosforati che vengono ridotti nel processo, a fosfuro di calcio il quale con acqua dà luogo a idrogeno fosforato che si accende spontaneamente. Questa è la ragione per cui alle volte si verificano delle autoaccensioni dell'acetilene prodotta con carburo di calcio.

La presenza di allumina e silice rende invece il carburo fuso vischioso e ne ostacola lo scarico.

Per la riduzione dell'ossido di calcio si preferisce usare carboni contenenti poche materie volatili e poche ceneri. Specialmente adatto a questo scopo sarebbe il carbone di legna

5000 1.300  
 2000 1.300

2000 2400 844 1200

crakizza-  
lio per aver  
materiale fre  
al calore  
all'esterno  
onda.

esempio a  
ti da una  
materiale gra  
diante delle  
gerli verso  
no avere dia

no di calore  
colpla per  
di:

o, corrispon  
essario per  
lla tempera-

ianti occor-  
carburo, u-  
enza media

to deve es-  
pecialmente  
gono ridotti  
quale con  
che si accen  
ne per cui  
cedioni  
di calcio.  
silice ren-  
o e ne osta-

do di calcio  
ti poche ma-  
almente adat  
di legna

che è poroso, molto reattivo e contiene poche ce-  
neri, però il suo uso è impedito dall'alto costo.  
~~Si usa invece in generale il coke metallurgico~~  
che però spesso è troppo ricco in ceneri miscela  
con antracite, prodotto che presenta una elevata  
purezza ed un prezzo non eccessivamente elevato.

Il valore commerciale del  $\text{Ca C}_2$  è rap-  
presentato dal suo titolo, che si definisce in  
base al numero di litri di acetilene che può da-  
re un Kg. di esso per trattamento con acqua. Teo-  
ricamente del carburo puro avrebbe un titolo di  
22,4 . 1000 = 350 litri normali per Kg. In pra-

64  
tica si può ottenere un prodotto con un titolo  
poco superiore a 300. In generale ~~si ha~~ un titolo  
compreso tra 280 e 300.

La produzione di carburo di calcio da-  
ta già da parecchie decine di anni; al principio  
del secolo si usavano dei forni discontinui co-  
stituiti da crogiuoli con suola grafitica monta-  
ti su vagoncini che passavano successivamente  
sotto un elettrodo che provocava la reazione. O-  
gni vagoncino costituiva un piccolo forno a sè,  
e ciò causava una enorme perdita di energia, men-  
tre si otteneva un prodotto in masse compatte  
che bisognava frantumare.

Oggi si usano forni continui di grandi  
dimensioni del tipo sopra descritto, oppure mu-  
niti di elettrodi interni, alimentati da corren-  
ti trifase. Le tensioni applicate sono di solito  
di alcune decine fino ad una cinquantina di Volt  
ma in qualche caso si sorpassa anche il centina-  
io, le potenze sono di parecchie migliaia fino  
anche a 30.000 KW.

Lo sfarico del carburo fuso avviene in  
alcuni forni moderni di grande potenzialità in  
modo continuo dal basso mentre la calce si cari-  
ca dall'alto in pezzature anche relativamente  
grosse, l'ossido di carbonio che si sviluppa

viene scaricato nell'atmosfera dall'alto.

Il ricupero del CO è stato uno dei maggiori problemi che si sono affrontati in questa industria, ma ancora esso non può dirsi generalmente risolto. Dalla reazione si vede che ogni 64 gr. di carburo si ha lo sviluppo di una gram molecola di CO, il quale, impiegato come combustibile, potrebbe contribuire a migliorare il bilancio energetico del processo. Tuttavia i primi tentativi di effettuare questo ricupero non hanno avuto molto successo e sono stati abbandonati per il continuo pericolo di esplosioni.

In realtà il problema risulta più complesso di quello che potrebbe pensarsi: anzitutto la chiusura delle parte superiore del forno rende difficile il caricamento del medesimo, inoltre il recupero del CO obbliga ad una perfetta tenuta di tutto l'apparecchio per evitare le fughe, nè è possibile estrarre il gas per aspirazione perchè altrimenti potrebbe introdursi dell'aria con il pericolo di esplosione.

Nell'impianto di Skopau che consta di tre forni di 30.000 Kw ciascuno, si ha un recupero parziale aspirando il CO di un livello inferiore a quello di caricamento. L'aspirazione non è molto spinta, e si limita solo ai 2/3 del CO prodotto, perchè altrimenti insieme al CO potrebbe essere aspirata dell'aria.

In pratica, anche per i rischi a cui si va incontro, tali recuperi di CO non sono convenienti almeno per impianti di media potenza, dato che l'energia recuperabile per questa via non è mai molto grande. Si è visto infatti che ogni 64 kg. di carburo, che richiede teoricamente per la sua fabbricazione oltre 100.000 calorie, si ottiene una gram molecola di CO con un potere calorifico di 26.000 calorie. In realtà però il CO è riciclabile solo in parte,

riciclo CO!

alto.  
uno dei  
tati in que-  
ò dirsi gene  
vede che o-  
ppo di una  
egato come  
migliora-  
sc. Tutta-  
questo ri-  
o e sono  
ricolo di

lt. più com-  
si. anzitut-  
del forno  
edesimo, i-  
una perfet-  
evitare  
gas per a-  
e introdur-  
osione.

e consta di  
na un recu-  
livello in-  
spirazione  
ai 2/3 del  
re al CO po-  
ochi a cui  
non sono  
edia poter-  
per questa  
to infatti  
cede teori-  
re 100.000  
la di 30  
aloria. In  
in parte,

quindi ad esso non possono assegnarsi più di 15-20.000 calorie, mentre l'energia occorrente in pratica per la produzione del carburo deve valutarsi sulle 200.000° calorie, Si vede perciò che il calore recuperabile nella migliore delle ipotesi è appena il 10% di quello impiegato.

Il carburo di calcio fuso nei piccoli e medi impianti viene scaricato in modo discontinuo, solo in alcuni molto grandi viene scaricato continuamente in grandi cilindri rotanti refrigerati. In questo modo si ha una rapida solidificazione del carburo di calcio a contatto con le pareti che facilita il successivo distacco. Il carburo solido viene poi frantumato finemente in speciali mulini che lavorano in atmosfera di azoto per evitare i rischi di esplosione dell'acetilene che si sviluppa nel caso che il prodotto venga a contatto con aria umida. L'esplosione può essere innescata da scintille, oppure può essere spontanea per la presenza di idrogeno fosforato.

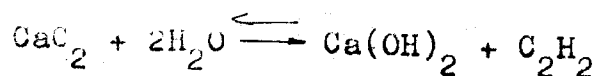
Anche l'immagazzinamento del carburo non risulta molto facile perchè occorre anche qui tenerlo fuori dal contatto dell'aria.

Possono usarsi a tale scopo dei recipienti metallici provvisti di bocche di carico e di scarico e tenuti pieni di azoto, che possono essere trasportati dal reparto di produzione del carburo a quello dove questo è ulteriormente trattato per fabbricare la calciocianamide.

Possono usarsi pure nastri trasportatori chiusi entro camicie metalliche piene di azoto.

A causa degli importanti usi del carburo di calcio per produzioni organiche sintetiche (acetaldeide, acido acetico, gomma sintetica, resine viniliche, ecc.) presso alcuni grossi impianti di carburo si ha una immediata

decomposizione con acqua per la produzione di acetilene. Presso alcune fabbriche tedesche poste presso grosse centrali termiche in vicinanza di grossi giacimenti si ha un facile approvvigionamento della calce, proveniente da notevole distanza. In tali casi si procede ad un parziale ricupero della calce proveniente dalla reazione:



effettuata in generatori a serie nei quali il carburo viene spento con vapore acqueo. La calce così ottenuta (contenente meno del 5% di umidità) viene mescolata con il 20% di coke e compressa in ovuli, che vengono cotti in forni a calce. E' possibile così ricuperare solo il 50% dell'ossido di calcio per evitare l'aumento delle impurezze contenute nelle ceneri del coke. L'altro 50% è messo in commercio come calce agricola come correttivo dei terreni.

In Italia tale ricupero è da escludersi perchè richiede un consumo di combustibile superiore a quello occorrente nella cottura dei calcarei in Italia abbondanti ovunque.

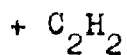
#### Fabbricazione della calciocianamide

A questo scopo si usano apparecchi speciali che permettono di raggiungere la temperatura necessaria per la reazione (1000-1100°) mediante vari dispositivi; una volta raggiunta questa temperatura la reazione ha inizio ed il calore svolto da essa è sufficiente a farla progredire.

Uno dei processi più impiegati è quello Frank-Caro con cui vede dalla fig. 100, esso consta di un case cilindrico di lamiera forata C che è riempito di carburo di calcio finemen



zione di  
desche po-  
n vicinan-  
le approv-  
da notevo-  
ad un par-  
e dalla rea-



quali il  
o. La cal-  
5% di umi-  
oko e com-  
forni a  
olo il 50%  
umento del-  
el coke.  
calce a-

a escluder-  
astibile su  
tura dei  
e.

arecchi spe-  
la tempera-  
-1100°) me-  
ggiunta

zio ed il  
farla pro-

ati è quel-  
100, esso  
niera fora-  
cio finemen

te polverizzato (una fine macinazione è necessaria perchè una grossa pezzatura ritarderebbe la reazione di azotazione, che è già per se stessa molto lenta). Al centro del cassone è disposta una bacchetta di carbone riscaldata elettricamente, che serve per innescare la reazione.

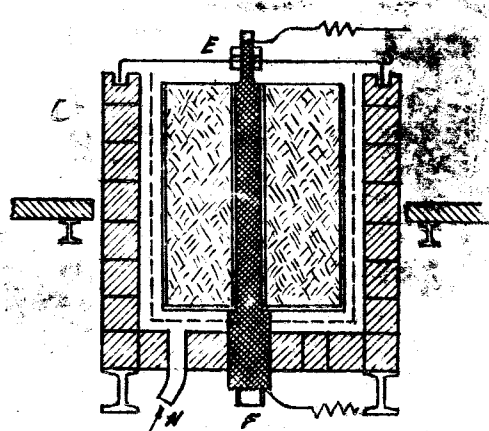


Fig. 100

Il cassone C è contenuto in una specie di forno a tenuta di gas di dimensioni leggermente maggiori e con pareti in refrattario; nell'intercapedine fra il cassone e le pareti del forno viene introdotto dell'azoto dopo aver scacciato l'aria contenuta. Per iniziare la reazione si manda la corrente elettrica nel carbone che si riscalda fino a 800-900°, temperatura alla quale la reazione ha inizio. L'azoto passa attraverso i fori del cassone (che sono protetti inizialmente da fogli di carta per impedire la caduta all'esterno del carburo) e reagisce con il materiale che si trova nella parte centrale.

La reazione una volta innescata, procede lentamente da sé, propagandosi verso la periferia, mentre si continua ad introdurre nel forno nuovo azoto. L'azoto viene prodotto per rettificazione dell'aria liquida.

Oltre ai forni Frank-Caro si usano dei forni a tunnel (processo Polzenius). Il carburo di calcio viene caricato in miscela con cloruro o fluoruro di calcio che funzionano da fondenti (abbassando la temperatura di reazione) su vagon

cini che si muovono in un tunnel, incontrando in controcorrente dell'azoto. Nel forno possono distinguersi 4 zone: una zona di preriscaldamento in cui il carburo assorbe calore dall'azoto (che è caldo per il contatto precedente). Una seconda zona di riscaldamento, dove sono installate delle resistenze elettriche, oppure si ha un riscaldamento esterno mediante gas povero. Segue la zona di reazione in cui si raggiunge la temperatura massima e infine si ha una zona di raffreddamento in cui il calore della massa è ceduto all'azoto fresco introdotto.

Questo processo è applicabile solo se si impiegano insieme al carburo dei fondenti, come quelli suaccennati, che permettono di ridurre la temperatura di reazione a  $500^{\circ}$ - $600^{\circ}$ .

Nel diagramma di fig. 101 è visibile l'influenza del cloruro di calcio sulla temperatura di reazione.

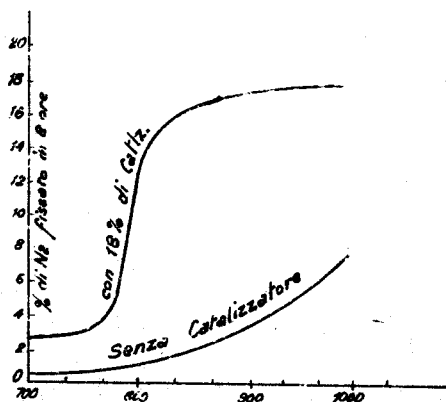


Fig. 101

### Fertilizzanti fosfatici.

Un fertilizzante fosfatico naturale è il così detto "guano" del Perù, che ebbe un notevole impiego nell'agricoltura di tutto il mondo fino a quando non furono introdotti i proces-

si di trattamento delle fosforiti minerali e l'uso delle scorie Thomas.

Il guano si trova in grandi giacimenti superficiali, talvolta di decine di metri di spessore, formati dall'accumularsi degli escrementi di uccelli marini nel corso dei secoli. Esso è un materiale di composizione non perfettamente costante, molto ricco di fosforo, azoto, ecc. e si presta bene ad essere impiegato tal quale nel terreno come fertilizzante.

L'uso del fosforo contenuto in giacimenti di origine minerale è invece possibile solo se si eseguono degli opportuni trattamenti che lo fanno passare dalla forma insolubile, in cui generalmente si trova, ad una forma solubile che lo rende assimilabile dalle piante.

Fra i minerali di fosforo sono particolarmente importanti le fosforiti di cui si hanno enormi giacimenti in Tunisia e Marocco, in America (Florida), a Giava, ecc.. Questi giacimenti si calcola che contengano parecchi miliardi di tonnellate di minerale, cioè una quantità che potrà essere sufficiente per almeno un millennio se il consumo si mantiene all'altezza odierna.

Per ciò che riguarda l'origine delle fosforiti le opinioni non sono perfettamente concordi, ma generalmente si pensa che essi siano costituiti dall'accumulo di scheletri di animali marini. Quest'ipotesi è convalidata dal fatto che tutti i giacimenti sono in prossimità del mare e che nel minerale si trovano di frequente denti di squalo ed altri residui di fauna marina. Come per l'origine del petrolio, sembra però poco verosimile che un processo di questo tipo abbia potuto dar luogo a dei giacimenti così enormi. A spiegare il fatto si sono avanzate delle ipotesi più o meno attendibili, come ad es. quella dell'esistenza, in una data zona di

ontrando  
no possono  
iscaldamen-  
all'azoto  
te). Una se  
o installa-  
e si ha un  
vero. Segue  
re la tem-  
ona di raf-  
ssa è cedu-

le solo se  
onati,  
no di ridur  
500°.

visibile  
a tempera-

aturale è  
e un no-  
to il mon-  
l proces-

mare in cui il fondo fosse a forma di conca, di esalazioni velenose (gas solfidrici). Queste avrebbero provocato la morte della fauna marina sopraggiungente formando degli ammassi di cadaveri che sarebbero stati continuamente accresciuti attraverso le centinaia di secoli.

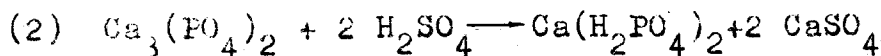
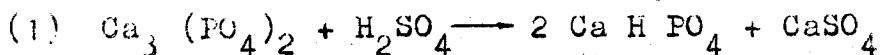
Nella tabella seguente è data la ricchezza nei vari componenti delle fosforiti ricavate dai più importanti giacimenti.

	Florida	Tunisia	Marocco	Cristmas (Giava)
$\text{Ca}_3\text{PO}_4$	76-78%	50-67%	70-75%	85,5%
$\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$	2-3	1,5		
$\text{Ca CO}_3$	5-6	12-20		
$\text{Ca F}_2$	5-6	3-7		
$\text{Si O}_2$	4	-		
$\text{H}_2\text{O}$	0,5	3-5		

Come si vede i giacimenti più puri sono quelli Malesi pure molto ricchi sono quelli del Marocco e dell'America (questi ultimi però sono ormai vicini all'esaurimento). I giacimenti più imponenti sono quelli della Tunisia; altri giacimenti si hanno in Russia ed in altri posti del mondo, ma la maggior parte di questi non è però sfruttata.

Le fosforiti contengono il fosforo sotto forma di fosfato tricalcico insolubile, che come tale risulta quasi del tutto inerte nel terreno, non potendo essere assorbito rapidamente dalle piante. Per avere dei fertilizzanti si può trasformare, mediante acido solforico, il

fosfato tricalcico in fosfato bicalcico o monocalcico:



La prima reazione dà luogo a fosfato bicalcico, che è solubile in acqua, la seconda a fosfato monocalcico più solubile. La denominazione di bi - o monocalcico deriva dal numero di atomi di idrogeno dell'acido fosforico  $\text{H}_3\text{PO}_4$  sostituiti dal calcio (questi nel 1° caso sono due, nel secondo solo uno).

Siccome tanto il fosfato che il solfato di calcio cristallizzano con due molecole di acqua, si vede che per la reazione si può impiegare dell'acido solforico anche non molto concentrato (acido delle camere di piombo), perchè l'acqua in esso contenuta è via via assorbita dal prodotto che si forma. Così se si vuole ottenere il fosfato monocalcico si vede che ogni due molecole di acido si formano una molecola di fosfato e due di solfato di calcio che cristallizzano complessivamente con sei molecole di acqua. Perfino è possibile impiegare dell'acido solforico che contenga tre molecole di acqua per molecola di acido monoidrato; si può usare cioè un acido al  $\frac{98}{98+54} = 64\%$  (acido a. 52° Bè).

Partendo da fosforite secca può usarsi acido ancora più diluito perchè il prodotto ottenuto oltre all'acqua di cristallizzazione ne trattiene altra per imbibizione.

La miscela di fosfato solubile e fosfato bicalcico che si ottengono dal trattamento precedente sono messe in commercio col nome di "perfosfati".

Cristmas (Giava)
---------------------

85,5%
-------

puri so-  
quelli  
mi però  
iacimen-  
sia al-  
altri  
questi

sforo  
ubile,  
nerte nel  
apidamen-  
zanti si  
co, il

### Fabbricazione dei perfosfati.

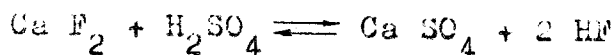
Le fabbriche che producono perfosfati sono di solito annesse a fabbriche di acido solforico col metodo della camera di piombo e sono sparse nelle zone di consumo perchè è più conveniente eseguire il trasporto delle fosforiti e delle piriti che non quello dei perfosfati (che devono essere confezionati in sacchi e non possono essere trasportati alla rinfusa come il primo prodotto). Inoltre il peso del prodotto è maggiore di quello dei minerali impiegati, ottenendosi così un ulteriore vantaggio nei trasporti.

Le fosforiti sono anzitutto macinate con mulini a pendolo o di altro tipo adatti a trattare dei materiali poco omogenei quali sono le fosforiti, che contengono accanto a parti relativamente friabili, degli estranei di estrema durezza (denti di squalo, pezzi di agata, ecc.).

Particolarmente adatti sono dei mulini a cilindro provvisti di molle che quando si è in presenza di un corpo estraneo troppo duro, permettono un certo spostamento relativo del rullo frantumatore rispetto al cilindro base, in modo da non provocare una rottura dei denti del mulino stesso. Il prodotto macinato è inviato in un separatore a getto d'aria che asporta la polvere, mentre i pezzi grossi possono ritornare alla macinazione.

La polvere di fosforite viene quindi impastata in impastatrici di ghisa con  $H_2SO_4$  a 50-52° Bè e la poltiglia che si ottiene viene caricata in speciali camere di riposo dette "cantine" dove il materiale rimane per 18-24 ore a reagire. Accanto alla reazione principale (1) si possono avere anche delle reazioni secondarie; fra questa particolarmente nociva è quella

dovuta alla presenza di fluoruri che con acido solforico liberano dell'acido fluoridrico:

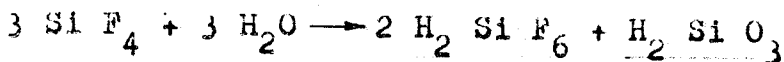


questo reagisce con la silice contenuta nelle fosforiti dando tetrafluoruro di silicio:



(la reazione è facilitata dall' $\text{H}_2\text{SO}_4$  che agisce da disidratante).

Il  $\text{SiF}_4$  è, come è noto, un gas straordinariamente tossico e riescirebbe dannoso per gli operai. Per ovviare a ciò nei processi moderni le cantine, oltre ad essere ermeticamente chiuse, sono munite di un tubo di aspirazione che porta i gas in colonne di lavaggio a contatto con acqua che assorbe il  $\text{SiF}_4$  dando luogo ad acido fluosilicico e acido silicico

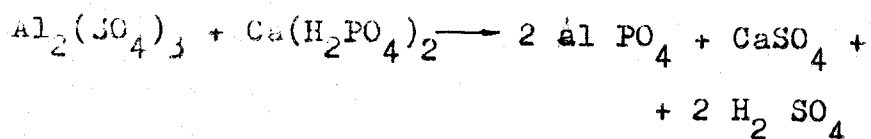


in altri casi si usa fare lavaggi con soluzioni di sale oppure di idrato sodico per ottenere fluosilicato sodico.  $\text{H}_2\text{SiF}_6 + 2 \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SiF}_6 + 2 \text{H}_2\text{O}$

Tuttavia è sempre necessario nelle fabbriche di perfosfati di usare i massimi accorgimenti per evitare gli avvelenamenti da fluoro. A questo proposito è da notarsi che il fluoro è un veleno a lento effetto, cioè non esaurisce la sua azione all'istante dell'avvelenamento, superato il quale, ogni pericolo può ritenersi scongiurato; al contrario il fluoro lascia nell'organismo che attacca delle tracce che non è più possibile eliminare. Esso agisce in maniera particolare sullo sviluppo osseo, di cui provoca l'arresto o l'indebolimento (questa azione si manifesta generalmente con il sintomo della ca-

duta dei denti del soggetto colpito).

Accanto alla reazione principale possono aversi delle reazioni secondarie nocive che provocano una specie di retrocessione del processo. Questo si verifica specialmente se le fosforiti hanno un alto tenore in allumina e ferro; in tal caso si forma del solfato di alluminio che reagisce con il fosfato monocalcico prodotto, nel modo seguente;

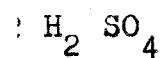
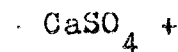


Il fosfato di alluminio che si forma è completamente insolubile, quindi non ha alcun effetto come fertilizzante. Osserviamo a questo proposito che è una regola generale che quando sono in presenza un catione e un anione polivalenti della stessa valenza, questi si combinano dando un sale insolubile. Così nel nostro caso l'ione fosforico e l'ione alluminio, entrambi trivalenti, danno luogo al fosfato di alluminio che ha una piccolissima solubilità. Una reazione analoga si verifica col ferro.

E' stato notato che il fosfato bicalcico nel terreno tende a reagire in parte col carbonato di calcio presente, per dare nuovamente piccole quantità di fosfato tricalcico; questo fatto in fondo non è un inconveniente per ché in questo modo il fosforo ha una maggiore resistenza alle dilavazioni e si mantiene sul terreno per un tempo maggiore. Inoltre il fosfato di calcio precipitato in modo molto suddiviso pur non essendo solubile in acqua viene facilmente solubilizzato dai succhi secreti delle radici delle piante che possono così digerirli. Ancora più facilmente assimilabile per la stessa ragione è il fosfato bicalcico, pure insolubile in acqua.



cipale pos-  
 e nocive  
 sione del  
 mente se le  
 lumina e  
 ato di allu-  
 nocalcico



ne forma  
 non ha alcun  
 mo a questo  
 che quando  
 one poliva-  
 si combinano  
 nostro caso  
 , entrambi  
 di alluminio  
 Una reazio-

sfato bical-  
 parte col  
 are nuova-  
 ricalcico;  
 veniente per  
 a maggiore re-  
 tier sul ter-  
 e il fosfa-  
 lto suddiviso  
 iene facil-  
 ati delle ra-  
 osi digerir-  
 ile per la  
 co, pure in-

Nella figura  
 102 è rappresentata u-  
 na cantina per perfo-  
 sfati del tipo Poncio-  
 ni. Tali cantine in mu-  
 ratura, di forma cilin-  
 drica vengono caricate  
 della miscela di fosfo-  
 rite e acido solforico  
 e quindi sono ermetica-  
 mente chiuse. Al momen-  
 to dello scarico si ap-  
 pre la porta laterale  
 A e si mette in moto  
 il dispositivo di ras-  
 schiamento visibile in  
 figura. Questo è costi-  
 tuito da un albero di  
 sezione quadrata lungo  
 il quale può scorrere  
 un manicotto 2 che por-  
 ta dei bracci orizzon-  
 tali muniti di pale ra-  
 spatrici. Queste pale  
 premendo e strisciando  
 sul materiale contenu-  
 to nella cantina lo as-  
 portano e lo fanno ca-  
 dere dalla porta A; tut-  
 to il dispositivo ras-  
 schiante, a mano a ma-  
 no che i perfosfati so-  
 no asportati, scende  
 per il proprio peso in  
 grazie del detto colle-  
 gamento prismatico.

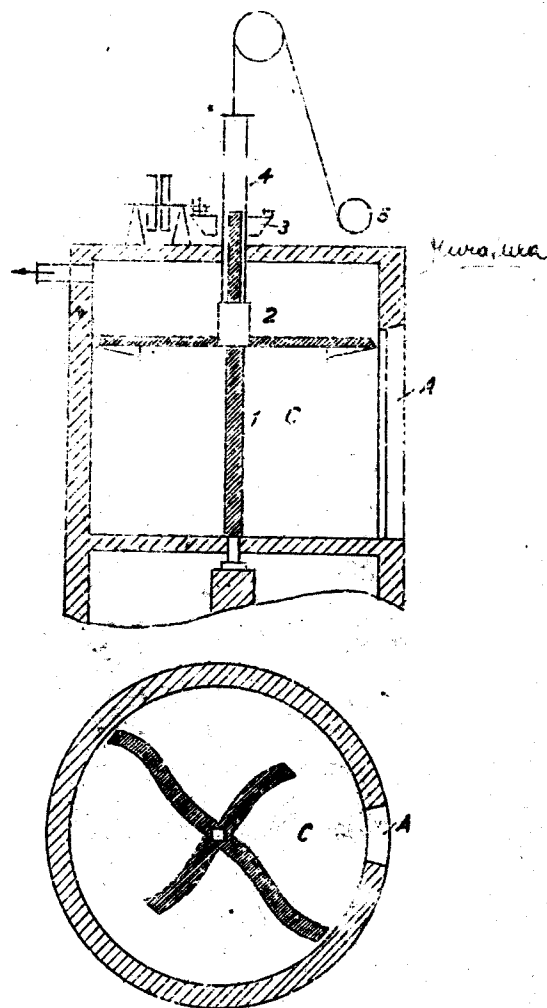


Fig. 102 - Sezione e  
 pianta di una cantina  
 Poncioni per perfosfa-  
 ti.

Nei grandi impianti le cantine possono essere di forma rettangolare e lo sgretolemento può essere eseguito con dispositivi diversi, come catene senza fine ruotanti munite di pioli raspatore ecc..

Il materiale che esce dalle cantine viene ammucchiato in magazzini per stagionarsi ancora per qualche mese e quindi può essere impiegato.

L'industria dei perfosfati è un'industria vecchia e piuttosto povera e non ha subito molte modificazioni. Come abbiamo detto, per la povertà del prodotto, che non permette di sostenere forti spese di trasporto, le fabbriche di perfosfati sono sparse nelle zone agricole e hanno generalmente piccole potenzialità. Del resto data la semplicità della lavorazione esse non richiedono personale strettamente tecnico e l'unica difficoltà consiste nel produrre un prodotto di caratteristiche presso a poco costanti.

Per la fabbricazione di perfosfati possono anche impiegarsi le ossa degli animali, le quali sono molto ricche in fosfato tricalcico, contenuto accanto ad altri componenti di natura organica od inorganica come osseina, grassi, carbonato di calce, acqua, ecc..

Lo sfruttamento delle ossa oggi si esegue in Italia in maniera quasi totalitaria e riveste una notevole importanza perchè oltre ai perfosfati permette di ricavare materia di alto valore come i grassi e la colla. La lavorazione si esegue secondo il seguente ordine:

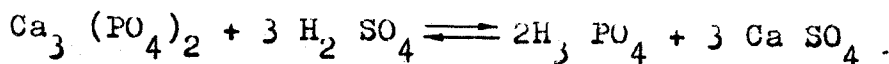
Estrazione del grasso dalle ossa con solvente (benzina, tricloroetilene), estrazione dell'osseina dalle ossa sgrassate mediante lavaggi con acqua calda per ottenere della gelatina d'ossa (colla), fabbricazione dei perfosfati impiegando il residuo delle due operazioni precedenti. Questo residuo invece che per produrre perfosfati,

una volta era spesso impiegato per la fabbricazione di carbone animale.

Fosfato doppio, nitrofosfato e scorie Thomas.

Oltre ai comuni perfosfati, occorre ricordare anche questi fertilizzanti fosforici per quanto il loro uso sia da noi meno diffuso. Le scorie Thomas sono ottenute come residuo della lavorazione della defosforazione della ghisa nei convertitori Thomas per la produzione dell'acciaio, e hanno un largo impiego in nazioni ricche di industrie metallurgiche come la Francia e la Germania. I primi due prodotti sono invece ottenuti dalle stesse fosforiti usando dei procedimenti particolari.

Il fosfato doppio si fabbrica usando un eccesso di acido solforico; in queste condizioni si può giungere alla formazione di acido fosforico libero che può essere allontanato per soluzione in acqua:

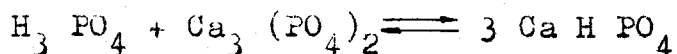


La soluzione di acido fosforico che così si ottiene potrebbe farsi reagire con della calce per dar luogo a del fosfato monocalcico:



Con questo processo si avrebbe un fosfato ad un titolo molto alto perchè esente da impurezze e da inerti come il solfato di calcio che nel primo processo restava incorporato. Esso tuttavia non ha avuto molte applicazioni perchè dà luogo ad un prodotto molto umido che è difficile conservare.

Per fabbricare il fosfato doppio invece si fa reagire l'acido fosforico ottenuto con la precedente reazione, nuovamente con fosforiti finemente macinate. Avviene la reazione:



Questo processo di produzione presenta anch'esso qualche difficoltà in quanto per recuperare tutto l'acido fosforico introdotto nella prima reazione occorre impiegare masse d'acqua piuttosto notevoli, che poi devono essere concentrate in vasche rivestite di piombo. Il prodotto finale poi è ottenuto ancora umido e perciò richiede una successiva essiccazione; tutte queste lavorazioni incidono sul costo dell'unità fosforo, che risulta più cara che nei comuni perfosfati.

Il prodotto ottenuto ha però un titolo quasi doppio di quello dei perfosfati e quindi a parità di peso ha un'azione fertilizzante maggiore. Tuttavia dato che il suo prezzo è elevato esso non ha ottenuto finora un impiego molto forte.

Un altro fertilizzante ottenuto dalle fosforiti è il cosiddetto nitrofosfato che è prodotto per trattamento delle fosforiti con acido nitrico. Questo prodotto ha evidentemente delle caratteristiche molto buone, essendo contemporaneamente un fertilizzante azotato e fosforico, in esso anche l'unità azoto ha un prezzo relativamente basso. Tuttavia anche il suo impiego è piuttosto limitato per il suo alto costo totale e per qualche inconveniente derivante dalla sua deliquescenza ecc..

In Svezia ed in altri paesi che posseggono giacimenti di apatiti, minerale che accompagna il granito ed è costituito da un fluoro fosfato di calcio cristallino  $3 \text{Ca}_3 (\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca F}_2$ ,

nel quale talvolta il fluoro è sostituito dal cloro e da gruppi ossidrilici.

L'apatite per la sua struttura compatta è attaccata difficilmente dall'acido solforico, per la sua solubilizzazione si usano processi di altro tipo che danno prodotti somiglianti alle scorie Thomas. In genere si mescola il minerale polverizzato con calce in forni simili a quelli da cemento, usando come fondenti del solfato sodico o potassico. La reazione avviene a 1200-1300°, il prodotto ottenuto è una massa solida che può essere direttamente impiegata.

Recentemente in America sono stati prodotti dei fertilizzanti per via secca di questo tipo, partendo dalle fosforiti.

Diciamo ora qualcosa delle scorie Thomas, che come già accennato, rivestono una enorme importanza in alcuni paesi stranieri come la Germania e la Francia dove se ne hanno produzioni dell'ordine di due milioni di tonnellate l'anno. Come è noto, le scorie Thomas sono ottenute nel processo di defosforazione delle ghise ottenute da minerali ricchi di fosforo (ad esempio minette della Lorena). I convertitori Thomas impiegati per questo processo, posseggono un rivestimento basico che ha la proprietà di assorbire il fosforo della ghisa. Il materiale che costituisce tale rivestimento, arricchito di fosforo di tempo in tempo deve essere sostituito: questo materiale polverizzato è quello che costituisce le scorie Thomas e può essere direttamente impiegato nell'agricoltura. Per aumentare la durata del rivestimento si aggiunge spesso della calce direttamente alla ghisa nel convertitore.

L'impiego di suole basiche nei convertitori è dovuto al fatto che il fosforo della ghisa è ossidato ad acido fosforico (o piutto-

doppio in-  
ottenuto con  
con fosforiti  
ione:

04

ione presen-  
quanto per  
introdotta  
are masse  
devono esse-  
di piombo. Il  
ra nido e  
cazione; tut-  
costo dell'u-  
che nei comu-

però un tito-  
osfati e quin  
ertilizzante  
prezzo è ele  
impiego mol

tenute dalle  
ato che è pro  
iti con acido  
temente delle  
io contempo-  
o e fosforico,  
prezzo relativi-  
uo impiego è  
costo totale  
nte dalla sua

esi che posse-  
le che accom-  
a un fluoro fo  
( $\text{PO}_4$ )<sub>2</sub> Ca F<sub>2</sub>,

sto all'ossido corrispondente:  $P_2O_5$ ) in presenza di una suola basica tende a legarsi alla suola e non è quindi nuovamente ridotto dal ferro elementare per dare fosforo.

In realtà esiste un equilibrio:



Nel caso che il  $P_2O_5$  sia fissato dalla suola basica l'equilibrio si sposta verso sinistra e quasi tutto il fosforo contenuto nella ghisa può essere eliminato.

Le scorie Thomas sono costituite da un fosfato basico di calcio (fosfato tetracalcico) non solubile a cui può assegnarsi la formula  $CaO \cdot Ca_3(PO_4)_2$ . Tale composto è stabile solo ad alta temperatura e già nel raffreddamento della scoria si smista in ossido di calcio ed in fosfato tricalcico; il fatto che nelle scorie macinate è contenuto essenzialmente del fosfato tricalcico non impedisce che esso sia un buon fertilizzante, perchè esso risulta, per il modo stesso di formazione (decomposizione del fosfato, tetracalcico) molto finemente suddiviso e mescolato all'ossido CaO che giunto nel terreno si trasforma in idrato e in carbonato e viene asportato nei terreni acidi, lasciando così il fosfato tricalcico in forma molto suddivisa e quindi in grado di essere lentamente attaccato e posto in soluzione dai succhi secreti dalle radici delle piante.

Le scorie Thomas sono quindi fertilizzanti ad effetto piuttosto lento e risultano particolarmente adatte data la loro natura basica, per la correzione dei terreni a reazione acida quali sono certe zone della pianura padana e per la massima parte della Germania per i quali l'impiego di perfosfati sarebbe meno a-

dato.

Per quanto si è detto per avere un buon concime fosfatico non importa tanto che questo sia solubile in acqua ma basta che abbia tendenza ad essere disciolto dalle soluzioni presenti nel terreno. Per tale ragione oggi si usa stabilire il titolo dei concimi di questo tipo in base al loro contenuto in  $P_2O_5$  solubile in citrato ammonico.

Questo titolo per i comuni perfosfati varia dal 12 al 20%, nei fosfati doppi può raggiungere anche valori del 45%.

La tabella seguente fornisce la composizione media delle scorie Thomas:

CaO	45-50%	MgO	2-3%
$P_2O_5$	15-20	$Al_2O_3$	1-2
FeO	12-16	S	0,6
$SiO_2$	5-10	$V_2O_5$	0,1-2

Non tutte le scorie Thomas sono adatte all'impiego come fertilizzanti. Alle volte il fosforo in esse contenuto è in forma poco solubile in citrato ammonico; in tal caso si usa fare un trattamento con silice in forni da cemento che dà luogo alla formazione del composto  $2CaO, Ca_3(PO_4)_2, SiO_2$  che contiene fosforo solubile in citrato ammonico.

Per la macinazione delle scorie si usano molini robusti a palle o di altro tipo che resistono ai materiali metallici spesso contenuti in queste scorie.

Generalmente si richiede una macinazione tale che l'80% del prodotto passi attraverso uno staccio di 1600 maglie per cmq..

ZITIERUNG: ...  
 DER TECHNISCHEN ...  
 ...

### Fertilizzanti potassici.

Come si è già detto, un certo contenuto di potassio hanno quasi tutte le piante terrestri tanto che fino a qualche secolo fa quando ancora non erano in commercio gli alcali caustici venivano impiegati al loro posto le ceneri di certe piante particolarmente ricche in potassio.

Il contenuto in potassio nelle piante è sempre molto piccolo, inferiore all'1% rispetto al peso del legno; quindi per ottenere quantità anche relativamente piccole di potassa è necessario bruciare volumi enormi di legna. Così in Russia ed anche in India nei tempi passati sono state bruciate delle foreste intere al solo scopo di ottenere della potassa.

Il contenuto in sodio nella flora terrestre è in genere trascurabile, mentre è invece notevole in alcune alghe marine. Anche il terreno è più ricco di sali potassici che non i sali sodici; questo fatto può sembrar strano poichè essendo entrambi molto solubili in acqua, dovrebbero essere asportati dalle acque di dilavamento del terreno. La ragione è dovuta alla maggiore affinità dell'ione potassico per i colloidali minerali (argilla) e organici (acidi umici), che fa sì che i sali potassici siano fortemente assorbiti dal terreno e quindi resistano meglio all'azione dilavante delle acque piovane, che invece asportano facilmente i sali sodici convogliandoli verso il mare.

Di questo fatto si possono avere anche delle conferme sperimentali facendo filtrare una soluzione contenente ioni sodio e ioni potassio attraverso uno strato di argilla o caolino: si osserva che il liquido filtrato è molto più povero di ioni potassio che non quello di parten-



za, mentre gli ioni sodio sono passati all'incirca inalterati. Tale comportamento del potassio è analogo a quello visto per l'ammonio e ciò non deve meravigliare dal momento che questi due ioni sono isomorfi.

In base alla maggiore resistenza dei sali potassici all'azione delle acque è possibile spiegare il maggior contenuto nel mare di sali sodici che non di sali potassici, mentre nel terreno e nelle rocce primitive succede il contrario.

Grandi giacimenti di sali potassici si hanno in molte regioni d'Europa e in altri continenti dove questi si trovano generalmente accompagnati da altri sali sodici di calcio ecc. Uno dei più noti è il giacimento di Stassfurt che presenta una estensione di molti km. ed una profondità di alcune centinaia di metri.

La spiegazione data per l'origine di questo deposito che si estende per centinaia di km. dall'Alsazia alla Germania settentrionale è quella dell'evaporazione di laghi o mari interni salati. Questa spiegazione urta per il fatto che dato il grande spessore dei giacimenti salini (400-500 m.) l'altezza della massa acquosa evaporata avrebbe dovuto essere enorme. Infatti una soluzione contenente il 30-35% di sali con uno spessore di 1000 m. può dare per completa evaporazione un deposito di sali di 15-20 m.; perciò per avere uno spessore di 400-500 m. sarebbe stato necessario evaporare una massa d'acqua alta almeno 20-25 km. Per spiegare questo fatto si è pensato che non si sia trattato di veri laghi, ma di bacini chiusi che avessero una comunicazione con il mare, in modo che da questo potesse essere rifornita sempre nuova acqua a mano a mano che venisse evaporata.

I giacimenti sono formati da una serie di strati di composizione diversa che si seguono

in un ordine ben stabilito che dipende dalle rispettive solubilità dei componenti: il solfato di calcio, essendo il meno solubile di tutti i sali presenti nella soluzione iniziale, è quello precipitato per primo e forma generalmente lo strato base (anidride), successivamente sono cristallizzati tutti gli altri sali allo stato semplice o come sali multipli. L'ordine dei vari strati nei giacimenti di Stassfurt è il seguente:

Anidride	$\text{CaSO}_4$
Cloruro di Sodio	$\text{NaCl}$
Polianite	$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Kieserite	$\text{MgSO}_4$
Carnallite	$\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

In certi casi la serie di questi strati è sormontata da un nuovo strato di solfato di calcio a cui segue nuovamente uno strato di cloruro sodico ecc. e la serie ricomincia.

Qualche volta si hanno anche dei giacimenti secondari dovuti alla ridissoluzione della carnallite per opera di acque venute successivamente a contatto con essa ed alla loro nuova evaporazione. In questo modo si possono avere degli strati superficiali contenenti ad esempio silvite (KCl), Cainite ( $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) ecc..

L'estrazione dei sali, specialmente quando un giacimento è profondo, può essere fatta praticando dei pozzi in cui si invia dell'acqua, la quale scioglie i vari sali e viene aspirata in superficie. In questo modo si hanno delle soluzioni da cui è possibile separare i diversi componenti per successive cristallizzazioni per evaporazione.

In genere per l'estrazione dei sali potassici si usa partire dalle soluzioni ottenute dagli strati di carnallite.

Nella figura 103 è rappresentato il diagramma di evaporazione del sistema KCl, NaCl che si trova abbastanza spesso nelle soluzioni ottenute dagli strati intermedi.

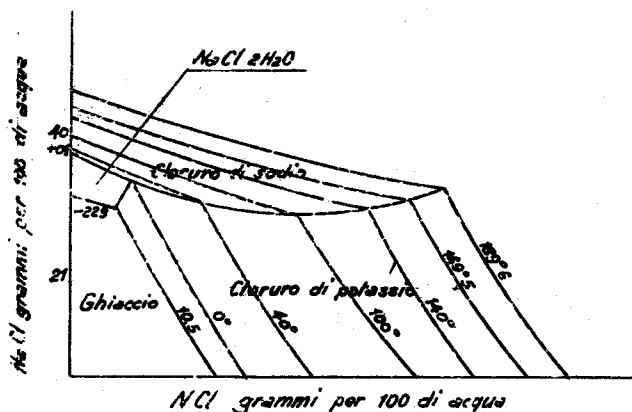


Fig. 103

Sali potassici potrebbero essere ricavati anche per altre vie. Così si è osservato che un sensibile contenuto in essi posseggono i fumi che si levano dai forni di cemento a causa della volabilità di tutti i sali potassici, volendo recuperare questi sali che sono trasportati meccanicamente nel camino, possono impiegarsi dei metodi elettrostatici analoghi a quelli impiegati nelle camere a polvere degli impianti di acido solforico.

Un'altra sorgente di sali potassici è costituita dalla leucite, minerale alquanto diffuso in Italia, che corrisponde ad un metasilicato di alluminio e potassio.

Perché il processo risulti economico, l'estrazione della potassa dalle leuciti occorre che sia accompagnata da quella dell'alluminio. Diremo di questi processi trattando dell'allumi-

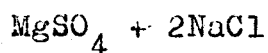
nio.

Utilizzazione delle acque madri delle saline.

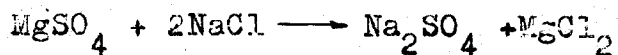
Nelle saline del Mediterraneo le acque madri hanno all'incirca una composizione seguente:

MgSO <sub>4</sub>	220 g. per litro
MgCl <sub>2</sub>	150 " " "
KCl	20 " " "
NaBr	15 " " "

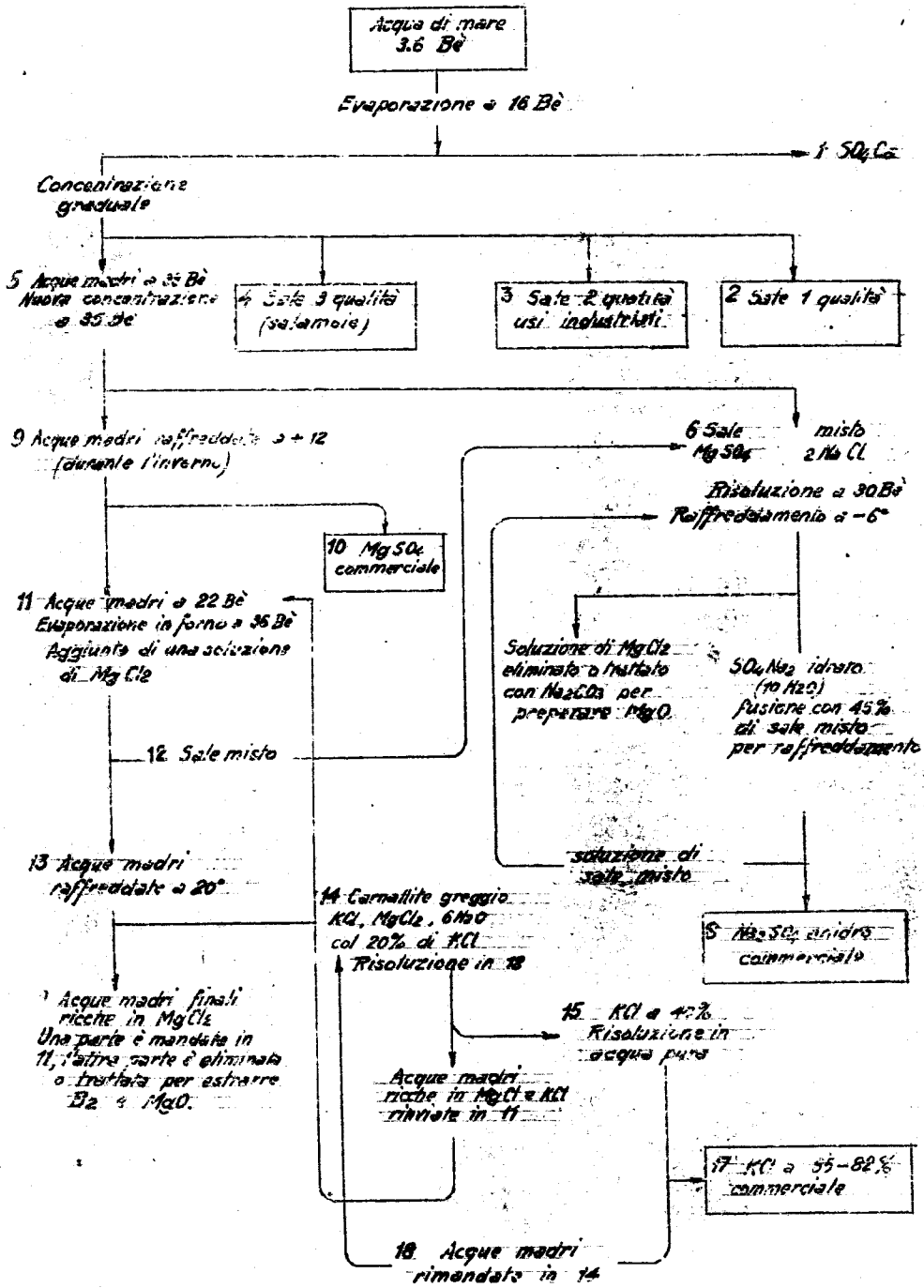
Nei piccoli impianti queste acque madri sono rigettate in mare, ma alcuni le trattano per estrarre i sali contenuti. Lo schema del trattamento è indicato nella pagina 413. Si evaporano le acque madri fino alla densità di 1.35 Bè e si deposita allora un sale misto formato da una miscela di solfato di magnesio (che si deposita soprattutto alla notte per raffreddamento) e del cloruro sodico (che si deposita principalmente di giorno per evaporazione) questo sale misto raccolto viene addizionato di uno dei componenti in maniera di avere esattamente la composizione



che si ridiscioglie in acqua per dare una soluzione che si raffredda a -6°. Il solfato di sodio Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O, di cui la solubilità si abbassa rapidamente a quella temperatura, precipita e si ha



ESTRAZIONE DEL SALE MARINO E UTILIZZAZIONE DELLE ACQUE MADRI  
(SCHEMA)



aline.  
le acque  
seguen-

acque ma-  
le tratta-  
schema  
a 413. Si  
sità di  
to forma-  
lo (che  
raffredda-  
posita  
one) que-  
ato di uno  
ttamente

una solu-  
to di so-  
si abbas-  
recipita

Il solfato di soda non essendo commerciabile, bisogna disidratarlo e concentrarlo a questo scopo si fonde nella sua acqua di cristallizzazione e si aggiunge il 45% del suo peso di sale misto. Il cloruro di magnesio assorbe l'acqua e precipita, mentre il solfato sodico anidro si filtra ad una temperatura superiore ai 33°.

Il trattamento del sale misto fornisce in definitiva solfato sodico anidro e una soluzione di  $MgCl_2$  che viene trattata con carbonato sodico per ottenere magnesia:



Le acque madri dalle quali si è tolto il sale misto vengono trattate per estrarre il sale di potassio e il bromuro; questo trattamento viene fatto in inverno. Le acque madri vengono inviate in grandi bacini di cemento e a 12° depositano solfato di magnesia; le acque madri residue vengono concentrate in forni a suola (forno Porion); aggiungendo  $MgCl_2$  si ottiene un nuovo deposito di sale misto che viene messo in ciclo. Le acque madri residue son lasciate a raffreddare fino a 18-20° a questo punto cristallizza la carnallite grezza. Questa, contenendo il 20% di cloruro potassico viene sciolta in acque madri ricche di KCl di cui vedremo più avanti l'origine e per raffreddamento si deposita KCl greggio che viene disciolto in acqua pura per ottenerne un prodotto commerciabile al 65-82%. Le acque madri di quest'ultima cristallizzazione vengono usate per sciogliere la carnallite greggia.

L'estrazione del bromo viene eseguita sottoponendo all'azione del cloro le ultime acque madri lasciate dalla cristallizzazione della carnallite grezza. Questo processo viene esegui-

endo commer  
entrarlo a  
a di cri-  
suo peso  
o assorbe  
to sodico  
superiore

sto furni-  
dro e una  
a con carbo

Cl ●

si è tol-  
r estrarre  
esto trat-  
cque madri  
cimento e a  
le acque ma  
orni a suo-  
si ottiene

viene messo  
lasciate  
punto cri-  
ta, conte-  
ene sciol-  
ui vedremo  
nen ● si  
olto in ac-  
ommerciabi-  
t'ultima  
sciogliere

ne eseguita  
ultime ac-  
azione della  
ene esegui-

to soprattutto durante i periodi bellici.

L'importanza dei sali potassici come fertilizzanti è minore di quella dei fertilizzanti fosforici e azotati, soprattutto in Italia dove molti terreni sono di origine recente e provengono dal disfacimento di rocce vulcaniche contenenti leuciti, ad esempio nell'Italia centrale, da rocce scistose e cristalline, ad esempio nelle Alpi, contenenti mica e feldspati ecc. contenenti silicati potassici. In Germania dove l'azione dilavante dei lunghi periodi glaciali è stata notevole si hanno terreni poveri di sali potassici.

I sali potassici sono richiesti più in particolare da piante arboree, dalle viti e da certe coltivazioni (patate, barbabietole, tabacco).

#### Cloruro sodico.

Il cloruro di sodio è uno dei più diffusi in natura e viene impiegato in molte industrie come materia prima e stanza ausiliaria. Fra le industrie più importanti che impiegano il sale come materia prima citiamo quelle di produzione del carbonato col processo Solvay e della soda elementare dalle quali diremo successivamente.

Intanto accenniamo ai metodi di estrazione del sale dalle acque del mare o dalle saline e ai sistemi di purificazione dei composti che lo accompagnano.

so-  
pr-  
ima  
sodi  
liti  
stra  
mi-  
ltri

#### Estrazione del sale dalle saline.

L'estrazione del sale dalle acque del mare è possibile per tutte le zone sufficientemente calde che abbiano un tenore di umidità

dell'aria non eccessivamente elevato. Non è invece possibile impiantare le saline in certe regioni con clima torrido, ma umido, come ad esempio le Indie, mentre se ne hanno in altre più fredde, ma in cui l'aria, essendo secca, permette una maggiore evaporazione.

Infatti la presenza di sali disciolti abbassa la tensione di vapore del solvente e tanto più quanto la soluzione è concentrata (ad esempio 1 g. molecola di NaCl disciolta abbassa la tensione di vapore dell'acqua a 100° di 25,2 mm. di Hg ossia del 3,3%; mentre una soluzione di 6 g. molecole la abbassa di 176,5 mm. ossia del 23,2%).

La velocità di evaporazione è proporzionale alla differenza tra la tensione di vapore della soluzione e la pressione di vapore nell'atmosfera; ed inoltre alla velocità di ricambio dello strato di aria a contatto con la superficie del liquido. E' quindi maggiore in paesi di venti caldi e secchi.

In Italia esistono saline in Toscana e in molte zone dell'Italia meridionale, però le più importanti sono in Sicilia. Importanti saline esistono pure in Libia ed in Eritrea; in queste ultime si impiega della mano d'opera indigena che ha un costo molto basso e che perciò permette di ottenere un prodotto a basso prezzo che viene esportato in tutto l'Oriente, sino in Giappone.

Le saline sono costituite da una serie di bacini bassi e molto larghi ricavati in terra, nei quali l'acqua del mare penetra per lo più naturalmente e durante l'alta marea. Nei primi bacini si ha una prima concentrazione che porta alla separazione di sostanze sospese e dei sali poco solubili contenuti nell'acqua del mare (gesso, argilla, carbonato di calcio, ecc.). Quindi si hanno altri bacini in cui la concen-



. Non è in-  
in certe re-  
ome ad esem-  
altre più  
cca, permet-

i disciolti  
lvente e  
entata (ad  
lta abbassa  
00° di 25,2  
soluzione  
mm. ossia

e è propor-  
one di vapo-  
vapore nel-  
à di ricam-  
con la su-  
iore in pre-

in Toscana  
nale, però  
importanti  
Eritrea; in  
d'opera in-  
che perciò  
asso prezzo  
te, sino in

da a serie  
ati in ter-  
ra per lo  
rea. Nei  
razione che  
ospese e  
l'acqua del  
alcio, ecc.).  
la concen-

trattate e sottoposte a un'ulteriore filtrazione per raggiungere una densità di 30° B<sub>x</sub>, negli ultimi dei quali si separa del sale puro. Nei bacini intermedi che contengono soluzioni di media concentrazione, questi appaiono intensamente colorati in rosso per la presenza di certi batteri che vivono in date soluzioni concentrate.

Il sale che si deposita viene raccolto e disposto in grandi mucchi che si lasciano esposti all'aria aperta per essere dilavati dalla pioggia dai sali di magnesio di sapore amaro, mentre le acque madri vengono inviate in altri bacini dove separano delle miscele di sale e di solfato di magnesio. Le acque residue contengono ancora altri sali solubili tra cui quelli potassici che sono i più solubili di tutti a parte dei magnesici. La separazione di questi sali è già stata trattata a proposito dell'estrazione della carnallite dalle acque del mare.

La quantità di cloruro sodico ricavabile dalle saline varia con le regioni e con le annate. In genere si può contare su una produzione di 40-60 Kg. di sale per mq. di salina, ma in annate favorevoli si possono oltrepassare i 100 Kg.. Dato che sulla produzione pesa solo il costo della mano d'opera, il prodotto risulta ad un prezzo molto basso dell'ordine di poche decine di lire la tonnellata, esso però in genere è sempre impuro (contiene 90-96% di NaCl, 2-5% di Na<sub>2</sub>O e sino al 2% di sali di magnesio) e viene usato tal quale per certi usi industriali.

Volendolo ottenere più puro si fa gorgogliare dell'HCl gassoso attraverso le sue soluzioni. In tal modo per la presenza dell'ione Cl comune, diminuisce il prodotto di solubilità del cloruro sodico così questo precipita in grande quantità ed in uno stato molto puro, fino al

... dell'acido cloridrico non si esercita violentemente sugli altri sali non contenenti cloro, mentre il cloruro di magnesio, o quello di potassio che sono presenti, non precipitano o perchè la loro solubilità è notevolmente maggiore di quella del cloruro sodico o perchè presenti in piccola concentrazione.

#### Salgemma.

Per l'estrazione del sale dalle miniere possono acquisirsi diversi metodi a seconda che i giacimenti siano superficiali o no, o a seconda della purezza del prodotto. Quando il sale è molto profondo o è misto ad impurezze come terra, gesso, ecc. si usa scavare dei pozzi in cui si invia dell'acqua che scioglie il sale dando soluzioni che vengono poi concentrate e cristallizzate frazionatamente.

Queste soluzioni in casi favorevoli contengono fino al 24-25% di sale mentre in altri casi non giungono al 15%. Una volta la loro concentrazione si faceva per via naturale all'aria aperta, spruzzando con il liquido della cattede di fascine le quali per la loro grande superficie permettevano una più rapida evaporazione. A titolo di curiosità si può ricordare che alcune località in cui veniva eseguita questa operazione si guadagnarono in breve la fama di luoghi di cura perchè all'aria impregnata di sale venivano attribuite particolari virtù terapeutiche, dato che il sale è generalmente accompagnato da composti di bromo e di iodio. In seguito quando l'evaporazione naturale venne sostituita con la concentrazione artificiale, questi luoghi di cura decadde rapidamente, nonostante che certe imprese alberghiere avessero pensato di organizzare per loro conto dei sistemi di evaporazione come quelli abbandonati, al solo scopo

di mantenere la salubrità dell'aria, la concentrazione artificiale viene fatta con apparecchiature di vario tipo..

Una volta venivano usati sistemi che sfruttavano il calore sensibile dei fumi di combustione che venivano convogliati in cilindri di lamiera riscaldanti e immersi nella soluzione, nell'interno dei quali era disposta la griglia che sosteneva il combustibile, analogamente a quanto avviene nella caldaia Cornovaglia.

I sali che depositavano venivano raccolti o ammassati in magazzini dove erano essiccati mediante il passaggio degli stessi fumi.

Oggi per la concentrazione si impiegano evaporatori a multiplo effetto che presentano il vantaggio di una maggiore economia nel riscaldamento. Com'è noto, gli apparecchi di questo tipo sono costituiti da 3-5 evaporatori in serie, di cui solo il primo viene riscaldato con calore fornito dall'esterno (vapore a bassa pressione), il secondo apparecchio è invece scaldato mediante i vapori che si sviluppano dal primo e funziona in depressione. Il terzo è scaldato dal vapore del secondo e funziona sotto un vuoto ancora maggiore, e così via. Parleremo specificamente di questi apparecchi nel secondo volume trattando della lavorazione degli zuccheri.

Un inconveniente della concentrazione delle soluzioni saline è che per la piccola variazione di solubilità del cloruro sodico con la temperatura (35,3 g. in 100 g. di acqua a 0°, 39,2 g. a 100°), non è possibile eseguire l'evaporazione in un apparecchio e poi far avvenire la deposizione del sale per raffreddamento in un altro apparecchio, ma la cristallizzazione si verifica negli stessi apparecchi di evaporazione. Questo fatto, specialmente nelle prime apparecchiature, costituiva un grave inconveniente in quanto veniva a depositarsi una crosta di sale

o non si es-  
li non con-  
magnesio, o  
, non preci-  
notevolmen-  
dico o perchè

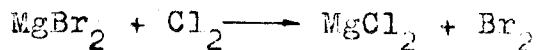
dalle micie  
seconda  
o no, o a  
Quando il  
mpu zze  
re dei poz-  
ioglie il  
concentra-

avorevoli  
ntre in al-  
lta la loro  
urale all'a-  
o della ca-  
o grande su-  
evaporazio-  
ordare che  
guita questa  
la fama di  
gnata di sa-  
irtè terapeu-  
te accompa-  
o. In segui-  
ne sostitui-  
, questi luo-  
onostante  
ro pensato  
stemi di eva-  
l solo scopo

della superficie trasmittente del calore, la quale faceva diminuire il coefficiente di trasmissione della medesima. Per evitare una simile evenienza veniva tenuta tutta la massa liquida in continua agitazione in modo che l'evaporazione non avesse luogo al contatto con la superficie scaldante, ma alla superficie superiore del liquido. Infatti tenendo la soluzione in moto, la temperatura di questa è sensibilmente costante in tutti i punti e l'evaporazione avviene solo alla superficie del pelo libero dove la pressione è la minima, mentre all'interno, ad esempio nei pressi della superficie trasmittente, la pressione corrisponde alla somma della pressione atmosferica e della pressione idrostatica del punto considerato. Con questo sistema si formano delle croste superficiali di sale che possono essere facilmente asportate. Negli apparecchi a multiplo effetto il riscaldamento viene eseguito mediante un sistema di tubi verticali, oppure in colini posti internamente o esternamente degli apparecchi stessi e scaldati dai vapori. In questo modo si ha un continuo movimento a termosifone del liquido attraverso i tubi, mentre il sale non può fermarsi in essi ma viene raccolto al fondo della caldaia, dove esiste un separatore di sale mediante il quale esso può essere periodicamente scaricato.

Le ultime parti delle soluzioni saline danno luogo a cloruro impuro di solfato sodico e altri sali. Questi vengono usati nel nutrimento amministrato al bestiame.

Spesso i giacimenti salini posseggono un sensibile contenuto in bromuri che rimangono nelle acque madri della cristallizzazione. Da queste è possibile recuperare il bromo inviando in esse una corrente di cloro che sposta gli alogenuri superiori dai loro composti:



Un processo di questo tipo è usato a Salsomaggiore per l'estrazione dell'iodio da quelle acque minerali; qualche impianto è stato pure costruito in America per il ricupero del bromo e dell'iodio direttamente dalle acque del mare. Uno di questi pure sia stato costruito su di una nave, realizzando così una specie di fabbrica mobile.

Il contenuto di sali dell'acqua di vari mari è dato dalla seguente tabella

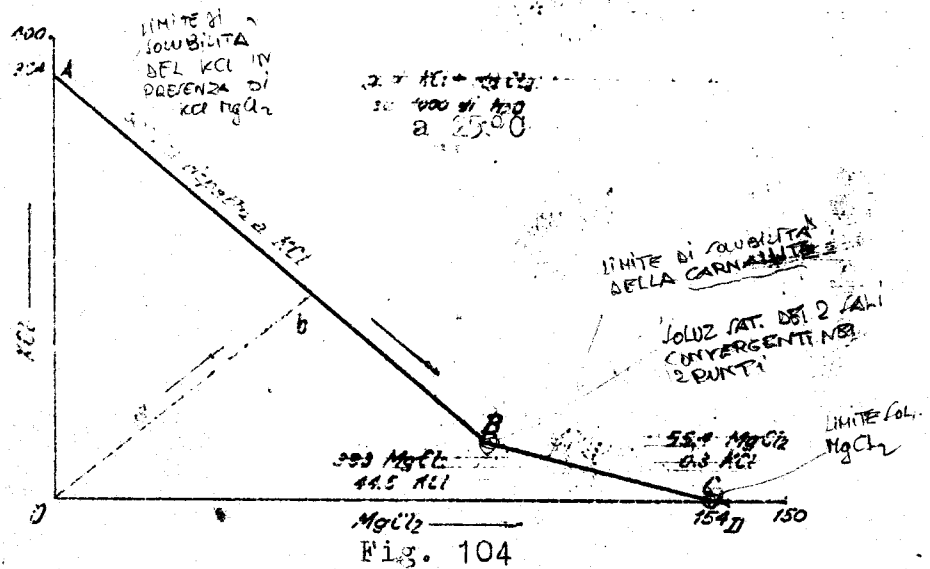
	Oceano	Mediterraneo	Mar Morto	Oceano su 100 g di NaCl
NaCl	2,723 g./l	3,007 g./l	7,93g./l	100
MgCl <sub>2</sub>	0,334	0,385	10,31	12,2
MgSO <sub>4</sub>	0,225	0,249	---	8,2
CaSO <sub>4</sub>	0,126	0,140	0,114	4,6
KCl	0,077	0,086	1,43	2,8
MgBr <sub>2</sub>	0,008	0,008	0,52	0,2
CaCO <sub>3</sub>	0,012	0,012	---	0,4
CaCl <sub>2</sub>	---	---	3,69	---

Per l'estrazione del bromo vengono usate colonne in materiale resistente all'azione corrosiva del bromo che attacca tutti i metalli comuni compresi tutti gli acciai inossidabili. Per resistere ad esso occorre perciò impiegare delle ghise smaltate o meglio eseguire la costruzione in mattonelle di granito o di lava di solvik cementata con cementi resistenti agli acidi.

La soluzione da trattare si introduce calda dall'alto delle colonne mentre dal basso viene fatto gorgogliare il cloro attraverso di esse. Il bromo che si libera viene distillato e fissato con acqua (dando una soluzione di acqua di bromo) oppure con alcali per la formazione di bromati.

### Estrazione del cloruro potassico della carnallite.

La carnallite ( $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ) quando è secca si può facilmente decomporre con acqua in  $KCl$  più difficilmente solubile e  $MgCl_2$  più facilmente solubile. Nella figura 104 è rappresentato il diagramma di solubilità per il  $KCl$  e  $MgCl_2$  a  $25^\circ$ .



L'asse verticale OA mostra la solubilità del  $KCl$ , mentre quello orizzontale la solubilità del  $MgCl_2$ ; la linea AB rappresenta il li

mite di solubilità del KCl in presenza del  $MgCl_2$ ,  
 e la linea BC quella della carnallite e la CD<sup>2</sup>  
 quella di  $MgCl_2$  in presenza di KCl. I punti B e  
 C rappresentano le soluzioni sature rispetto ai  
 due sali convergenti in tali punti. Concentran-  
 do una soluzione di carnallite pura (linea ba0)  
 alla concentrazione b incomincia a separarsi  
 del KCl puro e la separazione continua lungo la  
 linea bB perchè la soluzione in B contiene il  
 sale doppio (45,5) di KCl e 383 di  $MgCl_2$  in pe-  
 so) da questo momento cristallizza carnallite.  
 Da quanto detto risulta che concentrando solu-  
 zioni di carnallite al 25% si può recuperare il  
 24% di KCl presente, mentre il 26% cristallizza  
 sotto forma di sale doppio, questo viene riasciol-  
 to in acqua e il processo si ripete: le ultime  
 acque madri vengono eliminate.

#### Carbonato di sodio

Il carbonato di sodio,  $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ ,  
 la comune soda commerciale, non si trova in na-  
 tura che in alcuni laghi salati in zone deser-  
 tiche dell'Egitto e della Libia, dove è accompa-  
 gnato da cloruro sodico, solfato sodico e al-  
 tri sali.

L'estrazione di questo carbonato na-  
 turale viene fatta in grande scala industriale  
 in Egitto per opera di uno stabilimento abba-  
 stanza importante che sfrutta i depositi salini  
 (e di recente anche le acque dei laghi salati  
 presso Wadi Natrum in depressioni desertiche  
 presso le foci del Nilo e a Searles Lake in Ca-  
 lifornia.)

La composizione dei laghi salati egi-  
 ziani corrisponde a soluzioni sature di cloruro  
 sodico, solfato sodico e carbonato sodico, con-  
 tenenti circa eguali parti in peso dei tre sali

ntroduce  
 l basso  
 rso di  
 illato  
 e di ac  
 forma-

carnal-

6H<sub>2</sub>O)  
 re con  
 e  $MgCl_2$   
 04 è  
 à per il

QUALITÀ  
 CARNALLITE  
 2. CAT. DEI 2 SALI  
 ARGENTI INSI  
 UNITI

HITE/OL  
 MgCl<sub>2</sub>  
 547 150

a solubi-  
 e la solu  
 nta il li

La separazione del cloruro sodico dagli altri sali può essere effettuata facilmente a causa del piccolo coefficiente di temperatura della solubilità del NaCl a differenza degli altri sali.

La miscela di carbonato e solfato sodico può essere impiegata per produrre soda caustica per caustificazione con calce.

Su figura 105 è riportato un diagramma di solubilità a 20° a quattro componenti, cloruro solfato carbonato sodico e acqua, riportati in molecole su mille molecole di acqua. Il quarto componente, l'acqua, essendo sempre di 1000 molecole non è riportato sul diagramma. Sui tre assi è riportata la solubilità massima a 20° dei sali puri.

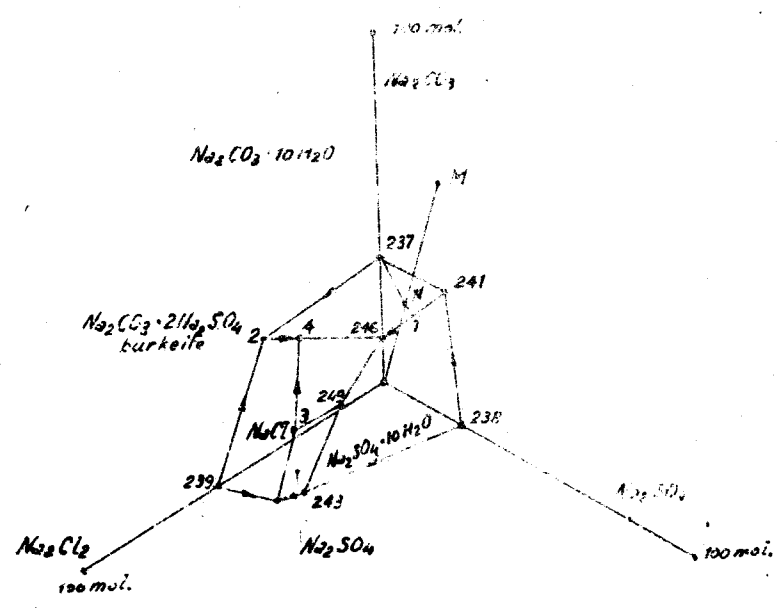
I punti 237, 238, 239 rappresentano la solubilità dei singoli sali; ad esempio il punto 237 fa vedere che a 20° la soluzione satura acqua-carbonato sodico, contiene come si vede dalla tabella annessa, 36,5 molecole di sale su 1000 di acqua. La stessa cosa avviene per i punti 238 e 239.

Nella tabella si hanno i dati dei punti 3, 4, 246, 249 del sistema nello spazio caratterizzato dalla presenza di tre fasi solide e una liquida, le linee nel piano cartesiano corrispondono ai tre sistemi binari (luogo dei punti univarianti) e le linee nello spazio rappresentano le composizioni di punti bivarianti, lungo le quali si separano miscele di due sali.

Tale sistema è caratterizzato da un composto (burkeite)  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4$  e dall'esistenza di due forme del solfato, una anidra un'altra idrata. Nello spazio esterno al solido, punto M, si ha prima evaporazione di acqua, mentre il rapporto tra i sali sciolti resta costante sino a che la soluzione diventa satura, punto N; del piano che caratterizza la separazione di  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e la soluzione si arricchisce



SISTEMA  $\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  a  $20^\circ\text{C}$ .



Punti	FASI SOLIDE	MOLECOLE per 1000 MOLECOLE di ACQUA			
		$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\text{NaCl}$	TOTALE
237	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	36.5	---	---	36.5
238	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	---	24.7	---	24.7
239	$\text{NaCl}$	---	---	55.5	55.5
241	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	34.2	18.9	---	53.1
2	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}, \text{NaCl}$	33.6	---	39.1	72.7
243	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}, \text{NaCl}$	---	16.5	44.7	61.2
1	$\text{Na}_2\text{SO}_4, \text{NaCl}$	---	18.9	49.-	62.9
245	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ burkeite	32.6	17.5	11.1	61.2
4	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}, \text{NaCl}$ burkeite	35.8	7.0	35.7	78.5
249	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ burkeite $\text{Na}_2\text{SO}_4$	18.7	17.9	35.-	61.6
3	$\text{Na}_2\text{SO}_4, \text{NaCl}$ burkeite	14.1	13.3	43.9	71.3

o sodico da  
a facilmente  
i temperato-  
erenza degli

o solfato so-  
re soda cau

un diagram-  
nponenti,  
acqua, ripor-  
di acqua. Il  
sempre di  
iagramma.  
l'assina

presentano  
esempio il  
luzione sa-  
na come si  
lecole di sa  
avviene per

dati dei pun-  
o spazio ca-  
fasi solide  
cartesiano  
i (luogo dei  
o spazio rap-  
i bivalenti,  
di due sali.  
zza da un  
e dall'esi-  
na anidra  
rno al soli-  
one di acqua,  
liti resta co-  
enta satura,  
a la separa-  
arricchisco

degli altri due, seguitando a concentrare precipita sempre carbonato sodico e si giunge al punto P dove si separano due sali in miscela, fino a che per ulteriore concentrazione si giunge al punto 246 dove si depongono tre sali (carbonato e solfato sodico e burkeite) in rapporto costante.

Dal secondo diagramma, fig. 106, si vede come scompare a temperatura più alta la fase  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  e come si estende la fase burkeite. La solubilità del cloruro sodico resta praticamente invariata con la temperatura mentre cresce quella degli altri sali. Per evaporazione a caldo si separa NaCl, mentre per raffreddamento si separano successivamente i due altri sali. Riscaldando la soluzione si può di nuovo concentrare separando altro NaCl e così via, riuscendo a separare così il cloruro dagli altri sali. Dalla miscela di questi ultimi si può precipitare con  $\text{CO}_2$  il bicarbonato sodico che, come già visto per calcinazione dà  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $\text{CO}_2$  che rientra in ciclo.

Il metodo più semplice di utilizzare la burkeite è quello di impiegarla per produrre soda caustica per caustificazione con calce.

La grande maggioranza del carbonato sodico che si trova in commercio è però prodotto dal cloruro mediante il processo Solvay oggi impostosi in tutto il mondo.

Una gran parte del prodotto ottenuto per questa via viene poi caustificata per fabbricare soda caustica (la quale è pure ottenibile, come vedremo, direttamente dal sale per elettrolisi).

rare preci-  
nge al pun  
cela, fino  
giunge al  
(carbona-  
sperto co-

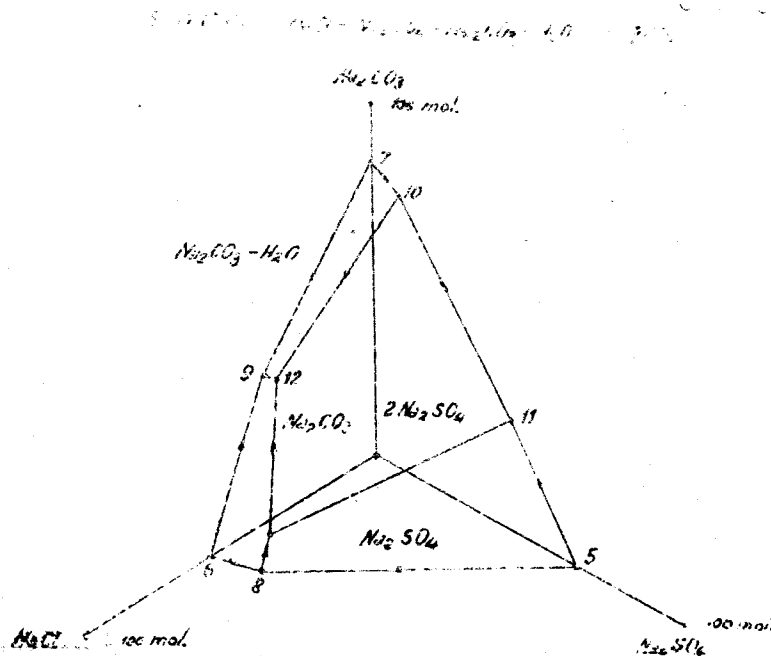
106, si  
alta la fa-  
fase bur-

o resta  
ura men-  
r evapora-  
er raffredd  
due altri  
di nuovo  
i via,  
egli al-  
ni si può  
ico che,

CO<sub>3</sub> e CO<sub>2</sub>

ilizzare  
r produrre  
calce.  
rbonato  
è prodotto  
y oggi im-

ottenuto  
per abbri-  
sanibile,  
elettro-



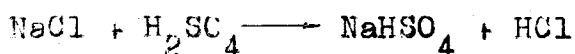
Punto	FASI SOLIDE	MOLECOLE per 1000 MOLECOLE DI ACQUA			
		Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	NaCl	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	TOTALE
5	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	---	---	64.2	64.2
6	NaCl	---	55.6	---	55.6
7	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O	52.9	---	---	52.9
8	NaCl, Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	---	51.8	11.7	63.5
9	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O, NaCl	42.1	36.8	---	78.9
10	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O, busckite	77.8	---	8.7	86.5
11	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , busckite	31.3	---	43.5	74.8
12	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O, NaCl, busckite	41.1	35.7	3.4	80.2
13	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , NaCl, busckite	7.9	47.2	11.2	66.2

Fig. 100

### Processo Leblanc

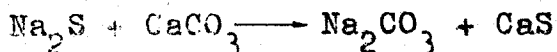
Prima di parlare del processo Solvay accenniamo al processo Leblanc ormai completamente abbandonato, ma che ha una notevole importanza nella storia della chimica perchè può considerarsi come il primo esempio di grande industria chimica.

Questo processo trasformava anzitutto il cloruro sodico in solfato



Questa prima reazione è già economicamente poco conveniente perchè richiede un consumo notevole di acido solforico e dà un sottoprodotto come l'HCl che, specialmente ai tempi del Leblanc, non aveva una grande richiesta.

Il solfato sodico veniva poi trattato in forni rotativi dove era ridotto con carbone e contemporaneamente reagiva con del calcare secondo le due reazioni:



Data l'alta temperatura che provocava una certa dissociazione del carbonato sodico, e la presenza di umidità, nel processo si aveva sempre una certa formazione di soda caustica.

La massa fusa finale veniva raffreddata, lisciviata con acqua che asportava il carbonato sodico; la soluzione veniva infine concentrata fino a cristallizzazione del carbonato sodico (con 10 mol. di  $\text{H}_2\text{O}$ ).

La reazione del sale con acido solforico era eseguita nei cosiddetti "forni a solfato" nei cui tipi più antichi le sostanze reagenti erano contenute in grandi capsule girevoli, scaldate, da fumi di combustione. In seguito si adottarono dei forni a muffole che furono impiantati anche nelle fabbriche di acido cloridrico (nella scorsa guerra forni di questo tipo furono usati anche per produrre acido nitrico, per trattamento del nitrato sodico con acido solforico). Di questi forni parleremo in seguito trattando dell'acido cloridrico.

L'acido cloridrico che si sviluppava in questi processi veniva assorbito facendolo venire a contatto con acqua, in speciali apparecchi di assorbimento in gres (dato che nessun metallo resiste all'HCl gassoso e umido tranne la lega rame-nichel). Tali apparecchi di assorbimento di solito non erano di grandi dimensioni perchè la dissoluzione dell'HCl in acqua è molto facile e si verifica normalmente per semplice contatto delle due fasi senza che il gas sia fatto gorgogliare entro il liquido per ridurre così le perdite di carico e quindi la sovrapposizione nei forni. Gli assorbitori sono a colonna oppure formati da apparecchi in serie, sono stati descritti a pag. 131-132.

Il solfato sodico prodotto nella prima fase del processo Leblanc come si è detto, era trasformato in carbonato per trattamento col calcare e polverino di coke. In Inghilterra, dove si ebbe il primo sviluppo del processo, al posto del calcare si preferivano certe marne speciali che davano risultati migliori perchè più incoerenti e quindi più facilmente miscelabili con le altre sostanze reagenti.

Un grande inconveniente del processo Leblanc è che il solfuro di calcio ottenuto co-

cu-N

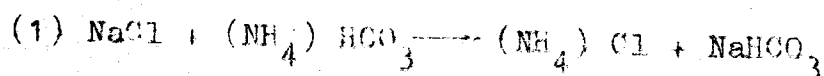
me sottoprodotto, oltre a essere un prodotto di scarso impiego, tende ad idrolizzarsi sviluppando  $H_2S$ ; perciò le fabbriche di soda Leblanc dovevano essere impiantate lontano dalle abitazioni oppure in riva al mare per poter scaricare in esso il solfuro ed eventualmente le soluzioni cloridriche prodotte.

Un problema analogo si ha come vedremo, nelle fabbriche di soda elettrolitica, in cui si ottiene come sottoprodotto dal cloro che è solo in parte utilizzabile e che ha un'azione ancora più perniciosa dell' $H_2S$  sulla vita umana e sulla agricoltura.

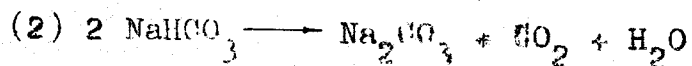
Il problema dell'eliminazione del cloro è stato risolto in maniera soddisfacente nel processo Solvay in cui esso è fissato come cloruro di calcio.

### Processo Solvay

Il processo Solvay fa reagire il sale invece che con acido solforico, con bicarbonato ammonico in soluzione:



Il bicarbonato sodico formato è poco solubile e precipita; esso viene separato e quindi decomposto per riscaldamento in carbonato e  $\text{CO}_2$

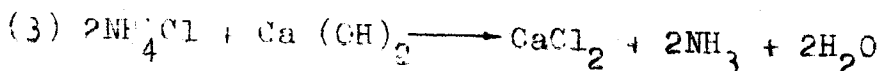


La grande economia del processo Solvay consiste specialmente nella realizzazione dei recuperi che in esso si verificano in maniera completa come in poche altre industrie chimiche. Tali recuperi permettono di tenere in ciclo chiuso le sostanze costose (come l'ammoniaca) usate nelle reazioni, e anche le uniche

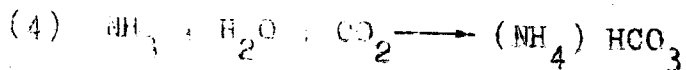
materie prime che occorre fornire sono, come vedremo, il sale e del calcare.

Tali recuperi sono ottenuti nel modo seguente.

Il cloruro ammonico prodotto nella reazione (1) vien trattato con calce per dar luogo a cloruro di calce e ammoniaca:



In questo modo si recupera l'ammoniaca che viene assorbita con acqua ed impiegata mediante un trattamento con  $\text{CO}_2$  per produrre il bicarbonato ammonico necessario per la reazione (1):



L'anidride carbonica necessaria per quest'ultima reazione è ottenuta arrostando in un forno a calce del calcare:



ed in parte anche mediante la reazione (2).

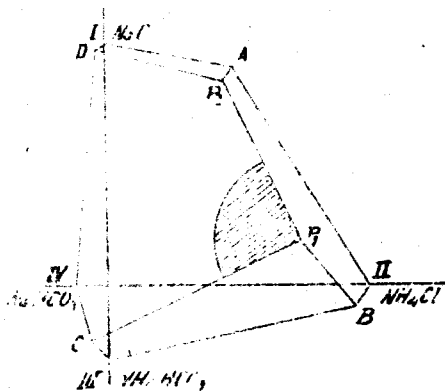
La reazione (5) dà luogo anche a del  $\text{CaO}$ , che per trattamento con acque fornisce la calce spenta impiegata nella reazione (3).

Nella serie complessiva delle reazioni le uniche materie prime impiegate sono il sale e il carbonato di calcio e si produce carbonato di sodio come prodotto principale e cloruro di calcio come sottoprodotto.

Rispetto al processo Leblanc si ha il grande vantaggio di non richiedere consumo di acido solforico e di dare invece di un sottoprodotto senza valore e difficilmente smaltibile come il solfuro di calcio, del cloruro di cal-

cin che, a parità di condizioni, il vantaggio della sterilità, della minore tossicità.

La reazione (1) è spostata verso destra per la minore solubilità che possiede il bicarbonato sodico, rispetto agli altri componenti presenti. Per vedere come varii in questa reazione la solubilità di ciascuno dei sali per la presenza di altri in soluzione, riferiamoci alla figura III.



In figura III, i punti I, II, III, IV sui quattro assi rappresentano rispettivamente le solubilità a 20° delle quattro specie presenti  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$  allo stato puro, mentre le linee che vanno dall'uno all'altro di tali punti rappresentano la variazione della solubilità di uno dei componenti per aggiunta in soluzione di un altro che possiede con esso un'ione in comune. Così se ad una soluzione satura di  $\text{NaCl}$  si aggiunge del cloruro ammonico la solubilità del sistema binario  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  varia secondo la curva I a II che presenta in A un punto singolare. Analogamente dicasi per le altre curve II a III, III C IV e IV D I che corri-



spendono agli altri tre sistemi binari possibili. I quattro punti A, B, C, D, corrispondono alla formazione di eutectici in ognuno dei sistemi binari.

Le solubilità a 0° dei quattro componenti puri espresse in mole/litro sono le seguenti:

I	NaCl	6,09
II	NH <sub>4</sub> Cl	5,57
III	NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub>	1,52
IV	NaHCO <sub>3</sub>	0,82

Le composizioni dei quattro eutectici sono le seguenti:

A	NaCl	4,89	NH <sub>4</sub> Cl	2,73
B	NH <sub>4</sub> Cl	5,42	NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub>	0,46
C	NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub>	1,39	NaHCO <sub>3</sub>	0,58
D	NaHCO <sub>3</sub>	0,09	NaCl	6,00

Il sistema eterogeneo costituito, dalla soluzione dei quattro sali e della fase vapore, per la regola delle fasi sarebbe un sistema invariante soltanto quando sono presenti quattro fasi solide diverse, infatti sarebbe:

$$V = 4 + 2 - 6 = 0$$

avendosi quattro componenti indipendenti e sei fasi.

Se deriverebbe quindi che solo in tal caso il sistema non sarebbe in grado di subire modificazioni di composizione (non di quantità) delle singole fasi.

In realtà ci si trova non in presenza di un semplice equilibrio fisico, ma di un equilibrio chimico e perciò la varianza del sistema viene limitata anche dalle costanti di equilibrio indipendenti.

Perciò la regola delle fasi valida per equilibri fisici (dove  $f$  è il numero delle fasi indipendenti e  $n$  è il numero dei componenti):

$$V = n + 2 - f$$

diventa

$$V = n + 2 - f - K$$

dove  $K$  è il numero delle costanti di equilibrio indipendente ed  $f$  è il numero totale delle fasi presenti. Scompare allora la limitazione di fasi indipendenti.

Nel nostro caso esiste un'equazione di equilibrio (1), che limita il numero delle fasi solide presenti a 3 in condizioni di equilibrio. La costante di equilibrio della reazione in soluzione è difficilmente esprimibile con una equazione matematica, perchè in soluzione i sali sono dissociati in modo diverso a seconda della concentrazione e si ha in realtà una reazione tra ioni. Il problema si semplifica quando si è in presenza di più fasi solide. In tal caso la concentrazione è funzione del prodotto di solubilità.

Se potessero sussistere tutte le quattro fasi solide (cosa che è esclusa dalla regola delle fasi sopra enunciate), nelle condizioni di equilibrio, il prodotto di solubilità delle due specie presenti al primo membro della (1)

solo in tal  
o di subire  
di quantità)

in presenza  
a di un equi  
del sistema  
di equili-

si valida  
numero delle  
dei componen-

li equilibrio  
le delle fasi  
zione di fa-

l'equazione  
numero delle  
ioni di equi-  
della reazio-  
primibile  
è in solu-  
io diverso a  
na in realtà  
si semplifi-  
fasi solide.  
zione dal pro

tutte le quat  
sa dalla rego  
lle condizio-  
solubilità del  
mbro della(1)

deve essere uguale al prodotto delle solubilità delle specie presenti al secondo membro; infatti se così non fosse una parte dei sali solidi il cui prodotto di solubilità è maggiore passerebbe in soluzione. Se si calcolano questi prodotti di solubilità in base ai valori suddetti si ottengono i risultati:

$$(\text{NaCl}) \times (\text{NH}_4\text{HCO}_3) = 0,69 \times 1,52 = 9,25$$

$$(\text{NaHCO}_3) \times (\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,82 \times 5,57 = 4,57$$

Come si vede il prodotto di solubilità delle specie presenti al primo membro è maggiore di quello delle specie presenti al secondo. Ne segue che il sistema in tali condizioni non può sussistere in equilibrio e si avrà infatti la dissoluzione delle specie più solubili fino alla scomparsa di una di esse dallo stato solido.

Questo significa che non possono coesistere allo stato solido NaCl e NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>, e che perciò la soluzione di uno dei due non può essere satura. In queste condizioni il numero delle fasi si abbassa di una ed il sistema risulta monovariante come si sapeva.

Nello stesso diagramma della figura sono rappresentate le variazioni delle concentrazioni delle soluzioni sature in equilibrio con tre solidi come corpi di fondo.

Tali soluzioni sature possono essere evidentemente solo due, dato che il cloruro sodico ed il bicarbonato ammonico non possono essere contemporaneamente allo stato solido. Le loro composizioni sono date dai punti P<sub>1</sub> e P<sub>2</sub> che corrispondono rispettivamente alla presenza allo stato solido di NaHCO<sub>3</sub> - NH<sub>4</sub>Cl - NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> e NaHCO<sub>3</sub> - NH<sub>4</sub>Cl - NaCl.

Se alla prima soluzione satura si aggiunge ad esempio dell'NaCl questo resta in soluzione e la composizione del liquido si sposta lungo le  $P_1$ ,  $P_2$  mentre una parte del bicarbonato ammonico si scioglie.

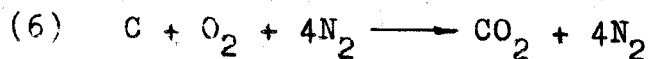
Giunti in  $P_2$  tutto il bicarbonato ammonico sarà sciolto, mentre la soluzione risulterà satura di NaCl.

In pratica per il processo Solvay interessano solo le soluzioni sature in bicarbonato ammonico che sono abbastanza vicine al punto  $P_1$  (zone tratteggiate). La trasformazione dell'cloruro sodico in bicarbonato non è completa, ma resta sempre una certa quantità di sale ed una certa quantità di bicarbonato ammonico in soluzione.

Per aumentare la resa è bene impiegare un eccesso di quest'ultimo, come mostra la seguente tabella che dà i contenuti finali in sale corrispondente a varie concentrazioni di ammoniaca in soluzione:

	40	50	60	70	80	90	100	110	g. $NH_3$	per l.
318	292	286	280	274	268	261	254	248	" NaCl	" "

Per ciò che riguarda la reazione (4) di formazione del bicarbonato ammonico, abbiamo detto che il  $CO_2$  per essa necessario è ottenuto mediante la reazione (5) di calcinazione del calcare. In questa reazione oltre al  $CO_2$  prodotto per la dissociazione del carbonato di calcio se ne ottiene dell'altro per combustione del carbone che è mescolato al calcare nei forni:



per questa reazione si avrebbero dei fumi con un tenore massimo teorico in  $\text{CO}_2$  del 20%, però per la presenza della reazione (5) di dissociazione, tale contenuto giunge fino al 30%. Unendo a questi gas l'anidride carbonica ottenuta nella dissociazione del bicarbonato secondo la reazione (2) si può avere una percentuale di  $\text{CO}_2$  del 35%.

I forni a calce usati nel processo Solvay hanno la caratteristica forma schematizzata in figura 108.

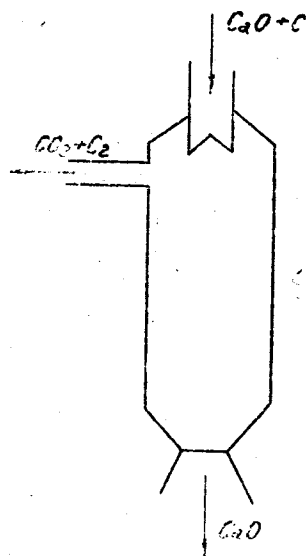


Fig. 108

Il caricamento della miscela, calcare e carbone, avviene dall'alto mentre dal basso si invia l'aria. La carica è regolata in modo che la quantità di  $\text{CO}_2$  prodotta è maggiore di quella richiesta dal processo; l'eccesso di  $\text{CO}_2$  prodotta viene scaricata nel camino. Ciò vien fatto per evitare il pericolo che, mancando del  $\text{CO}_2$  venga aspirata dell'aria.

Questi forni hanno delle dimensioni notevoli e quindi presentano dei disperdimenti termici proporzionalmente limitati, inoltre si ha buon recupero del calore perchè tanto il  $\text{CO}_2$  che il  $\text{CaO}$  sono scaricati a temperatura moderate. Infatti nella parte bassa si ha una zona di raffreddamento del  $\text{CaO}$  con preriscaldamento dell'aria mentre nella parte superiore si ha preriscaldamento della miscela fresca a spese del calore sensibile del  $\text{CO}_2$  prodotto.

satura si ag-  
resta in so-  
ido si sposta  
l bicarbonato

carbonato am-  
uzione risul-

so Solvay in-  
in bicarbona-  
cine al punto  
mazione dell'

è completa, ma  
sale ed una  
nico in solu-

bene impiega-  
e mostra la  
i finali in  
trazioni di

$\text{NH}_3$	per l.
$\text{NaCl}$	" "

reazione (4)  
nico, abbiamo  
io è ottenuto  
azione del cal  
 $\text{CO}_2$  prodotto

di calcio se  
ione del car-  
i forni:

$\text{N}_2$

L'anidride carbonica miscelata d'azoto che esce dai forni a calce, viene privata dalla polvere di coke trascinata e quindi va agli apparecchi di reazione con l'ammoniaca.

Negli impianti moderni la formazione del bicarbonato ammonico è stata eliminata, e si tratta direttamente la soluzione salina prima con  $\text{NH}_3$ , e poi con  $\text{CO}_2$ .

La prima reazione si esegue in apparecchi detti "saturatori". La soluzione salina ad una concentrazione di circa il 30% può essere ottenuta direttamente pompando dell'acqua in pozzi praticati nei giacimenti di salgemma (come si fa nell'impianto di Rosignano) oppure sciogliendo il sale greggio ottenuto nelle saline (lavorazione eseguita nell'altro stabilimento italiano di soda Solvay a Monfalcone).

Nel corso della saturazione con  $\text{NH}_3$  precipitano i sali di magnesio e ferro contenuti nella soluzione rispettivamente come carbonato e idrato (si produce carbonato di magnesio perchè l' $\text{NH}_3$  impiegata, che è ottenuta per ricupero, contiene sempre un po' di  $\text{CO}_2$ ).

Un tipo di apparecchio di saturazione è rappresentato nella figura 109. Essò consiste in due grandi caldaie B, B' munite di agitatori che contengono la soluzione salina e che sono messe alternativamente in comunicazione con il recipiente A dove giunge l'ammoniaca.

La soluzione salina, per il moto degli agitatori tende a circolare dalle caldaie B ad A; qui vengono a contatto con l'ammoniaca e la assorbono; per facilitare l'assorbimento la caldaia A è raffreddata mediante un serpentino in cui circola acqua fredda.

Avvenuta la saturazione fino al grado voluto, la soluzione è inviata nel decantatore C dove deposita le impurezze. Il recipiente di sa-

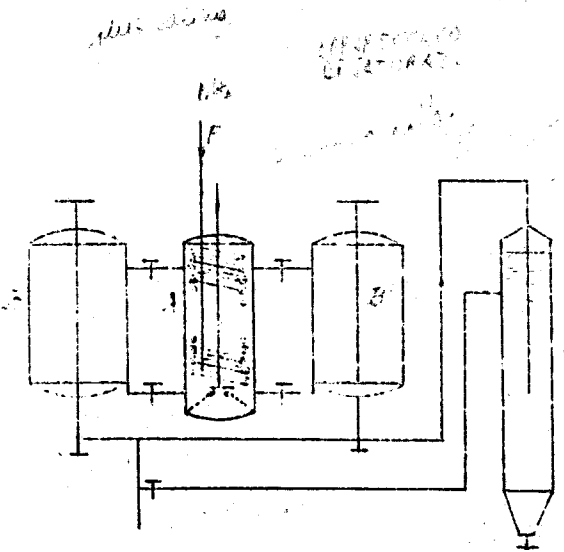
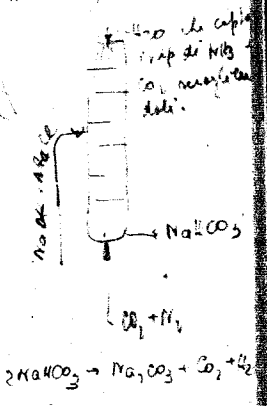
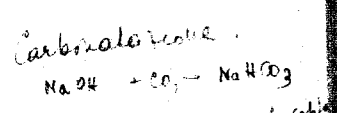
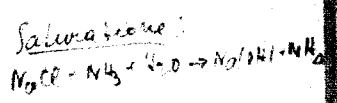


Fig. 109

turazione A è provvisto di un tubo F che permet-  
 te una eventuale aggiunta di sale in polvere quan-  
 do la diluizione della salamoia risultasse ec-  
 cessiva.

Per la carbonatazione delle salamoie  
 ammoniacali così ottenute si usano apparecchi  
 a colonna con piatti di ghisa simili a quelli  
 usati per la distillazione con rettifica. Il  
 $CO_2$  misto ad azoto viene inviato dal basso del-  
 la colonna mentre la soluzione da carbonatare  
 è introdotta a metà altezza e scorre verso il  
 basso incontrando l'anidride carbonica che sa-  
 le. La reazione è esotermica, perciò occorre  
 raffreddare la colonna con serpentine percorsi-  
 da acqua fredda.

Ciò nonostante si ha sempre nella co-  
 lonna una notevole tensione di vapore di  $NH_3$  e  
 $CO_2$  che porterebbe ad una certa perdita di  
 questi gas; per evitare questo pericolo, dal-  
 l'alto della colonna si fa cadere una pioggia  
 d'acqua che li capta sciogliendoli.

La reazione di carbonatazione è piut-  
 tosto lenta anche per la bassa pressione par-

lata d'azo-  
 privata dal  
 di va agli  
 ca.  
formazione  
minata,  
e salina pri

e in appa-  
 one salina  
 % può esse-  
 ll'acqua in  
 lgera (come  
 pure scio-  
 le saline  
 bilimento  
 ).

e con  $NH_3$   
 ro contenuti  
 carbonato  
 gnesio per-  
 per ricupe-

saturatione  
 sso consiste  
 i agitatori  
 che sono  
 one con il

Il moto degli  
 ldaie B ad  
 niaca e la  
 ento la cal-  
 rperentino in

no al grado  
 ecantatore C  
 iente di sa-

ziale di  $\text{CO}_2$ , perciò queste colonne sono di solito piuttosto alte; inoltre esse sono di sezione relativamente piccola, cosicchè il gas che gorgoglia provoca una agitazione talmente forte che il bicarbonato sodico non deposita nei piatti, ma può essere estratto dal basso della colonna insieme con il liquido.

Si vede che la reazione non può svolgersi in maniera completa e che resta sempre una piccola quantità di cloruro sodico che non ha reagito. La seguente tabella dà le composizioni corrispondenti a diversi piatti della colonna di carbonatazione. Il piatto 1 corrisponde a quello più basso in cui si ha l'introduzione del  $\text{CO}_2$ , il piatto 18 corrisponde ad un'altezza intermedia.

Si vede che nel piatto 1 che è quello di scarico della soluzione si ha ancora un contenuto rilevante in  $\text{NaCl}$  che va perduto; esso corrisponde pure come è logico al contenuto massimo in cloruro ammonico e minimo in ammoniaca libera.

Piatto	Temp.	$\text{NH}_3$		$\text{NH}_4\text{Cl}$	$\text{NaCl}$	$\text{CO}_2$
		libera	combinata			
18	40	81,2	88,2	21,4	242,4	77
15	48,5	66	88,6	60,45	210	69,1
10	47	46	89	112,88	150,6	54
5	37	30	89,6	159,42	105,8	43,1
1	29	23	89,8	178,69	88,3	40

Il prodotto che esce dalle colonne di carbonatazione viene filtrato per separare il bicarbonato sodico. A questo scopo si usano dei filtri cilindrici ruotanti ad asse orizzontale. La soluzione è spruzzata su tutta la superficie del cilindro e costituisce la parte filtrante; mentre l'interno di esso è mantenuto in depre-



sono di so-  
no di sezio  
il gas che  
lmente forte  
ita nei piat  
o della co-

on può svol-  
ta sempre  
ico che non  
le composi-  
ti della co-  
l corrispon-  
l'introduzio  
e ad un al-

che è quel-  
ancora un  
perduto; es-  
l contenuto  
o in ammonia

	NaCl	CO <sub>2</sub>
	242,4	77
5	210	69,
8	150,6	54
2	105,8	43,
9	88,3	40

e colonne di  
eparare il  
si usano dei  
orizzontale.  
a superficie  
filtrante;  
o in depres-

sione. In questo modo la soluzione passa all'interno e viene asportata mentre si forma sulla superficie del cilindro una crosta di bicarbonato sodico che viene staccata continuamente da una lama raschiatrice fissa disposta contro il cilindro in posizione opportuna. Oggi si preferiscono dei filtri chiusi che riducono le perdite in ammoniaca.

Il bicarbonato sodico viene poi, come abbiamo detto calcinato per dar luogo al carbonato sodico.

La calcinazione si esegue in cilindri ruotanti chiusi, scaldati esternamente mediante fumi di combustione. Il bicarbonato si alimenta da un estremo del cilindro mediante una tramoggia e si sposta verso l'altro estremo per gravità essendo il cilindro leggermente inclinato. Per evitare l'adesione del materiale alle pareti, nell'interno del cilindro è disposto un sistema di catene distese nel senso della lunghezza, le quali, mentre il cilindro gira, strisciano contro la parte bassa di esso staccando le incrostazioni. All'altro estremo del cilindro si ha una specie di cucchiaio che raccoglie il carbonato prodotto e lo porta all'esterno mediante una coclea. Il sistema di caricamento e di scarico è studiato in maniera da evitare tutte le perdite del CO<sub>2</sub> prodotto nella decomposizione;

questo, come abbiamo detto, viene poi aggiunto ai fumi ottenuti nei forni a calce e impiegato nel processo di carbonatazione.

La calcinazione del bicarbonato sodico può essere anche eseguita in apparecchi di altro tipo su cui non ci dilunghiamo.

Le acque madri della filtrazione sono trattate con calce come dalla reazione (3) per recuperare l'ammoniaca. Si usano a tale scopo delle coppie di colonne di rettifica, nella prima delle quali si esegue una semplice

distillazione per recuperare l'ammoniaca libera, mentre nella successiva si introduce a metà altezza del latte di calcio per decomporre il cloruro ammonico secondo la stessa reazione.

Dalla seconda di queste colonne si ottiene in alto l'ammoniaca ed in basso la ciclo e in basso le acque madri che sono eliminate.

Questa acque madri hanno in media la composizione seguente (in grammi per litro):

	gr./litro		gr./litro
$\text{CaCl}_2$	75-85	$\text{CaCO}_3$	5-20
$\text{NaCl}$	19-48	$\text{CaSO}_4$	1-3
$\text{CaO}$	3-10		

Come si vede esse hanno un forte contenuto in cloruro di calcio (che non viene recuperato perchè non possiede notevoli applicazioni) e cloruro sodico residuo dovuto al fatto che le reazioni del processo non sono quantitative. Il carbonato sodico ottenuto con il processo Solvay è anidro, perchè nel processo di calcinazione ad alta temperatura tutta l'acqua della reazione e l'umidità del bicarbonato vengono eliminate con il  $\text{CO}_2$ .

Questo fatto è un grande vantaggio rispetto al processo Leblanc che forniva solo delle soluzioni, perchè con ciò si elimina il processo di concentrazione sempre costoso, che fornisce poi del carbonato cristallizzato con acqua equindi a titolo inferiore.

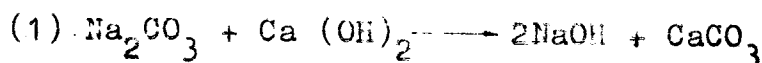
### Soda caustica da carbonato sodico

Una gran parte del carbonato sodico prodotto col processo Solvay viene caustificato per trasformarlo in idrato di sodio.

La soda caustica inoltre può pure ottenersi per via diretta dal cloruro di sodio mediante il processo elettrolitico. Questi due processi sono oggi impiegati entrambi su larga misura e risulta più conveniente l'uno piuttosto che l'altro a seconda del costo più o meno grande dell'energia elettrica rispetto a quello dell'energia termica (il consumo di carbone è piuttosto forte nel processo Solvay e così pure nel successivo processo di caustificazione).

In Italia come si è più detto, esistono due impianti Solvay a Rosignano e a Monfalcone che producono carbonato e idrato sodico e si hanno pure diversi impianti per la produzione di soda elettrolitica. Sulla convenienza degli impianti elettrolitici ritorneremo nel capitolo successivo.

Il processo di caustificazione del carbonato sodico si basa sulla reazione seguente:



La reazione che si svolge in soluzione è una reazione ionica; tanto il latte di calce, come il carbonato di calcio sono poco solubili nell'acqua, ma essendo fra le due solubilità minore quella del carbonato, il senso della reazione è spostato verso destra. La reazione evidentemente non può essere completa, tanto più che per la formazione di idrato sodico la dissociazione dell'idrato di calcio, che ha con il precedente l'ione OH' in comune, tende a diminuire.

Infatti come è noto il rapporto delle concentrazioni degli ioni dissociati e del com-

gr./litro

5-20

1-3

aca libera,  
a metà al-  
orre il clo-  
ione.

onne si ot-  
a ciclo e  
tinate.

a media la  
litro):

an forte con  
viene ri-  
l applica-  
to al fat-  
sono quan-  
to con il  
processo  
tutta l'ac-  
icarbonato

antaggio  
niva solo  
limba il  
stoso, che  
zzato con

posto indissociato per una data temperatura è costante

$$(2) \quad \frac{[Ca^{2+}] \cdot [OH']^2}{Ca(OH)_2} = K$$

essendo K la costante di dissociazione. Si capisce che aumentando la concentrazione degli ioni OH', in soluzione, ad esempio per aggiunta di una nuova base come l'idrato sodico, data la costante di K, bisogna che aumenti il denominatore, cioè che aumenti la concentrazione dell'idrato di calcio indissociato. Questo fenomeno produce un rallentamento della reazione, perchè vengono ad essere sottratti un certo numero di ioni Ca<sup>2+</sup>.

Queste considerazioni sono valide solo in prima approssimazione, perchè nelle soluzioni elettrolitiche concentrate la legge delle azioni di massa non vale più in maniera rigorosa. Dato che la reazione avviene tra ioni è chiaro che il suo svolgimento dipenderà dalla concentrazione degli ioni delle sostanze meno dissociate che si trovano nella soluzione, che come abbiamo detto sono il carbonato e l'idrato di calcio.

Nel nostro caso la soluzione dell'idrato di calcio è sempre satura perchè il latte di calce è una sospensione acquosa che porta sempre nuovo Ca(OH)<sub>2</sub> in soluzione a mano a mano che essa viene consumata. Quindi la concentrazione Ca(OH)<sub>2</sub> dell'idrato di calcio indissociato in soluzione risulta costante per ciascuna temperatura ed al posto del rapporto (2) può considerarsi il prodotto

$$(3) \quad [Ca^{2+}] \cdot [OH']^2 = K'$$

analogamente per il carbonato di calcio dovrà essere costante il prodotto

$$(4) \quad [Ca^{II}] \cdot [CO_3^{II}] = K''$$

dato che gli ioni sono anche qui in una soluzione satura in presenza di carbonato di calcio solido. Dalle espressioni (3) e (4), risolvendo rispetto a  $Ca^{II}$  si ha:

$$[Ca^{II}] = \frac{K'}{[OH']^2} = \frac{K''}{[CO_3^{II}]}$$

cioè

$$(5) \quad \frac{[OH']^2}{[CO_3^{II}]} = \frac{K'}{K''} = K'''$$

La reazione di trasformazione dell'idrato di calcio in carbonato di calcio è retta quindi dalla legge (5). Osserviamo ora che il rendimento della reazione (1) è espressa dal rapporto

$$\eta = \frac{[OH']}{[CO_3^{II}]}$$

Per avere una buona resa, occorre quindi metter si nelle condizioni in cui questo rapporto sia il più grande possibile; potendosi scrivere:

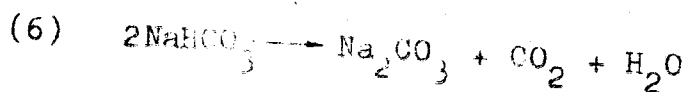
$$\eta = \frac{K'''}{[OH']}$$

Si vede che la detta resa è tanto più elevata quanto più piccola è la concentrazione degli ioni OH.

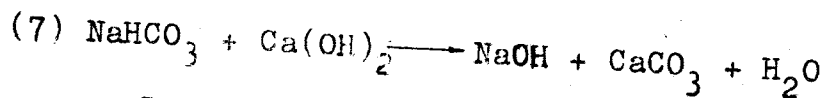
La temperatura in questo caso agisce molto poco sulle costanti di dissociazione, quindi il suo effetto sull'equilibrio della reazione è limitato; essa ha invece una notevole in-

fluenza sulla velocità.

Nella pratica la soluzione di carbonato di sodio non è ottenuta per dissoluzione della soda Solvay, ma piuttosto dal bicarbonato che, come abbiamo visto, si ottiene nella penultima fase di lavorazione del processo Solvay. In questo modo si evita l'operazione costosa di arriccamento del bicarbonato per passare a carbonato. Il bicarbonato viene invece solo parzialmente trasformato in carbonato sospendendolo in acqua e quindi scaldandolo con ciò si provoca la dissociazione:



Questa dissociazione si verifica per circa metà del bicarbonato presente. La soluzione che contiene metà di carbonato sodico e metà di bicarbonato viene trattata con calce; il carbonato reagisce al modo solito secondo la (1), mentre il bicarbonato dà pure dell'idrato sodico secondo la reazione:



L'idrato di calcio occorrente per la reazione può essere in parte ottenuto per spegnimento dell'ossido di calcio prodotto nei forni a calce usati nel processo Solvay per la fabbricazione del  $\text{CO}_2$ .

Il trattamento del bicarbonato più carbonato sodico con calce viene eseguito in recipienti cilindrici muniti di agitatore; il carbonato di calcio insolubile prodotto viene separato per decantazione e successiva filtrazione in filtri rotativi del tipo visto.

In alcuni casi insieme alla calce spenta viene introdotta della calce viva la qua

le su spreco dell'energia dell'assorbimento, a spese dell'acqua prodotta nella reazione; con ciò è possibile sfruttare anche il calore di spegnimento della calce. In America per la separazione del carbonato di calcio vengono usati dei decantatori Lorr, che presentano delle buone caratteristiche specialmente per grandi produzioni.

I fanghi di decantazione posseggono sempre un certo contenuto in soda, accanto eventualmente a certi composti come la gailussite, composti di acqua dell'idrato di sodio con l'idrato di calcio. Per recuperare la soda dei fanghi, questi subiscono una serie di lavaggi in vasche successivamente, di queste l'ultima è alimentata con acqua pura e la soluzione in essa ottenuta è impiegata per il lavaggio nella penultima vasca e così via fino alla prima vasca in cui sono introdotti i fanghi di partenza.

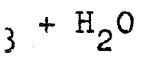
Non si può partire da soluzioni concentrate perchè si hanno basse rese, d'altra parte non conviene neppure partire da soluzioni troppo diluite perchè bisogna in tal caso sostenere delle elevate spese di concentrazione. Di solito si usano delle soluzioni di concentrazione intermedia al 10-12%.

Il processo di caustificazione del carbonato sodico viene impiegato in molti casi per il recupero della soda caustica dalle soluzioni impiegate per la depurazione del  $\text{CO}_2$  dei gas prodotti in certe lavorazioni (gas di coke-ria, ossigeno e azoto, purificazione dell'aria ecc.). In questi casi si ottiene una soluzione di carbonato diluita, ma ciò non è un inconveniente in quanto anche la soda caustica deve essere ottenuta sciolta in acqua, cosicchè la soluzione eccedente dall'incendio di caustificazione può senz'altro essere rinviata in ciclo attraverso gli apparecchi di assorbimento.

NaOH CoCl<sub>2</sub>  
Caustic

i carbo-  
uazione  
carbona-  
nella  
esso Sol  
one co-  
per pas-  
invece  
nato so-  
olo con

fica per  
a soluzio  
ico e ma-  
alce; il  
ndo la  
l'idrato



e per la  
per spegni  
ei forni  
la fabri-

to più  
ito in re  
e; il car  
lene sepa  
trazione

alce  
va la qua

Negli altri casi però le soluzioni di soda caustica prodotte per caustificazione di  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  vanno concentrate fino a giungere al prodotto solido, che è quello richiesto in commercio, per i maggiori vantaggi che esso presenta (minor peso a parità di prodotto utile, facilità di trasporto, eliminazioni di recipienti a tenuta di liquido, ecc.).

La concentrazione della soluzione di soda è una operazione che occorre eseguire come vedremo anche per la soda elettrolitica; la quantità di acqua che occorre evaporare è di circa 9 Kg. per Kg. di soda.

Occorre tener presente poi che nelle soluzioni di soda caustica sono sempre presenti dei composti di solvatazione dell'idrato sodico con acqua i quali si formano con processo esotermico, donde lo sviluppo di calore che si ha sciogliendo NaOH in acqua. Questi composti devono essere dissociati se si vuole una completa eliminazione dell'acqua contenuta nel prodotto, e siccome la loro decomposizione si verifica a temperatura relativamente elevata, occorre che la concentrazione sia condotta ad una temperatura superiore a quella realizzabile eseguendo interamente un processo a multiplo effetto.

In genere solo per la preconcentrazione si usano degli apparecchi a multiplo effetto al cui funzionamento abbiamo già accennato in precedenza. Con una serie di tre apparecchi è possibile avere una soluzione al 30% in NaOH partendo da una soluzione iniziale al 10%. La concentrazione successiva della soluzione viene eseguita in un concentratore a parte, funzionante sotto vuoto e scaldato da vapore proveniente direttamente dal generatore, dato che quello sviluppato dal terzo apparecchio del



multiplo effetto, avrebbe una temperatura troppo bassa per realizzare una concentrazione efficace. La soluzione che si ottiene nel quarto apparecchio contiene una percentuale massima di circa il 50% di idrato sodico. Durante queste operazioni di concentrazione, si ha generalmente una separazione di sali presenti nella soluzione che hanno una minore solubilità dell'idrato (carbonato o cloruro sodico); questi si depositano in basso dell'evaporatore dove è installato un apposito recipiente che li raccoglie e che permette il loro scarico di tempo in tempo dopo la chiusura della valvola di comunicazione del concentratore.

Per ottenere una concentrazione più spinta occorre andare ad una temperatura superiore al 200° come è indicato nella tabella che segue:

	Concentrazione soluzioni NaOH		
Temp.	140°	238°	260°
NaOH%	40-47	77,5	82,6

Come si vede per giungere ad una concentrazione del 77,5%, occorre operare a 238°, mentre per avere una soda all'82,6% occorre andare a 260° (per soda al 100% bisognerebbe sorpassare i 600°).

L'impiego di alte temperature porta nella aggressività della soda caustica sui metalli; infatti a temperature moderate la soda caustica ha un'azione aggressiva relativamente moderata, cosicchè è impossibile impiegare per gli apparecchi di concentrazione descritti anche del ferro comune, innalzando la temperatu-

ra esso però dà luogo a composti con il ferro come il ferrito sodico, (reazione che è accompagnata da sviluppo di idrogeno), che producono una rapida corrosione dei recipienti. Altri metalli come l'alluminio zinco ecc. sono egualmente non impiegabili perchè danno con soda delle reazioni talmente violente che l'idrogeno prodotto può infiammarsi spontaneamente con esplosione.

Per questa ragione i barili in lamiera di ferro in cui è trasportata la soda caustica sono saldati autogenicamente in modo che siano evitati tutti i materiali di saldatura.

Tra i materiali resistenti alla soda vi sono certi acciai o ghise al nichelio, tuttavia anche questi sono sensibilmente attaccati col tempo. La concentrazione finale delle soluzioni di NaOH al 45-50% ottenute con le precedenti operazioni, si esegue in grosse capsule di forma emisferica, generalmente costruite in ghisa al nichelio con pareti spesse nella parte inferiore fino a 30-40 mm. (fig. 110).

Come è visibile in figura, la caldaia è scaldata dal basso dal fumo della combustione di gas d'acqua prodotto dal gasogeno B. La soluzione introdotta per la concentrazione finale è stata prima preriscaldata dai medesimi fumi prima che questi siano inviati al camino e che posseggono ancora una temperatura di 500-600°. I vapori sviluppati dalla capsula sono asportati mediante un'apposita tubazione. Finita la concentrazione, la capsula viene lasciata ancora qualche ora in riposo, quindi mediante una apposita gru viene sollevata e rovesciata nei barili di raccolta.

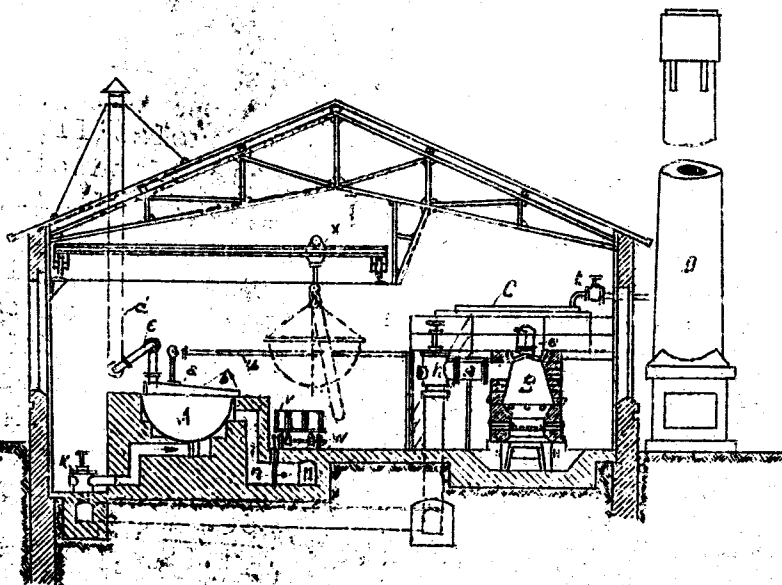
Nonostante che queste capsule siano fabbricate in ghisa o in acciaio al nichel e che nelle loro parte inferiore abbiano degli spessori fortissimi, tuttavia il loro consumo ri-

on il ferro  
che è accom-  
che produco-  
ienti. Altri  
inco ecc. so-  
hè danno con-  
nte che l'i-  
ontaneamen-

ili in lamie-  
a soda causti-  
modo che sia  
idatna.  
ti alla soda  
che lo, tutta  
e attaccati  
e delle solu-  
on le proce-  
sse capsule  
costruite in  
e nella parte  
10).

a, la calda-  
ella combu-  
gasogeno B.  
centrazione  
dai medesi-  
iati al cami-  
peratura di  
a capsula so-  
tubazione.  
ula viene la-  
o, quindi me-  
evata e rove-

psule siano  
in nichel e  
degli spes-  
consumo ri-



sulta molto, rapido cosicchè è necessario in ge-  
nere provvedere alla loro sostituzione solo  
dopo qualche anno di lavoro. In qualche caso  
si è cercato di attenuare l'azione aggressiva  
della soda caustica stabilendo un passaggio di  
corrente continua nel sistema soluzione reci-  
piente analogamente a quanto si ha nelle celle  
elettrolitiche. A tale scopo veniva messa la  
parete del recipiente in comunicazione con una  
sorgente di elettricità in maniera che funzio-  
nasse da catodo, mentre nella soluzione veniva  
immerso un catodo contornato da un opportuno  
diaframma. Il moto di ioni provocato così nel-  
la soluzione impediva che gli ioni ossidrili  
venissero a contatto con la parete esterna.  
Questo sistema però per la maggiore complica-  
zione ed il consumo di corrente non ha avuto  
applicazioni molto grandi.

La soda caustica ottenuta con il pro-  
cesso di concentrazione è generalmente impura e

e colorate in verdastro per la formazione di composti di manganese dovuti alla presenza di manganese nella ghisa. Per averla più pura, la massa fusa viene leggermente diluita cosicchè con il diminuire della sua viscosità la maggior parte delle impurezze e dei sali presenti (che hanno tutti una solubilità minore di NaOH) possono precipitare.

### Soda elettrolitica

Il processo elettrolitico, come è noto, produce delle soluzioni di soda caustica, per trattamento di soluzioni saline in apposite celle elettrolitiche. Questo processo che è molto diffuso in Italia, sarebbe certamente più conveniente in via assoluta nelle nostre condizioni di quello di caustificazione del carbonato sodico Solvay, se esistesse una sicura e remunerativa applicazione del cloro ottenuto come sottoprodotto.

Abbiamo già accennato alle difficoltà di questo problema, a proposito del collocamento dell'acido cloridrico e dell'eliminazione del solfuro di calcio ottenuto nel processo Leblanc; anche in questo caso si ha un prodotto che non può essere scaricato nell'aria o assorbito con acqua di scarico per le sue proprietà tossiche e che perciò deve essere fissato per dar luogo a composti stabili.

Di solito il cloro viene trattato con calce per fabbricare cloruro di calce o ipoclorito, prodotti che hanno una certa applicazione per le loro proprietà sbiancanti; altre applicazioni del cloro sono ad es. la fabbricazione di HCl sintetico, quello di aggressivi chimici, come l'iprite, di solventi come la trielina ecc.; importante è poi il processo Pomilio per la fabbricazione della cellulosa; tuttavia tutti que-

sti impianti richiedono una quantità di cloro relativamente limitata e costituiscono spesso industrie funzionanti solo in periodi particolari (aggressivi chimici), quindi il problema del cloro è ancora ben lungi dall'esser risolto.

Per la fabbricazione della soda elettrolitica si sono dovute superare delle notevoli difficoltà anzitutto per l'azione aggressiva del cloro prodotto nel processo, il quale attacca più o meno tutti i metalli impiegati come elettrodi, compreso il platino. Inoltre nei primi tempi si riusciva ad ottenere solo delle soluzioni contenenti concentrazioni relativamente scarse di NaOH e ancora molto NaCl, per il fatto che a mano che la soluzione veniva arricchita in soda, la corrente elettrica, oltre a provocare la migrazione dagli ioni Na e Cl del sale, (processo utile), veniva ad essere trasportata in misura sempre maggiore degli ioni della soda prodotta, ciò che costituiva una inutile perdita di energia. Ritorniamo in seguito su questo fatto e diremo degli accorgimenti adottati per evitarlo almeno in parte. Infine una ultima difficoltà che si è dovuto superare per allestire delle celle per produrre soda caustica, è quella della possibilità di reazione della soda prodotta al catodo con il cloro prodotto all'anodo per dar luogo ad ipoclorito che resta in soluzione. Vedremo che questo inconveniente, che praticamente annullerebbe la produzione di soda caustica, è stato abolito tenendo separata mediante appositi diaframmi il reparto anodico e quello catodico delle celle.

Prima di passare alla parte descrittiva, accenniamo alle basi teoriche della scissione elettrolitica dell'NaCl.

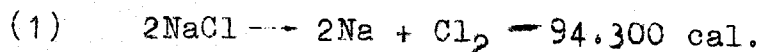
Come è noto il cloruro di sodio in soluzione si scinde pressochè interamente dissociato nei suoi ioni. Nell'elettrolisi si può ammettere che si verifichino le seguenti reazioni:

ione di  
senza di  
pure, la  
ossicena  
la maggior  
enti (che  
NaOH) pos-

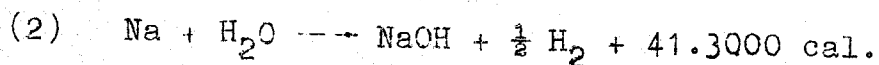
co è  
cristalli  
na in ap-  
processo  
e certa-  
nelle no-  
cazione del  
una sicu-  
oro otteng

difficoltà  
collocamen-  
nazione  
processo Le  
prodotto  
a o assor-  
proprietà  
sato per

tattato con  
o ipoclo  
applicazione  
re applica  
cazione di  
mirchi, co-  
lima ecc.  
per la fab-  
tutti pro-



Gli ioni Na che si depositano al catodo reagiscono con l'acqua mediante il processo esotermico:



Si vede che il processo complessivo risulta teoricamente endotermico per 53.000 cal..

Talvolta per calcoli approssimati dell'energia elettrica teoricamente occorrente per effettuare una reazione chimica si trasforma in unità elettriche, l'energia termica sviluppata facendo avvenire la reazione inversa misurata calorimetricamente.

Tale metodo vale solo in modo molto approssimato e per reazioni a forte tonalità termica. Infatti solo in tali casi la variazione di energia totale del sistema non differisce totalmente dal calore di reazione

$$A - U = Q$$

Vi sono dei casi in cui un processo elettrolitico (ad esempio produzione di energia elettrica in una pila di concentrazione) ha luogo senza che avvenga nel complesso una reazione chimica (in tale caso  $Q = 0$  e  $A = U$ ). La pila si raffredda nel suo funzionamento e sottrae calore all'ambiente.

Vi sono anche altre pile le quali si raffreddano nel loro funzionamento (ad esempio quella Cu/acetato di Cu/ acetato di Pb/Pb) nella quale viene trasformata in energia elettrica non solo la totale tonalità termica della reazione (16.500 cal.) ma anche ulteriori 4.800 cal. sottratte all'ambiente. Nel processo inver

so occorre tecnicamente fornire 21.300 cal. come energia elettrica per ottenere una reazione chimica corrispondente a 16.100 cal..

Tali pile si raffreddano durante il loro funzionamento e dal 2° principio della termodinamica risulta, come si verifica in realtà, che il coefficiente di temperatura della tensione della pila  $\frac{dE}{dT}$  è maggiore di zero.

In altri casi, quando  $\frac{dE}{dT}$  è minore di zero si ha il fenomeno inverso e produzione di energia elettrica minore di quanto corrisponda alla tonalità termica del processo chimico.

Nel nostro caso però il coefficiente di temperatura per l'elettrolisi del cloruro sodico è molto piccolo, (0,00004 volt per grado), quindi le tonalità termiche sopraindicate possono in ogni caso servire per calcoli di prima approssimazione.

Come si è già detto in precedenza l'energia elettrica sviluppata o assorbita in un processo elettrolitico è in tal caso uguale alla variazione dell'energia chimica del sistema. Se la medesima reazione invece di essere fatta avvenire in un elemento galvanico è fatta avvenire in maniera diretta, ad esempio entro un calorimetro, non si avranno manifestazioni elettriche, ma sviluppo o assorbimento di calore; queste manifestazioni termiche corrisponderanno quantitativamente alle energie elettriche in gioco nel primo caso, cioè si avrà la formula

$$u = J Q$$

Essendo  $u$  la variazione di energia chimica del sistema espresso in unità di lavoro,  $J$  l'equivalente dinamico della caloria e  $Q$  il calore sviluppato nella reazione. Ammettendo di riferirci ad una reazione che nel primo caso fornisca una

quantità di elettricità di 96.540 Coulomb (uguale a un faraday) l'energia elettrica da essa ricavabile sarebbe E.96.540, Watt. sec. = (Joule) e per la formula precedente, essendo  $J = 4,18$  Watt. sec.; si ha la tensione (in volt)

$$E = \frac{JQ}{96.540} = \frac{Q}{23.100}$$

Nel nostro caso la tensione minima occorrente perchè abbia luogo la reazione (1) di decomposizione dell'NaCl risulta quindi:

$$E = \frac{53.100}{23.100} = 2,3 \text{ Volt}$$

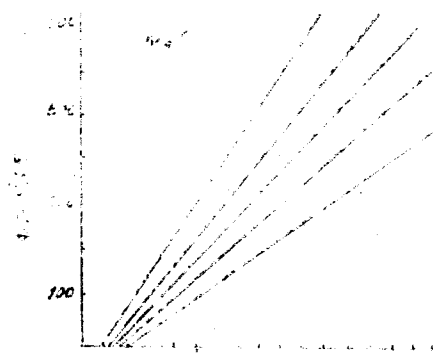
In pratica questa tensione viene maggiorata per avere una decomposizione abbastanza rapida. Infatti, come è noto, la quantità di sostanza che si separa agli elettrodi dipende dalla intensità della corrente che circola nel voltmetro, però se si aumenta quest'ultima si vede che occorre elevare anche la tensione applicata perchè aumentano contemporaneamente la caduta di tensione interna dovuta alla resistenza del diaframma, alle sovratensioni degli elettrodi ecc.. La variazione delle minime tensioni applicabili per avere l'elettrolisi d'una soluzione di NaCl, per ottenere NaOH con il variare della corrente, è rappresentata nel diagramma in figura 111 in cui le varie linee corrispondono a temperature diverse. In genere non conviene elevare troppo l'intensità della corrente per non dovere impiegare tensioni troppo forti, d'altra parte però non si usano nemmeno delle correnti eccessivamente deboli che obbligherebbero ad impiegare un gran numero di celle.



lomb (u-  
ca da essa  
c. = (JOU-  
ndo  
e (in volt)

minima  
ione (1)  
uindi:

viene mag-  
abbastanza  
tità di  
dipende  
reola nel  
ultima si  
sione ap-  
amente la  
a resisten-  
degli elet-  
e tensioni  
una solu-  
il variare  
iagramma  
corrispon-  
non con-  
a corren-  
troppo for-  
emmeno del  
obblighe-  
i celle.



Nella tab. II sono segnate le tensioni di decomposizione corrispondenti agli ioni  $K'$ ,  $Na'$  e  $Cl'$ , che sono presenti ad esempio nelle soluzioni di cloruro sodico e potassico e di acido cloridrico. Tali tensioni corrispondono alle tensioni che è necessario porre agli elettrodi per cui i detti ioni vengono a scaricarsi su di essi.

	potenziali (volt)	Relative tensioni di soluzione (atm.)
Cationi $K/K'$	1,35	$10^{51}$
$Na/Na'$	1,71	$10^{47}$
$H_2/2H'$	1,23	$10^{1,38}(=24)$
Anione $Cl_2/2Cl'$	1,35	$10^{25}$

Riferendoci all'elettrolisi delle  $NaCl$  ad es. in soluzione si può ammettere che siano presenti gli ioni:



Gli ioni idrogeno e ossidrile sono dovuti alla piccola dissociazione dell'acqua, (gli ultimi possono anche essere dovuti alla dissociazione dell'NaOH formato, se ci si riferisce ad un istante intermedio della reazione). Dalla precedente tabella si vede che la tensione di decomposizione dell'Na è di -2,71 Volt molto più elevata in valore assoluto che non quella dell'idrogeno; ne segue che se all'elettrodo è applicata una tensione minore di 2,71 Volt, verranno separati degli ioni idrogeno e non degli ioni sodio.

In realtà però la tensione di decomposizione degli ioni idrogeno nel nostro caso è maggiore di quella segnata sulla tabella perchè questa è riferita a concentrazioni normali di idrogeno, mentre nel nostro caso siamo di fronte a concentrazioni piccolissime a cui corrisponde una più alta tensione di decomposizione, giacchè questa dipende anche dalla concentrazione secondo la formula:

$$e = -\frac{RT}{nF} - \lg (C_1 - C_2)$$

La concentrazione degli ioni idrogeno viene ancora abbassata nella reazione per la formazione della NaOH che avendo l'ione ossidrile in comune provoca la retrogradazione della dissociazione dell'acqua, mentre la soluzione diviene alcalina.

Tuttavia data la forte differenza nella tensione di decomposizione dei due ioni si ha la pratica coi comuni elettrodi (inoltre come vedremo in seguito pel mercurio) solo sviluppo di  $H_2$  e  $Cl_2$ ; con ciò la soluzione verrà sempre più impoverita di questi elementi e andrà invece arricchendosi in ioni  $OH^-$  cosicchè dopo un certo tempo essa può contenere degli elevati tenori in NaOH. Non è quindi vero, come si rite-

neva una volta che la soda caustica nel processo elettrolitico viene generata sempre per la decomposizione dell'acqua ad opera del sodio metallico liberato al catodo; tale azione sarebbe possibile solo se le differenze di potenzialità tra gli elettrodi risultano superiori a  $2,71 + 1,35$  Volt, perchè solo in tal caso, come abbiamo detto può avvenire la decomposizione dell'ione  $Ma'$  al catodo e cloro all'anodo.

In pratica, operando come è detto sopra, non si riuscirebbe però a produrre convenientemente della soda caustica a causa delle reazioni secondarie che interverrebbero tra il cloro e la soda separati, per impedire le quali, come diremo in seguito, occorre introdurre i diaframmi.

#### Scelta degli elettrodi

Le tensioni di decomposizione indicate in precedenza non tengono conto di molti altri fattori e principalmente delle sovratensioni agli elettrodi, che come si è detto in altra parte del corso, dipendono dalla natura degli elettrodi e dalla densità di corrente. Si è detto che nel caso di sviluppo di idrogeno al catodo tale sovratensione è piccola quando il catodo è costituito da uno dei metalli che hanno la proprietà di catalizzare le idrogenazioni e ciò per il fatto che essi consentono il passaggio dell'idrogeno dallo stato atomico a quello molecolare e viceversa con notevole facilità in grazia della formazione di particolari veli monomolecolari di assorbimento alla loro superficie.

La tensione totale di decomposizione comprende questa energia necessaria per superare la barriera di potenziale che impedisce il verificarsi stesso della reazione (che esiste sempre anche se questa risulta esotermica), e

inoltre comprende l'energia corrispondente alla reazione vera e propria. Usando i sopradetti metalli è possibile ridurre molto la prima, cosicché l'energia di decomposizione corrisponde solo alla seconda. In pratica per le celle di soda elettrolitica i catodi vengono generalmente costruiti in ferro; esistono però delle particolari celle di cui diremo fra poco che funzionano con catodi di mercurio.

Rispetto al mercurio l'idrogeno presenta una sovratensione elevatissima. Essa si deve attribuire alla maggiore energia occorrente per decomporre l'idrogeno ionico con una fase intermedia che si ritiene di idrogeno atomico, mentre usando il nichel<sup>o</sup> il platino si ha la immediata formazione di idrogeno molecolare. Anche usando catodo di mercurio si ha infine sviluppo di H<sub>2</sub> molecolare, ma la energia della sua reazione di formazione di idrogeno atomico, che avviene con un certo ritardo, non viene recuperata favorendo il primo processo.

L'energia di formazione della molecola di idrogeno dagli atomi è molto forte e corrisponde in unità termiche ad almeno un centinaio di grandi calcrie (vale a dire si ha un maggior calore nella formazione dell'idrogeno molecolare da atomico che nella combustione dell'idrogeno molecolare).

A questo proposito ricordiamo che questo calore di formazione dell'idrogeno è stato sfruttato nel così detto processo di saldatura ad "idrogeno atomico" di Langmuir che consiste nell'impiego di un cannello somigliante al cannello ossidrico ma alimentato con idrogeno atomico il quale è prodotto facendo passare a forte velocità attraverso un arco elettrico una corrente di idrogeno. Il riscaldamento dell'arco provoca la dissociazione delle molecole di idrogeno, le quali ricomponendosi sviluppano una

pondente alla  
sopradetti me-  
prima, cosic-  
risponde so-  
celle di so-  
generalmente  
nelle parti-  
che funzio-

rogeno pre-  
a. Essa si  
ia occorren-  
con una fa-  
rogeno atomi-  
ino si ha  
molecolare.  
a infine  
rgi della  
no atomico,  
n viene re-

lla moleco-  
orte e cor-  
un centina  
ha un mag  
rogeno mo-  
zione del-

mo che que-  
o è stato  
saldatura  
consiste  
te al can-  
oge ato-  
are a for-  
ico una  
o dell'ar-  
ecole di  
luppano una

notevole quantità di calore che può essere uti-  
lizzato per la saldatura. Questo processo di sal-  
datura presenta su quello elettrico il vantag-  
gio di non dover provocare il passaggio di cor-  
rente attraverso il materiale da saldare, ed è  
anche sotto certi aspetti preferibile al cannello  
ossidrico perchè data la mancanza di ossigeno  
il dardo risulta assolutamente privo di caratte-  
re ossidante.

Usando per gli elettrodi metalli come  
Zn, Pb, Hg si hanno per l'idrogeno sovratensio-  
ni molto più elevate; così per il mercurio si  
ha un valore di 0,5 Volt. Esiste uno speciale  
tipo di celle dette "celle ad amalgama" in cui  
il catodo è formato da mercurio metallico; in  
queste celle si applica una tensione relativa-  
mente elevata e al catodo non si ha separazione  
di solo idrogeno, ma bensì anche di sodio che  
passa in soluzione col mercurio, formando l'a-  
malgama. In queste celle dato l'impiego di Hg  
come catodo, si ha una tensione totale di decom-  
posizione per l'idrogeno della stessa grandezza  
o anche maggiore di quella del sodio. Ciò è pos-  
sibile per il fatto visto che la sovratensione  
dell'idrogeno all'elettrodo per il mercurio è  
maggiore che non per i metalli generalmente u-  
sati; mentre si ha un abbassamento della ten-  
sione di decomposizione del sodio per il feno-  
meno esotermico della dissoluzione del mercurio  
stesso.

In queste celle però è bene non rag-  
giungere concentrazioni di Na nell'amalgama  
molto elevate perchè altrimenti la tensione di  
decomposizione del Na risulta accresciuta e  
si separerebbe al catodo solo dell'idrogeno.  
L'amalgama di mercurio e sodio viene poi decom-  
posta per trattamento con acqua dando luogo a  
soda caustica e a mercurio che torna ad essere  
utilizzato.

Le celle ad amalgama presentano il vantaggio di fornire della soda caustica purissima, ciò che non si verifica nelle altre celle comuni per il fatto che in esse l'elettrolisi non può spingersi molto, senza diminuire eccessivamente il rendimento in corrente. Tale diminuzione di rendimento dipende dal fatto già notato che al crescere della concentrazione di NaOH nella soluzione, una quantità sempre maggiore di corrente sarebbe trasportata con un processo infruttifero, invece che dagli ioni  $\text{Cl}^-$  del sale dagli ioni  $\text{OH}^-$  della soda.

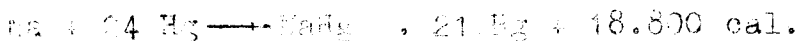
Nella figura 112 è rappresentato il modo di variare della tensione di decomposizione con il crescere della corrente in una cella di tipo normale, con catodo di ferro o nichel.

La curva è dello stesso tipo di quelle rappresentate nella figura precedente; qui in più si vede che per tensioni inferiori a 2,3 Volt non si ha praticamente passaggio di corrente.

La figura seguente 113 rappresenta il medesimo diagramma per una cella a catodo di mercurio. Come si vede questa volta perchè la decomposizione abbia inizio occorre raggiungere una tensione di almeno 3 Volt. In compenso però la curva appare più ripida, cioè al crescere della corrente circolante occorre aumentare solo di poco la tensione agli elettrodi; ciò dipende dal fatto che in queste celle non si hanno diaframmi e quindi si hanno minori cadute di tensione nel bagno.

In realtà la dissoluzione del sodio nel mercurio non corrisponde alla formazione di una soluzione vera e propria, ma si formano almeno in parte dei composti intermetallici fra Hg e Na.

La reazione in presenza di eccesso di mercurio sarebbe la seguente:



Il calore di decomposizione del cloruro di sodio negli elementi è secondo le formule di par. prec. di  $(2,81 + 1,35) 23.100 = - 94.300$  cal.; sottraendo da questi il precedente si ha in calorie la quantità di energia che occorre fornire perchè la decomposizione del cloruro di sodio abbia luogo qualora si impieghino catodi di mercurio:  $- 94.300 + 18.800 = - 75.500$  cal. cioè per la formula vista, occorre in Volt la tensione:

$$\frac{75.500}{23.100} = 3,3 \text{ Volt}$$

Si è cercato di recuperare almeno in parte l'energia spesa per separare il sodio metallico, utilizzando l'energia ricavabile nel processo successivo di decomposizione dell'amalgama con acqua. A tale scopo si è pensato di costruire una specie di pila di cui uno dei poli fosse dato dall'amalgama e l'altro da un elettrodo immerso nell'acqua. Con tale disposizione a mano a mano che il sodio viene a sciogliersi nell'acqua passando in forma ionica, i due strati liquidi risultano carichi di segno opposto e la differenza di potenziale stabilita può essere utilizzata.

In pratica però questi sistemi non hanno avuto successo perchè producono un forte rallentamento del processo di dissoluzione e perchè forniscono delle tensioni troppo basse che per essere utilizzate (ad esempio nello stesso processo di elettrolisi) richiederebbero complessi sistemi di celle in serie.

Abbiamo detto che nelle celle con soda i catodi vengono generalmente costruiti in ferro, oppure in mercurio per le celle ad amalgama; più difficile risulta invece la scelta del mate-

riale per il cloro, e tutti i metalli vengono attaccati dal cloro. Per questo, senza presentare il platino, se dato il suo alto costo anche in questo caso le perdite, sia pure piccole, diventano proibitive. (Una buona resistenza si avrebbe invece con platino iridiato).

Per la fabbricazione degli anodi si sono impiegati dei materiali non metallici ed in primo luogo della grafite ottenuta da carbone per riscaldamento nel forno elettrico oppure da coke di petrolio. Tale grafite accoppia una buona resistenza al cloro con una sufficiente conducibilità elettrica, inoltre essa presenta delle sovratensioni per il cloro abbastanza limitate cosicchè non risulta ad elevare di molto la tensione dei elettrodi. Una complicazione è data però dal fatto che all'anodo oltre al cloro si scaricano anche gli ioni ossidrilici dovuti alla decomposizione dell'acqua in misura maggiore alla presenza di acqua; questi ioni scaricandosi forzando acqua liberano ossigeno che attacca il carbonio dell'elettrodo, dando luogo a  $CO_2$ . Per questa ragione è necessario usare della grafite che sia il più possibile compatta in modo che la sua superficie di contatto sia piccola.

Altra difficoltà si è avuta nella realizzazione degli attacchi fra l'elettrodo di grafite ed il conduttore metallico che porta la corrente, dato che il cloro che si libera attacca in maniera particolare i metalli. Questo inconveniente è stato evitato usando elettrodi di grafite cavi che vengono ramati nelle cavità interne, e qui saldati con il conduttore.

Oltre a grafite è stata impiegata per fabbricare gli anodi della magnetite ottenuta per dissociazione del comune ossido di ferro oltre i 1000°. Questa dissociazione deve essere completa perchè un anodile contenuto residuo



in  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , porterebbe alla rottura della massa per il diverso coefficiente di dilatazione di quest'ossido.

Anche gli elettrodi in magnetite vengono oggi fabbricati cavi versando il materiale fuso in stampi nelle cui pareti esso solidifica. La cavità interna viene poi come detto ramata per aumentare la conduttività e qui si fissa il conduttore metallico.

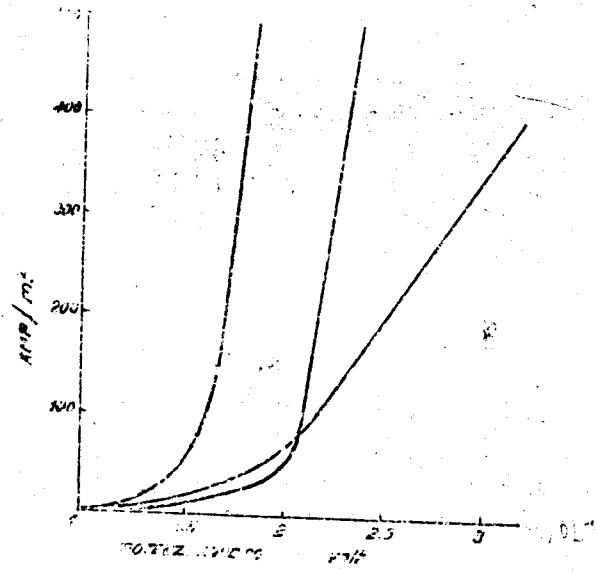
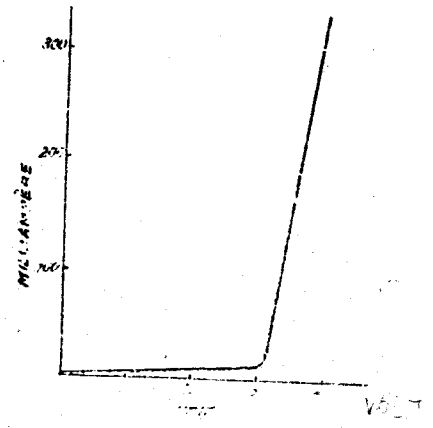
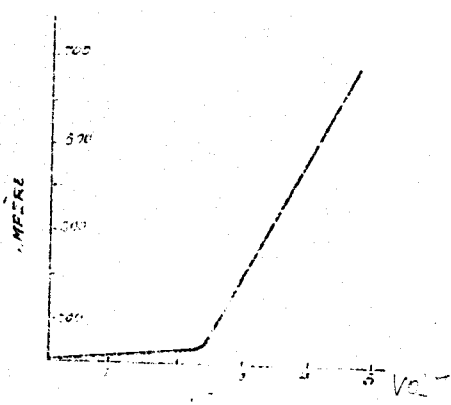
Gli elettrodi in magnetite hanno una conduttività maggiore che quelli di carbone, inoltre essi liberano dell'ossigeno invece che del  $\text{CO}_2$ , e ciò è un vantaggio, specialmente per le celle per ipoclorito in cui la formazione di anidride carbonica porterebbe ad una produzione di carbonato.

Nella figura 114 sono riportate le sovratensioni anodiche per diversi tipi di anodi in funzione della densità di corrente. Come si vede, la grafite presenta la sovratensione più piccola, che risulta pure poco influenzata dall'aumentare della densità di corrente; così dicasi per il platino, ma con valori relativamente più sfavorevoli; al contrario usando elettrodi di magnetite, la sovratensione cresce di molto al crescere della densità di corrente e ciò evidentemente è un grave inconveniente che annulla in parte i vantaggi di questo materiale.

#### Vari tipi di celle

Le celle per la produzione di soda possono dividersi nei seguenti tipi:

CHIMICA INDUSTRIALE



- Cella senza diaframma
- Cella con diaframma
- Cella con diaframma filtrante
- Cella ad amalgama

Le celle senza diaframma evitano il mescolamento degli ioni liberati al catodo e all'anodo (che come abbiamo detto porterebbero alla formazione di ipoclorito), sfruttando la diversa densità della soluzione di NaOH e di

Queste celle possedevano in generale degli anodi in forma di lastre inclinate disposte in modo che il cloro sviluppandosi fosse sempre costretto a muoversi lambendo l'anodo e senza perciò venire sensibilmente a contatto con la soluzione ricca di ioni OH', presenti in maggiore concentrazione in vicinanza del catodo. La densità della soluzione catodica è maggiore dell'altra cosicchè si tende ad avere una stratificazione che permette di spillare dal basso una soluzione relativamente ricca di NaOH. Questo è possibile perchè il catodo è posto nella parte inferiore della cella. Questo sistema presenta il vantaggio di non richiedere diaframma, ma fornisce delle soluzioni di soda molto diluite ed in pratica non ha oggi più applicazioni.

Più importanti sono le celle a diaframma in cui, come si è detto, lo spazio anodico, è tenuto separato dal catodico mediante un diaframma. Sul funzionamento di questo tipo di celle si è parlato trattando dell'idrogeno elettrolitico; per le celle da soda in particolare si sono riscontrate delle difficoltà per trovare un materiale per la fabbricazione di diaframmi che resistano bene alla soda caustica. In principio si è adottato allo scopo il cemento, che però aveva il difetto di essere un materiale poco poroso. Per aumentare la sua permeabilità si è pensato di mescolare nell'imposto del cemento del cloruro sodico che rimane così incorporato allo stato cristallino nella massa solida, e che può essere successivamente lisciviato facendo attraversare la parete da acqua.

I diaframmi oggi usati sono in amianto più o meno rinforzati come si è detto a proposito delle celle da idrogeno. Questi diaframmi risultano più costosi di quelli in cemento ed hanno una resistenza all'alcali che è sempre relativa, tuttavia essi sono preferiti per la

vitano il  
catodo e  
rtrebbero  
ttando la  
aOH e di

loro permeabilità che consente cadute di tensione nel bagno non molto alte.

Per ciò che riguarda la disposizione dei diaframmi possono distinguersi le celle a diaframma orizzontale da quelle a diaframma verticale.

Le prime sono state quasi in generale abbandonate perchè sul diaframma venivano col tempo ad accumularsi per gravità le impurità contenute nelle soluzioni le quali finivano per ostruirle e per aumentarne la resistenza al passaggio degli ioni e quindi la resistenza elettrica. Fra le celle a diaframma verticale se ne hanno diversi tipi che si distinguono sia per la disposizione generale che per le forme degli elettrodi.

Un tipo di cella molto usata è quella a catodo filtrante cioè in cui il catodo costituito da una lamiera forellata è posto a contatto con il diaframma. La soluzione che va al catodo attraversa il diaframma e viene continuamente scartata attraverso i fori del catodo stesso in modo da tenere il liquido nello spazio catodico ad un livello inferiore di quello nello spazio anodico. Ne segue che la concentrazione in ioni  $\text{OH}^-$  nell'interno della cella per la continua e immediata eliminazione della soluzione a contatto del catodo, non può assumere valori molto elevati e quindi l'abbassamento nella resa di corrente viene almeno in parte eliminato.

Il prototipo di queste celle è la cella Townsend rappresentata in figura 115, in cui A è l'anodo centrale di grafite e BB sono i catodi a contatto con i diaframmi.

Siccome nella parte bassa di queste celle si ha una pressione idrostatica maggiore in essa passerà attraverso il diaframma una quantità maggiore di liquido.

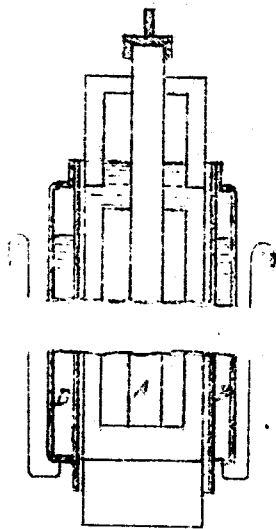


Fig. 115

Si avrebbe perciò il pericolo di una diversa concentrazione del liquido che filtra dalla parte alta rispetto a quella che filtra in basso.

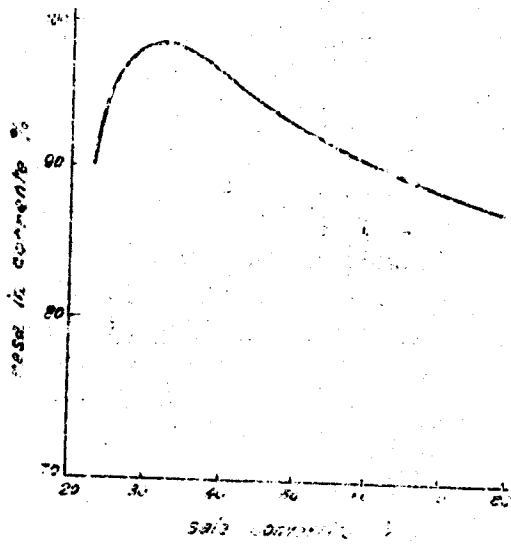
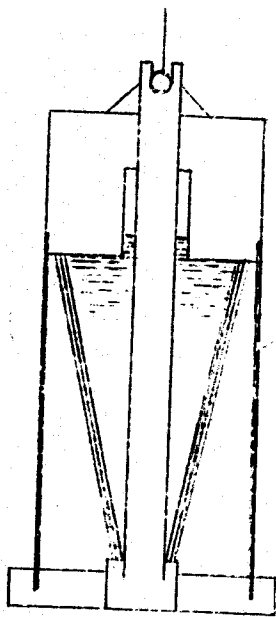
Per ovviare a questo inconveniente si sono costruite delle celle con diaframmi obliqui come quelle rappresentate in figura (cella Morre, fig. 115 a) il cui funzionamento è facilmente comprensibile. Infatti in basso,

dove la velocità di passaggio è maggiore e quindi si tenderebbe ad avere una soluzione più diluita, si ha una quantità di soluzione presente minore, mentre in alto la soluzione è in quantità maggiore ma attraversa più lentamente un diaframma. Regolando opportunamente l'inclinazione di questo, è possibile far sì che la concentrazione del liquido che passa risulti dovunque costante.

Le celle con catodo filtrante permettono di ottenere soluzioni abbastanza concentrate con una resa di corrente elevata, però dovendo presentare una permeabilità limitata dei diaframmi hanno il difetto della facile ostruzione dei pori dei diaframmi che produce forti cadute di tensione.

La figura 116 rappresenta la variazione della resa in corrente al variare della concentrazione in NaOH della soluzione.

Come si è detto al crescere di questa concentrazione la resa di corrente diminuisce; però nel caso di queste celle si vede che la di



minuzione non è molto forte.

La resa di corrente massima si ha per una trasformazione di circa il 30% del sale presente; tale resa si vede che può raggiungere un valore del 98%; in pratica si può contare su un valore massimo del 90%.

Un'altra cella del tipo a catodo filtrante è la cella Pomilio-Giordani. Quest'ultima è impiegata per la produzione del cloro per il processo Pomilio per la fabbricazione della cellulosa; essa si basa su un principio analogo a quello della cella Townsend.

Accenniamo ora dal punto di vista costruttivo alle celle a catodo di mercurio. Come si è detto esse sono formate di due parti di cui una è costituita dall'elettrolizzatore vero e proprio e l'altra serve alla decomposizione dell'amalgama per produrre la soluzione di soda caustica.

Uno dei tipi di seconde celle è la Kestner rappresentata in fig. 117.

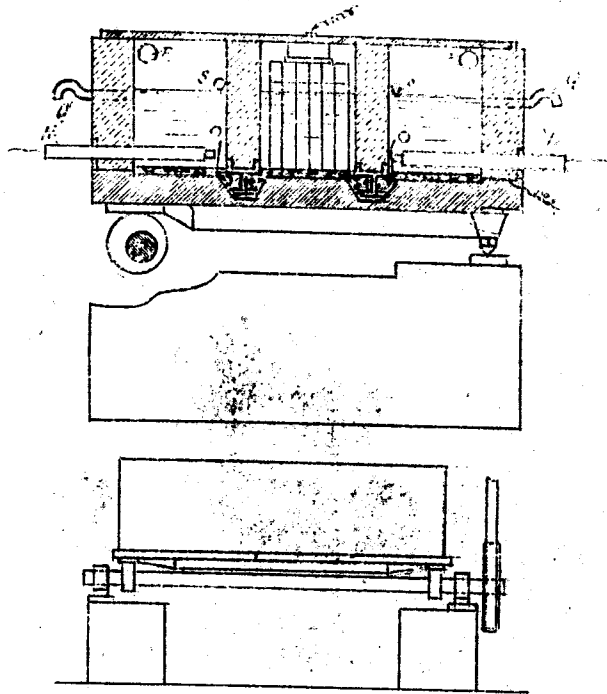


fig. 117

Tutta l'incastellatura della cella è in grado di oscillare secondo un asse orizzontale; quando l'elettrolisi è stata spinta fino al grado voluto, la cella vien fatta oscillare in modo che il mercurio che tiene sciolto il sodio, passi nello spazio a fianco in cui si ha il contatto con acqua per produrre l' $\text{NaOH}$ . In alcuni casi, come si è già detto, si è tentato di mettere in corto circuito il mercurio e un elettrodo immerso sulla soluzione di queste seconde celle per recuperare l'energia elettrica sviluppata nel processo di decomposizione dell'amalgama. Le celle Kestner furono presto abbandonate e sostituite con altre fisse e con circolazione di mercurio. Tale circolazione vien fatta per lo più dispo-

si ha  
del sa-  
raggiun  
può con-

atodo fil-  
est'ulti-  
loro per  
ne della  
ic analo-

vista co-  
pio. Co-  
e parti di  
atore ve-  
mposizio  
zione di

nendo varie celle in serie in caduta e alternando celle di elettrolisi e celle di recupero, alla fine della serie il mercurio viene rimandato in ciclo mediante una pompa.

Un tipo di cella abbastanza usato è la Solvay in cui le due celle di formazione e di decomposizione dell'amalgama sono affiancate in uno stesso cassone di ferro e separata fra loro da un tramezzo. Le due celle hanno i fondi leggermente inclinati in senso opposto in modo che il mercurio possa scorrere continuamente dall'una all'altra. Il mercurio che esce dalla estremità inferiore della cella di decomposizione viene rimandato all'estremità opposta della cella di elettrolisi mediante una ruota elevatrice.

Celle di questo tipo sono abbastanza impiegate soprattutto in Italia; esse permettono di ottenere delle soluzioni di NaOH pura e purissimi dell'idrogeno purissimo. Unico loro inconveniente è l'alto costo del mercurio impiegato e la necessità di usare tensioni più elevate (quest'ultimo però, come si è detto, risulta molto ridotto se il confronto vien fatto nel caso che si usino elevate intensità di corrente).

#### Applicazioni del cloro sottoprodotto dei processi elettrolitici.

Come si è già accennato il cloro ha svariati impieghi industriali in molti rami dell'industria chimica organica ed inorganica che vanno dalla preparazione di sbiancanti a quella di colori, di gas asfissianti, acido cloridrico, ecc..

In gran parte di questi casi il cloro non può essere impiegato sul luogo di produzione, ma deve essere trasportato in bombole allo stato liquido. Per la sua liquefazione si procede



e alternan-  
cupero, al-  
ricandato

usato è  
azione e  
affiancate  
rata fra lo  
i fondi  
o in modo  
uamente  
sce dalla  
composizio-  
sta della  
ta eleva-

boastanza  
perettono  
ara e pari-  
loro inco-  
i piegato  
elevate  
risulta mol-  
nel caso  
rente).

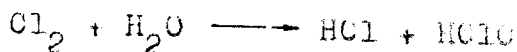
dei proces-

cloro ha  
i rari del-  
anni che  
i a quella  
cloridri-

i il clo-  
di produ-  
bombole al  
ione si procede

al solito per raffreddamento e compressione;  
quest'operazione risulta agevole per la relati-  
vamente bassa tensione di vapore del cloro e  
temperatura di poco inferiore a zero.

Il cloro liquido secco può essere  
conservato in bottiglie di acciaio, ma è perico-  
lo perché l'azione corrosiva di esso si esplica  
solo in presenza di umidità che provoca la  
reazione:



L'acido cloridrico sviluppato attac-  
ca i metalli, mentre l'acido ipocloroso ne fa-  
cilita l'azione per le sue caratteristiche os-  
sidanti.

Le tensioni di vapore del cloro li-  
quido a varie temperature sono le seguenti:

t°	-34,7°	-20°	0°	20°	40°	75°	102°	144°
p (atm)	1	1,91	3,64	6,57	11,37	21,58	37,46	76,1

Si vede che per avere cloro liquido  
alla pressione ordinaria occorre raffreddare  
fino a -34°,7 ma che esso è ottenibile in que-  
sto stato anche alla temperatura di 20° se vie-  
ne compresso a 6,57 atm.. In realtà la compres-  
sione dovrà essere un po' più elevata perchè  
il cloro elettrolitico è sempre impuro di os-  
sigeno, CO<sub>2</sub>, ecc. che ne abbassano la pressione  
parziale. Così se si ha un gas al 97% in Cl<sub>2</sub>, inve-  
ce che a 6,57 atm. occorrerà comprimere a pres-  
sioni superiori a  $\frac{6,57}{0,97} = 6,78$  atm. perchè si ini-  
zi la liquidazione.

Nella pratica però si usa comprimere  
a pressioni molto più elevate dell'ordine di  
10 atm. e raffreddare contemporaneamente per-

CHIMIA INDUSTRIALE

chè a mano a mano che il cloro liquefa, diminuisce la sua pressione parziale nella fase gassosa e quindi comprimendo solo a 7-8 atm. soltanto una parte di esso potrebbe liquefarsi. In queste condizioni la quasi totalità del cloro presente risulta liquefatto, infatti ammesso di tenere la temperatura di 20°, il cloro passerà allo stato liquido fino a che la pressione nella fase gassosa sarà passata da 10 atm. a 6,57 atm.. Se il cloro impiegato era impuro le impurezze resteranno nella fase gassosa ed in tal caso la pressione di questa sarà maggiore in quanto dovrà sempre risultare di 6,57 atm. la pressione parziale del cloro nel gas residuo della liquefazione. Il contenuto di cloro in tali gas residui sarà  $p/P$  dove  $p$  è la tensione di vapore del cloro alla temperatura finale del processo di liquefazione e  $P$  è la pressione totale della miscela gassosa. Esempio: volendo liquefare il 95% del cloro contenuto in una miscela compressa a 10 atm. relative (11 atm. assolute) contenente il 90% di cloro sarà necessario che il gas venga raffreddato sino a anche se ne liquefi la massima parte e rimanga nel gas residuo della liquefazione insieme al 10% di inerti non più del 5% di cloro ossia tali gas residui conterranno  $\frac{5}{15} = 33,3\%$  di cloro. La pressione parziale sarà di  $0,333 \cdot 11 = 3,65$  atm.. Tale pressione corrisponde alla tensione di vapore del cloro a 0°. E' necessario perciò raffreddare al disotto di 0°.

Dapprima vennero usati i metodi di preparazione del cloro liquido per semplice compressione e raffreddamento a temperatura ambiente, impiegando dei compressori più stantuffi liquidi. L'impiego di liquidi diversi era necessario per preservare gli organi in moto del

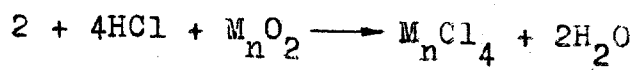
compressore dall'attacco del cloro; il cloro non viene compresso per azione diretta dello stantuffo della pompa, ma per azione di uno strato di acido solforico concentrato che è mosso dallo stantuffo (il cloro non risulta solubile nell'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) d'altra parte siccome anche l'acido solforico attaccherebbe lo stantuffo, questo è protetto da uno strato superiore di petrolio puro che si muove al muoversi del pistone e sposta l'acido solforico.

Il corpo di pompe dove viene compresso il cloro viene tenuto ad una temperatura di 50-80°, dello stesso calore svolto nella compressione adiabatica, per evitare che il cloro condensi nel compressore medesimo; il cloro compresso viene quindi refrigerato all'esterno e passa così allo stato liquido.

In seguito il raffreddamento viene effettuato con la salamoia di un impianto frigorifero per aumentare la resa di liquefazione.

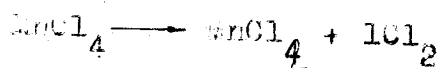
Questo tipo di compressori risulta però piuttosto complesso e di difficile funzionamento; oggi si preferisce impiegare dei compressori centrifughi in ghisa con la lubrificazione speciale e muniti di un energico sistema di raffreddamento del cloro che permette la sua liquefazione anche a pressioni moderate.

Oltre al metodo elettrolitico esistono altri sistemi di preparazione del cloro che non hanno che interesse di laboratorio. Uno di questi sarebbe dall'acido cloridrico (biossido di manganese) mediante reazione



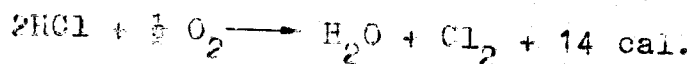
Il tetracloruro di manganese per riscaldamento si decompone dando cloro:

1, diminui  
 use gasso-  
 1. soltan-  
 si. In  
 il cloro  
 amnesso  
 loro pas-  
 pressio-  
 10 atm. a  
 mpuro le  
 sa ed in  
 peggiore  
 57 atm.  
 as residuo  
 loro in ta  
 ensione di  
 ale del  
 ssione to-  
 olendo li-  
 una misce  
 m. asso-  
 necessa  
 anche se  
 nel gas  
 10% di  
 tali gas  
 pro. La  
 = 3,65  
 tensione  
 lo perciò  
 todi di  
 mplice  
 ratura am  
 la stantuf  
 rsi era  
 in moto del



Si vede che una parte del Cl dell'acido cloridrico va però perduta, ciò che rende il processo poco economico.

Un altro metodo per preparare il cloro da acido cloridrico è il cosiddetto processo Deacon ancora impiegato in Inghilterra e Germania per produrre piccole quantità di cloro. L'acido cloridrico viene ossidato con aria:



Questa reazione è una reazione di equilibrio ed è spostata verso destra a bassa temperatura e verso sinistra ad alta. Essa è accelerata dalla presenza di piccole particelle di caolino imbevuto di cloruro o di solfato di rame: Questo agisce cataliticamente probabilmente in seguito al passaggio alterno dal sale rameoso a rameico per azione dell'ossigeno. Vedremo in seguito che la reazione inversa della precedente è impiegata per la fabbricazione di acido cloridrico.

### Acido cloridrico

L'acido cloridrico può essere preparato per un gran numero di vie. Possono distinguersi i metodi che fanno uso di sale come materia prima e quelli che impiegano il cloro ottenuto ad esempio come sottoprodotto dei processi elettrolitici per la produzione di soda. Uno dei sistemi più antichi del 1° tipo è quello per trattamento del cloruro di sodio con acido solforico (di cui abbiamo parlato a proposito del processo Leblanc) che è ancora in qualche caso impiegato. Il trattamento con acido solforico veniva effettuato nei vecchi impianti in

appositi capoloni di ghisa che venivano posti al disopra di un apposito focolare dove erano scaldati dai fumi di combustione. Nel corso della reazione l'HCl si sviluppa e viene portato via mediante apposite tubazioni, alla fine del processo la capsula viene sollevata da una apposita gru e vucata dal bisolfato prodotto (che nel processo Leblanc è impiegato per la produzione di soda).

Abbandonati i forni a capsula sono stati adottati dei forni a muffola, un tipo dei quali è rappresentato nella figura 118. Come si veda, si tratta di un grande recipiente chiuso in ghisa, munito di agitatore. Dal canale g viene introdotto il sale e l'acido solforico mentre l'acido cloridrico si volge da g<sub>1</sub>.

I fumi di combustione riscaldanti si muovono secondo il cammino indicato dalle frecce e vengono anzitutto a riscaldare la parte superiore del forno e il tubo di scarico dell'HCl.

Questa disposizione è stata adottata per far sì che dette parti rimangano calde per evitare la condensazione di acqua che sciogliendo l'HCl, provocherebbe un attacco delle pareti.

In questo tipo di forni di solito si esegue la reazione completa fino a solfato di sodio; in qualche caso però la reazione si esegue in due tempi producendo il bisolfato in modo continuo in un'altra caldaia priva di agitatore e completando la reazione nel forno a muffola suddetto. Per quest'ultima parte dei forni è necessario un rivestimento interno antiacido per prevenire l'attacco dell'acido solforico e del cloridrico. Oggi hanno incontrato successo particolarmente dei materiali (a base di carburo di silicio) che hanno una elevata resistenza chimica e trasmettono abbastanza bene il calore.

Un altro sistema non usato presso di noi per produrre acido cloridrico dal sale, im-

Cl dell'acido  
che rende il

rare il clo-  
tto processo  
rra e Germa-  
i cloro. L'a-  
aria:

14 cal.

zione di e-  
a a bassa  
a. La è ac-  
particelle  
solfato di  
probabilmen-  
al sale ra-  
geno. Vedre  
a della pre-  
zione di aci-

ere prepa-  
uno distin-  
e come ma-  
l cloro ot-  
del proces-  
sua. Uno  
quello  
con acido  
proposito  
qualcuno  
ido solfo-  
ianti in

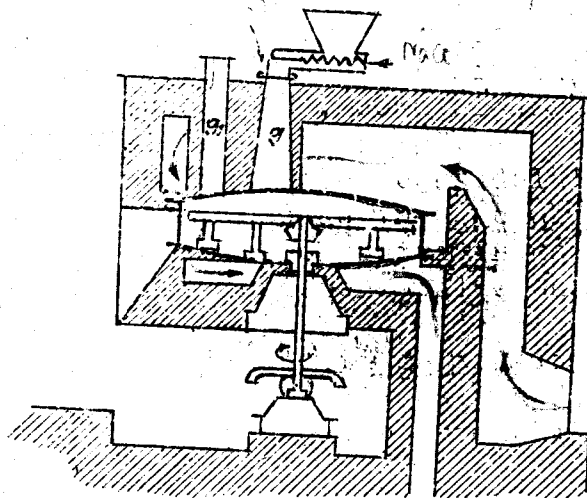
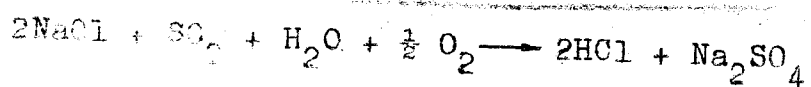


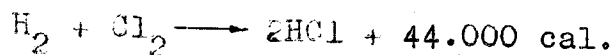
Fig. 118

pietra invece del acido solforico, direttamente dall' $\text{SO}_2$  in presenza di acqua ed ossigeno



Il trattamento si esegue in batterie di cilindri nei quali si fa venire dal basso la miscela di  $\text{SO}_2$ , vapore d'acqua e aria che passa successivamente in tutti gli apparecchi, ma poi procede da sè essendo esotermica, lo scarico degli apparecchi si esegue disinserendoli uno alla volta dal ciclo. Questo processo è particolarmente adatto per produzioni notevoli, esso ha sul precedente vantaggio di non richiedere dell'acido solforico ed è ancora applicato in Inghilterra, Germania e Francia.

Accenniamo ora ai processi sintetici per produrre acido cloridrico, cioè ai processi che impiegano direttamente del cloro. La sintesi più semplice è evidentemente quella elementare secondo la reazione



La reazione è fortemente esotermica e si verifica come una vera e propria combustione con una fiamma che se non fosse raffreddata raggiungerebbe una temperatura di 2400°. A questa temperatura non potrebbe resistere alcun metallo né materiale ceramico resistente al cloro e all'acido cloridrico, perciò i bruciatori in cui si effettua la reazione devono essere costruiti in quarzo. La reazione che appartiene al tipo delle reazioni a catena ha una velocità elevatissima ad alta temperatura (paragonabile a quella di combustione dell'idrogeno con aria). A temperatura ordinaria la reazione avviene in modo anche esplosivo in presenza della luce.

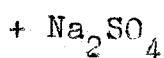
La reazione può essere eseguita in camere di piccola dimensione nelle quali vengono iniettati mediante ugelli d'idrogeno ed il cloro, in modo da avere una buona mescolanza. La reazione è innescata accendendo al centro della camera una fiamma Bunsen alimentata con idrogeno e aria e che si spegne dopo la fase iniziale. Il recipiente è munito di un coperchio leggero che può saltare facilmente nel caso di esplosione.

Le esplosioni possono essere causate da una ritardata accensione della fiamma o anche dalla formazione di miscela tonante  $\text{H}_2 + \text{O}_2$  o di idrogeno e cloro nelle condotte di adduzione dei gas. Per evitare che l'onda esplosiva si propaghi nelle tubazioni dei gas in arrivo, queste sono munite di diaframmi (strati di sabbie ecc.) che ostacolano la diffusione e raffreddano i gas.

Secondo un processo della I. G. (fig. 119) la reazione di sintesi si può fare avvenire senza fiamma e senza pericolo di esplosione

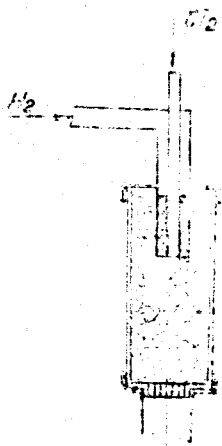


rettamente  
igeno



n batterie  
al basso  
aria che  
apparecchi,  
ica, lo sca-  
inserendoli  
nesso è par-  
tevoli, es-  
chiede-  
applicato

sintetici  
di proces-  
ro. La  
quella ele

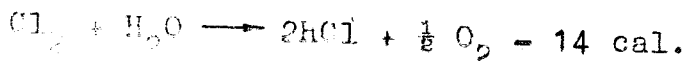


colante da bruciatore di disposizione simile a quella dei cannelli ossidrici, ma con la differenza che i gas di idrogeno e cloro vengono inviati in un tubo di quarzo pieno di materiale refrattario poroso che permette una combustione di superficie e perciò la formazione dell'HCl nel suo interno in maniera regolare e senza apparente fiamma.

Esistono poi altri apparecchi a colonna ecc.

di tipo...

...che mediante la reazione con idrogeno, l'acido cloridrico può essere prodotto per contatto con vapore secondo la reazione inversa del processo Leuckert già menzionata per la produzione di cloro.



La reazione, come si è già detto, dà luogo alla produzione di HCl se si opera ad alta temperatura, anche in questo caso però le rese non sono molto elevate, ma possono essere aumentate asportando l'ossigeno che si forma facendolo reagire con del carbone contenuto nell'apparecchio di reazione.

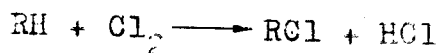
Per tale ragione viene effettuata in specie di gasogeni in cui è presente del carbone rovente che elimina l'ossigeno sotto forma di  $\text{CO}_2$  a mano che si forma.

Un altro processo per ottenere HCl è di trattare con cloro gascoso in opportune condizio



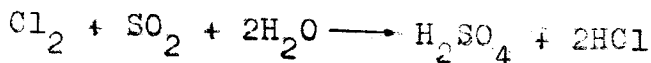
ni delle materie organiche, come i liquidi vegetali, foglie ecc. allo stato umido. Il cloro attacca molte delle sostanze organiche presenti, dando dei composti clorurati e sviluppando acido cloridrico.

Se si trattasse di una semplice clorurazione di catene di sostanze organiche alifatiche:



si avrebbe una quantità di HCl corrispondente a metà del cloro impiegato, ma in pratica si ha una reazione più complessa, le sostanze organiche finiscono coll'essere carbonizzate e quindi si sviluppa come HCl la quasi totalità del cloro combinato.

Un ultimo processo è di trattare il cloro in controcorrente con un volume di SO<sub>2</sub> aria e vapore. Si ha la reazione.



Questo processo fornisce direttamente acido cloridrico ed acido solforico in soluzione piuttosto diluite.

Con tutti i precedenti processi l'HCl è ottenuto allo stato gassoso più o meno impuro per la presenza di aria, vapore od altri prodotti di reazione. Di solito esso viene assorbito con acqua per dar luogo ad una soluzione più o meno concentrata nella quale forma è posto in commercio.

L'acido cloridrico concentrato normale corrisponde ad una soluzione al 35%; tale concentrazione non è quella di saturazione (la quale alla temperatura normale corrisponderebbe al 42% di HCl in peso), ma viene correntemente impiegata perchè le soluzioni molto concentrate, data la eccessiva tensione di vapore dell'acido

CHEMICA INDUSTRIALE

contenuto, sarebbero di uso poco comodo. Tali soluzioni molto concentrate sono tuttavia impiegate in casi speciali come nel processo Bergius per la saccarificazione del legno in cui si impiega una soluzione al 40%, come si dirà nella parte organica del corso.

L'assorbimento con acqua dell'acido cloridrico gassoso si esegue in speciali apparecchi posti in serie e costruiti in materiale che abbia una grande resistenza alla sua aggressività.

La scelta di questi materiali è uno dei problemi più gravi dell'industria dell'acido cloridrico, tanto per gli apparecchi di produzione che per quelli di assorbimento, per questi ultimi poi essa diventa particolarmente importante in quanto in essi l'acido essendo in soluzione esplica al massimo la sua azione aggressiva.

Le soluzioni concentrate di HCl attaccano tutti i metalli, esclusi il platino e gli acciai al tantalio e solo in particolari condizioni è possibile impiegare certe ghise. L'attacco si verifica anche per metalli come il rame, che precedono l'idrogeno nella serie elettrochimica degli elementi, perchè data l'inevitabile presenza di ossigeno si formano sempre gli ossidi di questi metalli che sono disciolti.

Per tale ragione tutti gli apparecchi di assorbimento devono essere costruiti in materiali non metallici come quarzo, grès, ceramico, ecc.. Il grès ceramico in realtà è anch'esso sciolto lentamente per il suo contenuto in composti basici perchè tale corrosione rispetta la silice che forma una specie di scheletro siliceo che impedisce un attacco ulteriore. Un materiale di recente introduzione è il "vitrosil" che è un vetro di quarzo; il vetro comune invece a lungo andare non resiste bene, perchè troppo basico.

modo. Tali  
 tuttavia impie  
 esse Bergius  
 a cui si im-  
 dirà nella

dell'acido  
 ciali appa-  
 a materiale  
 a sua aggres

tali è uno  
 la dell'acido  
 coli di pro-  
 to, per que  
 larmente im-  
 cessando in sol  
 ne aggressi

Il HCl attac  
 tino e gli  
 clari condiz  
 nise. L'at-  
 come il ra-  
 eria clet-  
 ata l'inevi-  
 ano sempre  
 lo disciolti.  
 L'apparecchi  
 tati in ma-  
 grè, cara-  
 tà è an-  
 to conten-  
 rosione ri-  
 le di sche-  
 cco ulterio-  
 rione è il  
 il vetro  
 siste bene,

Il quarzo si presta bene per la fab-  
 bricazione di apparecchi a pareti poco spesse  
 ed in tal caso presenta dei buoni coefficienti  
 di trasmissione del calore; esso ha però il di-  
 fetto di una notevole fragilità e dell'alto co-  
 sto. Oggi si impiegano pure delle resine tipo  
 "Hareg" della natura della bakelite che presen-  
 tano delle buone qualità per temperature inferio-  
 ri ai 120-130° in piccoli coefficienti di tra-  
 smissione del calore. Queste resine però hanno  
 una resistenza a trazione molto bassa, ed anche  
 per questo risultano poco adatte specialmente  
 per recipienti refrigerati in cui ci sono bru-  
 schi salti di temperatura, che provocano nel  
 materiale delle sollecitazioni interne. Per evi-  
 tare questo inconveniente si usano oggi spesso  
 dei recipienti metallici rivestiti internamen-  
 te con un impasto di dette resine con fibre d'a-  
 miante. Queste ultime resistono alle sollecita-  
 zioni di trazione ed evitano con ciò la forma-  
 zione di screpolature nello stato protettivo le  
 quali porterebbero alla corrosione del metallo.  
 Tali rivestimenti però non si prestano ove si  
 debba trasmettere del calore (refrigeranti, e-  
 vaporatori, ecc.).

Gli apparecchi di assorbimento hanno  
 forme svariate e per lo più consistono di varie  
 unità refrigerate esternamente e disposte in se-  
 rie, in ognuna delle quali il gas viene a con-  
 tatto con il liquido lambendolo, ma non gorgo-  
 gliando in esso. Uno dei tipi più comuni è dato  
 dai così detti "cellarius" in grès che sono sta-  
 ti rappresentati nella figura 40. (pag. 150)

Per completare l'assorbimento, dopo  
 le batterie di cellarius i gas vengono fatti  
 passare in colonne verticali in cui viene dal-  
 l'alto inviata dell'acqua in pioggia. Per avere  
 buoni risultati occorre impiegare un gran nume-  
 ro di apparecchi in serie, cosicchè l'impianto

lambendo  
 come in fig.  
 di avanti

ritorno

risulta complesso e molto costoso. Si è cercato perciò di semplificare le apparecchiature abolendo le batterie di cellarius e di apparecchi analoghi ed installando in loro vece delle camere di dimensioni maggiori. L'uso di apparecchi cellarius e simili è stato adottato per rendere minime le perdite di carico nel gas (cosa impossibile in apparecchi a gorgogliamento che sarebbero più efficaci). Eccessive perdite di carico richiederebbero l'uso di ventilatori inammissibile per la corrosione, o sovrappressioni negli apparecchi di produzione di HCl che complicherebbero i problemi delle tabelle.

Uno dei sistemi più razionali è quello della Indusclimie rappresentato in fig. 120.

I gas di acido cloridrico provenienti dal generatore vengono fatti passare in una prima camera 1 dove cominciano a separarsi, il

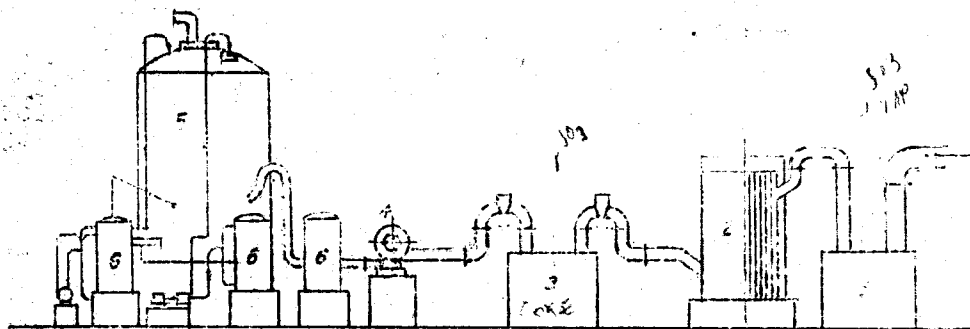


Fig. 120

vapore e l' $\text{SO}_3$  eventualmente contenuta e quindi in una camera successiva 2, refrigerata con tubi di acqua e munita di tramezzi interni per aumentare la velocità del gas a contatto con i tubi freddi. Le ultime tracce di  $\text{SO}_3$  vengono eliminate nel cassone 3 riempito di coke.

Il gas depurato passa quindi all'impianto di assorbimento vero e proprio che è costituito da una grande torre in grès 5 che è suddivisa internamente in 4 scompartimenti, i quali sono successivamente attraversati dalla corrente di gas e contemporaneamente ma in senso inverso, da una corrente d'acqua, che vien fatta cadere sotto forma di pioggia d'acqua per sciogliere l'acido; la soluzione viene estratta, refrigerata nei refrigeranti 6 e inviata mediante una pompa nello scompartimento precedente, mentre i gas residui passano al successivo.

Come si è detto alle condizioni ordinarie di temperatura e di pressione, le soluzioni di HCl risultano sature quando si ha una concentrazione del 42% in peso come è visibile dalla tabella delle solubilità dell'HCl in 1 litro di H<sub>2</sub>O.

$\frac{721}{1720} = 42\%$

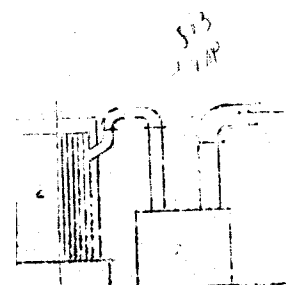
Solubilità dell'HCl in 1 litro				
pressione	temp. 0°	20°	40°	60°
760 mm.	825 gr.	721 gr.	633 gr.	651 gr.
500 "	782 "	---	---	---
250 "	724 "	---	---	---
60 "	613 "	---	---	---

Come si vede infatti a 20° in un Kg. di acqua possono sciogliersi 721 gr. di HCl cioè in tali condizioni si ha una concentrazione in peso del 42%. Le soluzioni di acido cloridrico come quelle di acido nitrico e di molti altri acidi inorganici presentano una miscela azeotropica con temperatura di ebollizione massima.

La composizione della miscela azeotropica alla pressione di 760 mm. è quella

Si è cercata  
 apparecchiature  
 di apparecchio  
 invece delle  
 di appa-  
 dottato per  
 nel gas  
 orgogliosa.  
 Eccessivo  
 l'uso di ven-  
 sione, o so-  
 duzione di  
 delle ta-

ionali è quel  
 in fig. 120.  
 provenien-  
 ssare in una  
 separarsi, il



muta e  
 refrigerata con  
 interni per  
 contatto con i  
 SO<sub>3</sub> vengono  
 di coke.

di 50 mm. è la seguente:

	750 mm.	60 mm.
HCl	20,24	23,2
densità	1,1	1,12

Si come l'acido cloridrico puro bolle a 83°, il suo diagramma di ebollizione ha l'aspetto seguente fig. 121. In pratica si

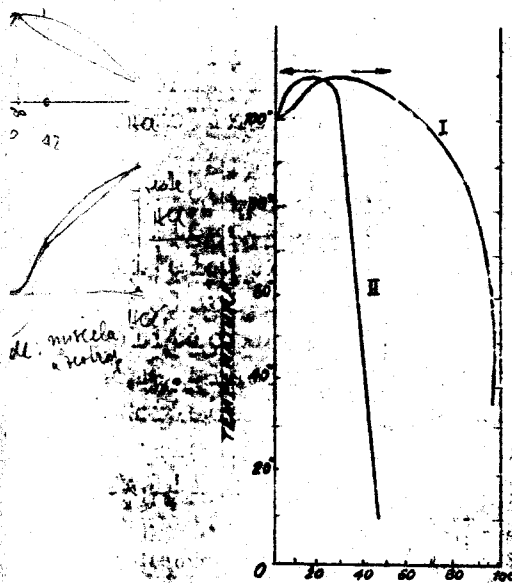


fig. 121

hanno sempre soluzioni più ricche del 20% in HCl, quindi sarebbe possibile da queste ottenere HCl puro per rettifica.

In genere, come si è detto, solo in casi eccezionali si richiede dell'acido più concentrato di quello ottenuto con i processi sopra descritti, quindi tali metodi di successiva concentrazione hanno applicazioni solo di rado (ad es. per l'acido impiegato nel

processo Bergius).

In genere in questi casi la rettifica delle soluzioni di HCl si esegue in presenza di cloruro di calcio che trattiene l'acqua per le sue spiccate proprietà igroscopiche.

L'impiego dell'HCl nell'industria pur essendosi incrementato negli ultimi decenni, non è paragonabile a quello dell'acido solforico o del nitrico; ciò dipende in parte anche dalle difficoltà che presenta il suo trasporto a causa della sua aggressività per i materiali

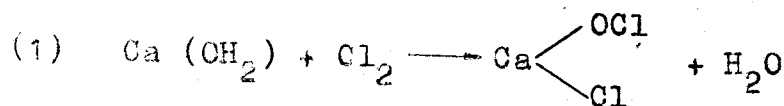
dei recipienti. In Germania di recente è stato introdotto l'impiego di HCl anidro liquido compreso in bombola; tale impiego è possibile in quanto l'HCl secco non ha azione corrosiva per l'acciaio. L'HCl può essere ottenuto liquido facilmente per semplice compressione. Le sue caratteristiche sono le seguenti:

temperat. ebollizione	-83°
" critica	+52°,3
pressione critica	84 atm.

Come si è già detto, in Italia la maggior parte è ottenuta per sintesi dal cloro elettrolitico con idrogeno. In genere si opera nelle sintesi in presenza di eccesso di idrogeno perchè evita il pericolo che del cloro rimanga libero e si scioglia nell'acqua dando un acido leggermente colorato in giallo. Le colorazioni dell'HCl commerciale oltre al cloro sono in genere dovute al cloruro ferrico formatesi per le impurezze del grès degli apparecchi. Esse sono completamente abolite sostituendo il grès con il quarzo.

#### Ipoclorito e cloruro di calce

Un'altra applicazione del cloro elettrolitico è la fabbricazione di sbiancanti, come il "cloruro di calce" e l'ipoclorito di sodio. Con il nome di cloruro di calce si indica il prodotto ottenuto per trattamento del cloro gassoso con calce. La reazione sarebbe la seguente:



Il cloruro di calce sarebbe quindi il sale ottenuto per sostituzione di un atomo di calcio ai due atomi di idrogeno di una molecola di acido cloridrico e di una di acido ipocloroso. Il prodotto ha energie azioni decoloranti perchè tende a liberare ossigeno per trasformarsi in cloruro di calcio e per tale proprietà è impiegato nell'industrie tessili ed anche come disinfettante. Siccome la reazione dà luogo alla produzione di acqua, per non avere un prodotto troppo fluido si preferisce trattare il cloro con calce solo parzialmente spenta, cosicchè lo spegnimento successivo si verifica a spese dell'acqua della reazione.

La generazione richiede una apparecchiatura molto semplice: una volta si impiegavano delle camere in serie attraversate successivamente dal cloro e in ognuna delle quali era presente della calce. Oggi si usano apparecchi più rapidi di come quello indicato in figura 122.

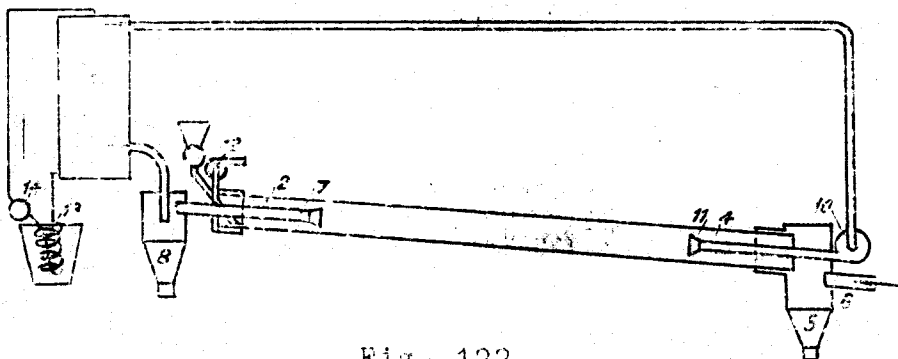


Fig. 122

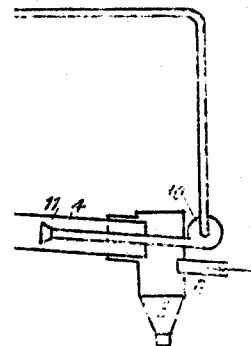
L'ipoclorito di sodio potrebbe ottenersi per trattamento del cloro con soda caustica; nel trattamento si forma anche del cloruro sodico:





e quindi il  
 1 atomo di  
 una molecola  
 acido ipo-  
 clorite de-  
 colorante per  
 per tale  
 e tessili  
 e la reazio-  
 a, per non  
 preferisce  
 rzialmente  
 cessivo si  
 azione.

se parecchia  
 spiegavano  
 successiva-  
 nali era pre-  
 parecchi più  
 l'ora 100.

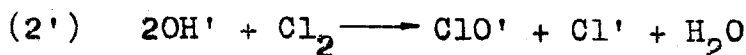


rebbe otte-  
 soda cau-  
 che del clo-

+ H<sub>2</sub>O

Per ottenere una molecola di ipoclorito ne occorre una di cloro e due di soda caustica. E' chiaro perciò che la produzione di ipoclorito non è un processo atto a smaltire il supero di cloro delle fabbriche di soda elettrolitica, in quanto per esso oltre al cloro occorre impiegare anche tutta la soda prodotta. Tuttavia il processo precedente è in qualche caso applicato perchè l'ipoclorito è un prodotto di notevole azione decolorante che trova impiego a preferenza del cloruro di calcio per molti usi.

Spesso anzichè far avvenire la precedente reazione fra il cloro e l'idrato sodico (ottenuto con una cella da soda dei tipi descritti), si preferisce impiegare apposite celle per ipoclorito in cui la reazione scritta avviene direttamente nella soluzione elettrolitica. In queste celle sono soppressi i diaframmi perciò si verifica una miscela del cloro prodotto all'anodo, con le soluzioni ricche in NaOH che si trovano nello spazio catodico. La reazione in questo caso può scriversi più chiaramente in forma ionica:

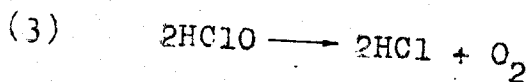


Come si è detto parlando della soda elettrolitica, è questa una reazione secondaria che bisogna sia evitata se si vuole produrre soda, e a tal scopo si impedisce la comunicazione diretta fra lo spazio anodico ed il catodico con l'introduzione del diaframma.

Le soluzioni di ipoclorito sono poco stabili perchè questo tende a trasformarsi in cloruro; questa reazione è facilitata se la soluzione è leggermente acida, ad es. per la presenza di CO<sub>2</sub>. Spesso per tale ragione si usa mettere in soluzione del carbonato sodico il quale

rende l'ipoclorito meno stabile e quindi ne aumenta le proprietà ossidanti; il prodotto però è più difficilmente conservabile.

L'acidità influisce sulla decomposizione perchè favorisce la reazione.



a caldo può invece verificarsi anche la seguente:



che dà luogo a clorato.

Il clorato può formarsi direttamente anche nelle celle elettrolitiche se si opera in opportune condizioni.

Nella seguente tabella sono indicate le tensioni agli elettrodi occorrenti perchè si verifichino determinate reazioni nelle celle elettrolitiche.

1,29 V	formazione elettrochimica dei clorati di ipocloriti
1,43	formazione elettrochimica dei clorati dei cloruri
1,67	decomposizione dell' $\text{H}_2\text{O}$ con scarica ioni OH
1,71	formazione elettrochimica di ipoclorito dei cloruri
1,98	decomposizione dei cloruri
2,29	decomposizione dei clorati

Si vede che la reazione (4) si verifica con una tensione di appena 1,29 Volt. Se la tensione è superiore a 1,43 Volt possono formarsi anche clorati per decomposizione dei cloruri; mentre per avere ipoclorito occorre una tensione

molto maggiore, superiore a 1,71 volt. Tutte queste reazioni si verificano per tensioni inferiori a quelle necessarie per avere cloro e soda, per cui occorre una tensione di 1,98 volt (in pratica come visto, occorre superare i due volt).

La reazione (2') per ottenere l'ipoclorito avviene con rese maggiori in ambiente alcalino in cui si ha una maggiore concentrazione di ioni  $\text{OH}'$  e in cui è sfavorita la reazione (4) che invece risulta più facile in ambiente acido. Le celle per ipoclorito come si è detto sono più semplici di quelle per la soda perchè non posseggono diaframma però presentano l'inconveniente di richiedere elettrodi di platino per resistere all'azione ossidante dell'ipoclorito ottenuto. Queste celle devono pure possedere un efficiente sistema di raffreddamento con acqua per impedire un innalzamento di temperatura che porterebbe alla formazione di clorato (reazione 4).

Nella figura 123 è rappresentato un elettrolizzatore

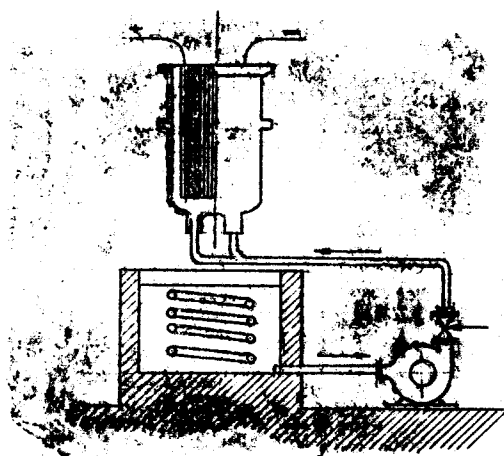


Fig. 123

Kellner per ipoclorito. La cella di elettrolisi è disposta in alto e in essa sono disposte verticalmente tante lastre di vetro affiancate avvolte di filo di platino che costituiscono gli elettrodi e dividono la cella in altrettante celle indipendenti disposte in se-

rie. Gli elettrodi terminali sono in rete di platino, la tensione per ciascun bagno elemen-

quindi ne au-  
dotto però

decomposi-

e la seguen-

irettamente  
s'opera in

no indicate  
ti perchè si  
lle celle e-

clorati

clorati

carica

ipoclorito

) si verifi-  
volt. Se la  
sono formar  
lei cloruri;  
una tensione

tare è 5 volt; quindi se la batteria è composta di 10 bagni occorreranno 50 volt agli elettrodi estremi. La soluzione che si trova tra gli elettrodi, mediante una pompa g è continuamente costretta a circolare passando per la camera inferiore di refrigerazione h in cui viene raffreddata in modo che la temperatura non superi i 20-25° per evitare la formazione di clorati.

Esistono altri tipi di celle che utilizzano elettrodi in rete di platino oppure anche elettrodi in platino-grafite (cella Schuckert).

In genere non è conveniente spingere molto l'elettrolisi perchè in tal caso il rendimento in corrente si abbassa rapidamente e l'ipoclorito tende a trasformarsi all'anodo nuovamente in cloruro, mentre al catodo si forma del clorato. Questo fenomeno è dovuto al fatto che gli ioni  $\text{ClO}'$  dell'ipoclorito tendono anch'essi a partecipare all'elettrolisi.

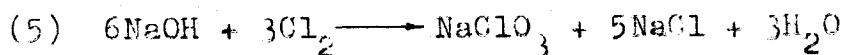
Potrebbe pensarsi che il processo di preparazione diretta di ipoclorito nelle celle elettrolitiche, sia molto più economico che non quello per trattamento del cloro e della soda ottenuti separatamente nelle celle a diaframma. In realtà invece si è visto che il secondo trattamento risulta notevolmente più economico, e ciò specialmente per il fatto che, come detto, le celle a ipoclorito presentano dei rendimenti in corrente molto bassi, mentre ciò non accade nelle celle per soda in cui gli ioni  $\text{OH}'$  formati vengono quasi immediatamente eliminati e non partecipano perciò più all'elettrolisi.

Il processo in due tempi ha il difetto di essere più complesso e quindi viene solo usato per produzioni rilevanti; per piccole produzioni si impiegano le celle a ipoclorito del tipo descritto.

### Clorati

Abbiamo già descritta la reazione (4) che porta alla formazione di clorati da ipoclorito, che è favorita dall'alta temperatura e da un ambiente leggermente acido; abbiamo accennato pure che clorati possono formarsi anche direttamente nelle celle per la produzione di ipoclorito se si opera a caldo, oppure si mantiene la tensione nel bagno inferiore a 1,71 volt.

I clorati possono infine ottenersi da NaOH con eccesso di cloro secondo la reazione



La reazione inversa della precedente è nota nella chimica analitica per la ricerca dei clorati e dei cloruri, essa si manifesta per lo sviluppo di cloro che ha luogo in ambiente fortemente acido.

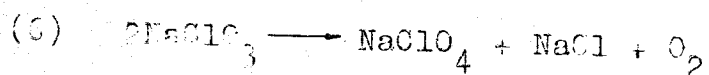
In ambiente moderatamente acido e a caldo la reazione è invece spostata verso destra e dà luogo ad una miscela di cloruro e clorato; se invece si opera senza eccesso di cloro e in ambiente alcalino, invece della (5) ha luogo la (2) con la formazione di ipoclorito.

Le celle a clorato sono identiche a quelle impiegate per l'ipoclorito, però data la minore azione ossidante del clorato invece che il platino per gli anodi può usarsi della magnetite, mentre per i catodi può impiegarsi anche del ferro. Inoltre dato che occorre operare a temperatura più elevata, queste celle sono sprovviste del sistema di refrigerazione della soluzione.

In genere viene prodotto del clorato potassico a preferenza del sodico, perché il primo essendo poco solubile può essere facilmente separato dal bagno.

Perclorati

Per riscaldamento dei clorati si ha passaggio a perclorati



Questa reazione costituisce uno dei più antichi sistemi di preparazione dell'ossigeno in laboratorio.

Oggi si preferisce effettuare la formazione dei perclorati nello stesso bagno elettrolitico mediante un processo di ossidazione anodica. Tali processi di ossidazione elettrolitica che hanno trovato applicazione in parecchi casi, consistono nell'impiego dell'ossigeno che tende a svilupparsi all'anodo per l'elettrolisi dell'acqua, per ossidare altri composti presenti in soluzione. In maniera analoga esistono processi di riduzione catodica, in cui è impiegato l'idrogeno che tende a svilupparsi al catodo.

E' chiaro che per realizzare tali processi bisogna cercare di ostacolare lo sviluppo allo stato gassoso rispettivamente dell'ossigeno e dell'idrogeno in modo che questi possano ulteriormente reagire. Ciò può ottenersi con facilità elevando le loro sovratensioni agli elettrodi le quali come abbiamo detto, dipendono fra l'altro dalla natura dei metalli costituenti gli elettrodi.

Questa scoperta è stata fatta in seguito a tentativi di riduzione elettrolitica in cui si era pensato di usare come elettrodi dei metalli come Ni, Ag, Pt, ecc. che catalizzano le riduzioni, perchè così si prevedeva che la riduzione sarebbe stata facilitata. Dalle prove invece risultò che questi metalli sono i meno adatti per tale operazione, mentre invece si

prestano meglio altri metalli che non posseggono alcuna attività catalitica per le idrogenazioni come ad es. il Pb. Ciò è manifestamente dovuto alla circostanza che i metalli che catalizzano le idrogenazioni sono proprio quelli che presentano una piccolissima sovratensione per l'idrogeno.

In genere nelle celle per perclorato si usano dei catodi in ferro ed anodi in magnesite. I primi presentano una sovratensione bassa per l'idrogeno e quindi lo fanno eliminare facilmente, mentre in corrispondenza dell'anodo si ha il processo di ossidazione. Di solito le celle per perclorato si caricano con delle soluzioni di clorato (generalmente potassico) ottenuto in altre celle.

Tanto le tensioni agli elettrodi quanto la densità di corrente si tengono piuttosto elevate perchè così si elevano le sovratensioni agli elettrodi. In genere per la densità si usano valori di 5-8 A/cm<sup>2</sup>, mentre nelle celle elettrolitiche per soda non si va oltre ai 0,1-0,2 A/cm<sup>2</sup>. Inoltre per ridurre una eventuale azione riducente al catodo si usa aggiungere alla soluzione del bicromato potassico che reagisce con l'idrogeno, venendo ridotto a sale di cromo e così impedisce l'azione dell'idrogeno sul perclorato. Tale aggiunta si fa qualche volta anche nelle celle per clorati.

Il perclorato potassico è anch'esso poco solubile e si deposita al fondo del bagno in stato cristallino. Esso viene estratto e lavato per eliminare le tracce di bicromato e quindi è posto in commercio.

ati si ha

0  
2

più antichi  
no in labora

are la forma  
agno elettro  
azione ano-  
lettroliti-

picchi  
ossigeno che  
elettrolisi  
sti presen-  
esistono  
ui è impie-  
arsi al cato

re tali pro  
lo sviluppo  
ell'ossige-  
i possano  
ersi con  
oni agli e-  
, dipendono  
costituenti

atta in se-  
rolitica in  
ttrodi dei  
talizzano  
va che la  
Dalle prove  
no i meno  
nvece si

Acqua ossigenata

L'acqua ossigenata può essere prodotta con un metodo elettrolitico da una soluzione molto concentrata di acido solforico. Come è noto, l'acido solforico in soluzione concentrata è dissociato quasi esclusivamente secondo il suo primo grado di dissociazione e cioè in ioni  $H^+$  e  $HSO_4^-$ .

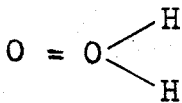
Se si opera con forte densità di corrente e si usano elettrodi con forti sovratensioni, gli ioni che tendono a scaricarsi all'anodo formano un composto di somma  $H_2 S_2 O_8$  che prende il nome di acido persolforico. (In soluzione diluita e con basse sovratensioni invece gli ioni  $SO_4^{2-}$  provocano la dissociazione dell'acqua liberando ossigeno).

Se la concentrazione non è sufficiente invece che acido persolforico può formarsi anche dell'acido di Caro  $H_2 SO_5$ , prodotto di ossidazione dell'acido solforico con ossigeno.

L'acido persolforico (in genere si ha però del persolfato potassico) per distillazione sotto vuoto dà luogo ad acqua ossigenata.

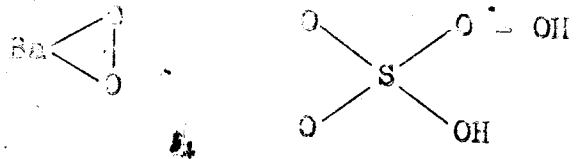
Prima di esaminare questo processo accenniamo brevemente alla natura dei perossidi e dei composti analoghi.

Questi composti risultano instabili perchè tendono a liberare l'ossigeno trasformandosi in composti più stabili. L'acqua ossigenata perossido di idrogeno corrisponde alla formula grezza  $H_2O_2$  che strutturalmente è stata rappresentata in due modi:

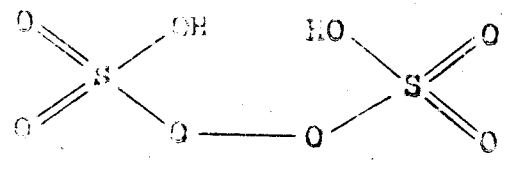




La prima forma è oggi quella ritenuta più probabile, ma che essa però non sia simmetrica, cioè sembra che i legami degli ossigeni con gli idrogeni formino con l'asse della molecola degli angoli che non sono uguali fra loro. Il legame fra due atomi di ossigeno contigui è una caratteristica di tutti i perossidi e così pure dei peracidi e dei persali. Così il perossido di bario e l'acido di caro hanno le forme seguenti:

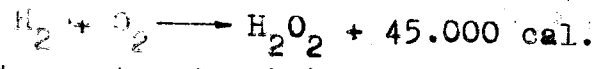


Mentre l'acido persolforico ha un legame fra due ossigeni di molecole diverse



Natura analoga hanno altri peracidi che possono essere inorganici od anche organici (come il peracetico) ed i sali che ne derivano.

Tutti questi composti, come già detto, tendono a sviluppare ossigeno, tale sviluppo è in genere accompagnato da calore perchè le reazioni di formazione dei percomposti dai composti normali corrispondenti sono endotermiche. Così la formazione di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> degli elementi risulta esotermica



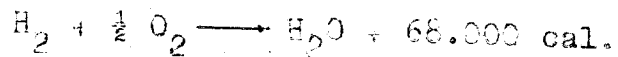
ma questa esotermicità è minore di quella di formazione dell'acqua

sere prodotta soluzione o. Come è e concentra- e secondo il cioè in ioni

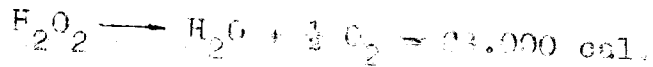
sità di cor- i sovraten- carsi all'a- 2 S<sub>2</sub> O<sub>8</sub> che o. (In solu- io invece ione dell'ac

è sufficien- ò formarsi odotto di os ossigeno. genere si ha distillazio- sigenata. processo ac perossidi

instabili o trasfor- acqua ossi- ponda alla ente è stata



Perciò la reazione di decomposizione dell'acqua ossigenata sarà endotermica per  $68.000 - 45000 = 23.000 \text{ cal.}$



L'acqua ossigenata una volta era fabbricata esclusivamente dal perossido di bario per trattamento con acido solforico



Il perossido di bario, come altri perossidi può essere ottenuto per riscaldamento non eccessivamente spinto dei corrispondenti ossidi. Riscaldando a temperatura ancora maggiore i perossidi si ricompongono.

Oggi l'acqua ossigenata è ottenuta quasi esclusivamente per via elettrolitica col processo di cui si è detto.

### ACIDO SOLFORICO

L'acido solforico è uno dei più importanti composti della chimica inorganica e per le sue innumerevoli applicazioni ha contribuito come pochi altri alla realizzazione dei più svariati processi.

Esso può essere industrialmente ottenuto usando come materia prima lo zolfo o la pirite ( $\text{Fe S}_2$ ); esistono però altri metodi di preparazione a cui accenneremo in seguito. Prima diciamo qualcosa sullo stato e sulla estrazione dello zolfo naturale.

Zolfo nativo. Lo zolfo si trova allo stato nativo misto a calcare e a gesso, in giacimenti che possono essere superficiali (Sicilia) oppure in profondità (Lusitana). Il contenuto medio in zolfo nelle miniere siciliane è del 20-30% mentre nei giacimenti americani può giungere fino al 45%.

Oltre che come zolfo nativo, lo zolfo si trova in natura in combinazione in altri minerali; fra questi ricordiamo la pirite già menzionata, il gesso ( $\text{Ca SO}_4$  idrato), la blenda ( $\text{ZnS}$ ), la galena ( $\text{PbS}$ ). Tutti questi minerali sono stati impiegati per la produzione di acido solforico, ma solo la pirite ha trovato impiego generale. La blenda, la galena sono da considerarsi minerali rispettivamente di zinco e di piombo e l'acido solforico può risaltare in questi casi un sottoprodotto.

L'impiego di zolfo puro per la produzione di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (sia esso zolfo nativo oppure proveniente da altra via, ad es. come sottoprodotto dell'industria del gas), presenta dei van

taggi rispetto all'impiego della pirite, perchè in quest'ultima sono sempre presenti delle impurità (composti arsenicali), particolarmente dannosi specialmente se si vuole produrre acido solforico per via catalitica e perchè si riduce la spesa per trasporti contenendo la pirite in genere non oltre il 50% di zolfo in peso. Il prezzo della pirite, anche se riferito all'unità di zolfo in essa contenuto risulta però inferiore; cosicchè nella pratica entrambe le materie prime vengono largamente impiegate e la scelta dipende dai vari casi delle condizioni locali.

Circa il 50-60% dello zolfo prodotto nel mondo viene impiegato per la produzione di  $H_2SO_4$ , il 25-27% è impiegato per la cura sul

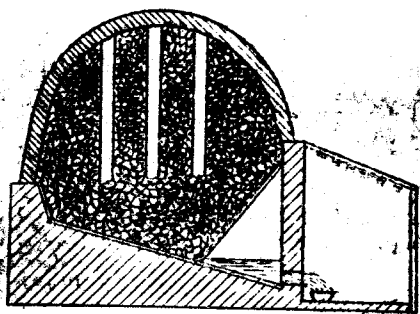
la peronospora della vite, altri quantitativi vengono usati per la fabbricazione di diversi prodotti: coloranti allo zolfo, ebanite, polvere nera, medicinali, solfuro di carbonio, ecc..

L'industria solfifera italiana ha avuto in passato dei periodi di grande floridezza a cui sono seguite delle epoche di crisi, dovute soprattutto alla scoperta dei giacimenti americani il cui zolfo è estraibile con metodi alquanto più economici. Durante la scorsa guerra si ebbe un periodo di relativo benessere, ma nel dopoguerra ritornò la crisi che perdura ancora oggi nonostante i provvedimenti governativi.

Varie sono le teorie per spiegare l'origine dei giacimenti di zolfo. Una delle più attendibili è quella che ammette la riduzione ad alta temperatura del  $CaSO_4$  (gesso) per opera di sostanze carboniose a  $Ca$  il quale in seguito a causa della sua solubilità in acqua viene da queste asportato a contatto con l'aria e con  $CO_2$ , avrebbe dato luogo a nuove formazioni di  $CaSO_3$ ,  $H_2S$  a sua volta ossidato a zolfo libero.

Questa ipotesi è convalidata dalla presenza nei pressi di giacimenti di zolfo di calcare e di gesso, e spesso di bitume.

In Sicilia lo zolfo appena estratto dalla miniera (solfiera) viene portato nei così detti "calcaroni" in cui esso viene liberato dalle impurità che lo accompagnano.



I calcaroni (fig. 124) sono costituiti da mucchi di blocchi dello stesso minerale di zolfo, disposti l'uno sull'altro in modo da lasciare dei camminamenti per l'aria e ricoperti di terra o di materiale esaurito.

Il loro funzionamento ricorda quello delle carbonaie per la produzione del carbone di legna: il calcarone viene acceso dall'alto e bruciando in parte, provoca la fusione del resto dello zolfo che cola in basso e viene raccolto. Circa un terzo dello zolfo viene consumato nella combustione, il resto si raccoglie in forme, dove solidifica.

Questo metodo è alquanto primitivo però è ancora impiegato per molte zone della Sicilia. Le ragioni per cui dei metodi più razionali hanno stentato ad essere introdotti, sono legate a vari fattori sia economici che ambientali. È infatti evidente che risulta difficile sostituire lo zolfo bruciato nei calcaroni, con altri combustibili, perchè questi, dovendo essere trasportati da lontano, verrebbero a costare un prezzo superiore a quello dello zolfo che si ha a portata di mano; inoltre l'uso di sistemi razionali, come ad es. del vapore surriscaldato per fondere lo zolfo in autoclave,

ite, perchè  
delle impu-  
rmente dan-  
no acido sol-  
fido riduce la  
ritte in ge-  
so. Il prez-  
all'unità zol-  
inferiore;  
sterie prime  
elta dipen-  
cali.  
lo prodotto  
zione di  
a cura sul  
antitativi  
di diversi  
ite, polve  
onio, ecc..  
iana ne avute  
riduzione a  
isi, dovute  
anti ameri-  
metodi alquan-  
guerra si  
re, ma nel  
dura ancora  
erativi.  
spiegare l'io-  
de e più  
riduzione  
o) per opera  
ale in se  
in acqua vis-  
on l'aria e  
formazioni  
a zolfo li

incontrerebbero inesorabili difficoltà di ordine economico, dato che sarebbe richiesta la costruzione di impianti molto costosi (caldaie a vapore, autoclavi ecc.) assolutamente sproporzionati alla povertà di alcune miniere e del materiale da trattare, e il cui funzionamento sarebbe poco facile in regioni sprovviste di attrezzatura industriale quali sono quelle dei giacimenti siciliani.

Un processo un po' più razionale che si è sostituito a quello dei calcaroni è quello dei forni rigeneratori "Gill". Questi come principio di funzionamento non differiscono molto dai calcaroni, soltanto sono costruiti in muratura e forniti di un camino mediante il quale è possibile regolare la combustione. Questi forni, come mostra la fig. 125 sono costituiti da 4 o 6 camere circolari in comunicazione fra loro. Lo zolfo brucia in una di esse e i suoi gas, misti all'aria iniettata passano attraverso le altre camere e fanno fondere lo zolfo e preriscaldano il materiale in esse successivamente comparso. Con dispositivi di questo genere si sono avuti dei rendimenti in zolfo superiori al 70%.

Lo zolfo ottenuto con questi sistemi viene poi raffinato per distillazione in storte di ghisa riscaldate a carbone o a nafta. Facendo girare i vapori di zolfo invece che in un condensatore comune, in larghe camere in muratura, esse invece di condensarsi allo stato liquido passa direttamente dalla fase vapore a quella solida e si deposita sulle pareti in una forma finemente suddivisa (fiori di zolfo).

L'impurezza principale che accompagna lo zolfo è il bitume.

In America, data l'alta ricchezza di quei giacimenti, lo zolfo viene estratto con

SEZIONE A-B

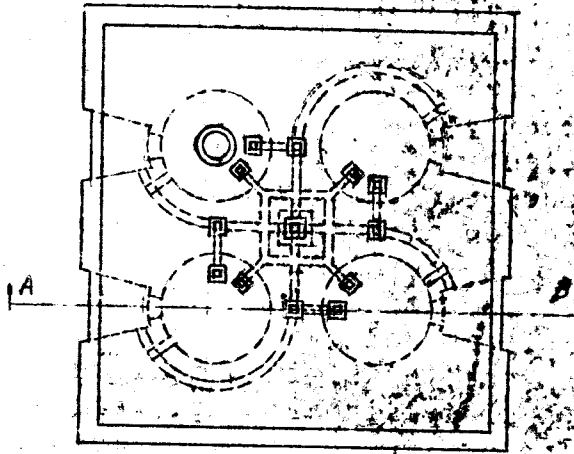
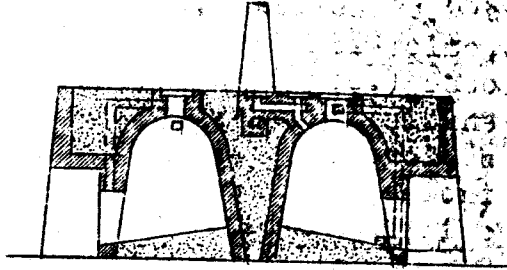


Fig. 126

criteri molto più economici. Il sistema più in uso è quello cosiddetto di Eranch. Tale metodo consiste nell'inviare al fondo di pozzi praticati nel terreno che pervengono alle strato solfifere, dell'acqua surriscaldata sotto pressione mediante un sistema di tubazioni a più involucri concentrici schematizzato in figura 126.

L'acqua surriscaldata fonde lo zolfo (F. F. 120°) e per la sua pressione lo obbliga a salire nella tubazione più interna. Allo scopo di facilitare l'ascesa dello zolfo liquido fino alla superficie, si ha un terzo tubo visibile in figura, più interno a tutti da cui vie-

coltà di or  
hiesta la  
i (caldaie  
nte sproper-  
ra e del  
ionamento  
viste di at  
elle dei

ionale che  
ni è quello  
i come pri  
ono molto  
ti in cura-

quale  
Questi for  
stituiti da  
one fra lo-  
i suoi gas,  
raverco la  
lo e preri-  
sivamente  
genero si  
superiori.

sti sistemi  
e in stori-  
a raffa. Fa-  
vece che si  
amere in se-  
allo stato  
se spore a  
creti in una  
zolfo).

e accorpa-

ricchezza di  
ratto con

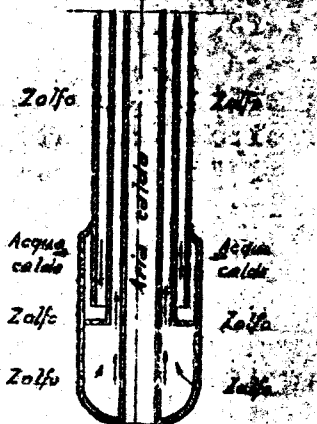


Fig. 106

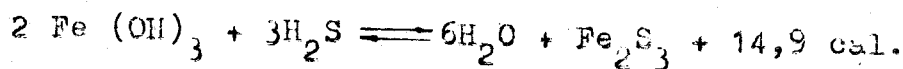
ne iniettata dell'aria calda compressa. Quest'ultima emulsione lo zolfo fuso rendendolo più leggero e quindi in grado di giungere alla superficie senza l'impiego di pompe.

Prima di parlare della lavorazione delle pirite, accenniamo ad altri sistemi meno importanti di produzione dello zolfo per la fabbricazione dell'acido solforico.

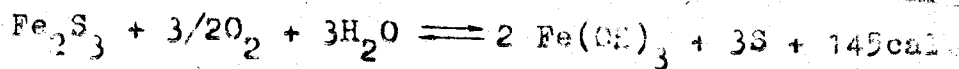
Un metodo che permette di ottenere grandi quantità di zolfo è quello di recupero dei gas di distillazione di carboni fossili ricchi in zolfo.

Tale gas contiene dell' $H_2S$  come impurezza che viene fissato con delle miscele assorbenti come si è già visto parlando della produzione dell'idrogeno per la sintesi di  $NH_3$ .

Si sono usate delle miscele solide contenenti dell'idrato ferrico; la reazione è la seguente:



Quando la massa ha reagito quasi completamente, viene rigenerata per semplice contatto con aria:



Tali masse assorbenti, impiegate per un certo numero di volte, giungono a contenere fino al 30-50% di zolfo libero e possono essere impiegate

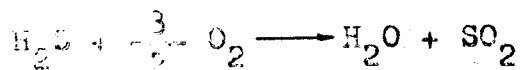


te per produrre  $\text{SO}_2$  per combustione. In paesi poveri di zolfo nativo (Germania) si è estratto talvolta tale zolfo, dalla massa con solventi (solfuro di carbonio). L'idrato ferrico una volta veniva usato in miscela con altre sostanze, come pula di riso, segatura ecc. che rendono la massa più porosa. Attualmente si preferisce mescolare dell'idrossido ferrico a delle masse esauste (vedi depurazione del gas illuminante, Parte II del corso).

Oggi si impiegano pure degli assorbenti liquidi, uno di questi è l'"alcazid" a base di sali di acidi organici (amino propionato sodico); questi assorbono l' $\text{H}_2\text{S}$  a temperatura normale perchè questo tende a salificare i gruppi  $\text{NH}_2$ , e lo liberano per semplice riscaldamento.

In tal modo si ottiene dell' $\text{H}_2\text{S}$  gassoso concentrato che può essere bruciato ad  $\text{SO}_2$  ed utilizzato per produrre zolfo.

Nel corso della combustione si hanno le due reazioni



Cioè operando in difetto dell'aria si ha produzione di zolfo elementare. Questo processo, sotto processo "Katasulf" ha avuto grande sviluppo in Germania.

Nel caso che si voglia produrre  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , l'idrogeno solforato può venire direttamente bruciato totalmente a  $\text{SO}_2$  con eccesso di aria. A Livorno presso gli stabilimenti dell'A.N.I.C. esiste un impianto per la produzione di oleum che utilizza l' $\text{H}_2\text{S}$  proveniente dalla depurazione

ne dei gas sottoprodotti dell'idrogenazione di olii minerali.

Per la produzione di  $H_2SO_4$  partendo da zolfo, questo viene bruciato in forni cosiddetti a padella uno dei quali è illustrato nella fig. 127.

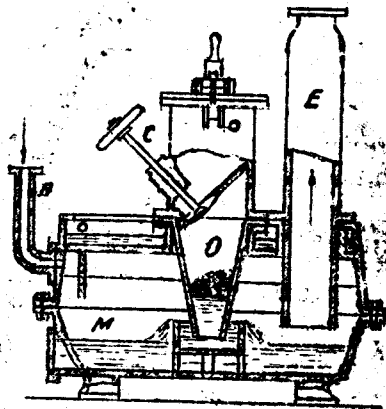


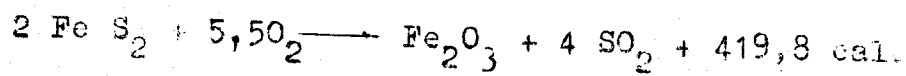
Fig. 127

Lo zolfo viene introdotto nella camera superiore la cui apertura è regolata dalla valvola C. L'aria che proviene dalla combustione dello zolfo nella camera O, per effetto del riscaldamento la maggior parte dello zolfo si fonde e cola in modo molto regolare in O dove brucia completamente. I gas vengono allontanati da E.

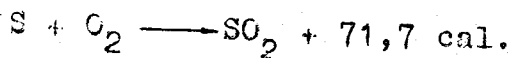
#### Arrossimento delle pirite

L'anidride solforosa oltre che dallo zolfo, può essere ottenuta come abbiamo già detto per combustione di alcuni solfuri metallici, come la pirite ( $FeS_2$ ), la galena ( $PbS$ ) e la blenda ( $ZnS$ ).

La reazione di combustione della pirite è la seguente:



Confrontiamo questa reazione con quella di semplice combustione dello zolfo:



mezzione di

partendo da  
ni ossidati  
e nella fig.

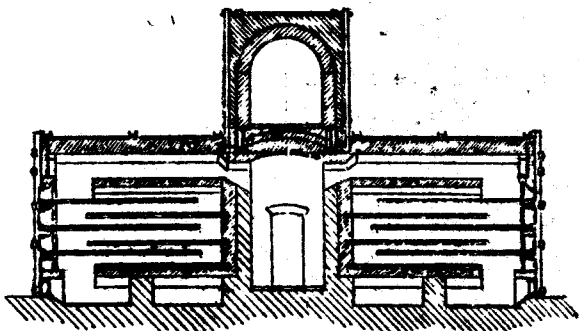
fo viene la  
nella camera  
iore la cui  
è regolata  
vola 3. Per  
rodotta a 2  
e provoca la  
no dello zolfo  
camera 3. Per  
el riscaldamento  
maggior parte  
zolfo di  
cola in ma  
regolare in  
ucia completa  
da E.

che dallo  
dimo già detti  
i metallici,  
PbS) e la  
e della pirite

419,8 cal.  
ella di car

si vede che a parità di volume di  $SO_2$  prodotta  
della prima reazione si richiede un quantitativo  
di ossigeno maggiore. Siccome per l'ossidazione  
viene di solito impiegata dell'aria, si  
segue che bruciando delle pirite si ha un maggior  
contenuto in azoto, cioè si ha dell' $CO_2$   
più concentrata che non bruciando lo zolfo. Tale  
differenza in pratica è però meno sentita,  
perché nella combustione dello zolfo occorre im-  
pedire sempre un grande eccesso di aria, per  
impedire che una parte dello zolfo sublimi senza  
bruciare.

Per la combustione delle pirite si usavano le passate dei ferri a ripiani in cui le  
pirite vengono intralate, dove essere state  
collocate in un fornello, o a mazzette, in  
fornelli "Muller" (Fig. 182) e per più esatti



erano costituiti da un ferro di ripiani freschi  
orientati (di solito 5) di terra cotta sovrappo-  
siti. Sul primo di questi ripiani si caricava  
lo strato sottile la pirite fresca e a mano a  
mano che questa bruciava la si faceva scendere  
mediante appositi ferri manovrati a mano nei ri-  
piani sottostanti. Dall'ultimo ripiano si estrae-  
vano le ceneri di pirite che contenevano solo  
11-12% di zolfo.

Per iniziare la combustione delle pi-  
rite era necessario sul principio far uso di un  
pezzo di carbone.

Oggi si usano generalmente dei forni meccanici rotativi di cui il tipo classico è il forno Herreshoff, rappresentato schematicamente nella fig. 129. Tali forni alti 2-3 m. sono mu-

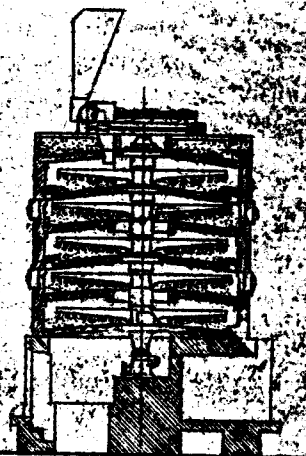


Fig. 129

ni di un agitatore che possiede una serie di pale con denti inclinati disposti a rastrello. Ognuna delle pale corrisponde ad un ripiano su cui è disposta la pirite in polvere, la quale viene così spostata continuamente per il moto dell'agitatore.

Le palette corrispondenti a bracci successivi sono inclinate in senso opposto, cosicchè su un ripiano la pirite tende ad essere spostata verso il centro, su quello successivo tende ad essere spostata verso la periferia e così via. Nei vari ripiani sono praticati dei fori che permettono alla pirite di cadere sul ripiano sottostante. In questo modo è possibile realizzare una lavorazione continua e completamente automatica.

La carica si esegue dalla larga apertura visibile in alto, mentre le ceneri di pirite di scaricano dal basso. Le stesse aperture

se dei forni  
classico è il  
automaticamente  
m. sono mu-

na serie di  
rastrello.  
ripiano su  
, la quale  
er il moto

a bracci  
opposto, co-  
e ad essere  
successivo  
eriferia e  
tic dei  
cadere sul  
è possibile  
e completa-

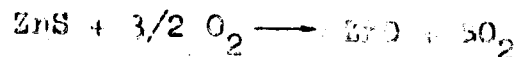
larga aper-  
neri di piri  
e aperture

inferiori servono per l'introduzione di una cor-  
rente di aria regolabile per alimentare la com-  
bustione. Le carni di pirite non dovrebbero a-  
vere un contenuto in S superiore all'1%.

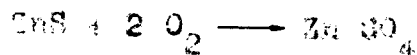
Dato il notevole riscaldamento provo-  
cato dalla combustione è stato necessario proteg-  
gere gli organi in moto mediante raffreddamento.  
A tale scopo l'asse e i bracci dell'agitatore  
sono cavi internamente e percorsi da una corren-  
te d'acqua o meglio di aria. Il raffreddamento  
ad acqua produce uno scalo di temperatura trop-  
po forte che può compromettere la resistenza del  
metallo, nell'interno degli agitatori raffredda-  
ti ad aria sono disposti dei setti in modo da  
obbligare l'aria a circolare a zig-zag anche al-  
l'interno delle pale cosicchè la trasmissione di  
calore risulta uniforme in tutti i punti.

Accenniamo ora ad un tipo di forno  
studiato per la combustione delle blande.

Per l'impiego della blanda occorre  
infatti scaldare a temperatura più elevata che  
non per la pirite, infatti accanto alla reazione



se ne ha un'altra che produce del solfato di  
zinco:



Occorre perciò lavorare a temperature  
molto elevate (900-1000°) alle quali questa se-  
conda reazione è spostata verso sinistra.

In seguito a questa necessità sono  
stati costruiti dei forni muniti di di-  
stributore ausiliario di riscaldamento ad es.  
facendo circolare del gas di gasogero in inter-  
medii posti tra i vari ripiani, oppure del-  
l'aria preriscaldata.

tra i forni a pirite ed il resto del  
 processo per la produzione di  $H_2SO_4$  sono in-  
 dotati degli speciali dispositivi che separano la  
 polvere di pirite trascinata meccanicamente e  
 le polveri condensate dai fumi. Tali dispositi-  
 vi possono dividersi in due tipi: le camere a  
polvere e i separatori elettrostatici.

Il principio delle camere a polvere è  
 molto ovvio: i gas provenienti dal forno vengo-  
 no fatti passare in una camera di grandi dimen-  
 sioni; qui essi diminuiscono di velocità e ten-  
 dono a depositare le particelle sospese. Di so-  
 lito si usano delle camere munite di un gran nu-  
 mero di tramezzi.

Alcuni tipi di camere a polvere sono  
 costituiti da una serie di lamiere vicinissime,  
 la separazione delle polveri essendo facilitata  
 oltre che dalla diminuzione di velocità dai fu-  
 mi, anche dal brusco cambiamento di direzione.

I separatori elettrostatici si basano  
 sulla proprietà che hanno le polveri di elettriz-  
 zarsi se attraversano un campo elettrostatico.  
 In tali condizioni come è noto, gli ioni forma-  
 ti tendono ad aggregarsi ad eventuali particelle  
 le quali sospese nell'aria (fumo, polvere, ecc.)  
 le quali così assumono delle cariche elettriche.

Se quindi si fa passare la corrente  
 generata contenente i granelli di polvere attra-  
 verso i piatti di un condensatore, tali granelli  
 restano caricati elettricamente e tendono a  
 caricarsi a depositarsi sulle pareti a carica opposta  
 del condensatore. In genere si usa come elettro-  
 do negativo un filo teso all'interno di un con-  
 duttore cilindrico che funge da elettrodo positi-  
 vo (lo scorbio dalle polarità non è indifferen-  
 te). L'elettrodo negativo è quello ionizzante  
 le particelle sospese tendono quindi a caricar-  
 si negativamente e ad essere attratte dalle pa-  
 reti esterne su cui si depositano.

Spesso in pratica i cilindri carichi positivamente sono sostituiti da sistemi reticolari nel cui interno sono tesi dei fili carichi negativamente. I fili alle volte hanno sezione a stella o di altra foggia per avere un più elevato effetto ionizzante (potere disperdente della pectra).

Tali sistemi elettrostatici richiedono una quantità di corrente molto piccola ma delle tensioni elevatissime dell'ordine di 50.000-100.000 V. Il consumo totale di energia, corrente alternata - trasformazione-raddrizzamento - è di circa 1,2 KW per tonn. di pirite bruciata.

#### fabbricazione dell'acido solforico col metodo della camera di piombo.

Con questo sistema si esegue l'ossidazione di  $SO_2$  a  $SO_3$  che con acqua forma  $H_2SO_4$ . Vengono usati come catalizzatori degli ossidi di azoto. Vedremo in seguito quali sono le reazioni che si svolgono nelle camere di piombo, intanto passiamo ad una schematica descrizione dell'impianto.

I gas contenenti l' $SO_2$  vengono anzitutto introdotti in basso della torre di Glover dove vengono a contatto con una pioggia di acido solforico diluito a 60° Be, carico di vapore nitrosi (costituente la cosiddetta pitrosa).

Questa torre compie contemporaneamente diverse funzioni: trasforma una parte dell'anidride solforosa in  $SO_3$ , l'acido solforico raffredda il resto dei gas da 300° a 80-90°, concentra l'acido che scende perchè parte della sua acqua è sottratta per la reazione precedente di formazione di  $H_2SO_4$  e per evaporazione, la pioggia infine l'acido di alimentazione del va-

pori nitrosi in esso contenuti.

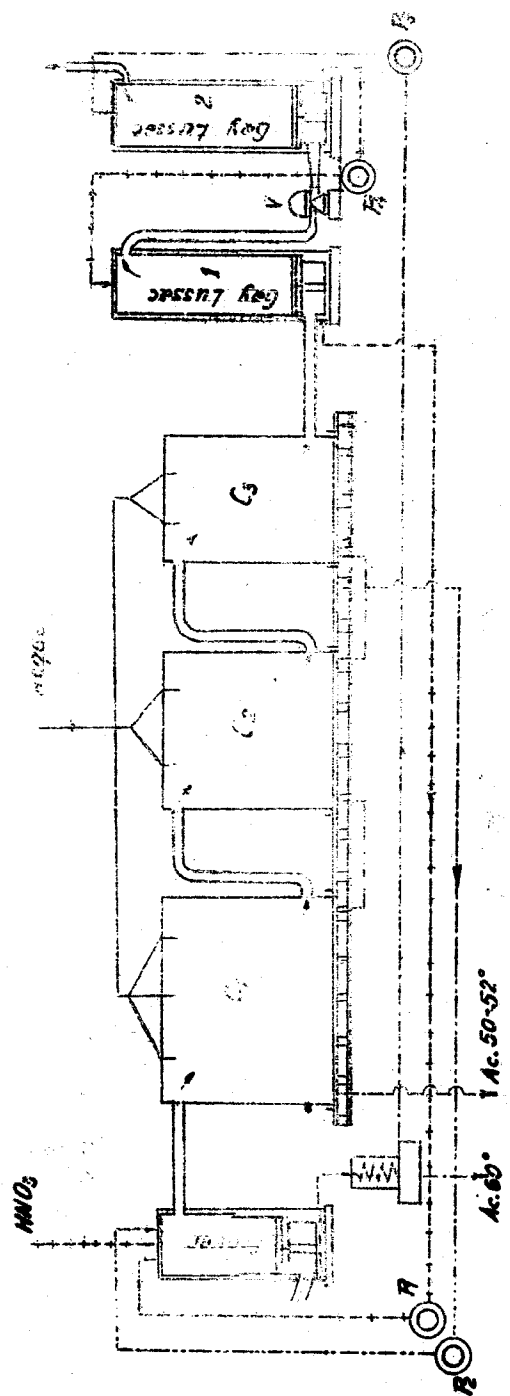
I gas che escono dall'alto della torre di Glover e che sono costituiti da una miscela di anidride solforosa, solforica e aria in eccesso, vapor d'acqua e ossidi nitrosi, entrano nelle cosiddette camere di piombo dove si completa la formazione dell' $H_2SO_4$ . Vedremo in seguito quali sono le reazioni relative; per la loro realizzazione occorre l'aggiunta di acqua, che si esegue come è visibile in figura 128 mediante spruzzi di vapore o meglio di acqua polverizzata dall'alto o dai lati delle camere. Le camere di piombo posseggono dei fondi staccati dalle pareti e più larghi che permettono di raccogliere l'acido solforico formato e che fanno tenuta idraulica con le pareti. Quest'acido ha una concentrazione di 50-52° Bè, esso viene inviato insieme con la nitrosa (proveniente, come vedremo, dalle torri di Gay-Lussac) nell'altro della torre di Glover entro la quale gocciola concentrandosi fino a 60-62° Bè. I gas uscenti dall'ultima camera di piombo sono quasi privi di  $SO_2$  e sono costituiti dalla quasi totalità dei vapori nitrosi insieme ad un eccesso di azoto e poco ossigeno. Per recuperare i vapori nitrosi questi gas non sono scaricati nell'atmosfera, ma percorrono una coppia di torri in serie (torri di Gay-Lussac) nelle quali vengono in contro-corrente con acido solforico a 60° Bè ottenuto dalla torre di Glover ma raffreddato.

Il liquido che cola dalla prima torre di Gay-Lussac è quello che costituisce la nitrosa e ritorna alla torre di Glover. La torre di Glover è alta 8-10 m. e può avere un diametro di 3-4 m. La sua capacità negli impianti moderni è di circa 10 mc. per tonn. di zolfo bruciato nelle 24 ore. Essa è generalmente co-



della tor-  
 una misce  
 aria in  
 si, entra-  
 ove si com  
 mo in se-  
 ; per la  
 di acqua,  
 ra 128 me-  
 acqua pol-  
 camere. Le  
 staccati  
 ondi di rac  
 che fanno  
 l'acido ha  
 viene in-  
 tente, come  
 nell'altro  
 gocciola  
 s uscenti  
 asi privi  
 totalità  
 esso di a-  
 i vapori  
 i nell'at-  
 torri in  
 ali vengo-  
 orico a  
 r m raf.

prima tor-  
 uisce la  
 ver. La tor  
 vere un dia  
 li impianti  
 di zolfo  
 almente co-



SCHEMA D'IMPIANTO PER LA FABBRICAZIONE DELL'ACIDO SOLFORICO  
 CON LE CAMERE DI PIOMBO

struita in piombo rivestito internamente, almeno nella parte bassa, di materiale ceramico resistente agli acidi (una volta si usava lava di volvik) ed è riempita con anelli Raschig di grès. In generale è necessario sopperire alle perdite di vapori nitrosi che si hanno nel ciclo, perdite che sono dovute al fatto che le torri di Gay-Lussac spesso non hanno un rendimento sufficiente e non sono in grado di estrarre completamente tali vapori contenuti nei gas di scarico delle camere di piombo (fumi rossi). Altre perdite di ossidi di azoto si hanno in seguito a reazioni secondarie di riduzione che si hanno nelle camere di piombo.

Per tale ragione dall'alto della torre di Glover si fa gocciolare oltre alla nitrosa e all'acido solforico dell'acido nitrico o del nitrato di sodio, oppure, con un processo più moderno si introducono dal basso della torre stessa i vapori ottenuti per combustione catalitica di ammoniaca.

Costruzione analoga hanno le torri di Gay-Lussac, il loro volume può essere uguale all'incirca a quello della Glover, ma negli impianti più moderni a marcia intensiva, esso viene anche raddoppiato e triplicato. La loro costruzione, come per la Glover è in camere di piombo sorrette da una incastellatura di ferro o di legno e protette internamente da mattoni antiacidi; il ricupero anche qui vien fatto generalmente con anelli Raschig.

Fra le due torri di Gay-Lussac è posto un ventilatore di propulsione dei gas, che è inserito nella tubazione che collega in serie le torri stesse.

Le camere di piombo dal punto di vista costruttivo non presentano delle particolari caratteristiche. Di solito esse sono tre, di forma regolare, di cui la prima più grande

amente, alme-  
ceramico re-  
asava lava di  
aschig di  
perire alle  
anno nel ci-  
tto che le  
no un rendi-  
ado di estrar  
nuti nei gas  
(fumi rossi).  
i hanno in  
iduzione che

to della tor  
e alla nitro  
o nitrico o  
un processo  
so della tor  
mbustione ca-

o le torri  
essere ugua-  
er, ma negli  
nsiva, esso  
to. La loro  
in camere di  
ura di ferro  
da mattoni  
ien fatto ge  
Lussac è po-  
dei gas, che  
lega in serie

punto di vi-  
le particola  
e sono tre,  
a più grande

il doppio della seconda, e questa il doppio della terza. Le dimensioni di queste camere sono notevoli e devono presentare una superfice sufficiente ad eliminare tutto il calore sviluppato nel corso della reazione. E' per questo che si preferisce alla forma cilindrica quella parallelepipedica, per disporre di maggiore superficie di raffreddamento. I gas all'entrata nelle camere hanno una temperatura di circa  $90^{\circ}$  mentre all'uscita ne hanno circa  $40^{\circ}$ . Se questa eliminazione non avviene, la temperatura si eleva e si corre il rischio che le camere si corrodano. Vedremo in seguito il calcolo di queste camere, in base al calore sviluppato dalla reazione.

Nei vecchi impianti si aveva al massimo una produzione di  $4-5 \text{ Kg.}$  di acido solforico per  $\text{m}^3$  di camera in 24 ore. Occorrevano perciò delle camere di volume enorme (6-8 m. di larghezza e 15-16 di altezza).

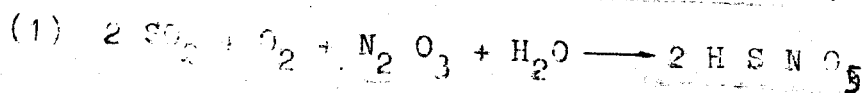
Oggi si costruiscono anche delle camere di produzione intensiva il cui volume è minore perchè si esegue un raffreddamento artificiale esterno e si favorisce la reazione producendo un rimescolamento dei gas all'interno, i quali altrimenti tendono a ristagnare formando delle stratificazioni con piccola tendenza a reagire. Parleremo in seguito di questi sistemi, sebbene le maggiori corrosioni che si verificano nelle camere a produzione intensiva, facciano ritornare verso le camere parallelepipediche.

### Reazioni delle camere di piombo

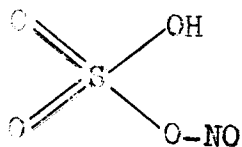
Accenniamo prima alle reazioni che venivano ammesse dalla vecchia teoria delle camere di piombo (Lange, Le Blanc, Bodenstein, ecc.) che ora è stata sostituita da una nuova che più

si aderiva alle nuove vedute teoriche e ai risultati sperimentali.

Secondo la vecchia teoria il processo di ossidazione di  $\text{SO}_2$  che avviene principalmente nella torre di Glover si verifica per azione degli ossidi di azoto presenti, mediante la formazione intermedia di un composto di s $\text{o}$ ma che prende il nome di solfato nitrosile:

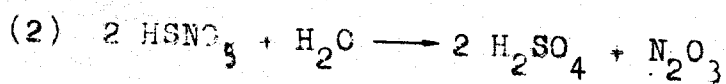


Il solfato di nitrosile a cui corrisponde la formula di struttura:

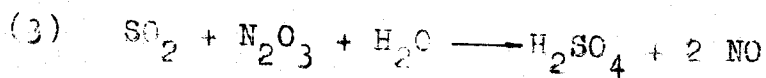


è stato effettivamente riscontrato allo stato cristallino depositato sulle pareti delle camere di piombo qualora difetta d'acqua. Nella reazione (1) ci si riferisce ordinariamente all'ossido  $\text{N}_2\text{O}_3$  (nonostante che la sua esistenza nelle condizioni dell'operazione sia dubbia) per il fatto che nella nitrosa si ha un rapporto di  $\text{NO}_2$  ed  $\text{NO}$  che corrisponde appunto al  $\text{N}_2\text{O}_3$ .

Il solfato di nitrosile reagisce con l'acqua dando acido solforico

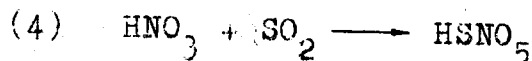


mentre si riforma dell' $\text{N}_2\text{O}_3$  che può nuovamente reagire. In pratica accanto a  $\text{N}_2\text{O}_3$  si forma anche dell' $\text{NO}$  che si può ammettere dovuto alla reazione (complessiva):



Infine nella torre di Gay-Lussac l'acido solforico assorbe l' $N_2O_3$  formando la nitrosa.

Questa nitrosa che contiene ossidi di azoto e acido nitrico disciolti gocciola nella torre di Glover dove gli ossidi di azoto che essa contiene danno la reazione (1) con l' $SO_2$ . Allo stesso modo l'acido nitrico produce anch'esso del solfato di nitrosile:

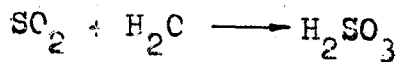


che dà come si è detto acido solforico nelle camere di piombo mediante la (2).

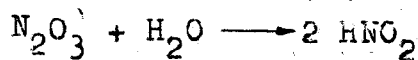
#### Moderna teoria delle camere di piombo

Il solfato di nitrosile che secondo la vecchia teoria era considerato un composto intermedio della reazione secondo le nuove vedute è da ritenersi un sottoprodotto; inoltre tutte le reazioni che avvengono nelle torri e nelle camere di piombo si ritiene che avvengano in fase liquida (a parte la reazione di ossidazione  $NO + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons NO_2$ ).

La reazione di ossidazione  $SO_2 \rightleftharpoons SO_3$  che con la vecchia teoria era spiegata mediante la reazione pentamolecolare (1) e mediante la (3), si ritiene oggi che avvenga in seno alla soluzione acquosa dell' $SO_2$  e degli ossidi di azoto. L' $SO_2$  si scioglie nell'acqua per dar luogo ad acido solforoso:

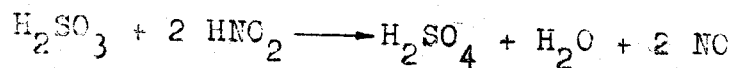


Mentre gli ossidi di azoto danno luogo a soluzioni di acido nitroso



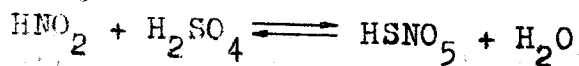
Sebbene questo acido non si conosca allo stato puro, e sebbene l' $\text{N}_2\text{O}_3$  risulti in fase gasosa dissociato in una miscela di  $\text{NO}_2$  e di  $\text{NO}$ , questi quando sono in miscela sembra si sciolgano con una velocità che è doppia di quella che sarebbe la velocità di dissoluzione dell' $\text{NO}_2$  qualora non fosse presente l' $\text{NO}$  e ciò giustifica l'ammissione dell'esistenza dell'acido nitroso in soluzione.

L'acido solforoso venendo a contatto con la miscela di  $\text{NO}_2$  e  $\text{NO}$  in soluzione, dà la reazione:



Si vede quindi che solo l' $\text{NO}_2$  presente prende parte alla reazione mentre l' $\text{NO}$  rimane inalterato.

Le precedenti reazioni si svolgono in parte nella torre di Glover ed in parte nelle camere di piombo. L' $\text{HSNO}_5$  che si riscontra nelle camere di piombo è dovuto alla reazione di equilibrio:



che è spostata verso destra per alte concentrazioni di  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; per basse concentrazioni di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  si ha invece una ossidazione dell' $\text{HNO}_2$  ad  $\text{HNO}_3$  che abbassa essa pure la resa in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Perchè questa risulti massima si è visto che bisogna operare in modo da avere un  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 57,5%.

Bilancio termico delle camere di piombo.

Calcoliamo anzitutto la quantità di  $SO_2$  ricavabile dalla combustione della pirite, riferendoci ad un peso di una tonnellata di questa. Dalla formula della pirite essendo 56 il peso atomico del ferro e 32 quello dello zolfo, si vede che si ha nella pirite un contenuto percentuale di ferro del 46,5% e di zolfo del 53,5%. In pratica il titolo in zolfo è minore assai del 45-50%. Se supponiamo ad es. una percentuale del 45% in zolfo che reagisce, si ottengono  $\frac{22,4}{32} \cdot 450 = 315 \text{ m}^3$  normali di  $SO_2$  per t. di pirite. Siccome i gas che escono dai forni a pirite sono diluiti con aria ed hanno un contenuto in  $SO_2$  del 7-8% la corrispondente quantità totale di gas che entra nella torre di Glover  $\frac{315}{0,07} = \text{m}^3 4500$ . I  $315 \text{ m}^3$  di  $SO_2$  corrispondono in peso a  $\frac{315}{24,4} \cdot 64 = 900 \text{ Kg.}$  di  $SO_2$  dei quali si può ricavare  $\text{Kg. } 900 \cdot \frac{98}{64} \cdot 0,98 = \text{Kg. } 1350$  di  $H_2SO_4$  monoidrato, avendo assunto per la reazione un rendimento del 98% ed essendo 98 e 64 rispettivamente i pesi molecolari dell'acido solforico e dell' $SO_2$ .

Dei 1350 Kg. di  $H_2SO_4$  200 Kg. possono ritenersi che si formino nella torre di Glover ed i rimanenti 1150 nelle camere di piombo.

Nella torre di Glover vien consumata quindi una quantità di  $SO_2$  data da  $\frac{200,64}{90} = 131 \text{ Kg.} = \frac{131,22 \cdot 4}{64} \text{ mc.} = 45 \text{ mc. } SO_2$ .

Nelle camere di piombo vengono perciò introdotti mc.  $315 - 45 = 270$  di  $SO_2$ ; questi sono accompa-

gnati da  $(4500-315) \cdot 0,75 = 3140 \text{ m}^3$  di azoto e da  $(4500 - 315) \cdot 0,25 = 1020 \text{ m}^3$  di ossigeno (per la ossidazione di  $45 \text{ m}^3$  di  $\text{SO}_2$  occorrono  $22,5 \text{ m}^3$  di  $\text{O}_2$ ).

Per impostare il bilancio delle camere di piombo occorre inoltre tener conto dell'acqua che viene introdotta e che teoricamente sarebbe  $1150 \cdot \frac{18}{98} = 210 \text{ Kg}$ . In pratica però l'acido acetico ha una concentrazione del 64% (50° Be), cioè ai precedenti sono da aggiungere ulteriormente  $\frac{1150}{64} \cdot 100 - 1150 = 650 \text{ Kg}$ . di acqua con un totale di 860 Kg.

Ai precedenti risultati si può quindi dire che per la combustione di 1000 Kg. di pirite nelle camere di piombo vengono introdotti 270 mc. di  $\text{SO}_2$ , 4160 mc. di aria secca e 850 Kg. di acqua, ricavandone 1150 Kg. di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (calcolato come monoidrato).

Con ciò è stabilito il bilancio materiale delle camere di piombo, vediamo ora il bilancio termico, considerando per semplicità le reazioni che hanno luogo nella torre Glover.

I gas ( $\text{SO}_2$  + aria) che vengono introdotti nelle camere di piombo hanno una temperatura media di 90°; essendo 0,43 il calore specifico medio dell' $\text{SO}_2$  per  $\text{m}^3$  il calore latente dell' $\text{SO}_2$  sarà:

$$270 \cdot 0,43 \cdot 90 = 10.500 \text{ cal.}$$

Analogamente il calore latente della miscela aria secca, essendo il calore specifico medio 0,31.

$$4160 \cdot 0,31 \cdot 90 = 11.900 \text{ cal.}$$



Inoltre vengono introdotti nelle camere 860 Kg. di acqua allo stato vapore a cui corrisponde in caloric:

$$570.860 = 490.000 \text{ cal.}$$

essendo 570 cal/ Kg. il calore di evaporazione dell'acqua. In totale quindi il calore introdotto nelle camere è di 616.500 cal.. In esse si ha poi la reazione di formazione dell'acido solforico la quale risulta esotermica per 69 cal. per grammolecola di  $H_2SO_4$ . Dovendosi formare 1150 kg. di acido, il calore sarà  $\frac{1150}{98} \cdot 69000 = 810000$  cal.. In totale quindi il calore portato e sviluppato nelle camere sarà di 1.426.500 cal..

Questo calore, dovendo le camere permanere ad una temperatura di regime costante, dovrà essere asportato sia mediante i prodotti che escono dalla camera, sia per convezione e irraggiamento dalle loro pareti.

L'acido solforico al 64% prodotto, esce alla temperatura di circa  $40^\circ$  il suo calore specifico è di circa 0,5 cal/kg quindi esso sottrarrà con la sua uscita di calore:

$$\frac{1150}{0,64} \cdot 0,5 \cdot 40 = 36.000 \text{ cal.}$$

Come si è detto, nelle camere di piombo vengono introdotti ( $3140 \text{ m}^3$  di ossigeno). Una parte di queste viene consumato per ossidare i  $315-45 = 270 \text{ m}^3$  di  $SO_2$  presenti, quindi arrotondando le cifre, si possono considerare uscenti  $4000 \text{ m}^3$ , di gas che trasportano:

$$4000 \cdot 0,31 \cdot 40 = 50.000 \text{ cal.}$$

in totale quindi i prodotti uscenti asportano solo 86.000 cal. e restano perciò da eliminare per conduzione e irraggiamento 1.440.000 cal. cioè tutto quello sviluppato nella reazione.

Si deve a questa enorme quantità di calore da smaltire la necessità di usare una grande superficie della camera, qualora si adotti raffreddamento naturale.

#### Moderni tipi di camere di piombo

Come si è accennato, si è cercato di accelerare la produzione dell'acido solforico e di rimpicciolire il volume delle camere, mediante delle disposizioni diverse che da un lato permettono un maggiore contatto fra le specie reagenti e dall'altro assicurano una più facile dispersione del calore.

Un sistema che otteneva abbastanza bene il primo scopo è quello delle cosiddette "camere tangenziali" proposto da Meyer in cui si aveva un sistema di camere cilindriche verticali alimentate dall'alto mediante una condotta tangenziale alla superficie cilindrica. In tal modo i gas si muovono secondo un cammino a spirale lungo la superficie interna dei cilindri e si mescolano meglio. Con questo sistema si aveva una produzione di 10-12 Kg. di  $H_2SO_4$  per  $m^3$  di camera in 24 ore contro i 4-5 ottenuti nelle vecchie camere.

In seguito si pensò di far avvenire il contatto invece che in camere vuote, in torri analoghe a quelle di Glover e di Gay-Lussac riempite con materiale incoerente o con anelli Rasching oppure provviste di piatti orizzontali sovrapposti. Si hanno diversi tipi di queste disposizioni che permettono di raggiungere persino delle produzioni di 30 kg. di acido per  $m^3$  essi hanno avuto applicazione per la grande economia di spazio e di materiali che consentono, nonostante che richiedano una spesa notevole per i riempimenti in materiale antiacido a un maggior

quantità di  
usare una  
lora si a-

cercato di  
o solforico  
camere, me-  
he da un la-  
fra le spe-  
o una più

bb.anza  
cosidette  
ver in cui  
driche verti  
una condut-  
lindrica. In  
a cammino a  
dei cilin-  
to sistema  
di  $H_2SO_4$   
4-5 ottenu-

avvenire  
te, in tor-  
Gay-Lussac  
con anelli  
orizzontali  
di queste di  
gere persi-  
per  $m^3$  essi  
de economia  
ono, nono-  
vole per i  
un maggior

consumo di energia per le maggiori perdite di carico nel percorso dei gas, che obbliga a farli muovere mediante ventilatori (i quali sono suscettibili a corrodarsi e quindi possono provocare degli inconvenienti).

Particolare importanza hanno avuto pure le camere tronco coniche sistema Mills-Packard che consentono una produzione normale di 20-24 kg. di acido solforico per  $m^3$  in 24 ore. Queste camere sono costruite interamente in lamiera di piombo ed hanno un'altezza di circa 12 metri; loro caratteristica è il raffreddamento con pioggia d'acqua, che scorre lungo le pareti esterne e che consente un notevole raffreddamento, permettendo di far procedere la reazione a ritmo intenso. In un impianto a 8 torri solo le prime quattro è necessario siano raffreddate dall'esterno e nell'ultima di esse la temperatura può scendere fino a 15-20°. Alla base di ciascuna camera esiste una piattaforma in piombo in cui l'acido si raccoglie e viene inviato alla camera successiva. L'acido delle ultime torri è molto ricco in vapori nitrosi e viene usato per alimentare la torre di Gay-Lussac.

Secondo il sistema Gaillard, infine, tanto la torre di Glover che le camere di piombo e le Gay-Lussac sono sostituite da torri cilindriche di solito leggermente più larghe in alto che in basso, internamente vuote, ed in cui è disposto in alto un tubo dispersore che proietta nel loro interno, la nitrosa, l'acido o l'acqua sotto forma di finissima nebbia.

Con questa disposizione che abolisce tutti i riempimenti interni si è visto che si ottiene un più efficace contatto fra le varie parti e una maggiore velocità di reazione, inoltre si evita il pericolo di ostruzione nel riempimento di ceramica delle Glover e Gay-Lussac, mentre sulle pareti di piombo delle torri si for

ma un velo continuo di acido solforico che scorre verso il basso e preserva così le pareti stesse dall'azione dei vapori nitrosi.

E' da notare che nelle fabbriche di  $H_2SO_4$  tutte le apparecchiature sono sempre costruite in piombo per resistere alle corrosioni in realtà il piombo è attaccato dall'acido solforico diluito, ma in tale attacco si forma del solfato di piombo insolubile negli acidi diluiti che impedisce un'ulteriore corrosione.

L'acido molto concentrato e l'oleum invece attaccano i recipienti di piombo perché formano il bisolfato che è in essi solubile. Il contrario avviene per il ferro che è attaccato dall'acido diluito ma resiste bene all'oleum.

Quando si voglia spingere molto la produzione anche le torri di Gaillard possono refrigerarsi all'esterno con acqua. Il sistema Gaillard consente delle produzioni maggiori che non gli altri sistemi con una spesa di impianto che può essere inferiore anche del 40% rispetto a quelle delle vecchie camere.

Le maggiori spese di manutenzione hanno indotto recentemente ad evitare tutti i tipi di camere a produzione intensiva.

Un cenno a parte meritano i sistemi impiegati per l'elevazione dell'acido solforico dalle basi delle camere di piombo alle Gay-Lussac dalle Gay-Lussac alla Glover, ecc..

E' chiaro che allo scopo non possono essere utilizzate delle comuni pompe che, possedendo degli organi in moto, sarebbero rapidamente attaccate dall'acido, anche se costruite in materiali speciali.

Un vecchio e semplice sistema per realizzare lo scopo è di impiegare dei "pulsometri" cioè dei recipienti di piombo (v. fig. 131) provvisti di un tubo di uscita che giunge fino in

rico che scor-  
le pareti  
osi.

abbricche di  
sempre co-

e corrosioni  
l'acido sol-  
si forma del  
acidi dilui-  
sione.

e l'oleum  
ombo perché  
solubile. Il  
è attaccato  
all'oleum.

molto la  
rd possono  
Il sistema  
raggiori che  
di impian-  
al 40% ri-

enzione han  
tutti i tipi

i sistemi in  
solforico  
le Gay-Lus-  
c..

on possono  
che pos-  
ero rapida-  
costruite

ema per rea-  
"pulsometri"  
g. 131) prov  
e fino in

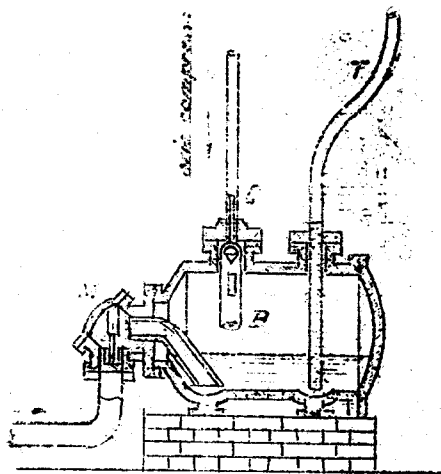


Fig. 131

ti dallo spostamento di galleggianti che si tro-  
vano alla superficie del liquido.

Un principio diverso è applicato nelle cosiddette pompe "Mammut" in cui l'acido è sollevato continuamente mediante un getto di aria compressa che viene introdotta nella tubazione che lo conduce. Con questo sistema a parità di pressione dell'aria, è possibile sollevare l'acido ad una altezza maggiore che nel caso precedente, perché si forma un'emulsione di aria nel liquido che ne abbassa il peso specifico.

Questi sistemi presentano tutti l'inconveniente di richiedere forti quantità di aria compressa e perciò risultano costosi; oggi essi sono stati quasi totalmente sostituiti con pompe a stantuffo di una speciale costruzione che evita l'inconveniente delle corrosioni. Uno dei tipi più usati è la pompa Ferraris in cui lo stantuffo ed il cilindro delle pompe sono preservati dal contatto con l'acido solforico da uno strato di olio di vaselina che non è emulsionabile né è attaccato dall'acido. Si ha non ciò

fondo, nei quali l'acido è introdotto e quindi sollevato fino alla sua destinazione per pressione dell'aria, collegando uno dei tubi superiori con un compressore. Di questi apparecchi ne sono stati realizzati diversi tipi alcuni dei quali automatici, in cui l'apertura o la chiusura dei dispositivi di introduzione dell'aria compressa sono comanda-

una specie di pistone liquido mosso dallo stantuffo che provoca il sollevamento dell'acido. Pompe di questo tipo a due o anche a tre fluidi sono impiegate in altre industrie, ad es. per la produzione del cloro liquido attualmente si usano anche pompe centrifughe e giranti in porcellana o grès od altri materiali antiacidi.

#### Concentrazione dell'acido solforico.

Abbiamo detto che l'acido ottenuto dalle camere di piombo ha una concentrazione di 50-52 Bè che può essere portata fino a 60 Bè nella torre di Glover. Questa concentrazione corrisponde ad un contenuto del 78% di acido solforico monoidrato ed è sufficiente per la maggior parte degli impieghi comuni. Sono però abbastanza diffuse delle applicazioni in cui si richiede un acido più concentrato.

Un sistema di concentrazione per avere un acido a 62-65 Bè partendo dall'acido a 52 Bè delle camere, consiste nel fare sfiorare la superficie dell'acido contenuto in recipienti di piombo, dai fumi di combustione di un apposito forno.

Volendo giungere a concentrazioni maggiori non può più usarsi il piombo, che sarebbe attaccato, ma occorre impiegare recipienti di porcellana o di quarzo.

Su questo principio si fonda il processo Negrier in cui si hanno una serie di capsule in porcellana disposte a coppie in gradinata, in modo che l'acido diluito introdotto in alto trabocchi continuamente nelle capsule successive.

I fumi di combustione si muovono in controcorrente dal basso verso l'alto e provocano la concentrazione dell'acido che scende, il quale con questo sistema raggiunge facilmente

una gradazione di 65-66 Bè (92-95%).

Uno dei processi più economici è il processo Kessler illustrato schematicamente in figura 132. I gas caldi di combustione che pro-

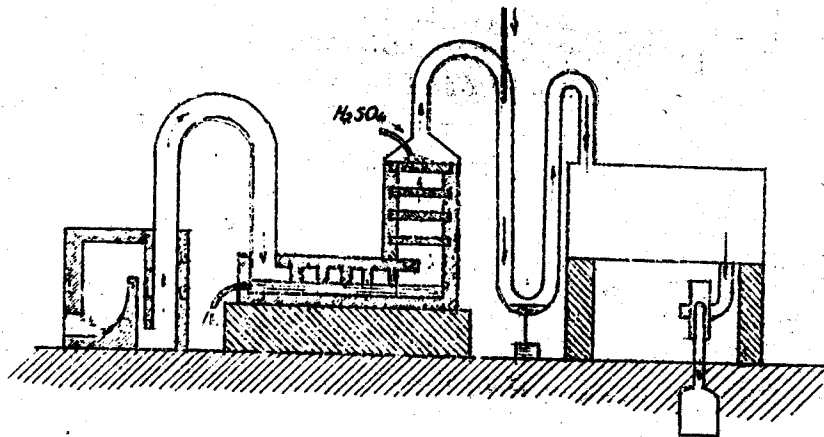


Fig. 132

vengono da un gasogeno vengono prima fatti passare nella parte bassa dell'apparecchio, dove mediante appositi tramezzi sono costretti a lambire la superficie del liquido da concentrare. Questi gas così arricchiti di acqua e di un po' di acido trascinato allo stato di minutengoccioline, passano poi nella parte superiore dell'apparecchio che ha la disposizione di una colonna di rettifica a piatti.

Qui è introdotto dall'alto l'acido diluito di partenza che scendendo, cede parte della sua acqua ai gas che salgono e nello stesso tempo sottrae a questi le parti acide che essi trascinano.

Questi apparecchi sono costruiti in lava di Volvic e in parte (i piatti) in piombo, essi sono ordinariamente muniti di un aspiratore, che aspira i gas di combustione.

Infine è stato introdotto un sistema ancora più semplice da Gaillard nel quale sono

dallo stan-  
ell'acido.  
a tre fluidi  
ad es. per la  
mente si usa-  
i in procel-  
acidi.

ottenuto dal  
azione di  
a 60 Bè  
trazione cor  
acido solfo-  
la maggior  
verò abbastan  
si richie-

ne per ave-  
'acido a 52  
fiorare la  
ecipienti  
i un apposi-

razioni mag-  
che sarebbe  
pienti di

la proces-  
di capsule  
radinata,  
to in alto  
e successi-

ovono in  
e provoca-  
scende, il  
acilmente

seguiti gli stessi principi adottati dal suddetto autore nel suo processo delle camere di piombo.

Si ha anche qui una torre in Volvic completamente vuota all'interno, entro la quale si invia dal basso una corrente di gas di combustione caldi, mentre dall'alto si spruzza in fine pioggia l'acido solforico diluito mediante un turbodispersore. Con questo sistema si ottiene un acido al 92-97% con produzioni elevatissime. I gas che escono dall'alto della torre, vengono inviati in una seconda colonna e quindi in una cassa riempita di coke in pezzi nelle quali si recupera l'acido trascinato meccanicamente dai fumi.

Un perfezionamento del precedente sistema consiste nell'abolizione della 2<sup>a</sup> colonna a coke, sostituendola con una cassa nella quale si fa gocciolare mediante una piastra forata l'acido diluito iniziale freddo che così contemporaneamente si preriscalda e scioglie le porzioni di acido e l' $\text{SO}_3$  contenuta nei fumi.

Per avere un'idea della convenienza dei vari processi, riportiamo il consumo di carbone occorrente per la concentrazione di 1 tonn. di acido solforico da 52 a 66 Bé.

Negrier	240 Kg. carbone / tonn.
Kessler	140 "
Gaillard	100 "

Oggi con lo sviluppo dei sistemi di produzione di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  per contatto che danno facilmente dell'oleum corrispondente ad un rapporto  $\text{SO}_3 / \text{H}_2\text{O}$  maggiore di quello che si ha nell'acido solforico al 100% (acido solforico monoidrato), è possibile fabbricare assai più semplicemente dell'acido di alta concentrazione del prodotto delle camere di piombo, misce-



lando questo con una sufficiente quantità di oleum.

In fig. 133 è rappresentata la curva di ebollizione e di tensione di vapore delle miscele  $H_2O - H_2SO_4$  a diverse temperature.

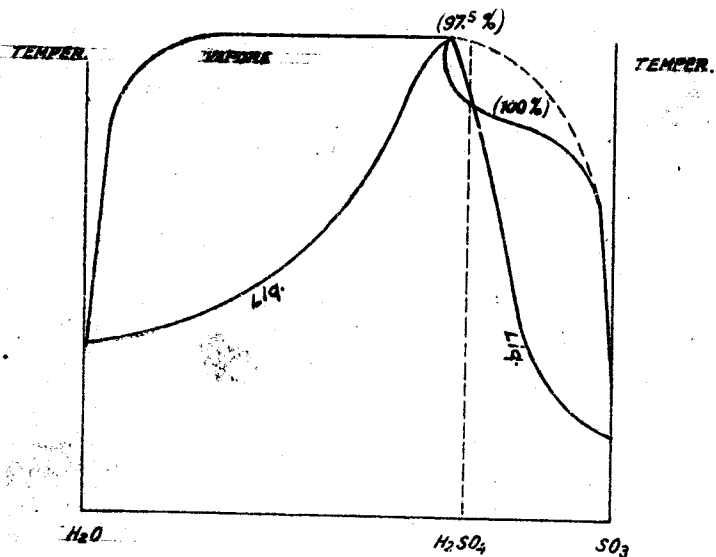


Fig. 133

L'impiego di acido solforico di alta concentrazione è necessario in molti rami dell'industria chimica come ad es. per certe solfo-nazioni, nitrazioni, ecc..

Un particolare impiego si ha nelle fabbriche di acido nitrico concentrato, in cui, come vedremo, l'acido nitrico è ottenuto tale per trattamento con l' $H_2SO_4$  molto concentrato.

L'acido solforico viene ricavato da questo processo economico, occorre che questo acido residuo sia riconcentrato con uno dei precedenti sistemi, e rimesso in ciclo.

acido solforico con il processo catalitico.

Il processo catalitico permette di produrre dall'oleum cioè dall'acido solforico in cui il rapporto fra il numero di molecole  $\text{SO}_3 / \text{H}_2\text{O}$  risulta maggiore di 1. Intendendo, come si fa di solito, per acido al 100% quello monoidrato (la cui composizione corrisponde alla formula stechiometrica  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) l'oleum avrebbe quindi una concentrazione maggiore di  $\text{SO}_3$  di quanto corrisponde all'acido al 100, perchè esso contiene più di una molecola di  $\text{SO}_3$  per molecola di  $\text{H}_2\text{O}$ . Esistono parecchi rapporti di combinazione fra  $\text{SO}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}$  l' $\text{H}_2\text{SO}_4$  comune non corrisponde in ogni caso ad un composto di composizione ben definito ma è piuttosto da considerare come una soluzione contenente prodotti di idratazione dell' $\text{H}_2\text{SO}_4$  con varie molecole d'acqua; il numero di molecole d'acqua combinate dipende dalla diluizione della soluzione. Nella fig. 114 è riportato un diagramma che dà i punti di fusione che si hanno al variare delle composizioni della miscela  $\text{SO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ . Si vede che

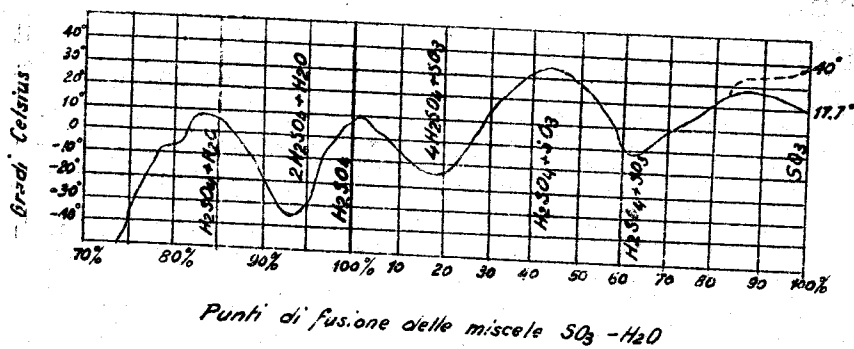


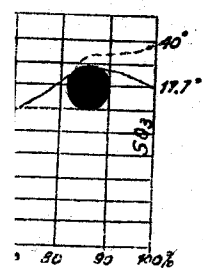
Fig. 114

atalitico.

permette di pro  
solfonico in  
molecole  $SO_3$  /  
ndo, come si  
ello monoidra  
e alla formu-  
vrebbe quindi

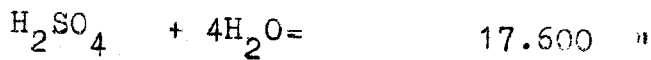
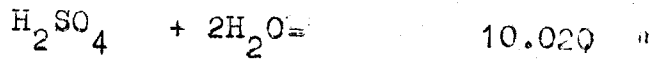
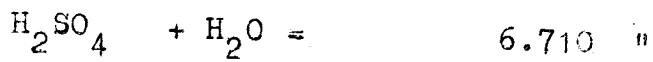
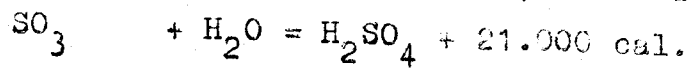
di quanto  
è esso con-  
er molecola  
di combina-  
non corri-  
di composi-  
la considera  
odotti di i  
ecole d'ac-

combinare  
zione. Nella  
che dà i pun-  
re delle com  
Si vede che



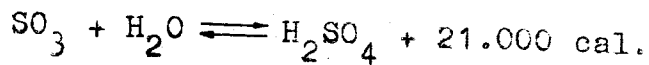
questi punti di fusione presentano dei massimi e dei minimi i quali corrispondono rispettivamente alla formazione di ben determinati composti di idratazione.

La formazione di detti composti con acqua partendo da acido solforico monoidrato risulta fortemente esotermica, così si ha:



L'acido solforico monoidrato scioglie pure  $SO_3$  dando oleum; mentre qui si hanno vari composti, come è visibile nella figura.

La produzione del  $H_2SO_4$  per processo catalitico avviene per reazione diretta di  $SO_3$  con acqua (o meglio acido solforico contenente acqua)

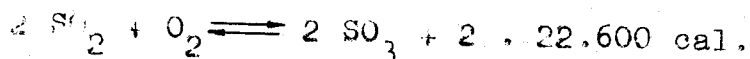


Per produrre l' $SO_3$  si impiega dell' $SO_2$  prodotto al solito per combustione dello zolfo, delle piriti, l' $SO_2$  invece di essere ossidato dall'ossigeno dell'aria ad  $SO_3$  o per mezzo dell'azione catalitica di ossido di azoto ( $NO_2$ ) come avviene nel processo delle camere di piombo è per l'azione catalitica di catalizzatori solidi.

Mentre impiegando gli ossidi di azoto la reazione risulta complessa e per le sue con-

dizionali tecnologiche non può dare che dall'acido al 50-55%, con il processo catalitico in cui si eseguono separatamente prima le ossidazioni a  $\text{SO}_3$  e poi il trattamento con acqua è possibile produrre a piacere ad es. dell'acido con il 20 il 30 persino il 60% di  $\text{SO}_3$  libero sciolto in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  monoidrato.

La reazione di ossidazione da  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$  risulta esotermica:



La sua costante di equilibrio risulta:

$$K_p = \frac{P_{\text{SO}_2}^2 \cdot P_{\text{O}_2}}{P_{\text{SO}_3}^2}$$

Il rendimento teorico della reazione risulta dal rapporto fra le pressioni parziali di  $\text{SO}_3$  e  $\text{SO}_2$ , cioè da:

$$\eta = \frac{P_{\text{SO}_3}}{P_{\text{SO}_2}} = \sqrt{\frac{P_{\text{O}_2}}{K_p}}$$

Trattandosi di reazione esotermica risulta che  $K_p$  assume valori crescenti con la temperatura e che perciò, per avere una notevole formazione di  $\text{SO}_3$  conviene operare a temperatura bassa; dall'espressione del rendimento si vede inoltre che risulta favorevole un eccesso di ossigeno. In pratica però abbassando molto la temperatura la reazione risulta così lenta da essere praticamente nulla; perciò occorre l'impiego di catalizzatori che la accelerino. I va-

lori che assume  $K_p$  al variare della temperatura sono dati dalla seguente relazione.

In base al valore di  $K_p$  noto per ciascuna temperatura, è possibile calcolare la quantità di  $SO_3$  teorica prodotta per quella temperatura. Infatti detta  $a\%$  la quantità (in volume) iniziale di  $SO_2$  trattata,  $b\%$  la quantità di ossigeno presente ed  $x\%$  la quantità di  $SO_2$  che si è trasformata, dopo la catalisi si avrà un contenuto in  $SO_2$  dato da  $a-x$  e un contenuto  $x$  in  $SO_3$ . Questi valori non sono i valori percentuali finali, perchè il volume totale dei gas nella catalisi è passato da 100 a  $100 - \frac{x}{2}$  essendosi avuto un assorbimento di  $\frac{x}{2}$  parti di ossigeno. Si avrà perciò

$$SO_2 \% = \frac{a - x}{100 - \frac{x}{2}}$$

$$SO_3 \% = \frac{x}{100 - \frac{x}{2}}$$

$$O_2 \% = \frac{b - x/2}{100 - x/2}$$

$$K_p = \frac{P}{(100 - \frac{x}{2})} \cdot \frac{(a-x)^2 \cdot b \cdot x/2}{x^2}$$

nolo  $K_p$ , e  $P$  - permiit  $n$   
meva  $x$ .

Fissata la pressione totale  $P$ , i prodotti di  $P$  per questi rapporti fra i quali  $a$  e  $b$  sono noti e  $x$  è incognito daranno le pressioni parziali finali dei tre componenti. Introducendo questi valori nell'espressione di  $K_p$  è possibile calcolare  $x$  alla temperatura a cui ci si riferisce.

I fumi provenienti dai forni di combustione contengono generalmente il 7-8% di  $SO_2$ .

e il 10-11% di ossigeno; come si vede l'ossigeno è già in notevole eccesso ciò che favorisce la reazione di ossidazione catalitica. Questa avvenendo con diminuzione di volume sarà pure favorita dalla pressione e inoltre dato che come si è detto  $K_p$  cresce con la temperatura, si avranno delle rese maggiori a temperature poco elevate se si fa uso di catalizzatori che a tali temperature accelerino sufficientemente la velocità di reazione.

In genere non si sono impiegati dei processi sotto pressione per le difficoltà che essi provocherebbero, specie a causa delle corrosioni, e si lavora ad una temperatura di 400-450°.

Come catalizzatore può essere impiegato del platino finemente suddiviso con il quale la temperatura ottima risulta esattamente 420° oppure dell'ossido di vanadio. Azione catalizzante per quanto in misura minore presentano anche gli ossidi di cromo, ferro e rame.

Si deve all'azione dell' $Fe_2O_3$  il fatto che nei forni a pirite una parte dell' $SO_2$  viene ossidata all' $SO_3$ .

Una volta venivano impiegati negli apparecchi di catalisi delle masse attive di amianto platinato (contenente circa il 2-3% di platino). In tal modo occorre una quantità di platino troppo forte che rendeva il processo estremamente costoso. Oggi si usano dei supporti più attivi come ad esempio del solfato di magnesio cristallizzato con una molecola di acqua che si ottiene per calcinazione parziale del solfato di magnesio comune (che contiene 7 molecole di acqua).

Sono stati pure usati come supporti silicagei, farina fossile ecc.. Di solito il detto solfato di magnesio viene inaffiato con una

soluzione di cloruro di platino e la massa è nuovamente calcinata in maniera più spinta fino all'eliminazione completa dell'acqua di cristallizzazione. In questo modo si ottiene un materiale molto poroso e molto attivo che contiene solo il 0,3-0,5 di Pt.

Per ridurre la quantità di platino si è anche tentato di fare avvenire il contatto in due tempi; in un primo tempo si ha una reazione parziale usando come catalizzatore dell'ossido di ferro a temperature elevate (alle quali la sua attività catalitica risulta abbastanza forte) quindi si completa la reazione finale in presenza di platino e a temperatura inferiore per avere una resa in  $SO_3$  molto più elevata.

Catalizzatori più moderni che risultano forse superiori al platino sono costituiti da anidride vanadica  $V_2O_5$  o da vanadato d'argen-

te, generalmente supportato da silicagel. Questi risultano più economici dei catalizzatori al platino ed inoltre sono meno sensibili ai veleni come ad esempio al vapor d'acqua; inoltre la loro efficacia non è molto diversa da quella del platino specialmente se si usano attivatori come ossidi di Ag, Sn, Cu, Ba, Ca, ecc..

Mentre l'attività catalitica del platino pare sia dovuta prevalentemente all'assorbimento dell'ossigeno alla sua superficie con formazione di un velo monoatomico di ossigeno, nel caso delle masse al vanadio sembra si abbiano anche qui dei veli la cui formazione è favorita dalla affinità elevata del processo di assorbimento che è legata alla possibilità di esistenza di composti intermedi del tipo di solfato di vanadile  $VO SO_4$  e di vari ossidi del vanadio a valenza diversa.

Per ciò che riguarda la tecnologia del processo, si deve osservare che qui è anzitutto

ede l'ossigeno che favorisce la reazione. Questa e sarà pure dato che cooperatura, si temperature poco inferiori che a temperature la ve

piegati dei difficoltà che causa delle correnti di 400-

essere impiegata con il quale temperatura 420° come catalizzatori presentano anche.

$Fe_2O_3$  il fattore dell' $SO_2$

giungati negli reattori attivi di area il 2-3% di quantità di reattori processo di supporto di superficie di accoppiamento parziale contiene 7

e supporti catalitici il dettaglio con una

necessario che i gas di sintesi siano perfettamente depurati per evitare l'avvelenamento del catalizzatore.

I più importanti fra questi veleni sono:

- a) i composti dell'arsenico perchè attaccano il platino dando i relativi arseniuri. L'effetto è specialmente marcato se si è in presenza di anidride arsenica, perchè questa è meno volatile di quella arseniosa e quindi i composti che si formano risultano più stabili. Un avvelenamento ancora più forte si avrebbe in presenza di arsina  $H_3As$ . In genere però si è forse esagerato nell'influenza di questi veleni, infatti si è visto che un catalizzatore in cui il platino era legato con il 25% di arsenico presentava un'attività catalitica che era ancora un terzo di quella iniziale. I composti arsenicali hanno una azione meno sentita sui catalizzatori al vanadio.
- b) acqua: risulta indesiderabile perchè con  $SO_3$  dà luogo ad  $H_2SO_4$  e impregna i pori del catalizzatore riducendone l'attività. Questa impregnazione ha luogo nonostante che il contatto catalitico si verifichi ad una temperatura superiore ai  $338^\circ$  a cui bolle l'acido solforico. L'azione dell'acqua è anch'essa particolarmente sfavorevole per i catalizzatori al platino che risultano avvelenati anche se si ha un contenuto di un grammo di acqua per  $m^3$  di gas.
- c) piombo: i composti di piombo avvelenano il platino perchè tendono a formare con esso una lega a più basso punto di fusione.
- d) Ferro: i composti di ferro tendono invece a depositare degli strati sul catalizzatore che ne riducono l'attività.



Per l'eliminazione di tutte queste impurezze dai gas provenienti dai forni di arrostitimento è necessario usare parecchie camere a polvere e separatori elettrici in serie dopo di che si esegue un primo lavaggio in apposite colonne riempite di anelli Raschig con acqua, soda caustica e più frequentemente  $H_2SO_4$  diluito che scioglie facilmente l'anidride arseniosa. Perché questo lavaggio risulti più efficace i fumi di combustione devono essere prima raffreddati.

Dopo il raffreddamento e il lavaggio della miscela gassosa, si hanno altre batterie di separatori elettrostatici o filtri di vario tipo e quindi passa all'essiccazione per l'eliminazione completa del vapor d'acqua. L'anidride arseniosa è assai volatile e a caldo risulta presente in parte in fase gassosa. La separazione elettrostatica vale solo per i fumi o le nebbie ma non per separare i gas. L'anidride arseniosa si condensa totalmente solo per raffreddamento forte dei fumi. Di qui la necessità di usare due separatori elettrostatici, uno a caldo e uno a freddo. Per l'ultima essiccazione si usano spesso delle torri a piatti in cui viene introdotto dal basso il gas mentre dall'alto si fa scorrere dell' $H_2SO_4$  di alta concentrazione (oltre il 90%). In genere date le alte perdite di carico corrispondente a tutti questi passaggi è necessario inserire nel circuito dei gas delle pompe e capsuliamo o a pistone rotante che respirano continuamente i gas degli apparecchi di aspirazione e li comprimono verso gli apparecchi di contatto.

Tutte le apparecchiature di lavaggio e di essiccazione devono essere costruite in piombo. Il ferro come si è accennato resiste bene solo all'acido solforico concentrato mentre dal diluito è rapidamente attaccato.

In questo caso l'attacco risulterebbe particolarmente dannoso perchè esso provocherebbe lo sviluppo di idrogeno, che combinandosi con la anidride arseniosa condensata sulla superficie, metallica formerebbe dell'arsina  $AsH_3$  che è un veleno assai energico per il platino e per giunta è più difficile da eliminare. Le tubazioni e gli apparecchi che seguono l'apparecchio di essiccazione possono anche essere in ferro perchè in mancanza di acqua non si ha corrosione. Per ciò che riguarda la condotta della catalisi osserviamo che occorre un sistema di raffreddamento, che sia facilmente regolabile, perchè la reazione di ossidazione risulta facilmente esotermica con uno sviluppo di 22.600 calorie per molecola di  $SO_3$ . Con l'aumentare della temperatura la velocità di reazione aumenta ma la composizione di equilibrio assume valori sfavorevoli. Col diminuire della temperatura l'equilibrio è più favorevole ma la velocità di reazione diminuisce cosicchè i fattori cinetici impediscono di raggiungere rapidamente rese elevate di trasformazione.

Come si è già detto per altre reazioni catalitiche (sintesi dell'ammoniaca) corrispondenti a reazioni esotermiche è bene che la temperatura negli apparecchi di catalisi abbia un andamento particolare con temperature anche alte nella prima parte del catalizzatore per realizzare forti velocità di reazione iniziale, e temperature più basse (ma non troppo perchè la reazione cesserebbe) nell'ultima parte del catalizzatore per consentire valori favorevoli dell'equilibrio.

Il raffreddamento è necessario per asportare il calore di reazione che porterebbe ad un innalzamento sfavorevole della temperatura. Inoltre è necessario un preriscaldamento

dei gas per portarli alla temperatura alla quale la reazione può aver luogo.

Il primo preriscaldamento viene eseguito facendo passare i gas caldi uscenti dagli apparecchi di catalisi in fasci tubieri lambiti esternamente dai gas che così si preriscaldano. Un secondo preriscaldamento ha luogo raffreddando i gas durante la reazione. Uno degli apparecchi impiegati per la reazione è quello secondo il processo della Badische A.S.F. Esso è costituito da un sistema di tubi verticali e pieni di catalizzatore racchiusi in un involucro di ferro. Spesso i tubi contengono un sistema di piattelli su cui è adagiato il catalizzatore; con ciò si evita il suo schiacciamento, inconveniente che si verifica specialmente quando si usano supporti poco consistenti.

Una parte dei gas che devono reagire, dopo avere subito un primo preriscaldamento vengono introdotti in questa camicia attraverso le bocche A e circolano all'esterno dei tubi di catalisi sottraendo ad essi calore. Questi gas giunti nella parte alta si mescolano ad altro gas freddo proveniente da B e quindi attraverso i tubi e dove si verifica la reazione. Regolando le proporzioni del gas proveniente da A e di quello proveniente da B è possibile tenere la temperatura della catalisi a 400-450° che corrisponde alla resa più elevata.

Questo sistema risulta piuttosto lento; per accelerarlo si è pensato di far avvenire la reazione in due stadi, secondo il principio a cui abbiamo accennato nella parte generale. Il primo stadio a temperatura molto elevata e perciò con poco catalizzatore porta ad una rapida formazione di  $SO_3$  mentre nel secondo stadio, a temperatura inferiore, questa trasformazione giunge a rese molto elevate.

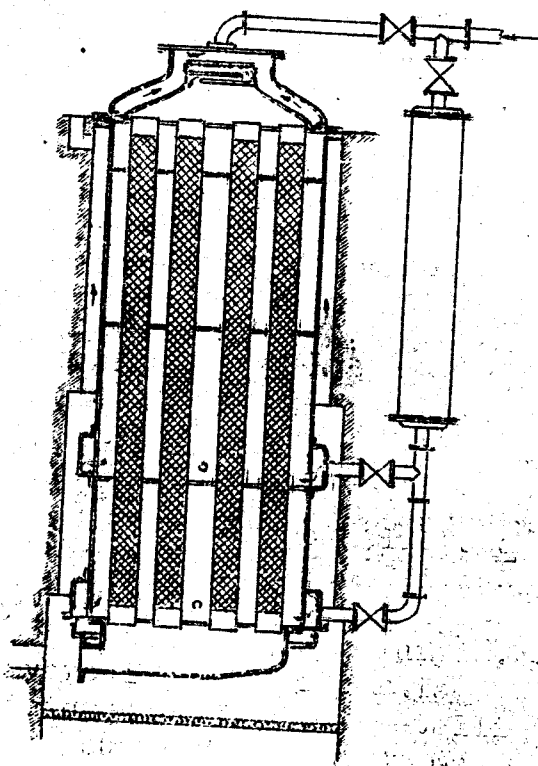


Fig. 135

Nel primo stadio si può così avere una trasformazione del 60-70% mentre nel secondo si giunge fino al 90-98%.

Questo processo è il processo Herrshoff e ha trovato applicazione in America. Fra gli altri processi di catalisi ricordiamo il processo Schröder-Grillo che fa avvenire il contatto in una colonna unica provvista di tre quattro piatti forati su cui è disposto il catalizzatore e che sono traversati dal basso dai gas che devono reagire.

Il raffreddamento tra piatto e piatto può avvenire con iniezione di gas freddo.

Il sistema Foster impiega dei fasci tubicari pieni di catalizzatore nei quali il raffreddamento viene effettuato preriscaldando in parte o tutti i gas che devono reagire.

I vecchi impianti usavano come catalizzatore del platino supportato da Kieselgur,  $MgO$ , solfato di magnesio, ecc., oggi si usa per lo più  $V_2O_5$ , o vanadato di argento supportati da silice (Kieselgur).

Si è cercato anche di usare come catalizzatore dell'ossido di ferro, per il quale, come si è detto, si richiede una temperatura di contatto superiore. I processi impieganti questo catalizzatore avevano il vantaggio di non richiedere depurazioni del gas introdotto in quanto il catalizzatore una volta avvelenato poteva per il suo basso costo essere facilmente sostituito.

Resta però il difetto della resa bassa dovuta al valore che assume la costante  $K_p$  a temperature elevate; perciò e per altre ragioni questo processo oggi è stato abbandonato.

I sistemi moderni che utilizzano catalizzatori al vanadio impiegano spesso torri a piatti forati simili a quelle usate nel processo Schröder-Grille, che possono essere provviste di una camicia esterna per il preriscaldamento dei gas freschi. Secondo un altro sistema tra un piatto e l'altro della torre sono disposti dei tubi ad U orizzontali che sono percorsi dai gas freschi i quali con ciò si preriscaldano in maniera molto più efficiente che con la semplice camicia.

I gas ossidati per dar luogo ad acido solforico vanno trattati con acqua. Questo trattamento, apparentemente semplice non può essere fatto per via diretta perchè la reazione sarebbe così violenta per l'azione disidratante dell' $H_2SO_4$  da provocare la formazione di una nebbia

di anidride solforica assai voluminosa e difficile a distruggersi. Tale nebbia provocherebbe la perdita di gran parte di prodotto nei gas di scarico e nello stesso tempo sarebbe pericolosa per la salute degli operai. Se invece si segue il contatto con acido solforico al 97-98% la formazione di nebbia è praticamente nulla e l' $\text{SO}_3$  si scioglie per intero.

La nebbia si forma sempre se si usano per l'assorbimento acqua o soluzioni diluite di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  che presentano una apprezzabile tensione di vapore. Il vapor acqueo reagisce con  $\text{SO}_3$  formando delle goccioline microscopiche di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  che restano sotto forma di nebbia.

L' $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrato non ha apprezzabile tensione di vapore e scioglie l' $\text{SO}_3$  formando il cosiddetto oleum che diluito con acqua meglio con solforico diluito, può fornire  $\text{H}_2\text{SO}_4$  di tutte le concentrazioni desiderate.

Si è sfruttato questo fatto per assorbire l' $\text{SO}_3$  facendola venire a contatto in una serie di vasche di gorgogliamento disposte in cascata (processo Badische). L'acido con cui viene a contatto dapprima l'anidride solforica, è un oleum assai concentrato con cui non si ha l'inconveniente della nebbia, mentre a mano a mano che la concentrazione di  $\text{SO}_3$  nei gas cala, si è in presenza di acidi più diluiti. Tutti questi apparecchi di assorbimento devono essere esternamente refrigerati, in modo che i gas esausti all'uscita non abbiano una temperatura superiore ai  $40^\circ$ .

La formazione di nebbia per azione di un disidratante è stata applicata per la produzione di nebbiogeni. Uno di questi è la clori-

drina solforica (acido cloro solforico  $\text{SO}_2\text{ClOH}$ ), che tende a sottrarre l'umidità presente nell'aria per dare  $\text{HCl}$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  che restano sospesi, formando una nebbia difficile ad abbattersi. Questo composto è stato utilizzato per scopi bellici.

L'assorbimento può essere seguito anche da apparecchi di altro tipo così secondo il processo Tentelaw si usano specie di colonne a piatti, provviste di campane di gorgogliamento che obbligano il gas a venire ad intimo contatto con l'acido concentrato introdotto dall'alto delle colonne. Ciascuna campana di solito occupa tutta la sezione della colonna cosicchè questa risulta costituita da tanti reparti separati. L'acido scende da uno all'altro di questi reparti mediante dei tubi sfioratori posti all'esterno, mentre i gas si muovono attraverso il sistema di fori praticati nella parte bassa delle campane.

Con questi processi, regolando opportunamente la diluizione e la quantità dell'acido solforico con cui si esegue l'assorbimento è possibile ottenere dell'oleum o dell'acido solforico di qualsiasi concentrazione.

L'oleum viene generalmente trasportato in recipienti di ferro. Prima di chiudere l'argomento dell'acido solforico accenniamo all'esistenza di certi processi analoghi a quello catalitico per la disposizione degli apparecchi, ma in cui l'ossidazione viene eseguita per opera di ossidi di azoto. Questi processi intermedi fra quello delle camere di piombo e quello catalitico non hanno avuto grandi applicazioni. Essi sarebbero in grado di produrre dell'acido di alta concentrazione.

A Vado Ligure esiste un impianto per la produzione di acido solforico e nitrico che

differisce notevolmente da quelli precedentemente descritti.

Tale processo usa invece delle camere di piombo delle grandi camere a sezione poligonale rivestite in materiale ceramico e divise da tramezzi pure in materiale antiacido in camere piene di materiale di riempimento.

I gas contenenti  $\text{SO}_2$  provenienti dai forni a pirite vengono mescolati con vapori nitrosi (ottenuti per ossidazione dell'ammoniacca), in proporzione molto maggiore di quanto si fa per le camere di piombo. I vapori nitrosi passano prima in una camera di ossidazione per trasformare in massima parte del  $\text{NO}$  in  $\text{NO}_2$ . Nella camera di reazione vengono mescolati con  $\text{SO}_2$  e per l'elevata concentrazione di  $\text{NO}_2$  la reazione di ossidazione del  $\text{SO}_2$  a  $\text{H}_2\text{SO}_4$  avviene con grande velocità. Il calore di reazione viene asportato da una pioggia di acido di media concentrazione che si concentra a spese dell' $\text{H}_2\text{SO}_4$  formantesi e che viene raccolto alla fine della camera, fatto circolare in recipienti esterni in ghisa siliciosa. Contemporaneamente gli ossidi di azoto si trasformano in acido nitrico; la miscela solfonitrica così ottenuta viene denitrata e si ottiene l'acido nitrico concentrato e l'acido solforico alla concentrazione del 70-80% (maggiore che con le camere di piombo).



edentemen

le camere  
a poligona  
ivise da  
n camere

enti dai

apori ni-  
mmonia-  
quanto  
i nitro-  
dazione

O NO<sub>2</sub>  
lati

di NO<sub>2</sub> la

4 avviene

ione vie-

i, media

e del-

o alla

recipien-

oraneamen

in acido

ottenuta

itrico

centrazio

ere di

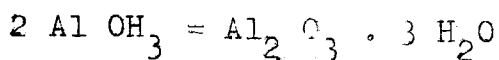
## ALUMINIO

Nel nostro corso tratteremo delle operazioni metallurgiche per l'ottenimento dei metalli non ferrosi; dato che il ferro e le ferroleghie sono studiate nel corso di metallurgia. Cominceremo col descrivere i processi per la produzione dell'alluminio e degli altri metalli leggeri che tendono ad assumere una sempre maggiore importanza nelle moderne applicazioni industriali.

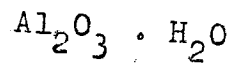
L'uso dell'alluminio nell'industria è stato introdotto solo da poco tempo, e fino a pochi decenni fa l'alluminio puro era considerato come una rarità, tanto è vero che un blocco di questo metallo venne presentato a titolo di curiosità nell'esposizione universale di Parigi nel 1900 e costava mille lire al chilogrammo.

Oggi, in seguito ai grandi progressi dell'industria chimica è possibile ottenere alluminio purissimo in maniera sufficientemente economica; tuttavia i processi per ottenerlo sono tutti piuttosto complessi e appartengono ai più delicati dell'industria chimica;

Il più importante di tutti i minerali di alluminio è la bauxite in cui l'alluminio è contenuto nella forma di idrato, la sua formula però non corrisponde a



ma ad una forma meno idratata:



Il minerale bauxite accanto all'idrossido di alluminio contiene una enorme quantità di impurezze specialmente a base di ferro, silice, titanio.

Altri minerali di alluminio sono la leucite  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{SiO}_2$  che abbiamo già incontrato parlando dei sali potassici, l'ortoclasio più ricco in silice,  $\text{KAl}(\text{Si}_3\text{O}_8)$ , il caolino  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  che è considerato come un silicato basico.

Un altro minerale di alluminio di minore importanza è l'allumite che è un solfato basico di alluminio e potassio  $\text{K}_2\text{O} \cdot 3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{SO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ . In passato questo minerale veniva usato per ottenere mediante calcinazione ed estrazione con acqua l'allume  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ .

Nella seguente tabella sono riportate le composizioni percentuali dei principali minerali di alluminio:

%	bauxite	leucite	caolino	ortoclasio
$\text{Al}_2\text{O}_3$	50-70	23,3	39,2	18,3
$\text{K}_2\text{O}$	-	21,5	-	16,9
$\text{SiO}_2$	2-25	55,2	33,3	64,8
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	2-20	-	-	-

Fra tutti questi minerali solo la bauxite è impiegata su scala industriale per ottenere l'alluminio. Come diremo in seguito, sono però stati effettuati tentativi, che ora sembrano coronati da successo, per l'impiego delle leucite.

Il processo di produzione di alluminio consta di due fasi principali: 1) ottenimento di allumina,  $Al_2O_3$  dal minerale iniziale; 2) produzione di alluminio a partire dall'allumina.

Per ottenere l'allumina esistono diversi metodi, per via secca e per via umida.

Processo Haglund. *Se bene per minerali di bauxite molto impuri.*

Questo è uno dei primi processi di preparazione dell'allumina per via secca, attualmente abbandonato, consisteva nel trattare al forno elettrico una miscela di bauxite in polvere, con carbone in presenza di fondenti. In tali condizioni tutti i composti presenti tranne quelli di alluminio, vengono ridotti fino ai rispettivi metalli e si forma una lega facilmente fusibile tra il ferro e la silice che scioglie tutte le altre impurezze presenti. L'allumina non è ridotta, ma trasformata solo in parte in solfuro di alluminio che fonde, sciogliendo il resto dell'allumina e formando una scoria. Qualora il contenuto in ferro della bauxite non fosse sufficiente per la formazione della lega metallica, può farsi una aggiunta alla massa di ossido ferrico. Senza l'impiego di fondenti il processo può verificarsi solo oltre i  $2000^\circ$  e sarebbe quindi estremamente costoso; invece con l'impiego di sostanze che abbassano la temperatura di fusione della lega ferro silicio, si può operare intorno ai mille gradi? Come

ato all'idros  
ome quantità  
l'ferro, sili

io sono la  
biamo già

ici, l'orto  
( $Si_3O_8$ ), il  
è conside-

minio di mi-  
un solfato

.  $3 Al_2O_3$  .  
inefale ve-

lcinazione  
 $(SO_4)_3$  .

no riporta-  
principali

no ortoclasio

18,3

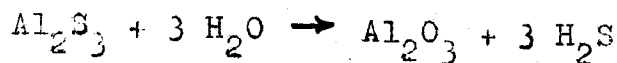
16,9

64,8

-

fondenti possono usarsi quantità relativamente limitate (20-30%) di carbonato sodico, cloruro di calcio, oppure pirite, solfuro di ferro, ecc.

Le scorie che galleggiano al di sopra della massa metallica fusa e che sono costituite come detto da una soluzione di  $Al_2O_3$  in solfuro di alluminio, vengono separate e trattate con acqua. Si ha così la reazione



I granuli di  $Al_2O_3$  che si formano sono in parte cristallini, e risultano rivestiti dall'idrato  $Al(OH)_3$  che contorna i cristalli di allumina in una massa pseudo colloidale dall'aspetto fangoso. Questo idrato d'alluminio deve essere eliminato; a tale scopo si esegue una lisciviazione della massa con acqua, che asporta l'idrato e altre impurezze presenti mentre rispetta i cristalli di allumina che vengono usati per la produzione di alluminio. Il processo Haglund si presta particolarmente per trattare bauxiti molto impure di ferro e di silice perché solo in questo caso può formarsi la predetta lega metallica che asporta tutti i metalli estranei; esso è stato perciò usato in America dove si hanno appunto giacimenti di bauxiti impure. La lega ferro-silicio che si forma è un sottoprodotto importante che viene impiegato in metallurgia per la preparazione della ghisa.

Per minerali piuttosto puri la separazione delle scorie dal metallo risulta meno facile, anche se si aggiunge dell'ossido di ferro al bagno.

In genere l'allumina prodotta col processo Haglund è meno pura di quella ottenuta con gli altri processi per via umida ed è perciò me-

una di  $Al_2O_3$   
 di  $Al_2O_3$

la reazione

lativamente  
co, cloruro  
i ferro, ecc.  
al di sopra  
no costitui-  
l'  $\text{CO}_2$  in sol-  
e trattate

S

ono in par-  
ti dall'idra  
di allumina  
'aspetto fan-  
e essere eli-  
liscivia-  
porta l'i-  
ntre rispet-  
ono usati  
processo  
er trattare  
silice per-  
i la predet-  
i metalli  
in America  
bauxiti im-  
forma è un  
impiegato in  
la ghisa.  
ri la sepa-  
sulta mono  
ssido di fer

otta col pro  
ottenuta con  
è perciò me-

no adatta alla produzione di alluminio metalli-  
co purissimo con il metodo elettrolitico. Per  
queste lavorazioni infatti si richiedono dei  
contenuti massimi in  $\text{Fe}$  e  $\text{Si}$  dell'allumina del-  
l'ordine del 0,03% che possono essere ottenuti  
solo mediante il processo Bayer per via umida  
di cui parleremo in seguito. A questo inconve-  
niente si aggiunge anche quello della assai  
piccola solubilità dell'allumina prodotta che  
non è migliorata anche se questa viene macina-  
ta molto finemente, ciò che rende molto diffi-  
cile la formazione dei bagni elettrolitici. Si  
è cercato di ridurre questo difetto mediante  
l'insufflazione di aria o vapore nelle scorie  
fuse, che dà luogo a formazioni di una massa  
filiforme o polverulenta che può presentare mi-  
gliori caratteristiche di solubilità (il prodot-  
to così ottenuto deve essere trattato con  $\text{H}_2\text{SO}_4$   
per asportare le tracce di ossido ferrico forma-  
te nella fase di insufflazione, che si sono uni-  
te alle scorie).

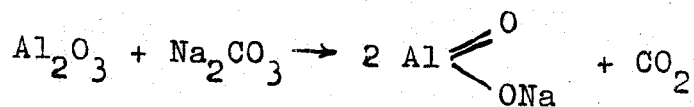
Il processo Haglund, nonostante que-  
sti tentativi di perfezionamento è però oggi com-  
pletamente superato e si impiega più che altro,  
con qualche modificazione, per la preparazione  
di corindone artificiale. La composizione del  
corindone ottenibile in relazione a quella del-  
la bauxite è data dalla seguente tabella:

	<u>Bauxite di partenza</u>	<u>Corindone ottenuto</u>
$Al_2O_3$	57%	97%
$Fe_2O_3$	17,8	0,8
$SiO_2$	7	0,7
$TiO_2$	3,2	1
perdite alla calcinazione	13,2	--

Il consumo di energia è di 4-5 KWh per chilogrammo di corindone. Questa energia, in un giusto computo va però ridotta tenendo conto della lega ferro-silicio che si ottiene come sottoprodotto e che per la sua produzione indipendente richiederebbe almeno 2-3 KWh per chilogrammo. Quindi per la produzione del corindone si deve tener conto di una spesa di energia corrispondente solo a 2-3 KWh per chilogrammo.

#### Processo al carbonato sodico

Consiste nel trattare la bauxite fusa con calce e carbonato sodico (alle volte anche in presenza di cloruro sodico). Si ha così la reazione:



Accanto all'alluminato monosodico, se si agisce con un fortissimo eccesso di carbonato sodico si può avere anche dell'alluminato trisodico  $Al(O Na)_3$ . Questi alluminati possono

onè ottenuto

97%

0,8

0,7

1

i 4-5 KWh  
a energia,  
a tenendo  
si ottiene  
produzio-  
o 2-3 KWh  
uzione del  
a spesa di  
Wh per chi-

bauxite fu-  
le volte an  
Si ha così

CO<sub>2</sub>

nosodico, se  
di carbona  
lluminato  
ati possono

formarsi solo se si agisce in ambiente notevolmente alcalino, perchè solo in tal caso prevalgono le caratteristiche metalloidiche dell'alluminio rispetto a quelle metalliche (l'alluminio, come è noto dalla chimica generale è un elemento anfotero).

Il trattamento con carbonato si esegue in forni rotativi; la massa che si ottiene viene poi lisciviata con poca acqua fredda in modo da avere una soluzione concentrata di alluminato sodico. Questa soluzione viene poi diluita e riscaldata; in tali condizioni l'alluminio si decompone ridando idrato di alluminio che precipita. In genere per non diluire troppo la massa, questa precipitazione è facilitata facendo gorgogliare nel liquido del CO<sub>2</sub> che agisce per l'abbassamento del pH della soluzione.

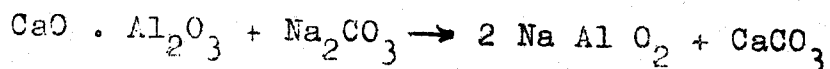
Sullo stesso principio di formazione intermedia di alluminato sodico si basa il processo Beyer per via umida che come vedremo è il più importante metodo oggi usato per la preparazione dell'alluminio.

Il processo precedente presenta alcuni inconvenienti come il notevole consumo di carbone per scaldare i forni rotativi, il fatto che una parte dell'alluminio si perde perchè viene a formarsi dell'alluminato di calcio, oppure se è presente molta silice, del silico-alluminato di sodio  $Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot Na_2O \cdot 4 H_2O$ .

La formazione di quest'ultimo composto è comune anche al processo Beyer e causerebbe la perdita di due atomi di alluminio per uno di silice presente; essa può essere in parte evitata per aggiunta di calce. Faremo un confronto fra il prodotto ottenuto con questo processo a secco e quello del processo Beyer dopo che avremo parlato di quest'ultimo.

### Processo Pedersen

Accenniamo anche a questo processo per via secca che però è meno importante dei primi due e ha avuto solo qualche applicazione nei paesi scandinavi. Secondo questo processo la bauxite viene trattata al forno elettrico analogamente a quello che si fa nel processo Haglund, con una miscela di coke, ossido di ferro e calce. In queste condizioni nelle scorie passa oltre all'allumina anche la calce (per formazione di alluminato di calcio) ed inoltre piccole quantità di silice, titanio, ecc. mentre lo strato metallico fuso contiene quasi tutto il ferro e il resto delle impurezze. Le scorie ottenute con questo processo non sono pure come nel processo Haglund, esse vengono trattate con una soluzione di carbonato sodico contenente piccole quantità di NaOH; così si ha la reazione:

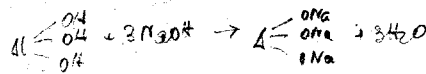


L'alluminato sodico passa in soluzione e da esso può precipitarsi l'allumina con  $\text{CO}_2$ , come detto per il processo precedente. Un inconveniente dei processi per via secca sono le alte perdite di materiale che si hanno per sublimazione o per trascinarsi meccanico nei fumi. Queste perdite sono molto maggiori di quello che potrebbe a prima vista sembrare giacchè si è visto che i fumi possono trasportare parecchi grammi di polvere per metro cubo.

### Processo Bayer

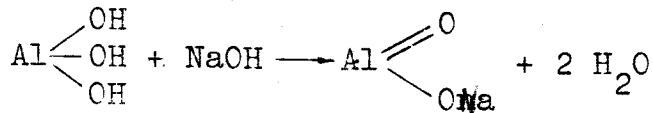
Fra i processi per via umida il più importante è il processo Bayer che è anche quello generalmente adottato in tutti i casi in cui





si dispone di bauxite non eccessivamente impura per silice e ferro.

La bauxite polverizzata ed essicata in forni rotativi viene portata con una soluzione concentrata di soda caustica in autoclave a 160°. Con questo trattamento si forma direttamente l'alluminato sodico



Accanto a questo usando NaOH molto concentrata può aversi anche formazione di alluminato trisodico. Il riscaldamento degli autoclavi si esegue dall'esterno mediante una camicia di vapore a 10 atmosfere. La soluzione concentrata che così si ottiene viene fatta decantare in modo da separare le parti rimaste indissolte (fanghi rossi) che contengono tutto il ferro, il titanio e la silice presente.

In questo processo, se è presente una notevole quantità di silice, si tende a formare del silico-alluminato di sodio insolubile che provoca la perdita di una parte di alluminio. Questa è la ragione per cui il processo Bayer non è molto adatto per le bauxiti molto ricche in silice.

La soluzione che si ottiene dalla decantazione viene al solito diluita e riscaldata in modo da provocare l'idrolisi dell'alluminato. L'idrossido d'alluminio viene quindi separato per filtrazione in filtri rotativi generalmente del tipo Dorr illustrato schematicamente in figura 136.

Come si vede questi filtri sono costituiti da un tamburo cilindrico ruotante secondo

processo  
ante dei  
plicazione  
processo  
lettrico a-  
rocesso  
sido di fer  
le scorie  
lce (per  
ed inoltre  
ecc. men-  
e quasi tut  
ze. Le sco-  
so pure  
ono trate  
sodico con-  
si si ha la

2 + CaCO<sub>3</sub>  
in soluzio-  
mina con  
edente. Un  
ecca sono  
hanno per  
canico nei  
iori di  
mbrare giac  
asportare  
cu.

da il più  
anche quel  
casi in cui

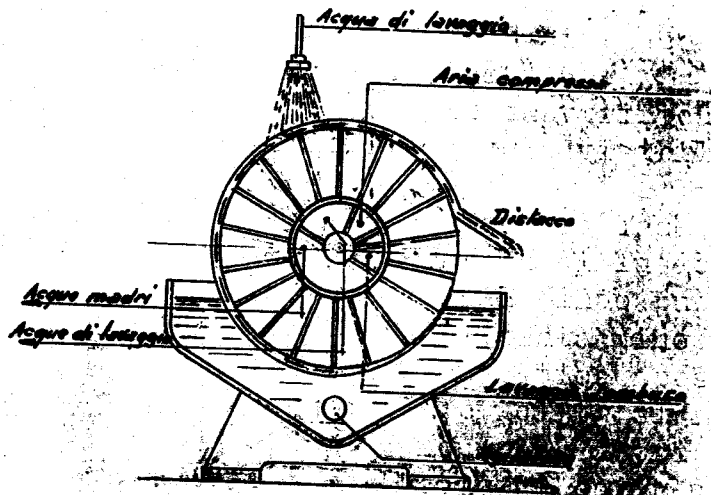


Fig. 136

un'asse orizzontale che è immerso in una vasca nella quale si trova la soluzione da filtrare. All'interno del tamburo è fatto il vuoto, cosicchè il liquido tende ad attraversare la superficie filtrante (che è la parete cilindrica) mentre a contatto con questa superficie si forma uno strato di materiale solido che viene trasportato nel moto della stessa. Come è visibile in figura nella parte superiore del cilindro si ha un continuo spruzzo di acqua che serve a lavare il precipitato, il quale infine viene distaccato mediante un apposito coltello raschiatore. Spesso per facilitare questo distacco in corrispondenza dell'ultimo tratto non si ha più depressione all'interno del cilindro ma anzi una leggera pressione: questo scambio è realizzato mediante un cassetto di distribuzione che si trova in corrispondenza dei vari settori in cui è diviso all'interno il cilindro. La soluzione di idrato sodico che si ottiene dalla filtrazione viene riconcentrata e torna ad essere impiegata.

*Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3H<sub>2</sub>O → Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 3H<sub>2</sub>O*

Il prodotto filtrato deve essere calcinato a 1100-1200° per essere trasformato in allumina. Un riscaldamento così energico è necessario sia per la trasformazione dell'idrato in ossido, sia per eliminazione dell'acqua tenacemente assorbita. A questo proposito si è osservato che la curva di disidratazione dell'idrato di alluminio ha un andamento continuo e non procede a sbalzi come nel caso di idrossido di composizione definita; ciò è dovuto al fatto che l'idrato di alluminio ha una natura semicollodale e trattiene dell'acqua anche per un equilibrio di assorbimento parzialmente reversibile.

Solo se si giunge ad una temperatura molto elevata la reversibilità nel processo di disidratazione risulta diminuita; a 1100° a 1200° l'idrossido è completamente trasformato in ossido la cui capacità di reidratazione è praticamente nulla. Nella figura 137 è rappresentato uno schema dell'impianto Bayer, la cui disposizione è facilmente comprensibile.

Questo processo, come si vede, è abbastanza complesso e costoso, specialmente per ciò che riguarda l'operazione di riconcentrazione delle soluzioni di soda caustica che risultano in genere molto diluite. Tale diluizione è necessaria per avere una completa idrolisi dell'alluminato presente; generalmente si ottengono soluzioni al 15% in NaOH che occorre riportare per concentrazione al 40-45%.

In impianti recenti si sono usati anche concentratori a turbo compressore del cui funzionamento si è già parlato che permettono una notevole economia di combustibile.

Negli antichi impianti Bayer era necessario un impiego di almeno due tonnellate di carbone per tonnellata di alluminio prodotto; successivamente questo consumo è stato abbassato ad una tonnellata, infine con il siste

una vasca  
filtrare.  
oto, co-  
re la super  
ndrica)  
ie si for  
viene tra  
è visibi-  
cilindro  
serve a  
viene  
lo ra-  
o d'at-  
o non si  
indro ma  
mbio è  
tribuzio-  
vari set-  
lindro. La  
ene dalla  
a ad es-

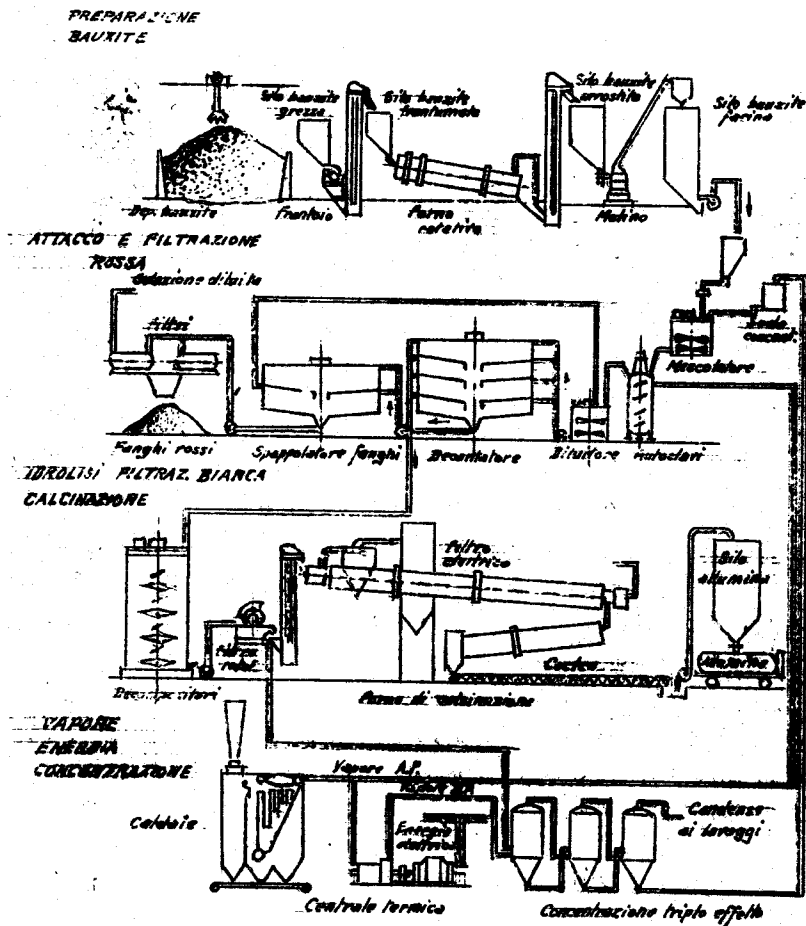


Fig. 137

ma a turbo compressione esso può essere valutato a mezza tonnellata (si ha però un rilevante consumo di energia elettrica). Per la produzione successiva dell'alluminio, occorre tener conto poi di 0,6-0,7 Kg. di carbone per Kg. di alluminio per gli elettrodi e 20-30 KWh di energia.

Il consumo totale di combustibile per la produzione di alluminio metallico è quindi rilevante e per tale ragione bisogna andar cau-

ti ti nel considerare l'alluminio come un materiale completamente autarchico da sostituire il più che sia possibile ad altri metalli come il ferro. La sostituzione dell'alluminio al rame è giustificata per la povertà di minerali cupriferi in Europa. Per ciò che riguarda la scelta dei processi da seguire in tutti i casi in cui si ha a che fare con un minerale alquanto puro come sono le bauxiti italiane conviene senz'altro impiegare il processo Bayer. Se invece si hanno alti tenori in silice ed in altre impurezze può essere conveniente usare uno dei processi per via secca.

Nella seguente tabella sono indicate le impurezze contenute nell'idrato di alluminio e le composizioni dei residui (fanghi rossi) rispettivamente nel processo a secco dal carbonato sodico e nel processo Bayer.

Si vede chiaramente come l' $Al(OH)_3$  ottenuto con il processo Bayer sia molto più puro.

	Impurezza dell' $Al(OH)_3$		Scomposizione dei fanghi rossi	
	Proc. a secco	Proc. Bayer	Proc. a secco	Proc. Bayer
$S_{12}O_2$	0.50-0.66%	0.10-0.03	5-8	7.65-5.82
$F_{23}O_3$	0.24-0.17	0.04-0.03	47-51	57.50-50.58
Perdite alla calcinazione	0.33-0.35	0.48	9-12	5.46-4.99
$T_{12}O_2$	-	0.003-0.006	5-7	8.12
$NO_{23}CO_3$	-	0.25-0.19	$NO_2O$ 4-6	-
CaO	-	-	12-13	-
$Al_2O_3$	-	-	Resto	8.74-6.49

è valuta-  
ilevante  
produzio-  
tener con  
g. al-  
di ener-

bile per  
quindi  
ndar cau-

Ecco la composizione di alcune bauxiti estratte in Europa:

	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Perdite per calc.	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<u>Provenza</u>					
bauxite rossa	2,04	24,29	(1,7)	20,62	51,35
" bianca	12,04	2,9	3,73	22,57	58,76
<u>Abruzzi</u>					
bauxite rossa	3,89	28,4	2,78	11,36	53,57
" gialla	5,77	10,02	3,32	14,53	66,36
<u>Istria</u>					
bauxite rossa	2,83	25,42	3,01	12,11	56,63
" gialla	8,58	25,6	2,71	16,33	46,78
<u>Dalmazia</u>					
bauxite rossa	1,05	19,36	2,5	24,24	52,85
" gialla	4,35	21,73	3,42	13,91	56,59
<u>Spagna</u>					
bauxite rossa	56,7	7,2	2,73	14,23	39,14
" gialla	15,43	21,40	3,01	11,89	48,27

Per ciò che riguarda l'impiego di questi minerali è da osservare che perchè un minerale sia da considerarsi buono occorre non solo che il suo contenuto in allumina sia elevato, ma che sia anche basso il suo contenuto in silice, dato che, come si è detto, quest'ultima provoca la perdita di una parte dell'allumina per formazione di silico-alluminato. Per tale ragione è da considerarsi migliore ad es. una bauxite che contie-

I estratte

te  $Al_2O_3$   
alc.2 51,35  
7 58,765 53,57  
3 66,3656,63  
46,784 52,85  
1 56,593 39,14  
3 48,27

di que-  
mi era  
solo che  
ma che  
e, dato  
a la per  
zione  
da con-  
contie-

ne una quantità di allumina minore del 50% ma con solo qualche unità per cento di silice, piuttosto che un prodotto contenente ad es. il 60% di allumina ed il 10% di silice. Infatti la presenza di silice provoca la perdita di una quantità doppia di allumina, quindi nel primo caso l'allumina ricavabile sarebbe del 45-48% mentre nel secondo sarebbe inferiore al 40%. Ciò senza contare che la formazione di silico-alluminato sodico produce pure una sensibile perdita in soda.

#### Allumina ottenuta dal caolino

L'impiego del caolino per la produzione di allumina è stato tentato in Germania dove non si hanno giacimenti considerevoli di bauxite. Il processo impiegato con risultati migliori pare che sia per via umida: il caolino viene essiccato e calcinato a  $500^\circ$ , il prodotto così ottenuto viene trattato con  $H_2SO_4$  per portare in soluzione l'alluminio. L'attacco del caolino per opera dell'acido solforico risulta possibile solo se si esegue la previa calcinazione; perchè pare che in questa operazione di disidratazione si alteri il reticolo cristallino, del caolino nel senso di permettere una maggiore reattività.

Con il trattamento acido si porta in soluzione il solfato d'alluminio e piccole tracce di ferro mentre la silice rimane inattaccata ed operando in opportune condizioni può essere separata come gelo di silice. L'alluminio viene poi precipitato per aggiunta di solfato potassico, con il quale si forma l'allume  $KAl(SO_4)_2 \cdot 9H_2O$  che cristallizza assai facilmente.

L'allume viene quindi scaldato a parte in modo da provocare l'eliminazione di acqua e  $SO_2$  fino ad ottenere del solfato potassico e dell'allumina.

La caratteristica di decomporre per riscaldamento perdendo il radicale acido è comune a tutti i sali di alluminio che essendo sali di una base debole sono facilmente idrolizzabili. Questi per calcinazione non possono essere ottenuti come sali acidi, ma solo come ossidi. Così il cloruro d'alluminio cristallizzato:  $\text{Al Cl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  scaldato, cede dapprima una parte della sua acqua di cristallizzazione, ma successivamente si decompone dando  $\text{Al}(\text{OH})_3$  e  $\text{HCl}$ . L'idrossido spingendo la calcinazione darebbe  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

L'allumina prodotta nel processo precedente viene separata dal solfato potassico per lisciviazione con acqua.

Come vedremo successivamente questo processo ha dato lo spunto per i processi che sfruttano le leuciti.

#### Allumina ottenuta per trattamento delle leuciti.

Come si è già accennato parlando dei sali potassici, lo sfruttamento delle leuciti italiane per la produzione di alluminio e di sali potassici è stato argomento di lunghi studi che solo ora sembrano avviati verso il successo. In realtà l'applicazione di un tale processo non è provocata da una effettiva ed immediata necessità nazionale, in quanto l'Italia è già sufficientemente ricca di bauxite e d'altra parte per la natura dei suoi terreni agricoli non richiede forti impieghi di fertilizzanti potassici. Tuttavia il processo è stato ed è ancora studiato in vista di alcuni possibili vantaggi economici e per prevenire un eventuale impoverimento dei nostri giacimenti di bauxiti.

La bauxite si trova in stratificazioni superficiali a forma di sacche nel terreno che



porsi per  
 cido è co-  
 essendo sa  
 e idrolizza  
 ssono esse-  
 come ossi-  
 tallizzato:  
 una parte  
 , ma succes  
 e HCl. L'i  
 arebbe

oceano pre-  
 otassico

te questo  
 cessi che

Le leuciti.

lando dei  
 e leuciti  
 io e di sa-  
 ghi studi  
 il successo.  
 processo non  
 iata neces-  
 già suffi-  
 a parte per  
 on richiede  
 sici. Tut-  
 studiato  
 economici  
 mento dei

tificazioni  
 rreno che

sono generalmente di piccola entità ed interval-  
 late fra loro da rocce di varia natura. L'ori-  
 gine di questi strati è certamente di tipo se-  
 condario derivando probabilmente dalle azioni  
 atmosferiche su calcar<sup>o</sup>, alluminosi i quali so-  
 no stati privati del loro componente acido pas-  
 sato in soluzione (bicarbonato): Al contrario  
 le leuciti costituiscono giacimenti di natura  
 compatta di origine vulcanica che hanno delle  
 estensioni colossali; si calcola che i giacimen-  
 ti italiani (particolarmente notevoli nel Lazio  
 e in Campania) ammontino a delle decine di mi-  
 liardi di tonnellate.

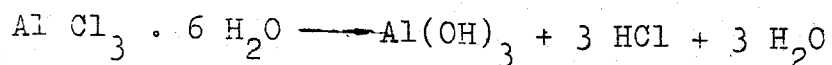
In genere le rocce leucitifere conten-  
 gono accanto a leuciti degli elevatissimi tenori  
in altri minerali. Questo fatto però non costi-  
 tuisce un grave inconveniente perchè la separa-  
 zione può eseguirsi abbastanza agevolmente per  
 frantumazione delle rocce e trattamento magneti-  
 co (i minerali che accompagnano la leucite ri-  
 sultano quasi tutti magnetici).

Si è già accennato che il processo  
può riuscire conveniente solo se si recupera ac-  
canto all'allumina anche la potassa, e che ciò  
è stato fonte principale delle difficoltà incon-  
trate per la messa a punto di un processo indu-  
striale che dia risultati soddisfacenti. Nel  
 passato, è stato tentato per opera di una socie-  
 tà americana una realizzazione in grande stile  
 (processo Blanc), che però ha dato risultati po-  
 co buoni probabilmente anche per il fatto che  
 si è voluto affrontare il problema direttamen-  
 te, senza una adeguata preparazione sperimenta-  
 le su scala semi-industriale.

Il processo Blanc eseguisce dapprima  
 un attacco a caldo del minerale con HCl; con

ciò la leucite che è un silicato doppio di alluminio e potassio, viene decomposta in cloruro potassico e in cloruro di alluminio che restano in soluzione, mentre la silice è inattaccata e resta come scheletro siliceo (le piccole quantità di silice colloidale che si formano possono essere trattenute facendo passare la soluzione su un letto della medesima silice precipitata in forma cristallina).

Il cloruro potassico viene separato dalla soluzione per semplice raffreddamento, in quanto la soluzione di HCl impiegata è tale da risultare a caldo satura per HCl. La soluzione raffreddata viene poi nuovamente scaldata e aggiunta di HCl gassoso; questo produce un incremento degli ioni Cl' in soluzione e perciò provoca la precipitazione del cloruro di alluminio idrato che si separa e si raccoglie a parte; raffreddando la medesima soluzione precipita del cloruro ferrico ed altre impurità presenti. La soluzione residua aggiunta di una certa quantità di nuovo HCl viene riutilizzata, il cloruro d'alluminio idrato viene decomposto a caldo per dare idrossido di alluminio e HCl che torna ad essere utilizzato come detto sopra.

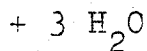


Dalla relazione si vede che l'HCl è ottenuto diluito e quindi occorre concentrarlo perchè possa essere riempiegato. Ciò risulta costoso ed è uno dei principali difetti del processo.

Invece che con HCl si è pensato di eseguire l'attacco con acido nitrico; il processo è analogo al precedente. Questo procedimento è stato anche impiegato dal Blanc, ma anch'esso non ha dato buoni risultati, per le eccessive spese di concentrazione della soluzione finale, dovute anche al fatto che allora si usavano me-

pio di al-  
in cloru-  
io che re-  
è inattac-  
(le picco-  
si formane  
ssare la  
silice pre

separato  
damento, in  
è tale da  
soluzione  
ldata e ag-  
e un incre-  
perciò pro-  
i allumi-  
lie a parte;  
recipita  
a presenti.  
certa  
zata, il  
omposto a  
) e HCl  
letto sopra.



ttenuto  
perchè  
coso  
rocesso.  
sato di e-  
il proces-  
ocedimento  
anch'esso  
ccessive  
ne finale,  
savano me-

todi ancora poco perfezionati. Il nitrato di al-  
luminio decomponendosi dà vapori nitrosi che as-  
sorbiti con acqua formano acido nitrico dilui-  
to.

Si sono tentati con risultati incorag-  
gianti dei processi di sbruttamento della leucite  
per via secca (processo Jourdan) impiegando  
un sistema analogo ad uno dei trattamenti usati  
per la bauxite. La leucite è scaldata in forni  
rotanti con calce; dalla massa polverizzata, per  
liscivazione con acqua viene estratto dall'allu-  
minato di potassio, che viene al solito idroliz-  
zato con  $\text{CO}_2$ .

Di recente si è tenuto di attaccare  
la leucite con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  usando un procedimento si-  
mile a quello già descritto per l'utilizzazione  
del caolino. Qui non è poi neanche necessaria  
l'aggiunta di sale potassico per la precipita-  
zione dell'allume, in quanto il potassio è già  
presente nel minerale. L'inconveniente della  
precipitazione di allume ferrico isomorfo con  
il comune allume, dovuto alla presenza di impu-  
rezze di ferro nella soluzione è stato ridotto  
provocando una riduzione dei sali ferrici e fer-  
rosi. Processi su questo principio sono stati  
studiati in Italia a Napoli ed a Pisa e sono at-  
tualmente in corso di installazione degli impian-  
ti sperimentali che daranno un definitivo respon-  
so sulla applicabilità del sistema.

### Fabbricazione dell'alluminio

Abbiamo descritto i processi che rea-  
lizzano la prima fase della lavorazione dei mi-  
nerali alluminiferi giungendo alla produzione  
di allumina. La seconda fase consiste nella ri-  
duzione dell'allumina per ottenere alluminio  
metallico.

Questa riduzione non è eseguibile con gli ordinari riducenti impiegati ad es. carbone o idrogeno, in quanto l'affinità dell'alluminio per l'ossigeno è maggiore di quella che possono avere per questo il carbonio o l'idrogeno. Questa notevole affinità si sfrutta nel noto processo dell'alluminotermia per la riduzione dell'ossido di ferro ad opera dell'alluminio, che sottrae a questo l'ossigeno, formando del ferro metallico che per l'elevato calore di reazione fonde e può essere utilizzato per saldature di fortuna. Con metodo analogo possono essere ottenuti molti altri elementi allo stato metallico partendo dai loro ossidi.

Per la riduzione dell'allumina occorrerebbe quindi impiegare un elemento che sia ancora più elettropositivo di Al. A questo scopo si presterebbe bene il sodio; tale impiego è stato effettivamente praticato in passato, ma, nonostante che recentemente il prezzo del sodio metallico si sia alquanto abbassato, in tal modo non sarebbe possibile ottenere dell'alluminio applicabile nella tecnica.

Il problema venne risolto più tardi specialmente per merito di Heroult il quale realizzò l'elettrolisi dell'allumina in bagno fuso che permise di ottenere alluminio a basso prezzo.

Per abbassare la temperatura di fusione dell'allumina vengono fatte delle aggiunte di fondenti, come criolite (fluoruro di alluminio e sodio): queste aggiunte non portano alla separazione di sodio e fluoro elementari durante l'elettrolisi perchè la tensione di decomposizione dell'allumina, (come si vede dalla tabella successiva) è minore di quella del fluoruro di sodio e di quello di alluminio, e quindi se si opera con differenza di potenziale suf

abile con  
es. carbone  
l'alluminio  
che possono  
ogeno. Que-  
noto pro-  
azione del-  
nio, che  
del ferro  
i reazione  
ldature di  
essere ot-  
to metalli-

min occor-  
che sia  
questo sco-  
e impiego  
passato,  
rezzo del  
ssato, in  
ere dell'al

più tardi  
l quale  
in bagno  
io a basso

ra di fusio  
aggiunte  
li lumi-  
rtano alla  
tari duran-  
li decomp-  
dalla ta-  
del fluo-  
lo, e quin-  
enziale suf

ficientemente bassa si può avere agli elettrodi una separazione esclusivamente di alluminio e ossigeno.

	tonalità termica Cal.	tensione di decom- posizione Volt.
$Al_2O_3$	6",37	2,8
$Al F_3$	83	4
$Na F$	111,4	4,7

Perchè ciò si verifichi occorre che la densità di corrente agli elettrodi non sia troppo elevata, perchè altrimenti si hanno elevazioni delle sovratensioni per vincere le quali occorre aumentare la tensione applicata con il pericolo di provocare lo sviluppo di fluoro; questo sviluppo in tal caso è anche dovuto al fatto che una parte degli joni di fluoro una volta scaricata la loro carica all'anodo, non hanno il tempo di provocare reazioni secondarie ma passano allo stato di fluoro molecolare liberandosi.

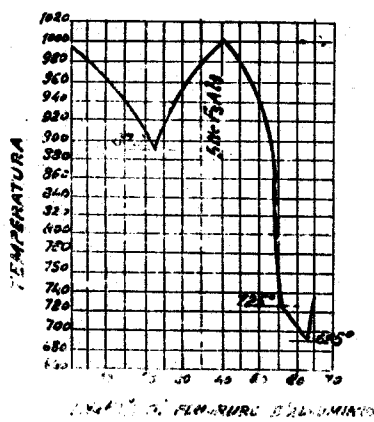


Fig. 138

Nella fig. 138 è rappresentata la curva di fusione delle miscele fluoro di alluminio - fluoro sodico in funzione della loro composizione. Si vede che esiste una certa composizione per cui si ha una temperatura di fusione massima (1000°) che corrisponde alla formazione di un composto  $3NaF \cdot Al F_3$  (criolite).

Però aggiungendo dell'altro fluoruro di alluminio la temperatura di fusione cala

rapidamente fino a  $725^{\circ}$ , dove si ha un punto singolare per la formazione di un altro composto (probabilmente  $3 \text{ Al F}_3 \cdot 5 \text{ NaF}$ ).

Qualcosa di simile si verifica per la miscela allumina-criolite come è visibile nella figura 139.

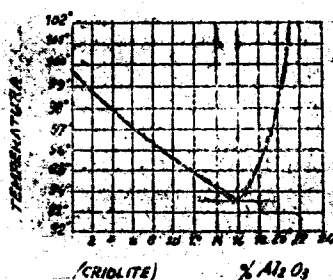


Fig. 139

In questo caso la temperatura di fusione dell'allumina può essere abbassata fino a  $935^{\circ}$ . In pratica spesso oltre a criolite si aggiungono anche altri fondenti come ad es. fluoruro sodico; in questo modo si hanno degli eutectici

triplici a cui corrisponde una temperatura di fusione ancora più bassa. Come fondente andrebbe abbastanza bene anche il cloruro-sodico, ma esso non è normalmente impiegato per la sua eccessiva volatilità alle alte temperature di operazione.

Come si vede dalla figura precedente bisogna tenere nel bagno un contenuto di allumina compreso nell'intervallo 14-17%; usando un secondo fondente al calcio questo contenuto può essere elevato al 25-30%.

In pratica non si impiega quasi mai della criolite naturale che è piuttosto rara e difficile approvvigionamento ma piuttosto dei prodotti artificiali della stessa composizione o di composizione poco diversa. La criolite è un minerale rarissimo eccettuato un giacimento colossale ad Ivigtut in Groenlandia. Un metodo di preparazione artificiale consiste ad es. nel trattare del fluoruro sodico con solfato di alluminio; si ha così formazione di solfato sodico e di  $\text{Na}_3\text{AlF}_4$ . Più semplicemente la criolite artificiale può prepararsi dalla soluzione di allu-

il punto sin-  
composto

ca per la  
bile nella

so la tempe-  
sione del-  
può essere  
no a 935°.

esso oltre  
l'aggiungo-  
ci fondenti  
fluoro so  
sto modo si  
atetici

ara di fu-  
andrebbe  
co, ma esso  
a eccessiva  
operazione.

precedente  
di allumi-  
sando un  
tenuto può

uasi mai  
to rara e  
sto dei pro-  
izione o di  
e è un mine-  
to colossa-  
do di pre-  
nel trat-  
di allumi-  
sodico e  
lite arti-  
e di allu-

minato sodico, ottenuta in una fase intermedia del processo Bayer, per trattamento con HF. Alle volte si preparano invece dei composti di diversa composizione come ad es. l' $\text{Na}_2\text{AlF}_6$  che corrisponde al 2° punto di minimo del diagramma della fig. 139.

I bagni fusi per elettrolisi sono contenuti in vasche di ferro internamente rivestite con carbone grafitico privo di ceneri (la presenza di impurezze, ad es. di silice darebbe noie perchè inquina l'alluminio prodotto. Il rivestimento in carbone viene fatto sia perchè essendo conduttore funziona da catodo, sia pure per evitare il contatto del bagno con la parete in ferro che porterebbe alla produzione di alluminio inquinato di tracce di ferro.

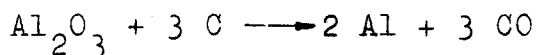
La presenza di impurezze e particolarmente di altri metalli nell'alluminio renderebbero questo metallo assai facilmente ossidabile e quindi quasi inapplicabile. Da ciò la necessità di produrre dell'alluminio molto puro al 99,4-99,7%. Per certe applicazioni in cui esso deve venire a contatto con agenti corrosivi ecc. tale purezza deve essere ancora incrementata fino al 99,5-99,8%; questa per essere realizzata per dissoluzione anodica e riprecipitazione catodica dell'alluminio al 99,7% o più.

Nelle ordinarie celle di elettrolisi la suola grafitica funge da catodo; l'anodo è anch'esso in carbone grafitico. Questi materiali sono generalmente ottenuti impastando del coke di petrolio con pece di catrame e cuocendo il tutto in forni a camera o più spesso per via elettrica utilizzando il calore prodotto dal passaggio di corrente attraverso il materiale.

Come si è detto, nel processo di elettrolisi dell'allumina fusa, all'anodo si ha liberazione di ossigeno; questo reagisce col carbone producendo del CO che si libera. Questa pr

+ 2  
c  
10

duzione potrebbe far pensare all'esistenza di una reazione fittizia di riduzione dell'allumina per opera del carbone



Si è già visto però che questa reazione non può verificarsi naturalmente, data la forte affinità dell'alluminio per l'ossigeno. In seguito all'attacco dell'ossigeno sviluppato l'elettrodo centrale si consuma e quindi occorre continuamente abbassarlo in modo da mantenere costante la sua superficie di contatto con l'elettrolita. Questo consumo generalmente non si verifica in maniera regolare cosicchè si formano delle distribuzioni asimmetriche di corrente alla superficie dell'elettrodo.

Dato che per il ricambio degli elettrodi bisognerebbe fermare l'elettrolisi e ciò sarebbe fonte di gravi spese e perdite di tempo (basti pensare che l'attivazione di una cella richiede alcuni giorni per giungere in temperatura), si cerca di usare anodi più grandi che sia possibile (25-30 cm. di lato, 50 cm. di altezza), oppure di impiegare elettrodi auto-fabbricati del tipo Söderberg.

Nella fig. 140 è rappresentato un forno del tipo Heroult; è visibile lo spesso strato isolante in mattoni di grafite ed il sistema centrale di elettrodi. In questo forno l'anodo non è tutto di un pezzo, ma è costituito da un sistema di elettrodi distinti i quali a mano a mano che si consumano possono essere cambiati. Oggi si costruiscono elettrodi a fasci in cui i singoli elettrodi sono indipendenti fra loro e mossi automaticamente in modo che quelli consumati siano ricambiati successivamente a turno ad un certo intervallo l'uno dall'altro. Così la lavorazione può essere proseguita per lungo



stenza di  
nell'allumi-

one non può  
orte affini-  
seguito al  
l'elettrodo  
e continuamen  
ostante la  
ettrolita.  
verifica in  
delle di-  
a super

egli elettro  
si e ciò sa-  
e di tempo  
una cella  
in tempera-  
grandi che  
0 cm. di al-  
li auto-fab-

ntato un for  
spesso stra-  
d il sistema  
rno l'anodo  
tuito da un  
li mano a  
e cambiati.  
sci in cui i  
fra loro e  
uelli consu-  
te a turno  
ltro. Così  
a per lungo

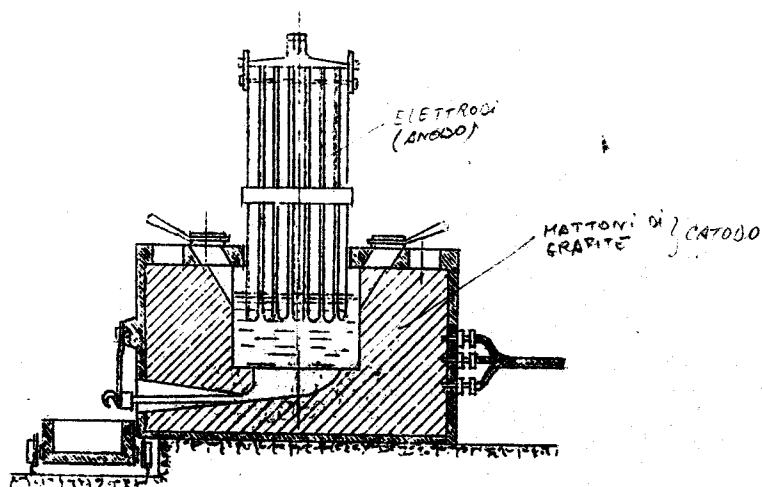


Fig. 10

tempo senza necessità di soste.

L'allumina fresca viene introdotta dall'alto del forno mentre l'alluminio fuso viene scaricato dall'apposita apertura in basso. Lo scarico dal basso dell'alluminio è possibile in quanto il peso specifico dei fondenti e delle scorie è minore di quello del metallo fuso.

	peso specifico		differenza
	solido	liquido	
Alluminio	2,66	2,54	
Criolite saturata con $Al_2O_3$	2,90	2,35	0,19
1 mol. di criolite $2AlF_3$ saturata con $Al_2O_3$	2,98	2,14	0,4

Come si vede il peso specifico dell'alluminio fuso è 2,54 ed è poco diverso da quello della miscela criolite-allumina; in tali condizioni la separazione in due strati sarebbe piuttosto difficile. Se poi alla criolite si aggiungono altri fondenti come del fluoruro di alluminio, si può avere una differenza fra i pesi specifici anche 0,4 e quindi una facile separazione.

Oltre al forno di tipo Heroult prima descritto, sono state proposte delle altre disposizioni che presentano rispetto ad esso alcuni vantaggi. Così si è pensato di eliminare il forte strato grafítico sostituendolo invece con un debole strato, con funzioni soltanto protettive per la parete metallica, mentre le dispersioni termiche venivano evitate con un rivestimento esterno in refrattario.

In America poi sono stati costruiti dei forni con pareti in ferro i quali risultavano refrigerati dall'esterno; in questo modo una parte della miscela fusa veniva a solidificarsi sulle pareti formando uno strato di protezione.

Nella fig. 141 è rappresentata una cella del tipo normalmente oggi impiegato. Come si vede essa possiede degli elettrodi in fasci disposti in più gruppi. La distanza degli anodi dal fondo è di soli 7-8 cm.. Per l'elettrolisi la tensione teorica sarebbe come si è visto solo di 2,2 Volt, in pratica però per tutte le note cadute di tensione agli elettrodi, nelle saldature, nel bagno ecc. occorre impiegare 6-8 volt. Non è consigliabile accrescere oltre questa tensione perchè potrebbero liberarsi all'anodo dell'F, Cl ecc..

Per questa ragione spesso sono installati dei dispositivi di controllo delle tensioni, che mediante l'accensione più o meno vivace di lampadine inserite nel circuito elettrico, segnalando le variazioni della tensione applicata.

luminio  
o della  
dizioni  
piuttosto  
giungono  
uminio,  
specifi-  
cazione.  
t prima  
altre dispo-  
so alcuni  
are il for-  
ce con un  
protettive  
spersioni  
stimento

struiti  
risultava-  
modo una  
idificarsi  
rotezione.  
ta una cel-  
o. Come si  
fasci di-  
li anodi  
lettrolisi  
visto so-  
utte le no-  
nelle sal-  
are 6-8

oltre que-  
rsi all'a-

no instal-  
le tensio-  
meno vivace  
ettrico,  
ne appli-

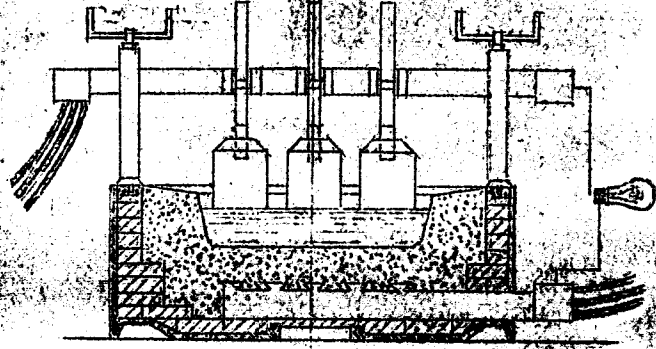


Fig. 101

Per iniziare l'elettrolisi si mettono gli anodi in corto circuito con la suola mediante l'interposizione fra essi di blocchi di grafite e si carica la criolite; successivamente si introduce l'allumina. Queste introduzioni si eseguono per gradi e l'intera fase di preparazione può durare 2-3 giorni.

Nella parte superiore della cella a contatto con l'aria una parte della massa, fusa solidifica; ciò non è un male perchè impedisce i disperdimenti termici. Si deve però evitare una completa occlusione della parte superficiale che impedirebbe lo sfogo del CO prodotto all'anodo.

M A G N E S I O

Di recente accanto all'alluminio è stato impiegato, specialmente nell'industria aeronautica, anche il magnesio metallico. Le caratteristiche del magnesio sono analoghe a quelle dell'alluminio, esso ha peso specifico 1,7 cioè è ancora più leggero del primo (il cui peso specifico è 2,6) e si presta perciò in modo particolare per la fabbricazione di leghe leggere. In genere il magnesio da solo non viene impiegato nella tecnica per la eccessiva reattività (è ancora più affine con l'ossigeno che l'alluminio, tanto che in particolari condizioni può anche bruciare all'aria); però siccome le leghe impiegate contengono generalmente tenori piccoli di altri metalli, queste risultano sempre più leggere (circa i 2/3) che non l'alluminio puro.

Come l'alluminio, il magnesio non è ottenibile per azione degli ordinari riducenti; così pure non possono usarsi processi elettrolitici a partire da sali di magnesio in soluzione acquosa, perchè la tensione di decomposizione degli ioni Mg è maggiore di quella degli ioni idrogeno dell'acqua e quindi al catodo non si avrebbe deposito di magnesio ma liberazione di idrogeno.

Anche per il magnesio sono stati perciò usati processi di elettrolisi a partire dai sali fusi. Come materia prima è di solito impiegata la carnallite, che è un cloruro doppio di

magnesio e potassio, la quale accompagna quasi sempre il sale nei giacimenti di salgemma. Eseguendo l'elettrolisi della carnalite fusa si può avere separazione al catodo di magnesio, ma non di potassio, perchè la tensione di decomposizione del cloruro di potassio è maggiore di quella del cloruro di magnesio, All'anodo invece si sviluppa del cloro.

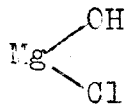
uminio è stau-  
ustria aero-  
o. Le carat-  
ne a quelle  
ico 1,7 cioè  
cui peso spe-  
modo parti-  
e leggere. In  
e impiegato  
tività (è  
e l'allumi-  
zioni può an-  
e le leghe  
enori picco-  
no sempre più  
uminio puro.  
sio non è ot-  
riducenti;  
si elettro-  
o in soluzio-  
decomposi-  
uella degli  
l catodo non  
liberazione

stati per-  
partire dai  
solito impie-  
o doppio di

Tensioni di decomposizione

	700°	800°	900°	1000°
K Cl	2,92V	2,77V	2,62V	4,47V
NaCl	2,78	2,61	2,41	2,32
CaCl <sub>2</sub>	2,78	2,71	2,65	2,58
MgCl <sub>2</sub>	2,50	2,43	2,37	2,31

~~A mano a mano che si deposita del magnesio al catodo, il bagno si arricchisce in potassio, perciò per mantenere la composizione di questo all'incirca costante, oltre alla carnalite occorre aggiungere successivamente un altro composto contenente del solo magnesio. Si è pensato di utilizzare a tale scopo del cloruro di ma-~~  
gnesio anidro ottenuto per riscaldamento del sa-  
le idrato, che si ha ad es. dalle saline. Que-  
sto impiego però non ha avuto molte applicazio-  
ni particolarmente per il fatto che per riscaldamento del cloruro di magnesio idrato non si riesce ad eliminare solo una parte dell'acqua contenuta, mentre per successivo riscaldamento si libera HCl e si forma il sale misto



il quale a sua volta, per liberazione

di un'altra molecola di acqua, da ossicloruro  $MgO \cdot MgCl_2$ . Analoga caratteristica hanno, come si è detto i sali idrati di alluminio.

L'aggiunta di ossicloruro di magnesio al bagno darebbe degli inconvenienti, sia perchè questo ha una temperatura di fusione troppo elevata, sia pure perchè provocherebbe la liberazione di ossigeno all'anodo che potrebbe dare qualche noia.

Si sono perciò studiati dei particolari accorgimenti per produrre cloruro di magnesio anidro. Un primo sistema sarebbe quello di eseguire la disidratazione precedente a pressione ridotta; in questo caso per la maggiore facilità di evaporazione dell'acqua e per la minore temperatura dell'operazione, l'idrolisi del cloruro di magnesio risulta più difficile e quindi è possibile ottenere un maggior tenore di cloruro anidro.

Un altro sistema consiste nell'eseguire la disidratazione in presenza di  $HCl$  gassoso che facilita la espulsione dell'acqua e nello stesso tempo, per azione di massa provoca la regressione della reazione di idrolisi del cloruro di magnesio. Questo processo ha avuto delle applicazioni solo all'estero; esso presenta degli inconvenienti specialmente per l'attacco dell' $HCl$  gassoso agli apparecchi e per la difficoltà di recupero dell' $HCl$  medesimo che si ottiene diluito con acqua e che per essere nuovamente impiegato deve subire dei trattamenti disidratanti con  $H_2SO_4$  in colonne di lavaggio. Più semplice risulta un processo in cui la disidratazione per opera della temperatura è facilitata soltanto facendo avvenire l'operazione in corrente di aria secca, per abbassare la pressione parziale del vapor acqueo, quindi eliminarlo a più bassa temperatura.

sicloruro  
a hanno, co  
inio.

i magnesio  
, sia perchè  
troppo ele-  
la libera-  
ebbe dare

particolari  
magnesio a-  
lo di esegui-  
essione ri-  
e facilità  
minore tem-  
del clo-  
le e quindi  
re di cloru

ell'esegui-  
HCl gassoso  
a e nello  
ovoca la re-  
del cloru-  
vuto delle  
resenta de-  
'attacco  
er la dif-  
o che si  
essere nuo-  
attamenti  
lavaggio.  
cui la di-  
tura è fa-  
'operazio-  
bassare la  
quindi eli

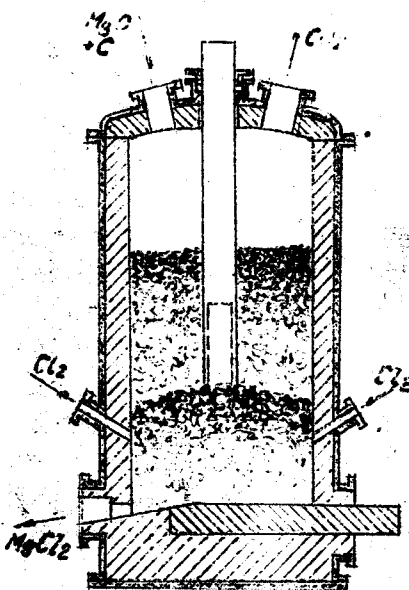
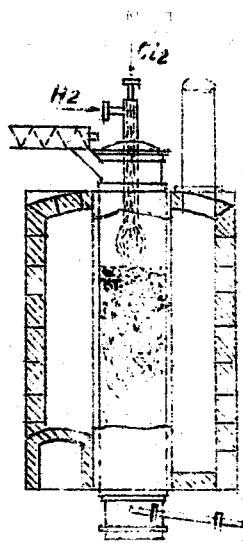


Fig. 143

di magnesio.

La produzione del magnesio per via elettrolitica richiederebbe teoricamente una quantità di energia minore che non l'alluminio.

Figura 142 è rappresentato un tale impianto di produzione di  $MgCl_2$  anidro per essiccazione in presenza di HCl. Il calore per l'essiccazione in questo caso è prodotto facendo reagire all'interno dello stesso apparecchio nella camera B l'idrogeno con il cloro per produrre l'acido cloridrico che viene impiegato.

Nella fig. 143 è invece rappresentato un altro tipo di apparecchio che produce del cloruro di magnesio anidro partendo da ossido di magnesio (questo processo è perciò interessante per i paesi che non posseggono giacimenti di  $MgCl_2$  o saline. Per trasformare l'ossido in cloruro questo viene trattato con carbone e cloro in modo da avere cloruro di magnesio e  $CO_2$ . Questa reazione deve essere eseguita a temperatura non eccessivamente alta per evitare la formazione di carburo

Infatti essendo 24 il peso atomico del magnesio (metallo bivalente), per separare 24 grammi di magnesio occorrono teoricamente  $96480 \cdot 2 = 193000$  coulomb invece per l'alluminio (trivalente; p. a. 27) occorreranno  $96480 \cdot 3 = 290.000$  coulomb ogni 27 grammi. Vale a dire nel 2° caso si richiede un consumo di corrente di quasi un terzo maggiore.

Nella pratica però il consumo di energia per Mg. di metallo prodotto si equivale nei due casi, perchè le celle di elettrolisi per il magnesio presentano dei rendimenti molto bassi, specialmente a causa degli elevati disperdimenti termici dovuti alle piccole dimensioni dei forni, soprattutto perchè la tensione di decomposizione dell'ione magnesio (2.40 volta) è superiore a quella di decomposizione dell'ione alluminio (1,70 V).

A differenza dell'alluminio il magnesio metallico fuso che si forma nei forni, non può essere estratto dal fondo dei medesimi, in quanto il magnesio risulta più leggero della miscela di minerale e fondenti nonchè delle scorie. Solo impiegando molto poco cloruro di magnesio nel bagno si potrebbe riuscire ad invertire l'ordine dei pesi specifici dei due strati, però in tal modo le differenze di densità sono sempre molto piccole per cui si ha una separazione molto difficile con il rischio che una parte del magnesio formato, per azione di moti convettivi nella massa fluida, vada a finire in prossimità dell'anodo per rifornare del cloruro.

I primi tipi di celle per il magnesio erano analoghe ai forni Heroult usati per l'alluminio, ma erano completamente chiuse nella parte superiore per evitare l'accesso dell'aria che ossiderebbe il magnesio e provviste di scarico per il cloro. Queste celle davano rese bas



magnesio  
 ammi di  
 2 =  
 (triva-  
 : 290.000  
 2° caso  
 uasi un

di ener-  
 vale nei  
 i per il  
 o bassi,  
 erdimenti  
 dei for-  
 compositi-  
 superiori-  
 allumi-

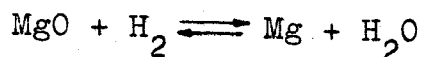
magne-  
 ni, non  
 imi, in  
 della mi-  
 le scorie.  
 agnesio  
 tire l'or  
 , però in  
 sempre  
 ione mol-  
 te del  
 nvevivi  
 osmità

agnesio  
 er l'al-  
 nella  
 ell'aria  
 di sca-  
 rese bas

se per le reazioni secondarie del Mg all'anodo.

Per ottenere il magnesio dai suoi sali si può fare uso anche di sodio metallico. Generalmente anche qui al sale di magnesio si aggiungono dei fondenti come cloruro di Mg, fluoruri ecc. perchè il trattamento con sodio deve avvenire con la massima fusa (questo processo è impiegato in Italia dalla Cogne).

Un altro processo è quello realizzato in America di riduzione con idrogeno. La reazione



che alle temperature medie della tecnica è spostata verso sinistra, ad altissima temperatura può essere volta verso la formazione di acqua.

A queste temperature il magnesio passa allo stato di vapore ed è trascinato dal vapore d'acqua. Le difficoltà di questo processo consistono soprattutto nella realizzazione di così alte temperature; inoltre essendo la reazione reversibile, occorre che il Mg gassoso che distilla sia immediatamente raffreddato perchè esso permanga allo stato metallico.

Questo processo è stato impiegato specialmente per la purificazione del magnesio prodotto per via elettrolitica distillandolo in corrente di idrogeno in grande eccesso. In tali condizioni le rese di Mg che fornisce il suddetto equilibrio possono risultare abbastanza elevate. Il metallo così prodotto risulta purissimo ed ha una certa resistenza agli attacchi chimici perciò può essere in molti casi impiegato da solo senza aggiunta di altri metalli. In generale però si preferisce, come detto, impiegare

lo in leghe, dato che il metallo anche se molto puro, risulta spesso di scomoda lavorazione (ad es. può accendersi durante le lavorazioni al tornio, viene ossidato dall'acqua calda ecc.).

Alcuni procedimenti moderni ottengono il magnesio per via chimica spostandolo dai suoi sali mediante altri metalli più elettropositivi, ad es. cesio, sodio. La elevata tensione di vapore del magnesio facilita la sua separazione per distillazione.

### Leghe leggere

Abbiamo visto come l'alluminio ed il magnesio abbiano la caratteristica di una elevata leggerezza e quindi si prestano bene per certi scopi particolari della tecnica; loro difetto però è una limitata resistenza a trazione (carico di rottura: Al = 12-15 Kg/mm<sup>2</sup>, Mg = 10 Kg/mm<sup>2</sup>), e specialmente per il magnesio, una facile ossidabilità.

Per queste ragioni si è pensato di usare l'alluminio e il magnesio in lega con altri metalli i quali conferiscano loro migliori proprietà meccaniche e chimiche pur mantenendo all'insieme un elevato grado di leggerezza, e che rende possibile la produzione anche usando come riducente metalli leggermente meno elettropositivi del magnesio.

Metalli	tensione di decomposizione	Temperatura di ebollizione
Mg	2,40	1110
Al	1,70	1800
Na	2,87	880
Ca	2,71	1439

le se molto  
razione (ad  
zioni al tor  
ecc.).

ottengono  
lo dai suoi  
tropiciti-  
ensione di  
separazione

inio ed il  
i una eleva-  
ene per cer-  
loro difet-  
trazione  
2, " "  
il magnesio,

nsato di u-  
ga con altri  
gliori pro-  
tendo al-  
ezza, e che  
usando come  
lettroposi-

eratura di  
lizione

1110  
1800  
880  
1439

In Italia abbiamo delle materie prime: la dolomite (carbonato doppio di magnesio e di calcio) e l'acqua di mare. L'impianto di Apuania utilizza appunto l'acqua di mare dalla quale viene purificato il magnesio come carbonato.

Le leghe leggere fabbricate sono innumerevoli e dosando opportunamente i vari componenti si sono potuti raggiungere dei risultati molto interessanti sotto molti aspetti. Nella tabella che segue sono indicate le composizioni e i carichi di rottura in Kg/mm<sup>2</sup> per varie leghe fra le maggiormente impiegate.

	Al	Cu	Zn	Mg	Si	Mn	carico di rottura
Leghe per fonderia	83-90	2-5	8-12				12-8(fusa)
" " "	91-93	7-9					20(fusa in conchiglia)
" " "	91-93	7-9					12-16(fusa)
Anticorodal(T <sub>1</sub> O <sub>1</sub> 2%)	96,5	-	-	0,6	2	0,7	
Silumin(p.spec.2,6)	82,8				13,2		18-23(fusa in conchiglia)
	87,2				12,8		
Duralluminio	95-96	3-4		0,5	0,25-0,55		38-50(invecchiato)
Lantal	94	4			2		40-60(invecchiato)
Aldrey(FeO,2,2-0,3)	98-99			0,3-0,5			31-35(invecchiato)
Magnalio	75-97			3-25			17-20fuso
Elektron(p.spec.1,8)	0,5-10	1,5	85-98	0,2-0,5			20-23 in co 42 laminato

Le prime due leghe sono usabili per fonderia ed hanno limitate resistenze, più interessanti sono altre leghe impiegabili per lavorazioni a freddo, come ad es. l'Aldrey che ha un carico di rottura dell'ordine di quello del ferro e si presta particolarmente per trafilati, conduttori ecc. e così pure il Lantal, il duraluminio leghe relativamente ricche in rame che si prestano bene tanto per la trafilatura che per la fonderia.

Un aumento di resistenza meccanica per la presenza di piccole quantità di altri metalli si forma in genere soprattutto quando si ha formazione di soluzioni solide. Le miscele autentiche hanno invece per lo più proprietà intermedie e a quelle dei componenti, ma talvolta quando si hanno miscele di cristalli minutissimi questi risultano tra loro cementati in modo da presentare una apparente maggiore omogeneità nelle proprietà fisiche delle leghe.

L'aumento della **resistenza chimica** nelle leghe può sembrare a tutta prima paradossale in quanto, come si è detto, è proprio la presenza di piccole quantità di altri metalli nell'alluminio e nel magnesio che li rende facilmente attaccabili dagli agenti atmosferici e chimici (sia per la formazione di elementi galvanici superficiali sia perchè impediscono la formazione di pellicole compatte di ossidi protettivi).

In realtà si è però visto che mentre la presenza di tali metalli in tracce risulta sfavorevole, spesso quando il loro contenuto si eleva, l'azione si inverte perchè sulla lega prevalgono le caratteristiche chimiche di tali metalli rispetto a quelle dell'alluminio e del magnesio.

Le precedenti leghe con piccoli tenori

bili per  
 , più inte-  
 per lavo-  
 y che ha un  
 lo del fer-  
 a filati,  
 , il durallu-  
 n rame che  
 tura che

ccanica per  
 tri metalli  
 si ha forma  
 e a lenti-  
 intermedie  
 a quando si  
 i questi  
 la presen-  
 à nelle

chimica  
 a paradoss-  
 oprio la  
 metalli  
 rende fa-  
 osferici  
 lementi  
 ediscono  
 i ossidi

ne mentre  
 risulta  
 atenuto  
 sulla lega  
 e di tali  
 aio e del  
 coli tenori

in rame (duralluminio, lantal) non sono da confondere con i cosiddetti "bronzi di alluminio" che hanno un tenore in rame maggiore di quello in alluminio e che posseggono caratteristiche del tutto diverse.

Fra le leghe ad alto tenore in magnesio le più conosciute sono il magnelio e specialmente l'elektron.

Il diagramma alluminio-magnesio riportato in figura 144 mostra che questi due metalli hanno solo piccoli campi di solubilità reciproca in vicinanza del 100% in Mg e del 100% in Al; per tutto il resto del campo si ha formazio

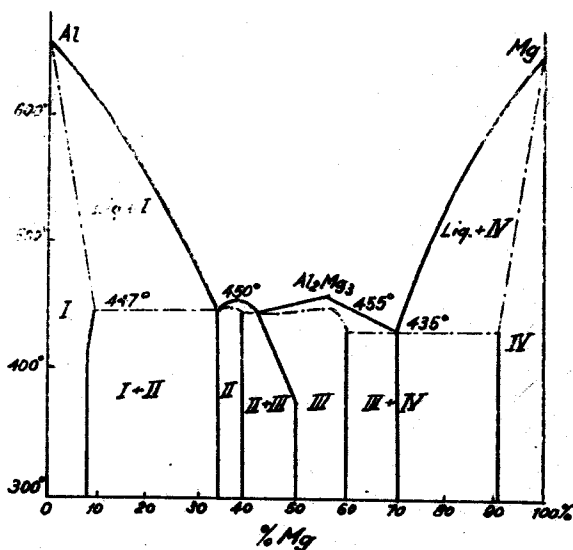


Fig. 144

ni di composti intervallati dai relativi eutettici. Si è osservato che le migliori proprietà meccaniche si hanno quando le leghe corrispondono alla formazione di soluzioni solide piuttosto che a quella di eutettici; infatti dalla precedente tabella si vede che risultano superiori le leghe che posseggono solo un metallo

in quantità rilevante e gli altri in tracce (condizione in cui si hanno facilmente soluzioni solide).

### B E R I L L I O

Di recente ha cominciato ad assumere importanza anche questo metallo più che per la sua leggerezza (p. sp. 1,8), per la sua straordinaria capacità di migliorare le leghe leggere di cui esso fa parte anche in piccole quantità.

Si è visto infatti che basta l'aggiunta del 2-2 1/2% di berillio per fare assumere ad una normale lega di alluminio delle proprietà comparabili a quelle dei migliori acciai.

Il minerale più noto di berillio è il berillo o cisoberillo (silico alluminato di berillio); esso risulta piuttosto raro e di difficile estrazione. Il problema di ottenere berillio metallico è analogo a quello dell'alluminio e del magnesio ed anche per esso si è ricorso all'elettrolisi del sale fuso o al trattamento con Na metallico.

L'elettrolisi del berillo fuso presenta però una notevole difficoltà per la temperatura eccessivamente alta che occorrerebbe raggiungere per la sua fusione (1400°). Quindi si è preferito partire da altri sali come il fluoruro o il cloruro ottenuti dal berillo con particolari attacchi. In Germania viene eseguita l'elettrolisi di miscele di ossifluoruro di berillio con fluoruro di calcio che agisce da fondente, usando piccoli crogiuoli di grafite analoghi come disposizione a quelli impiegati per l'alluminio; solo che risulta il catodo centrale mentre la suola funge da anodo. Caratteristi

tracce  
te soluzio-

d assumere  
che per la  
sua strar-  
ghe leggere  
e quantità.  
ta l'ag-  
far assume  
delle pro-  
lori acciai.  
berillio è  
aminato di  
o e di  
ottenere  
dell'al-  
esso si è  
o al trat

uso presen  
a tempera-  
ebbe rag-  
Quindi si  
e il flo-  
o par-  
eseguita  
uro di be-  
sce da fon  
afite ana-  
egati per  
do centra-  
ratteristi

ca di queste celle è di essere interamente co-  
perte e provviste di un camino che porta i gas  
sviluppati nella reazione ad una vasca di la-  
vaggio (per separare il tetrafloruro di carbo-  
nio formato) e quindi al camino che è general-  
mente provvisto di aspiratore. Inoltre in esse  
è stato adottato uno speciale tipo di catodo  
in ferro interamente cavo e raffreddato con cir-  
colazione di acqua; a mano a mano che l'elettro-  
lisi procede e che del metallo si deposita sul  
catodo, quest'ultimo viene sollevato gradata-  
mente cosicchè, continuando a depositarsi del  
metallo, si finisce con l'avere un catodo in  
berillio che continua ad allungarsi fino a che  
il processo non viene fermato (si possono otte-  
nere delle aste lunghe 40-50 cm.).

In Italia vengono fabbricate diretta-  
~~mente delle leghe rame-berillio senza passare~~  
~~attraverso il berillio metallico.~~ A tale scopo  
il berillio viene attaccato con HCl e fluoruro  
sodico per portare il metallo in soluzione come  
fluoroberillato sodico, mentre il silicio viene  
eliminato sotto forma di tetrafloruro di sili-  
cio. Per idrolisi della soluzione viene preci-  
pitato l'idrato di berillio che viene poi calci-  
nato per dare l'ossido; questo ultimo trattato  
ad alta temperatura con una lega rame-magnesio  
forma dell'ossido di magnesio mentre il beril-  
lio entra a far parte di una lega col rame. La  
lega rame-berillio così ottenuta può essere u-  
sata per formare altre leghe oppure tal quale  
come lega antiscintillante (per metalli pneuma-  
tici, utensili da miniera, spazzola e colletto-  
re in macchine elettriche, ecc.). Piccole quan-  
tità di berillio migliorano le proprietà del ra-  
me e delle sue leghe in modo analogo a quanto  
avviene per le leghe di ferro per l'aggiunta  
di piccole quantità di carbonio. Certe leghe ra-  
me-berillio presentano proprietà meccaniche ana-

leghe agli acciai, una maggiore resistenza chimica alla corrosione.

Al contrario si hanno delle leghe che hanno la caratteristica di scintillare fortemente come le leghe ferro-silicio e particolarmente le ferro cerio (piastrine per accendisigari).

Con i precedenti processi è possibile fabbricare del berillio solo in piccole quantità per volta cosicchè risulta notevolmente costoso; è probabile che nell'avvenire il suo impiego si estenda in misura sempre maggiore specialmente se si riuscirà a perfezionare i metodi di produzione (ciò che è successo per l'alluminio il quale al principio del secolo costava intorno ai 2000 marchi al Kg., mentre poi è sceso a prezzi di una diecina di lire).

Accanto al berillio vengono oggi prodotti, specialmente in Germania e in America piccole quantità di molti altri metalli rari che trovano impiego specialmente in metallurgia per fabbricare acciai o leghe speciali (ad es. tantalio, zirconio, osmio, palladio, iridio, ecc.). Non è escluso che qualcuno di questi trovi una qualche applicazione importante per cui il suo consumo diventi improvvisamente notevole (come ad es. è stato per il tungsteno impiegato per i filamenti delle lampade elettriche).

Il tantalio ad es. e gli acciai al tantalio sono gli unici metalli, oltre quelli nobili, inattaccabili dall'acido cloridrico.

### C A L C I O

Il calcio metallico è preparato per via elettrolitica in maniera analoga al berillio, da una miscela di cloruro e di fluoruro di calcio il cui punto di fusione è intorno ai



stenza chi-

e leghe che  
 ure fortemen  
 ticolarmen-  
 endisigari).  
 è possibile  
 ole quanti-  
 lmente co-  
 il suo im-  
 ggiorre spe-  
 are i meto-  
 per l'al-  
 colo costa-  
 ntr poi è  
 e).

o oggi pro-  
 America

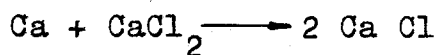
lli rari  
 metallurgia  
 li (ad es.

iridio,  
 questi tro  
 te per cui  
 te notevo-  
 teno impie-  
 lettriche).  
 sciai al  
 re quelli  
 ridrico.

arato per  
 al beril-  
 fluoruro di  
 orno ai

660°. Si usano a tale scopo dei piccoli crogiuo-  
 li di grafite con catodo centrale mobile simili  
 a quelli per il berillio.

Il processo presenta qualche difficolt-  
 tà per lo sviluppo del cloro all'anodo che può  
 in parte reagire col calcio in soluzione dando  
 del sottocloruro CaCl che sfugge all'elettroli-  
 si. Tale sottocloruro (in cui il calcio risulta  
 mono-valente) può anche formarsi per un'altra  
 reazione secondaria:

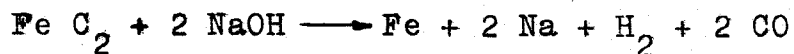


Per tali reazioni si ha un certo abbassamento  
 della resa di corrente del processo.

Il calcio ha delle applicazioni piut-  
 tosto limitate per la fabbricazione di leghe  
 speciali ed in metallurgia come disossidante.

## S O D I O

Fu preparato per la prima volta da Da-  
 vy per elettrolisi dell'idrato sodico fuso; suc-  
 cessivamente si introdussero dei sistemi di pre-  
 parazione industriale per via termica, ad es.  
 trattando in storte di ferro una miscela di so-  
 da, carbone e calcare, oppure meglio (processo  
 Kastner) da soda caustica, carbone e carburo di  
 ferro:

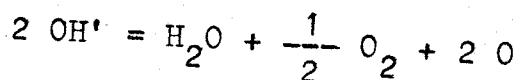


Il processo si verifica ad una tempe-  
 ratura superiore agli 800° alla quale il sodio  
 risulta allo stato vapore e quindi può essere  
 separato per distillazione.

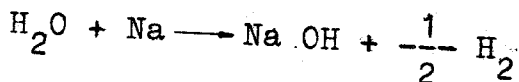
Secondo un altro processo, può prepararsi del sodio facendo colare della soda caustica fusa sul carbone rovente in modo da dare del carbonato sodico, sodio metallico che vaporizza CO e idrogeno.

I vapori di sodio ottenuti, con i precedenti processi si fanno condensare in recipienti di ferro ed il sodio è raccolto sotto petrolio, per preservarlo dal contatto dell'aria.

Più di recente si è ritentato di ottenere il sodio con processo elettrolitico dall'idrato sodico oppure dal cloruro sodico. L'impiego di idrato non ha dato risultati buoni in quanto nella reazione di elettrolisi viene a formarsi dell'acqua per la mutua reazione dei gruppi ossidrilici che si liberano all'anodo:



L'acqua prodotta diluisce la massa di soda fusa e può dare al catodo con il sodio che si separa, delle reazioni secondarie volte a riformare dell'idrato sodico.



Siccome il processo primario fornisce una molecola di acqua ogni 2 molecole di NaOH decomposta; e ogni molecola di acqua a sua volta può ridare per le reazioni secondarie una molecola di idrato sodico ne segue una resa solo del 50% (in pratica si raggiunge spesso il 45-48%).

Per la decomposizione elettrolitica dell'NaOH fusa occorrerebbe teoricamente una tensione di 2,2 volt, in pratica però al solito bisogna elevarla di molto per le diverse cadute di potenziale che hanno luogo. La tempera-

può prepara-  
a soda causti  
da dare del  
e vaporizza

, con i pre-  
in recipien  
otto petro-  
ll'aria.  
ato di ot-  
litico dal-  
odico. L'im-  
i buoni in  
viene a  
zion dei  
l'anodo:

a massa di  
sodio che  
volte a ri-

fornisce  
di NaOH  
sua vol-  
ie una mo-  
esa solo  
o il

litica  
te una  
al soli-  
verse ca-  
tempera-

tura di fusione della soda caustica è di 320-330° però può essere abbassata aggiungendo ad es. del KOH. Questa aggiunta però provoca al catodo la separazione di potassio insieme con il sodio ciò che può essere un inconveniente in quanto forti tenori in potassio possono rendere il metallo ottenuto eccessivamente molle o addirittura fluido.

In genere si regola l'aggiunta di KOH nel bagno in modo da non avere un tenore di K nel sodio maggiore del 0,7%. Un risultato più sicuro si ottiene impiegando come fondente del carbonato sodico con cui è possibile portare la temperatura di fusione della massa a 270°.

La temperatura ha azione sulla solubilità dell'Na prodotto nella soda caustica fusa:

temperatura	gr. di Na sciolto in 100 gr. di NaOH
480°	25,3
600°	10,1
610	9,9
670	9,5
760	7,9
800	6,9

Siccome la presenza di Na sciolta nella massa è dannosa dato che così si facilita la reazione secondaria con l'acqua a cui si è prima accennato, dalla precedente tabella sembrerebbe essere conveniente agire a temperatura elevata. Ciò però in pratica non risulta per il fatto che al crescere della temperatura cresce contemporaneamente la diffusibilità dell'Na in soluzione, che così tende più facilmente a spostarsi verso il reparto anodico.

temperatura	% Na diffuso nell'NaOH
320°	0,0
330	0,05
340	0,2
350	2,4
370	3,6
400	5,5
450	7,1
500	7,9

Uno dei tipi di cella per elettrolisi dell'idrato fuso è la cella Kestner che è provvista di un catodo centrale in bronzo e di un anodo anulare che lo contorna. Quest'ultimo è fissato mediante un albero che passa attraverso il fondo della cella. La tenuta fra questo albero e il fondo è assicurata per il fatto che in basso il materiale risulta solido. Con questo sistema il catodo e l'anodo risultano molto vicini, quindi risulta facile la diffusione degli joni Na e dell'acqua per dare reazioni secondarie. La resa di queste celle risulta perciò sempre inferiore al 50%; l'energia occorrente per la separazione di un chilogrammo di sodio si può valutare sui 14-16 KWh. per diminuire le reazioni secondarie si potrebbe aumentare la distanza fra gli elettrodi, ma ciò provoca la necessità di aumentare la tensione, quindi di rado può risultare conveniente.

Risultati molto migliori si ottengono, usando elettrodi disposti in maniera diversa.

Con tale processo si raggiunge una resa di corrente dell'80%.

Si è pensato di elettrolizzare invece

ell'NaOH

che la soda caustica, del cloruro sodico. Quest'ultimo fonde intorno agli 800°, temperatura che è molto prossima a quella di ebollizione del sodio (880°) siccome dalla reazione si libera anche del cloro, ne segue che si avrebbe il cloruro sodico con perdita di gran parte del sodio prodotto.

Si è cercato di abbassare la temperatura del bagno usando particolari fondenti come fluoruro e cloruro di potassio che in opportune condizioni possono abbassare la temperatura di fusione della miscela senza dare un sodio inquinato di eccessive quantità di K. Risultati migliori si ottengono con cloruro di calcio con cui si può raggiungere una temperatura di 600°. In questo modo si hanno in presenza anche degli ioni Ca i quali posseggono una tensione di decomposizione dello stesso ordine di quella del sodio, inoltre il sodio liberato essendo più elettropositivo del calcio, tende a scomporre i sali del primo mettendo in libertà dell'altro calcio. Si vede che perciò le rese in sodio sarebbero molto basse, se però si agisce a temperatura piuttosto elevata, si è osservato che si verifica il contrario, cioè si ha una separazione di sodio superiore a quella di calcio; ciò è dovuto all'aumento della tensione di decomposizione del cloruro di calcio con la temperatura.

L'impiego di bagni di cloruro sodico invece che di idrato può presentare un vantaggio per il minore costo della materia prima; si ha però l'inconveniente della maggiore temperatura occorrente nel bagno che è ottenuta a spese di una maggiore quantità di corrente.

Una cella per elettrolisi di cloruro sodico è quella rappresentata in figura 145. Come si vede essa possiede un catodo anulare nel cui interno è disposto l'anodo. Fra i due

lettrolisi  
ne prov-  
e di un a  
ltimo è  
attraverso  
questo albe  
so che in  
a questo  
molto vi-  
one degli  
seconda-  
erciò sem-  
ente per  
dio si  
ire le rea-  
la distan-  
a neces-  
di do

tengono,  
iversa.  
e una re-  
e invece

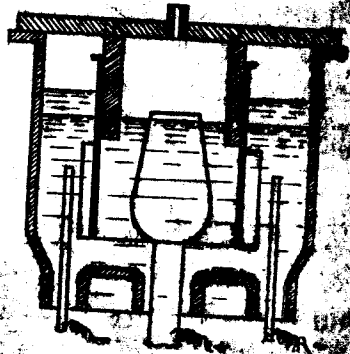


Fig. 115

è disposta una rete che impedisce il passaggio delle gocce di sodio nel reparto anodico cosicché tutto l'Na si separa alla superficie e può essere estratto.

Le celle a cloruro sodico possono costruirsi di dimensioni maggiori di quelle ad idrato le quali devono sempre essere di piccolo volume sia per consentire un sufficiente raffreddamento delle pareti (e non ciò la solidificazione di uno strato superficiale di idrato sodico che ha funzioni protettive), sia pure per il fatto che lo sviluppo in grandi quantità di ossigeno ed idrogeno agli elettrodi potrebbe provocare gravi esplosioni.

Il processo di elettrolisi del cloruro fuso richiede una energia di 16-17 KWh per Kg. di Na prodotto con una resa di corrente del 70-75%. L'energia occorrente è quindi maggiore di quella per le celle ad idrato sodico; per fare però un confronto bisogna tener conto anche dell'energia occorrente per la fabbricazione dell'idrato sodico a partire dal cloruro.

Si avrebbe convenienza ad eseguire il processo in due tempi cioè le trasformazioni cloruro sodico idrato sodico sodio, rispetto al processo diretto: cloruro sodico

sodio, se la somma delle energie occorrenti per i primi due processi è minore di quella necessaria per il secondo. Ora per la produzione di 1 Kg. di NaOH elettrolitica occorrono 5-6 KWh, mentre altri 14-16 ne occorrono nella cella Kestner; cioè in totale occorrono 19-22 KWh che risultano ben superiori dei 16-17 KWh necessari per l'elettrolisi del cloruro sodico a sodiometallo.

Da questo calcolo si potrebbe trarre la conclusione che per la produzione del sodio risulta più conveniente eseguire l'elettrolisi diretta dell'NaCl fuso. In pratica però si deve tener conto di altri fattori come ad es. che la produzione di NaOH dà un sottoprodotto utile che è l'idrogeno, e di certe condizioni ambientali, per cui tanto l'uno che l'altro processo possono risultare convenienti a seconda dei casi.

### R A M E

Il rame in natura si trova in piccole quantità allo stato nativo e principalmente allo stato di solfuro nella calcopirite  $CuS.FeS$  ed in altri minerali come la malachite che è carbonato basico, ecc.. Inoltre un certo contenuto in rame che in alcuni casi può salire sino al 3-4% hanno quasi sempre le piriti del ferro.

Tutti questi minerali sono in generale molto poveri dato l'elevato tenore di ganga sempre presente nelle rocce, cosicchè un materiale che abbia il 14-17% di Cu è da considerarsi molto ricco, mentre il contenuto normale è

passaggio  
dico cosic-  
cie e può

ossono co-  
uelle ad i-  
di piccolo  
ente raf-  
la solidi-  
di idrato  
sia pure  
li quanti-  
rodi po-

el cloru-  
KWh per  
rrente del  
maggiore  
co; per  
sonto an-  
bricazio  
loruro.  
guire il  
azioni  
dio, ri-  
dico

solo di alcune unità percento. Oggi vengono sfruttati industrialmente anche minerali con solo il 0,5-1% di rame. Data la povertà dei materiali impiegati, nei processi di estrazione del rame risulta enormemente importante il problema dei ricuperi.

I processi impiegati sono di due tipi:

- 1) processi per via secca;
- 2) processi per via umida.

Perchè questi processi, possano eseguirsi è però necessario che il minerale sia prima arricchito nella parte contenente il metallo, eliminando le porzioni di ganga più facilmente separabili. A questo scopo possono impiegarsi le cosiddette tavole oscillanti, oppure con migliori risultati il sistema di flottazione.

Le tavole oscillanti sono delle tavole inclinate, generalmente in legno, provviste di una serie di scanalature ed animati da un rapido moto di va e vieni. Da una parte di esse viene inviato un getto d'acqua tangenziale che tende a spostare maggiormente le particelle di ganga (più leggere) che non quelle di minerale ricco che sono più pesanti. Il moto della tavola e la direzione dell'acqua sono combinati in modo che il minerale a mano a mano che scende, secondo il senso dell'inclinazione della tavola risulta separato abbastanza nettamente in due parti di diverse ricchezze che possono essere separate. Con questo sistema, nella parte che si allontana (fanghi) rimane sempre un certo contenuto (0,5-1%) di minerale di rame che perciò andrebbe perduto. Ne segue che questo sistema non è assolutamente applicabile per l'arricchimento di minerali poverissimi, il cui contenuto in materiale utile è all'incirca di questo ordine di grandezza.

Per lo sfruttamento di questi minerali è stato introdotto il sistema della flottazione



li vengano  
 generali con so-  
 stà dei mate-  
 riazioni del  
 e il problema

di due tipi:

ossano eseguir  
 e sia prima  
 il metallo,  
 facilmente  
 impiegarsi  
 pure con mi-  
 tazione.

delle tavole  
 rovviste di  
 da un rapi-  
 di esse vie  
 iale che ten  
 celle di gan  
 minerale ric  
 lla tavola e  
 ati in modo  
 cende, secon  
 tavola ri-  
 e in due par  
 essere se-  
 rte che si  
 ce o con-  
 che perciò  
 to sistema  
 l'arricchì  
 ai contenuto  
 questo ordi

sti minerali  
flottazione

che è poi stato anche adottato per il completo esaurimento dei fanghi ottenuti dalle tavole oscillanti.

### FLOTTAZIONE DEI MINERALI

I procedimenti di concentrazione dei minerali per flottazione hanno ormai assunto importanza grandissima economica e tecnica nella preparazione dei minerali. Essi si possono genericamente definire come quei procedimenti per i quali, sfruttando differenze caratteristiche nella composizione chimica e nelle proprietà superficiali fra ganga e minerale utile, si ottiene la separazione di questo da quella, dopo averli finemente suddivisi e portati in sospensione acquosa, mediante reattivi agenti schiumeggianti che fanno galleggiare alla superficie della sospensione il minerale e lasciano liberamente decantare la ganga.

Il processo che ha avuto origine da semplici e forse casuali osservazioni su differenze di comportamento dei solfuri metallici rispetto alle ganghe in sospensioni acquose, quando il minerale sia stato precedentemente trattato con olii, si è sviluppato per lungo tempo in modo completamente empirico, e solo dopo la minuta e copiosissima sperimentazione nei casi più diversi e il successo industriale si è riusciti a vedere abbastanza chiaro nei fondamenti fisici e chimico-fisici del fenomeno.

L'importanza economica della flottazione è andata sempre crescendo; il processo ha gradatamente provocato una profonda variazione nei rapporti economici fra i vari minerali, ha

CHIMICA INDUSTRIALE

spostato i limiti di convenienza ed ha variato i costi; causa non ultima esso è stato dello sviluppo imponente della metallurgia dei metalli pesanti non ferrosi. Conseguenza della diffusione dei processi di flottazione è stata la forte diminuzione del prezzo del rame nei mercati internazionali, che ha portato alla chiusura di numerose miniere che lavoravano in condizioni meno favorevoli.

Per contro altre miniere che erano state abbandonate per la eccessiva povertà dei minerali hanno potuto riprendere la lavorazione per l'arricchimento che permetteva questo nuovo tipo di lavorazione.

La tabella seguente dà lo sviluppo del processo degli Stati Uniti dal 1922 al 1928:

Anno	Minerali lavorati Milioni di tonn.	concentrati	Rapporto di arricchimento
1922	26,5	3,1	8,55
1923	37,8	2,1	17,73
1924	45,1	2,3	19,63
1925	45,5	2,8	16,30
1926	50,8	3,3	15,18
1927	50,0	-	-
1928	59,0	3,7	15,95

Di questi la maggior parte sono minerali di rame; così nel 1928 i minerali si suddividono come segue:

ha variato  
ato dello svi  
ei metalli pe  
a diffusione  
la forte di  
ercati inter-  
sura di nume-  
zioni meno

le erano sta-  
ertà dei mi-  
vorazione  
uesto nuovo

viluppo del  
al 1928:

apporto di  
ricchimento

8,55
17,73
19,63
16,30
15,18
-
15,95

no minera-  
si suddivi-

	milioni di tonnellate
Minerali di rame	47,5
Minerale di Pb e Cu-Pb	4,5
" di Zn	2,6
" di Cu-Fe	0,3
" di Pb-Zn	3,6
Minerali vari	0,6
Totale	59,0

La ragione dell'enorme sviluppo degli impianti di flottazione nel mondo è da ricercarsi in diversi fatti peculiari del processo stesso.

E' noto che i procedimenti di preparazione dei minerali, su crivelli e su tavolo, hanno un campo specifico di utilizzazione per quel che si riferisce alla grandezza delle particelle da separare; le particelle molto fini danno una pessima separazione anche su tavole. Quando il minerale, come in moltissimi giacimenti di rame è finemente suddiviso nella ganga e in piccole proporzioni in modo che diviene necessaria una macinazione a fondo per ottenere la liberazione delle particelle metalliche, i metodi meccanici non potevano permettere la successiva separazione della ganga o per lo meno ammettevano perdite elevatissime di minerale utile. Lo stesso si dica dei fanghi, spesso ricchi, residui della classificazione nelle laverie, che per lungo tempo sono stati eliminati come inutilizzabili. La flottazione ha reso possibile sia il trattamento economico dei minerali del tipo indicato, sia l'estrazione dei residui di laveria delle notevoli quantità di metallo contenuto. La tabella seguente indica per il 1928 per alcuni

dei maggiori impianti per dare i risultati del processo di flottazione.

Società	Minerali lavorati 10 <sup>6</sup> t.	Cu nel miner. %	Ricupero di Cu %	Cu nel concentr. %	Rapporto di arricch.
Copper Co.	16,5	0,99	85,5	31,53	37,1
Consolidated Copper Co.	11,5	1,36	86,5	-	-
Western Copper Co.	5,2	2,24	85,1	26,93	14,0
Arizona Copper Co.	4,3	0,85	68,4	38,35	66,7
Copper Mining Co.	3,8	1,51	82,9	28,23	22,5
Flotation Consolidated Copper Co.	1,8	1,29	83,1	36,41	33,7
Dodge Corp.	1,3	2,10	91,2	15,20	7,2

Si noti la bassissima concentrazione del minerale lavorato dalla Miami Copper Co. e il soddisfacente ricupero. Da questi esempi risulta chiara l'importanza del procedimento; essa è tale, per i minerali solforati di rame, che circa il 99% di quelli americani sono trattati con processi di flottazione. Se si considera la possibilità, di separazioni selettive assai precise su minerali misti e la possibilità del trattamento anche su minerali ossidati, si avrà una concezione ancora più chiara dell'importanza economica del processo.

Il quale data la sua chiara estensione e dato il tipo dei concentrati che fornisce, umidi, polverulenti, finissimi, ha provocato una rivoluzione anche nei metodi metallurgici, imponendo inoltre anche trattamenti supplementari di

ultati del

apero Cu%	Cu nel con- centr. %	Rappor- to di arricc
,5	31,53	37,15
,5	-	-
,1	26,93	14,07
,4	38,35	66,7
,9	28,23	22,55
,1	36,41	33,78
,2	15,20	7,3

concentrazione  
opper Co. e  
esempi ri-  
limento; essa  
rame, che  
no trattati  
considera la  
e assai pre-  
ita del trat-  
si avrà una  
portanza eco

estensione  
ornisce, u-  
ovocato una  
rgici, impo-  
lementari di

essiccamento e di bricchettazione delle enormi masse di concentrati prima del vero trattamento metallurgico e particolari provvedimenti per lo smaltimento delle grandissime quantità di sterili sotto forma di fango derivanti dai minerali poveri.

Al contatto fra tre fasi, in particolare fra un liquido, un solido e un gas esiste una condizione di equilibrio di forze superficiali che stabilisce la forma della superficie liquida al contatto con quella solida e che determina il cosiddetto angolo di contatto (figura 146).

$$\text{Si ha così } \cos \alpha = \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{ls}}{\gamma_{lg}} \text{ (se-$$

conda legge di Laplace;  $\gamma_{sg}$  tensione superficiale al contatto solido gas  $\gamma_{ls}$  al contatto solido liquido  $\gamma_{lg}$  al contatto liquido gas) in condizioni di equilibrio statico l'angolo  $\alpha$  è perciò un dato caratteristico del solido rispetto ad un lato liquido e ad un lato gas, esso può essere minore o maggiore di  $\frac{\pi}{2}$  a seconda se il

liquido bagna o non bagna la superficie. Se poi  $[\gamma_{sg} - \gamma_{lg}] < \gamma_{lg}$ , esiste un angolo di contatto, se  $[\gamma_{sg} - \gamma_{ls}] > \gamma_{lg}$  non esiste un angolo

; il liquido ricopre di un velo continuo il solido. Nella tabella seguente sono raccolti angoli di contatto di alcune specie di minerali in acqua distillata, insieme alla flottabilità espressa come per cento del minerale, in polvere di data grandezza, che distribuito sulla superficie del liquido, rimane sulla superficie stessa; nella colonna successiva è indicata la flottabilità relativa, secondo Mitchell.

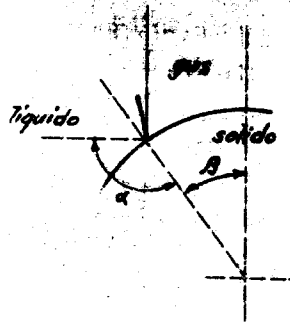
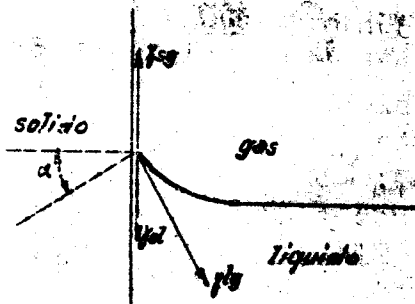
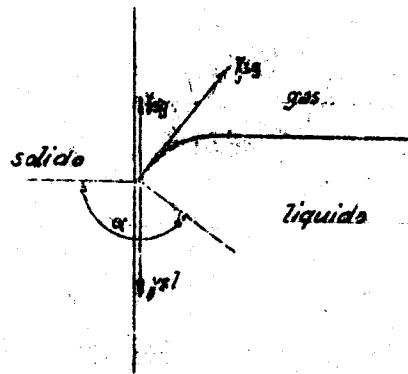


Fig. 146

Minerale	Angolo di contatto	Flottabilità $\phi$	Flottabilità relativa
$\text{Cu}_2\text{S}$	-	-	93
PbS	70-75°	90	92
ZnS	71-72°	95-98	87-62
$\text{FeS}_2$	58-73°	89-92	32
Quarzo	55-58°	78-79	11
Calcite	45°	11-56	18
Scisti argil- losi	13°	6	-
Arenarie	0°	1	2

Come si vede gli angoli di contatto sono  $< \frac{\pi}{2}$ . Le sostanze organiche invece hanno rispetto all'acqua angoli di contatto ottusi circa intorno a 100°.

Si immagini ora una bolla d'aria o di gas aderente ad una particella di minerale immersa nella soluzione. Dovrà esistere all'attacco della bolla alla particella, la condizione imposta dalla seconda Legge di Laplace; poichè la bolla d'aria, tende per la spinta idrostatica, ad innalzarsi nel liquido, mentre è trattenuta dalla particella solida, nelle condizioni di equilibrio corrispondenti al massimo dello sforzo trasmissibile per la tensione a contatto con il solido dovrà essere verticale pur mantenendo con la superficie del solido l'angolo caratteristico. Se per semplicità si considera una particella sferica, l'angolo cui questa condizione conduce è dato da:

$$= - \frac{\pi}{2}$$

E' evidente che questo ha significato solo se  $\alpha > \frac{\pi}{2}$  ossia la bolla d'aria può rimanere aderente ad una particella solida solo se l'angolo è maggiore di  $90^\circ$ , cioè se il liquido non bagna il solido. Qualora la condizione sia soddisfatta la forza trasmessa è

$$2 \pi R \sin \beta \text{ o anche } - 2 \pi R \gamma_{lg} \cos \alpha$$

se  $R$  è il raggio della sferetta. Poichè  $\gamma_{lg} \cos \alpha = \gamma_{sg} - \gamma_{sl}$  si vede subito che la forza dipende solo dalle energie superficiali solido gas e solido liquido. Cioè lo sforzo massimo che si può trasmettere quando  $\gamma_{sg} - \gamma_{sl}$  rimane costante è indipendente dalla tensione superficiale del liquido.

Ma qui interviene un altro fatto; per ottenere il massimo effetto occorre che la spinta idrostatica sulla bolla di gas possa raggiungere il valore di detta forza, occorre cioè che sia grande il volume della bolla. Ora questo è incompatibile con  $\rho$  piccolo e quindi con  $\alpha$  prossimo a  $\frac{\pi}{2}$ . Occorre allora, se resta costante

$\gamma_{sg} - \gamma_{sl}$  diminuire  $\gamma_{lg}$  quanto è possibile, ossia deprimere la tensione superficiale del liquido possibilmente senza alterare l'energia superficiale del liquido rispetto al solido.

Si osservi inoltre che al diminuire di  $\gamma_{lg}$ ,  $\alpha$  tende a  $\pi$  se  $\gamma_{sg} - \gamma_{sl}$  è negativo, tende a 0 se  $\gamma_{sg} - \gamma_{sl}$  è positivo, ossia abbassando la sua tensione superficiale il liquido bagna meno le sostanze non bagnabili, bagna più le sostanze bagnabili; aumenta così l'effetto differenziale fra le varie specie minerali. Da quanto sopra risulta chiaramente secondo quale indi-



significato  
a può rimane-  
da solo se  
se il liqui-  
condizione  
è

$\cos \alpha$

ichè  
ito che la

perficiali  
o sforzo mag

$\gamma_{sg} - \gamma_{sl}$   
a tensione

o fatto; per  
che la spin  
ossa raggiun  
re cioè che  
ra questo è  
i con  $\alpha$

resta costan-

è possibi-  
erficiale del  
e l'energia  
l solido.

diminuire di  
ga vo, ten-  
sia abbassando

ido bagna me-  
più le so-  
tetto diffe-  
i. Da quan-  
o quale indi-

rizzo si può ottenere il fenomeno della flotta-  
zione; occorre cioè agire in modo che:  
le particelle di minerale utile acquistino un  
angolo  $\alpha > \frac{\pi}{2}$  rispetto al liquido nel quale av-  
viene la flottazione ( $\gamma_{sg} - \gamma_{sl}$ ) mentre questo non  
avviene per la ganga; il liquido assume una ten-  
sione superficiale bassa ( $\gamma_{lg}$  piccolo) senza con-  
questo alterare l'energia superficiale rispetto  
al solido modificata come sopra.

Queste due condizioni permettono la se-  
parazione per galleggiamento delle specie minera-  
li. Condizione accessoria è che per un tempo suf-  
ficientemente grande, tale da permettere la sepa-  
razione, si abbia la permanenza della superficie  
liquida gas liquida, cui le particelle aderisco-  
no; questo si ha con la formazione di una schiu-  
ma dotata di una persistenza adatta il che del  
resto deriva direttamente dalla seconda condizio-  
ne, ossia dell'abbassamento di tensione superfi-  
ciale del liquido.

In base a quanto si è detto sopra i  
reagenti impiegati nella flottazione si distin-  
guono in due grandi categorie: prodotti schiumeg-  
gianti, che abbassano la tensione superficiale  
del liquido; prodotti modificatori della natura  
superficiale del solido. In ambedue i casi si ha  
a che fare con fenomeni di assorbimento superfi-  
ciale.

Prodotti schiumeggianti - Poichè essi  
devono diminuire la tensione superficiale del li-  
quido in cui sono disciolti senza alterare sen-  
sibilmente l'energia superficiale fra il solido  
e il liquido, essi devono avere un notevole as-  
sorbimento superficiale nel liquido e una debole  
capacità di assorbimento sul solido, secondo la  
relazione termodinamica generale di Gibbs:

CHIMICA INDUSTRIALE

$$q = \frac{C}{R-T} \frac{d}{d-C}$$

fra la quantità adsorbita superficialmente,  $q$ , la concentrazione  $C$ , e la tensione superficiale

. Poichè una certa azione superficiale sul solido è presentata da molti schiumeggianti, alcuni di questi vanno considerati anche come modificatori superficiali.

Un adsorbimento superficiale notevole è quindi una notevole diminuzione di tensione superficiale è data da molecole costituite da una parte idrofila e da una parte idrofoba, (ad es. alcool amilico, nel quale il gruppo OH è idrofilo mentre la catena di idrocarburo è idrofoba).

La catena di idrocarburo deve essere lunga affinché la sostanza non sia troppo solubile, ma non eccessivamente perchè lo sia troppo poco; l'alcool cetilico non è più uno schiumeggiante, lo sono i sali dell'acido stearico corrispondente. I gruppi particolarmente attivi negli schiumeggianti sono: - OH, -CO, -COOH, -COO (estere) -COC (etere), -NH<sub>2</sub>. Il confronto fra diversi schiumeggianti dà risultati come i seguenti:

Schiumeggiante	mg/litro	grammi di schiuma per m <sup>3</sup> di aria per mg/litro	
Olio di pino	10	2,9	3,29
Terpineolo	25	1,98	"
Xilidina	25	1,1	"
Cresolo	100	0,52	"
Fenolo	100	0,31	"
Toluidina	200	0,19	"
Anilina	200	0,13	"

Si vede l'enorme superiorità dell'olio di pino (prodotto di distillazione del legno di pino americano) e di sostanze analoghe terpeniche sintetiche sugli altri prodotti, dovuta al contenuto per alcool terpenici e sesquiterpenici, la quale si riflette nel consumo relativo; nel 1928 si impiegavano negli Stati Uniti le seguenti quantità:

	Tonn.
Olio di pino	2400
Cresolo	1640
Orto toluidina	21
Xilidina	5,4
Alcool butilico	2,7
" etilico	1,4
Anilina	1,4
Totale schiumeggianti	4071,9

Riferito alle tonnellate di minerale trattate, il consumo è piccolo (0,070 Kg.tonn.); per l'olio di pino 0,058 Kg.).

Modificatori superficiali - In questa categoria cadono tutte le sostanze che alterano, in senso favorevole o sfavorevole le condizioni alla superficie di contatto fra il solido e il liquido. A seconda del tipo di azione che essi esercitano, si possono distinguere in:

a) collettori, promotori, raccoglitori ossia sostanza capace di rendere non bagnabile la superficie del solido; alcuni di questi presentano cospicue qualità schiumeggianti, si possono perciò chiamare anche schiumeggianti collettori.

almente, q,  
superficiale  
ficiale sul  
eggiamenti,  
anche come mo

le notevole  
tensione su  
uite da una  
ba, (ad es.  
OH è idrofi-  
idrofoba).  
eve essere  
ropo solu-  
o sia troppo  
o schiumeg-  
earico cor-  
e attivi ne-  
-COOH, -COO  
conto fra di  
e i seguenti:

iuma per m<sup>3</sup>  
g/litro

,29

"

"

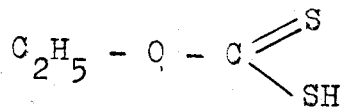
"

"

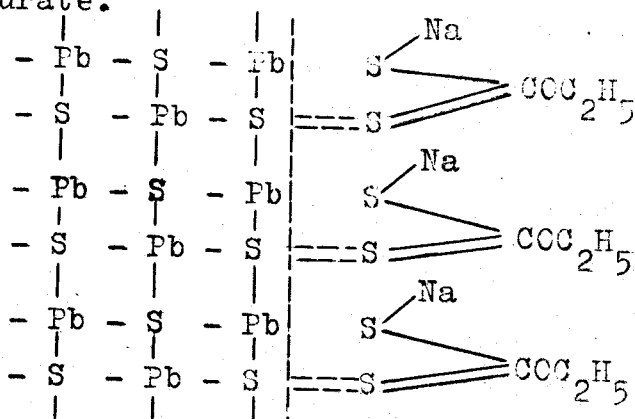
"

"

I collettori tipici sono sostanze etero-polari che presentano una spiccata affinità in qualche gruppo della molecola con la superficie del minerale da flottare, mentre hanno anche gruppi spiccatamente idrofobi; per adsorbimento superficiale si costituisce sulla sostanza uno strato orientato con i gruppi idrofobi verso l'esterno, verso la soluzione: l'angolo di contatto diviene quello tipico delle sostanze organiche idrofobe (circa  $100^\circ$ ). Facilmente si comprende l'azione nel caso degli xantogenati sui solfuri metallici, che qui si dà con un esempio schematico (etilxantogenato sodico e galena)



Lo zolfo per la sua attitudine a dare valenze superiori alla 2, si lega mediante forze di valenza omeopolare agli atomi alla superficie della galena che presentano valenze coordinative non saturate.

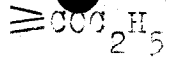
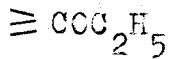
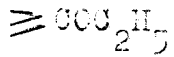


I gruppi caratteristici per l'azione stessa contengono principalmente zolfo bivalente e azoto trivalente (o fosforo).

Il confronto fra i diversi raccoglito-

soatanze ete-  
ata affinità  
on la superfi-  
re hanno an-  
per adsorbi-  
sulla sostanza  
idrofobi verso  
angolo di con-  
sostanze orga-  
nente si com-  
togenati sui  
on un esempio  
(e galena)

udine a dare  
mediante forze  
la superficie  
e coordinati-



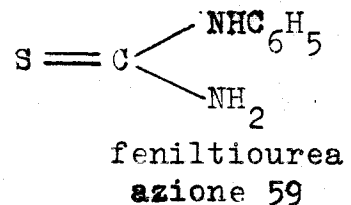
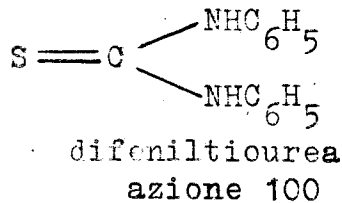
r l'azione  
lfo bivalen-

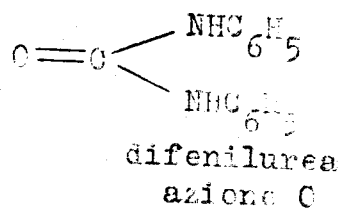
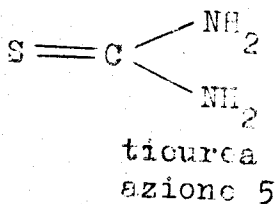
raccoglito-

ri, naturalmente limitati ad una stessa specie di minerali, eseguito determinando la diversa adesione di bolle di gas di eguale dimensione dalla superficie solida, fornisce dati come i seguenti:

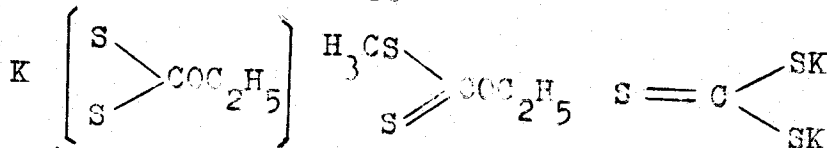
Sostanza	mg/litro	Azione relativa
Tiocresolo	40	121
K-etilwantogenato	25	100
Difeniltiourea	50	100
Alfa naftilarmina	25	62
Metilcilwantogenato	250	62
Feniltiourea	125	59
Clio di cresoto	25	28
Cresolo	125	21
Tiourea	125	5
Clio di pino	20	0

È caratteristico anche per conferma-  
re il meccanismo di azione il comportamento al  
variare dei gruppi presenti nella molecola; si  
confrontino i termini della serie.





e quelli della serie



Ketilxantogenato azione 100    Metil-etilxantogenato azione 62    Ktriotiocarbonato, azione C

nonostante l'intenso adsorbimento superficiale di tutti questi ultimi.

Particolarmente attivi, ma non usati nella flottazione dei solfuri metallici, perchè tendono a far flottare anche le ganghe; anche appunto per questo molto usate nella flottazione dei minerali ossidali (siderite, malachite, apatite, fluorite, criolite, ecc.) sono l'acido oleico e gli oleati e in genere gli acidi grassi e i saponi; come si comprende diverso è qui il meccanismo di azione.

b) passivanti: deprimono temporaneamente la flottabilità di certi minerali. Il meccanismo di azione di questi prodotti è di interpretazione analoga a quello di collettori; il prodotto che si adsorbe alla superficie del minerale è però dotato di gruppi idrofili in modo che l'angolo di contatto viene fortemente diminuito e la superficie è facilmente bagnabile. Poichè si richiede che l'azione sia differenziale, in modo da poter separare diverse specie di minerali, lo strato formatosi non deve più essere capace

di adsorbire il collettore. I deprimenti sono elettroliti, che possono agire sia formando nella soluzione composti insolubili che aderiscono al minerale, sia reagendo con la superficie del minerale stesso, formando composti idrofili.

Tipica è l'azione del KCN sulla blenda: esso può essere impiegato insieme al solfato di zinco, con formazione di cianuro di zinco insolubile e, in eccesso di cianuro, di  $K_2Zn(CN)_4$  solubile, che si adsorbe selettivamente sulla blenda rivestendola di uno strato idrofilo, oppure da solo, con formazione di cianuro di zinco superficiale. Analoga è l'azione della calce sulla pirite (formazione di idrato superficiale). Come per tutti gli altri prodotti modificatori, tranne gli accumulatori è necessario un periodo di azione abbastanza lungo per avere l'effetto completo; tali prodotti si aggiungono perciò generalmente durante la macinazione.

c) Attivanti, che elevano la flottabilità dei minerali, sia restituendola a quelli passivati (attivanti restitutori) sia esaltandola (attivanti esaltatori); i restitutori distruggono lo strato idrofilo provocato dai passivanti; sono elettroliti che agiscono sia per il catione che l'anione; principale è il solfato di rame che produce sulla superficie dei solfuri, solfuro di rame particolarmente flottabile. Gli esaltatori sono specialmente prodotti che danno origine ad una solfurazione superficiale dei minerali ossidati; per questo scopo si impiega  $Na_2S$  e  $CaS$ .

d) Veleni - Sono particolarmente i solfuri di ferro, di zinco, di manganese, che provengono dall'ossidazione superficiale dei solfuri relativi; inoltre i colloidi come sostanze uniche, saponine, tannini, ecc..

e) Contraveleni - Sono i prodotti che precipitano i sali solubili indicati, in particolare

C.F.  
65C.F.  
65ilurea  
one O3  
SK  
SKbicarbona-  
ion O

erficiale

on usati  
ci, perchè  
e; anche  
flottazio-  
lachite,  
no l'acido  
cidi gras-  
rso è qui

amente la  
ccanismo di  
reazione  
odotto che  
le è però  
l'angolo  
e la su-  
è si ri-  
in modo  
nerali,  
e capace

la calce e il carbonato di calce.

Come si comprende di notevole importanza nella flottazione è il pH della sospensione in cui si opera. Alcuni minerali con dati reagenti non sono praticamente influenzati dalle variazioni di acidità (ad es.  $\text{Cu}_2\text{S}$ , che dà un ricupero di circa 100x100 da pH = 1 a pH = 13, con terpineolo 0,09 Kg./tonn. e K-amilxantogenato 0,013 Kg/tonn.); gli stessi con altri reagenti presentano acidità ben determinata per la migliore flottabilità; altri minerali invece presentano un pH critico che separa la zona di flottabilità completa da quella di non flottabilità.

Si comprende come anche questi fatti rendono possibile una flottazione selettiva, e d'altra parte come accurato debba essere il controllo dell'acidità. Il minerale deve essere macinato finemente; in media i minerali americani hanno 20% al disotto di 0,007 mm. e 10% sopra 0,15 mm. con la massima quantità tra 0,15 e 0,07 mm.

La temperatura generalmente è quella ordinaria; miglioramenti per l'innalzamento di essa si hanno nella flottazione con acidi grassi.

Il minerale per la flottazione viene trattato con 1-5 m<sup>3</sup> di acqua per tonnellata di minerali.

La concentrazione che si raggiunge della sospensione solida nella schiuma è fra 20 e 35% di solido, tanto più bassa quanto più sottile è il solido; è mantenuta alta nelle formazioni selettive. Il consumo di energia oscilla tra 12 e 30 kWh/tonn. (solo 10-20% per la flottazione, la maggior parte per la macinazione).

Il diagramma di lavorazione è sempre corrispondente al concetto di ottenere in un



le importan-  
sospensione  
i dati rea-  
ati dalle  
che dà un  
a pH = 13  
ilxantogena-  
ltri rea-  
nata per  
rali invece  
la zona di  
on flotta-

sti fatti  
lettiva, e  
sere il  
deve esse-  
nerali ame-  
mm. e 10%  
tà tra 0,15

è quella  
zamento di  
acidi gras-

one viene  
nellata di

ggiunge del  
è fra 20  
nto più sot  
elle forma-  
ia oscilla  
per la  
macinazio-

è sempre  
re in un

primo passaggio, l'estrazione maggior possibile di minerale utile, senza preoccupazione di particolare concentrazione, in modo da avere ganghe poverissime; su questo preconcentrato senza preoccupazione di completa estrazione, si esegue una seconda flottazione, cercando di ottenere la massima concentrazione in minerale utile; gli scarti di questa vengono alimentati di nuovo al primo passaggio, con il minerale originario. Naturalmente le variazioni su questo schema fondamentale sono numerose e dipendenti dalla natura del minerale, dalla facilità di separazione e dalle concentrazioni relative.

Con la flottazione si arricchiscono, Pt, Au, Ag, Cu, nativi, minerali di Pt, Au, Ag, Cu, Pb, Zn, Mo, Hg (solfuri), grafite; zolfo, minerali ossidati di Pb, Cu, Fe, Sn, Mn, apatite e fosfati fluorite, criolite, baritina, silicati vari e si eseguono separazioni selettive Cu-Fe, Cu-Pb, Cu-Zn, Cu-Ni, Pb-Zn, Zn-Fe, Mo-Cu, As-Sb, (solfuri) Pb-Zn (minerali ossidati). —

### LA FLOTTAZIONE NELLA PRATICA INDUSTRIALE

Accenniamo brevemente alle operazioni fondamentali che si compiono in un'officina di arricchimento con flottazione. I minerali da flottare, provenienti in (1) dalla miniera (vedi fig. 147) sono frantumati in frantoi a mascelle (2) o rotativi, passano quindi in apparecchi di triturazione, e cioè cilindrici o frantoi granulatori (3). Ridotti alle dimensioni di  $10 \div 20$  mm. i minerali sono raccolti in appositi silos (4), da dove con estrattori-dosatori passano ai mulini a palle (5), o apparecchi analoghi, che lavorano in ciclo chiuso con un classificatore

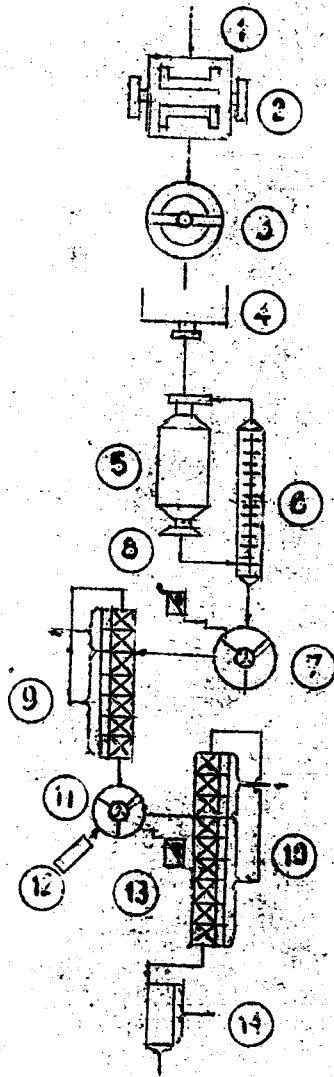


Fig. 147

(5). Questo scarta immediatamente il minerale che ha già raggiunto il voluto grado di finezza e rimanda al mulino i grani di dimensioni superiori.

E' buona norma generale inserire nel ciclo appositi classificatori, per mandare, il meno possibile, alle macchine destinate a frantumare, tritare, macinare, materiale più fine di quello che tali macchine devono produrre. Si riduce così la formazione dei grani finissimi che sono sempre fonti di perdite anche nella flottazione.

Nel molino il materiale è mescolato con acqua (da 1 a 5 m<sup>3</sup> per tonnellata di minerale) ed eventualmente addizionato di qualche reagente. All'uscita del classificatore, la torbida, che contiene grani della voluta grossezza, passa nel condizionatore mescolatore (7) ove generalmente si aggiungono, con dosatori automatici (8) tutti i reagenti prima di entrare nelle celle di flottazione (9). Queste sono riunite in batterie di 3 ÷ 15 celle, secondo la natura del minerale da flottare. Solo le primissime celle di una batteria danno dei concentrati, le altre ripassano il materiale che proviene dalle celle precedenti e rimandano le schiume al ciclo.

Nella flottazione semplice il materiale che rimane al fondo dell'ultima cella, o si considera sterile, o è inviato ad altra batteria di celle, per esservi ripassato. Nella flottazione selettiva il rifiuto dell'ultima cella della prima batteria è spesso mandato in un altro condizionatore-mescolatore (11) dove sono aggiunti i reagenti, con dosatori automatici (12) e (13). Dal mescolatore la torbida passa alla seconda batteria di celle (10) dalle prime delle quali si ottiene un concentrato e, all'uscita dell'ultima, dello sterile. Parte di questo è esaminata

su di una tavola-pilota (14), per accertare che negli sterili non rimanga del minerale utile.

Uscendo dalle celle, i concentrati passano in filtri generalmente a vuoto, per essere sperati dall'acqua. Se i minerali da separare fra loro e dalla ganga sono tre, all'uscita della seconda batteria di celle la torbida passerà in una terza batteria.

Gli impianti di flottazione, analogamente alle laverie gravimetriche, quando la configurazione del terreno lo consente (senza cioè dover ricorrere ad imponenti movimenti di terreno) si dispongono con vari reparti in cascata, per utilizzare la gravità, per il passaggio del materiale da un reparto al successivo.

Oltre agli apparecchi a cui abbiamo accennato, gli impianti di arricchimento con flottazione comprendono quasi sempre: elevatori, coni, condensatori, pompe per il movimento delle torbide, nastri trasportatori, vibrovagli, campionatori automatici ecc..

Eseguito l'arricchimento preliminare, il concentrato passa alla lavorazione vera e propria per l'estrazione del rame.

### Torrefazione

Il materiale va anzitutto torrefatto per l'eliminazione di una parte dello zolfo dei solfuri che esso contiene, operazione che si fa generalmente, in forni del tipo di quelli usati per le piriti. I fumi ricchi in  $SO_2$  che così si ottengono possono essere utilizzati per la fabbricazione di  $H_2SO_4$ . Questa utilizzazione è particolarmente conveniente per i minerali ricchi in ferro che sono anche proporzionalmente più ricchi in zolfo. Per i minerali ad alto contenuto in rame si deve tener conto del fatto che il

solfuro di rame tende in parte a dare per ossidazione del solfato, invece che dell'ossido, (come si verifica per la blenda); per tali tipi di minerale risultano perciò più adatti i forni da blenda piuttosto che quelli da pirite.

Sono stati impiegati per questo arrostitimento anche dei forni tubolari simili a quelli usati per il cemento, alimentati con polverino di carbone trasportato da un getto d'aria. Questi forni però presentano l'inconveniente di una temperatura troppo elevata che provoca la fusione del minerale.

Risultati migliori si hanno nei forni di arrostitimento a tavole.

Un terzo processo moderno particolarmente adatto per i concentrati ottenuto per flottazione, consiste nell'iniettare mediante aria il materiale polverizzato in camere calde nelle quali lo zolfo brucia rapidamente mentre la polvere è tenuta sospesa nell'ambiente, per i moti convettivi dell'aria prodotto dalla combustione.

Con tutti questi processi solo una parte dei solfuri presenti viene di solito trasformata ad ossido, ed il materiale rimane sempre ricco specialmente in  $\text{FeS}$ .

Il prodotto arrostito prima di essere lavorato per l'estrazione del rame deve essere ulteriormente arricchito. Ciò viene eseguito con due processi che vengono denominati: 1) processo tedesco; 2) quello inglese (o americano).

#### Processo tedesco

Si usano specie di altri forni caricati a strati successivi di minerali e di carbone nei quali dal basso viene insufflata dell'aria; solo qui si hanno delle reazioni molto più complesse.

certare che  
le utile.  
entrati pas-  
per essere  
separare fra  
ita della se  
asserà in

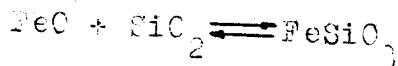
analogamen  
la confi-  
enza cioè  
di terre-  
cascata,  
saggio del

abbiamo  
nto con  
elevatori,  
mento del-  
rovagli,

iminare,  
vera e pro

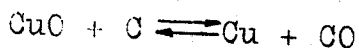
refatto per  
po di sol-  
e si fa ge-  
li usati  
ne così si  
er la fab-  
one è par-  
li ricchi  
mente più  
o contenu-  
to che il

L'ossido  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  contenuto nel materiale arrostito (insieme ad altro  $\text{Fe S}$  e  $\text{CuO}$ ), viene anzitutto ridotto ad  $\text{FeO}$  per opera del carbone. Questo reagisce con la silice presente dando dei silicati di ferro, secondo lo schema:

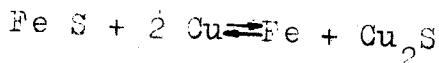
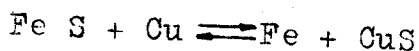


accanto al precedente si hanno anche altri silicati analoghi, i quali hanno tutti la caratteristica di essere insolubili nel rame fuso e quindi con la loro formazione permettono l'eliminazione della silice e di una parte del ferro. In genere si cerca di produrre al massimo il silicato ferroso sopra indicato che è il più facilmente fusibile e quindi più comodamente scaricabile.

L'ossido di rame è ridotto dal carbone a rame metallico:



Il Cu metallico a sua volta reagisce con il solfuro di ferro presente spostando il ferro secondo le due reazioni



Con queste reazioni si ottiene una massa fluida di solfuri di rame, ferro metallico e poco ossido di rame che vengono scaricati dal basso del forno e costituiscono la cosiddetta "pietra di rame" (contenente al 35-45% di Cu). Le scorie contenenti la silice, parte del ferro e le altre impurezze sono estratte mediante una apposita apertura a media altezza. Esse solidificando costituiscono un materiale duro, somigliante alla pietra da basalto, che può essere impiegato come materiale da costruzione.

el materia-  
e CuO), vie  
a del carbo  
esente dan-  
schema:

altri sili-  
a caratteri-  
fuso e quin-  
l'elimina-  
ferro. In  
no il sili-  
più facil-  
te scarica-  
dal carbone

con il sol-  
ferro secon-

ene una mas  
metallico e  
cati dal  
sidetta  
(di Cu).

del ferro  
liante una  
se solidi-  
o, somi-  
ò essere  
e.

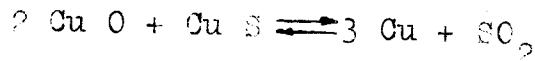
I forni impiegati in questo processo sono generalmente a sezione rettangolare, larghi 4-5 metri ed alti 7-8 m.; spesso essi sono provvisti di una camicia di acqua esterna che funge da refrigerante.

#### Processo inglese

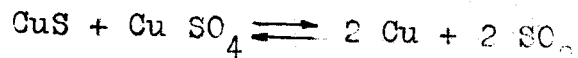
Questo processo al posto dei forni a <sup>WA</sup> tino dei larghi forni a fiamma (muffola), riscaldati dalle fiamme di un focolare adiacente che vengono fatte passare al di sopra del minerale, battendo contro la volta curva del forno, e riverberandosi sulla massa fusa. (TIPO FORNO A PUNTELLARE)

In questo forno si ha anzitutto la medesima reazione di scorificazione della silice col ferro che si aveva nel processo precedente; non può aver luogo invece la riduzione con carbone che dà luogo a Cu metallico.

L'ossido e il solfuro di rame reagiscono fra di loro dando rame metallico e SO<sub>2</sub>.



contemporaneamente, siccome una parte del solfuro di rame viene ossidata a solfato può aversi la reazione:



Il rame metallico liberato in queste reazioni può reagire con il solfuro ferrico stando il ferro come si è detto per il processo precedente. Anche qui perciò si forma uno strato inferiore ricco di rame ed uno strato di scorie che può essere eliminato.

Nella fig. 148 è rappresentato un vecchio tipo di forno di questo tipo. In generale questi forni hanno in pianta una forma quasi ovoidale e sono di altezza relativamente piccola per far sì che lo strato di minerale fuso

sia piccolo e possa meglio ricevere il calore. Col procedere della tecnica i forni di questo tipo sono diventati di dimensioni sempre più grandi specialmente in lunghezza, tanto che oggi per grandi produzioni si usano forni di

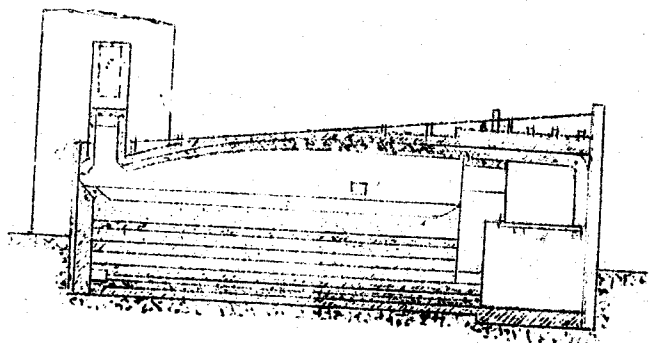


fig. 148

4-5 m. di larghezza e lunghi fino a 50 m.. Il riscaldamento per forni di media potenza può essere fatto a nafta per grandi potenze si adatta meglio il sistema di iniezione di polverino, perchè con esso la combustione può proseguire più a lungo nell'interno del forno stesso. I fumi sono generalmente aspirati per via meccanica passando attraverso un filtro in cui si depositano le particelle solide trascinate.

La pietra di rame o "metallina greggia" ottenuta con questi procedimenti contiene come abbiamo detto il 35-45% di Cu allo stato di ossido, solfuro e rame metallico; essa viene successivamente arricchita trattandola ancora una volta o più volte in forni di torrefazione e in forni di fusione simili ai precedenti. In tal modo si ottiene un prodotto contenente il 60-70% di Cu, prevalentemente come solfuro e come ossido, che prende il nome di "metallina concentrata".



e il calore.  
 ica i forni  
 imensioni sem-  
 ghezza, tanto  
 usano forni di

La metallina concentrata è trattata un'ultima volta in forni a riverbero in presenza di un forte eccesso di aria e tenendo la massa continuamente agitata con ferri manovrati dall'esterno. Con tale processo la maggior parte dei solfuri ancora presenti si trasformano in ossidi. L'ossido di ferro si scioglie nelle scorie e viene eliminato insieme con le quantità residue di silice. Completata l'ossidazione si introduce nel forno della polvere di carbone per ridurre l'ossido di rame in rame metallico.

Con questo trattamento si ottiene del "rame nero" che contiene il 90-95% di Cu quasi esclusivamente allo stato metallico e l'1-2% di ferro.

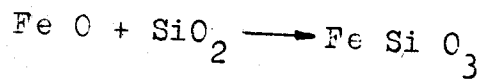
### Conversione

La lavorazione della metallina greggia per avere rame nero può farsi direttamente in convertitori del tipo Bessemer senza passare attraverso la metallina concentrata. Questi convertitori sono caricati dal materiale senza carbonee e si insuffla in essi una corrente di aria. Quest'aria non è introdotta dal fondo del convertitore come si fa per la lavorazione dell'acciaio, ma alla superficie del materiale, perchè altrimenti si avrebbe una ossidazione del rame che si raccoglie allo stato fuso nella parte bassa dell'apparecchio.

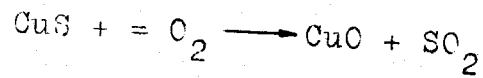
Le reazioni che hanno luogo sono le seguenti:  
 Ossidazione del solfuro di ferro per effetto dell'aria:



L'ossido prodotto scorifica con la silice



Contemporaneamente si ha ossidazione del solfuro di rame



L'ossido di rame che così si produce con il resto del solfuro di rame liberando rame metallico



In pratica accanto agli ossidi si formano prevalentemente gli ossiduli. Le prime tre reazioni sono esotermiche mentre la quarta è leggermente endotermica; però il calore complessivo sviluppato è più che sufficiente per tenere la massa fusa e per far proseguire la reazione.

Nel Bessemer si ottengono così tre strati di cui quello superiore è costituito dalle scorie, quello intermedio da una miscela di solfuri di Cu e Fe mentre in basso si raccoglie il rame metallico fuso.

Oggi si usano per il rame dei convertitori molto grandi che possono contenere fino a 100 tonn. di metalline. Questi apparecchi hanno perduto la primitiva forma a pera caratteristica dei convertitori per l'acciaio, accrescendosi più in larghezza che in altezza.

La lavorazione dura circa un'ora ed anche meno. Il materiale da trattare si caccia già fuso e quindi si inizia la insufflazione di aria mediante ugelli laterali. Avvenuta la reazione si lascia qualche tempo in decantazione, dopo di che si fa ruotare il convertitore intorno al suo asse orizzontale versando le scorie che sono separate ed infine il metallo.

note:  
120 100 L  
Cu  
CuS-FeS

Il rame ottenuto per questa via ha una purezza del 94-98% e contiene come impurezze del ferro, nichelio, zinco, arsenico, antimonio, bismuto, e metalli nobili come oro e argento.

Questo rame impuro non potrebbe essere utilizzato tal quale che per pochissimi scopi dato che la presenza di impurezze riduce di molto la sua resistenza meccanica, e così pure la sua conducibilità elettrica.

Occorre quindi procedere ad una definitiva raffinazione che può farsi per via termica o per via elettrolitica.

#### Raffinazione termica

Questo tipo di raffinazione produce un metallo meno puro che non la raffinazione elettrolitica; esso può essere applicata se il contenuto in bismuto non è molto elevato, dato che per questa via tale metallo non può essere allontanato. Inoltre questo processo non permette il recupero dei metalli nobili che accompagnano il rame come l'oro e l'argento, quindi quando il contenuto in questi è sensibile conviene senz'altro applicare il processo elettrolitico.

Per la raffinazione termica si usano forni a riverbero simili a quelli impiegati per la produzione di metallina greggia.

Anzitutto si scalda la massa per 6-7 ore finchè non sia completamente fusa, dopo di che si fa passare sulla superficie fusa una corrente d'aria. In queste azioni una parte delle impurezze (Zn, Pb, As, Sb, S) si ossidano e si allontanano coi fumi mentre altre come il ferro e il nichelio e parti dello zinco scorificano con la silice del pavimento del forno.

ne del solfuro

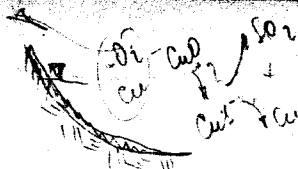
si produce  
berando rame

sidi si for-  
Le prime tre  
quarta è  
loro comples  
te per tene-  
re la reazio

osi tre stra  
lito dalle  
cela di sol-  
accoglie il

dei converti  
ere fino a  
ecchi hanno  
cattoristi-  
conoscendosi

un'ora ed  
si carica  
lazione di  
ta la rea-  
ntazione,  
tore inter-  
e scorie  
o.



In superficie si ha pure una parziale ossidazione del rame con formazione di ossidulo  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Ciò però ha una importanza piuttosto ridotta perchè la maggior parte di questo protossido reagisce con le tracce di solfuro di rame dando al solito  $\text{SO}_2$  e Cu metallico.

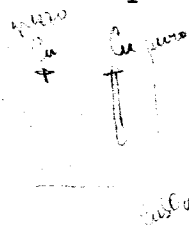
Per eliminare le ultime tracce di  $\text{Cu}_2\text{O}$  e di  $\text{SO}_2$  che restano sciolte nel bagno si usa introdurre in esso dei grossi bastoni di legno verde che danno luogo a sviluppo e  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  e idrocarburi.

Lo sviluppo di gas che tiene in moto la massa e l'azione riducente dell'idrogeno fanno sì che tutto l'ossigeno contenuto sia allontanato e la maggior parte dell'ossido sia ridotta a Cu. Per completare l'eliminazione del  $\text{Cu}_2\text{O}$  (che è dannoso perchè peggiora la resistenza meccanica e la conducibilità del rame essendo solubile in piccole quantità nel rame fuso e formando con quest'ultimo un eutectico quando si solidifica, generalmente si getta infine nella massa fusa del carbone di legno in polvere che com'è noto possiede una notevole azione riducente.

Le scorie che si ottengono nei forni di raffinazione contengono circa il 20-25% di Cu che viene recuperato impiegando queste scorie nella scorificazione preliminare di materiale greggio ricco in ferro.

### Raffinazione elettrolitica

Questa raffinazione si esegue impiegando delle elettrolitiche in cui l'anodo è costituito da Cu grezzo e il catodo da Cu puro. Come elettrolita potrebbe impiegarsi qualunque sale di rame ma è preferibile impiegare il solfato.



una parziale  
 re di ossidulo  
 piuttosto ridot  
 sto protossido  
 di rame dando

racce di  $Cu_2O$   
 agno si usa in  
 i di legno  
 $H_2O$ ,  $H_2$ ,  $CO$

iene in moto  
 idrogeno fan-  
 to sia allon-  
 ido sia ridot-  
 ion del  $Cu_2O$   
 resistenza mec  
 essendo solu-  
 fuso e forman-  
 ando si soli-  
 re nella massa  
 e che com'è  
 riducente.

nei forni  
 20-25% di  
 queste sco-  
 e di materia

gue impiegan-  
 odo è costi-  
 i puro. Co-  
 qualunque sa-  
 re il solfa-

La differenza di potenziale tra il ca-  
 todo e la soluzione è, quando la cella non fun-  
 ziona, uguale e di segno contrario a quella tra  
 la soluzione e l'anodo, perchè tanto l'anodo che  
 il catodo sono costituiti di rame.

Se non avvenissero delle variazioni di  
 concentrazione dell'elettrolisi la tensione di  
 soluzione del rame dell'anodo, risulta di 0,344  
 Volt. (rispetto alla soluzione normale di ioni  
 rameici) mentre la tensione di decomposizio-  
 ne dell'ione rameico al catodo risulta di -0,344  
 Volt.

Affinchè il processo di dissoluzione  
 dell'anodo e quello di deposito del rame sul ca-  
 todo abbia luogo, non occorre altra differenza,  
 di potenziale che quella dovuta alla resistenza  
 del bagno e a vincere la differenza di potenzia-  
 le che si crea per la variazione di concentrazi-  
 one della soluzione anodica rispetto a quella ca-  
 todica.

Infatti durante l'elettrolisi gli ioni  
 solforico migrano all'anodo e scaricandosi sciol-  
 gono del rame formando del solfato di rame, gli  
 ioni rame si scaricano invece al catodo libe-  
 rando rame metallico, risulta quindi che la so-  
 luzione a contatto dell'anodo risulta via via  
 più concentrata, quella al catodo più diluita.

Si crea quindi una pila di concentra-  
 zione la cui differenza di potenziale è data da:

$$E = \frac{RT}{n} \lg \cdot \frac{c_1}{c_2}$$

dove  $c_1$  e  $c_2$  sono le concentrazioni agli elettro-  
 di. Per ridurre al minimo tale differenza di po-  
 tenziale è bene favorire l'omogeneizzazione del-  
 la concentrazione del bagno.

Se sono presenti nel rame greggio dei  
 metalli più elettropositivi del rame, questi pas-

sano facilmente in soluzione ma non si separano al catodo perchè la differenza di potenziale tra questi e la soluzione è insufficiente per la loro decomposizione.

Se sono presenti degli ioni meno elettropositivi questi non si sciolgono essendo insufficiente la tensione tra anodo e soluzione e precipitano perciò come fanghi.

Nelle celle elettrolitiche tra i due elettrodi di rame (catodo rame puro, anodo rame impuro) si applica una tensione di 0,1 Volt che è quella che è sufficiente per vincere la resistenza dei bagni e della pila di concentrazione e quindi per sciogliere il rame all'anodo.

La tensione per portare in soluzione As, Sb, Bi, e gli altri metalli meno nobili del rame, è però minore di quella del rame, quindi questi tendono a sciogliersi ancora più facilmente del rame, il contrario avviene per i metalli più elettronegativi del rame come l'oro e l'argento che richiederebbero una tensione più elevata, e che quindi non si sciolgono ma si depositano al disotto del catodo sotto forma di fanghiglia. Dei metalli separati una parte (Sb, Bi, Pb) non rimane sciolta perchè essi come si è detto formano con l'acido solforico dei solfati poco solubili o si idrolizzano dando dei sali basici si depositano anch'essi al fondo della cella; restano sciolti il ferro e il nichelino, lo zinco perchè questi richiederebbero per la loro deposizione catodica una tensione più elevata. Ne segue che di tutti i metalli presenti nella condizione in cui si opera, il solo rame è in grado di passare dall'anodo in soluzione e di depositarsi nel catodo. La soluzione invece vi si arricchisce sempre più in ferro, nichelino e zinco, mentre contemporaneamente si ha la precipitazione di una fanghiglia anodica che contiene As, Sb, Bi, Pb, Pt, Ag e Au.

Metalli	Ioni in soluzione	Potenziale di riduzione
Zn	Zn <sup>+++</sup>	+ 0,78
Fe	Fe <sup>++</sup>	+ 0,441
Ni	Ni <sup>++</sup>	+ 0,231
Pb	Pb <sup>++</sup>	+ 0,122
Fe	Fe <sup>+++</sup>	+ 0,045
H <sub>2</sub>	H <sup>+</sup>	+ 0,00
Sb	Sb <sup>+++</sup>	- 0,10
Bi	Bi <sup>+++</sup>	- 0,226
As	As <sup>+++</sup>	- 0,300
Cu	Cu <sup>++</sup>	- 0,344
Ag	Ag <sup>+</sup>	- 0,798
Pt	Pt <sup>++++</sup>	- 0,863
Au	Au <sup>+++</sup>	- 1,360

Il ricupero dell'argento, dell'oro, del platino in molti casi compensa le spese del processo di raffinazione.

#### Metallurgia dello zinco

La metallurgia dello zinco puro è relativamente moderna, sebbene gli antichi la usassero già in lega col rame e con lo stagno. Alla sua produzione, circa 2.000.000 t. partecipano i seguenti stati: Stati Uniti, Belgio, Canada, Germania, Inghilterra, Francia e Italia. Però alcuni dei paesi citati come Belgio e Inghilterra, lavorano, quasi esclusivamente, con minerale importato. L'Italia produce attualmente circa

34.000 t. di metallo coprendo il fabbisogno interno. I nostri giacimenti di minerale si trovano principalmente in Sardegna. Sebbene la produzione di alcune miniere sia diminuita negli ultimi anni, l'Italia occupa il secondo posto nella produzione europea di minerali di zinco e ne esporta una notevole quantità.

La metallurgia dello zinco per via termica si basa sulla riduzione dell'ossido di zinco. Perciò il più importante minerale di zinco, la blenda  $ZnS$ , viene prima arrostita per trasformarla in ossido  $ZnO$ . L'ossido viene poi trattato con carbone per essere ridotto a metallo. Ma poichè la temperatura di riduzione è superiore al punto di ebollizione dello zinco, il metallo si ottiene allo stato di vapore e deve essere quindi raccolto in appositi condensatori. Da questo punto di vista lo zinco si comporta come il mercurio, solamente essendo molto ossidabile, si deve porre cura che i vapori distillanti non vengano a contatto con l'aria.

Dei minerali di zinco il più importante è la blenda  $ZnS$  (Zn teor. = 67,2%) la quale è accompagnata quasi sempre da galena, pirite e calcopirite; si hanno poi la smitshonite o calamina nobile ( $ZnCO_3$ ), la calamina pura ( $2ZnO \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O$ ), la zincite ( $ZnO$ ) e la franklinite ( $ZnO \cdot Fe_2O_3$ ).

La calamina in gergo minerario comprende miscele di minerali ossidati: silicato, carbonato neutro e carbonato basico (idrozincite).

Prima di procedere ai trattamenti metallurgici occorre arricchire il minerale; nel caso che si tratti di blenda il processo più indicato è la flottazione con cui si riesce a separare fra di loro anche i vari solfuri di Pb, Zn e Fe; questa separazione che da dei concentrati con 40-55% di Zn permette di ottenere un



bisogno in-  
le si tro-  
bene la pro  
ita negli  
ado posto  
di zinco e

per via  
ossido di  
ale di zin-  
ita per  
viene poi  
to a me-  
duzione è  
lo zinco,  
apore e  
ti conden  
inco si  
essendo  
che i va-  
to con

è importan  
la quale  
, pirite e  
ite o ca-  
ra  
) e la

io compren  
ato car-  
zinite).  
menti me-  
ale; nel  
so più in-  
sce a se-  
i di Pb,  
concen-  
enere un

prodotto più puro e quindi più pregiato.

Si hanno due sistemi di estrazione:

1) per via termica; 2) per via umida o elettrolitica. Il primo è il più diffuso, il secondo, che evita il forte consumo di carbone, caratteristica della metallurgia dello zinco, va sempre più diffondendosi in relazione, naturalmente, del prezzo dell'energia elettrica.

### Processo per via termica

La prima operazione è quella di trasformare il minerale in ossido. Nel caso che si tratti di blenda si procederà ad un arrostitimento secondo i soliti sistemi (vedi produzione di acido solforico della blenda). La desolfurazione della blenda, a differenza che per la galena, meno facile. Già verso i 350° si ha l'ossidazione del solfuro, ma se la temperatura non è sufficientemente alta, invece di ZnO ed SO<sub>2</sub> si forma del solfato che si decompone completamente solo a temperature molto più alte.

Le reazioni che si svolgono sono le seguenti:

- 1)  $2\text{ZnS} + 3 \text{O}_2 = 2\text{ZnO} + 2\text{SO}_2 + 103.860 \text{ cal.}$
- 2)  $\text{ZnS} + 2\text{O}_2 = \text{ZnSO}_4 + 183.630 \text{ cal.}$
- 3)  $\text{ZnSO}_4 = \text{ZnO} + \text{SO}_2 - 42.000 \text{ cal.}$
- 4)  $2\text{SO}_3 = 2\text{SO}_2 + \text{O}_2 - 34.000 \text{ cal.}$

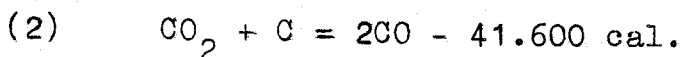
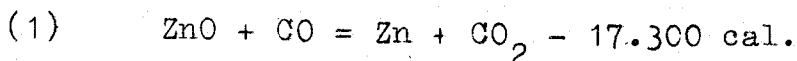
La prima reazione e la seconda, fortemente esotermiche, hanno luogo anche a temperature basse, mentre le reazioni terza e quarta, fortemente endotermiche, hanno luogo solo a temperature più alte.

L'arrostimento si compie in forni a muffola tipo Rhenania o in forni a  $CO_2$  multiple e con agitatori tipo Herrshoff, dai quali si ottiene un gas ricco in  $SO_2$  (7%) che viene impiegato per la fabbricazione dell'acido solforico e un prodotto costituito da ossido di zinco molto impuro, contenente ancora il 2% di zolfo. Però si è visto in pratica che sarebbe bene ridurre il contenuto di zolfo a tenori più bassi per aumentare il rendimento di zinco nel forno di riduzione dato che il solfato di zinco si riduce a solfuro nei crogiuoli dei forni: che non viene ridotto a metallo. D'altra parte non conviene spingere a fondo la desolforazione nei comuni forni di arrostimento perchè occorrerebbe molto tempo e molto combustibile. Spesso la desolforazione si esegue in due fasi. Nella prima fase di arrostimento si riduce il contenuto in zolfo a 5-10%; nella seconda fase, il prodotto parzialmente desolforato viene trattato nel Dwight-Loyd, insieme al carbone (4-5% della carica) e a materiali leganti per agglomerare il minerale polverulento contenuto nella carica (fig. 149).

In questo nuovo stadio si sviluppano gas poveri di zolfo (1-2%) che generalmente non vengono più utilizzati e si ottiene un prodotto con circa 1% di zolfo.

### Riduzione

Il prodotto ottenuto dall'arrostimento costituito essenzialmente da ossido di zinco viene ridotto con carbone. La riduzione avviene secondo l'equazione:



in forni a  
 multi-  
 , dai quali si  
 le viene im-  
 acido solfo-  
 ssido di zin-  
 il 2% di zol-  
 sarebbe bene  
 neri più bas-  
 zinco nel for-  
 o di zinco si  
 forni: che  
 parte non  
 forazione nei  
 e occorrereb-  
 e. Stesso la  
 si. Nella  
 e il conte-  
 la fase, il  
 viene tratta-  
 one (4-5%)  
 per agglom-  
 tenuto nel-  
 sviluppano  
 ralmente non  
 un prodotto

l'arrostimen-  
 sso di zinco  
 zione avviene

0 cal.

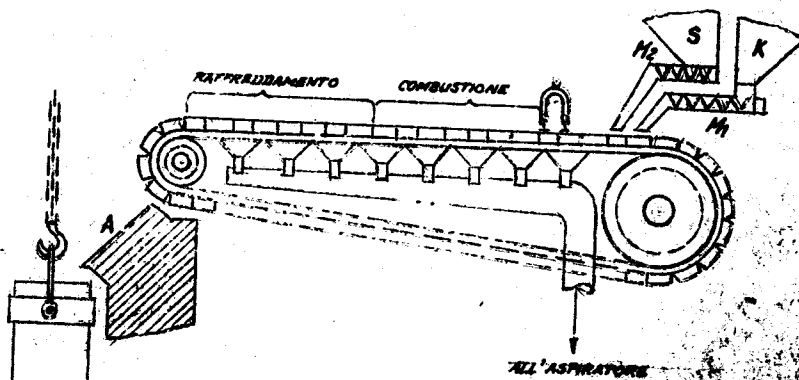


Fig. 149

Entrambe le reazioni corrispondono ad equilibrio eterogeneo che è influenzato dalla temperatura e pressione parziale dei componenti gassosi, mentre la concentrazione dei componenti solidi non influisce sulle condizioni di equilibrio (perlomeno sino a che tutta la parte solida non è scomparsa).

L'anidride carbonica funziona da trasportatore dell'ossigeno dell'ossido di zinco al carbonio, accelerando la reazione, che altrimenti tra corpi solidi sarebbe lentissima. La massima parte del  $\text{Co}$  formato si elimina coi gas di riduzione.

Poichè per avere una rapida riduzione dell'ossido di zinco occorre lavorare a  $1100^\circ$ , temperatura superiore a quella di ebollizione dello zinco ( $920^\circ$ ) questo metallo si produrrà allo stato di vapore, vapori che vengono fatti condensare a  $450-550^\circ$ . Non conviene discendere al disotto della temperatura di fusione dello zinco ( $419^\circ$ ) perchè potrebbe formarsi per raffreddamento della polvere di zinco solido che formerebbe delle nebbie difficili a sperarsi e che facilmente si riossidano poi a  $\text{ZnO}$  a contatto dell'aria. Nè conviene raffreddare al di

sopra dei 550° perchè la tensione dei vapori dello zinco risulta allora troppo elevata ed impedirebbe una buona separazione per condensazione.

La costante di equilibrio corrispondente alla 1 risulta:

$$K_p = \frac{P_{CO}}{P_{CO_2} \cdot P_{Zn}}$$

La pressione di vapore del ZnO non entra nella espressione perchè risulta costante finchè è presente la fase solida ZnO.

I gas che escono dal condensatore vengono raccolti da un collettore di fumo e fatti passare in apparecchi di epurazione per recuperare l'ossido di zinco e infine portati al camino.

I forni usati praticamente sono forni costituiti da molte piccole storte (parecchie centinaia di storte per forno (fig. 150); in queste si introduce la miscela costituita da ZnO e da coke o carbone magro macinati. Verso la parte esterna del forno le storte sono provviste di condensatori o allunghe in cui si raccoglie lo zinco liquido. Il riscaldamento può farsi con carbone polverizzato ovvero con gas di gassogeno. In questo caso si usa preriscaldare il gas e anche l'aria in apparecchi rigeneratori di calore riscaldati coi gas di scarico, (come si è visto coi forni Martin Siemens).

Una parte delicata dei forni sono le storte in argilla refrattaria che hanno scarsa durata, per cui attualmente si è provato a costruirlo con materiali refrattari speciali; carborundum, silice, ecc.. E' necessario usare storte di piccole capacità a causa del basso coefficiente di trasmissione di calore sia del materiale delle storte sia delle polveri che rappresentano il materiale da ridurre.

di vapori del  
ata ed impe-  
ndensazione.  
corrisponden

entra nella  
finchè è

ensatore ven  
uno e fatti  
per ricupe-  
tati al ca-

e sono for-  
te (parecchie  
150); in  
ituita da  
nati. Verso  
e sono proy  
cui si rac-  
amento può  
ro con gas  
preriscal-  
ecchi rige-  
as di scari-  
in Siemens).  
rni sono le  
nno scarsa  
rovato a co-  
speciali;  
sario usare  
del basso  
ore sia del  
ilveri che  
re.

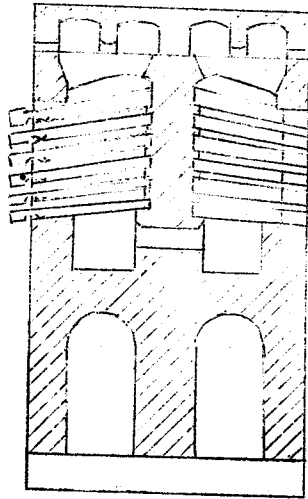
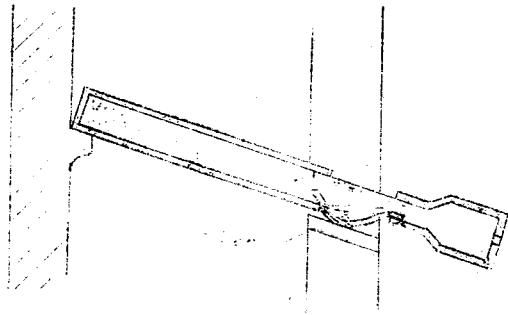


Fig. 1150

Le perdite di zinco sono notevoli (10-15% e più) specie con le sottrte nuove e troppo porose ed il consumo di combustibile anche elevato; per ogni tonnellata di zinco si ha in media 3 tonn. per l'arrostitimento ed 1 tonn. per la riduzione. Ciò spiega perchè nei paesi poveri di carbone la metallurgia dello zinco per via secca ha tardato a svilupparsi.

Qualità del zinco.

Lo zinco grezzo contiene piombo e ferro e ossido di zinco formato per ossidazione

nelle storte. Per eliminare tali impurezze si rifonde lo zinco a circa 350°; l'eccesso di piombo si deposita nel fondo per liquazione, e lo zinco liquido rimane al di sopra di questo strato e di un altro, formato da ferro e zinco, chiamato "zinco duro", fino ad avere limite dell'1% che corrisponde alla solubilità del piombo nello zinco alla temperatura alla quale avviene l'operazione. Tra i due strati si forma uno strato di zinco duro contenente il composto di Fe e Zn.

Alla superficie del bagno si raccolgono i vari ossidi delle diverse impurezze assieme all'ossido di zinco, si allontana tale pellicola e si scodella lo zinco nelle lingottiere.

Questa raffinazione si eseguisce in un forno a riverbero a suola inclinata. Nella parte bassa della suola si lascia accumulare il precipitato contenente il piombo. Dopo un certo numero di operazioni, si toglie accuratamente lo strato di zinco; poi la crosta solida della lega ferro-zinco che ricopre il piombo infine si toglie lo strato contenente il piombo che viene travasato a parte. Il Pb che si separa ha la composizione indicata dalla tabella.

Pb	94,4%
Zn	5,5"
Fe+Cd	0,3"

Lo zinco così ottenuto contiene ancora delle impurezze costituite da piombo ferro, antimonio e arsenico. Se si desidera ottenerlo puro si può procedere ad una distillazione a 1000° oppure ad una elettrolisi impiegando come anodi piastre di zinco grezzo e come catodi lamine di zinco puro. L'elettrolita è costituito da una soluzione di cloruro doppio di zinco e di magnesio o da una soluzione di solfato doppio di zinco e di sodio.

### Processo per via umida

Poichè la fabbricazione dello zinco esige un forte consumo di combustibile e inoltre le perdite del metallo sono notevoli, si è pensato di ricorrere ai processi elettrochimici consistenti nell'elettrolizzare una soluzione di un sale di zinco (generalmente solfato).

Questi metodi per i loro vantaggi vanno sempre più diffondendosi specie nei paesi ricchi di energia elettrica (in Italia i due terzi dello zinco sono prodotti elettroliticamente).

Schematicamente il processo avviene nel modo seguente; arrostitimento del minerale e sua conversione in ossido di zinco, lisciviazione del prodotto con acido solforico diluito, depurazione della soluzione in modo da eliminare le impurezze, quali Fe, SiO<sub>2</sub>, As, Sb, Cu, Ni, Co, ecc. elettrolizzazione della soluzione in celle rivestite con piombo aventi anodi di piombo e catodi di alluminio, infine fusione dello zinco ottenuto al catodo.

Poichè in questa operazione elettrolitica a differenza di quanto avviene nei prodotti di raffinazione non si ha solo un trasporto di metallo dall'anodo al catodo senza che varia la concentrazione media della soluzione, ma una decomposizione dei due ioni del sale, evidentemente la tensione d'applicare sarà superiore. Questa tensione E si ricava teoricamente dalla equazione di Helmholtz:

$$E = \frac{c}{n} \frac{q}{F} + T \frac{d}{d} \frac{E}{T}$$

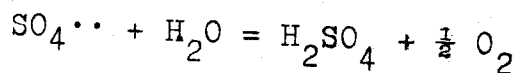
dove c'è l'equivalente elettrico del calore (1 caloria = 4,18 Watt x sec. = Volt x Coulomb); q il calore di reazione in piccole calorie per molecola grammo del composto, nel nostro caso

arezze si  
esso di piom  
one, e lo  
questo stra-  
zinco, chia  
te dell'1%  
piombo nello  
viene l'ope-  
strato di  
Fe e Zn.  
di raccolgo-  
zze assieme  
e piccola  
ere.

uisce in  
a. Nella  
umulare il  
o un certo  
atamente lo  
della le-  
infine si  
che viene  
a ha la com

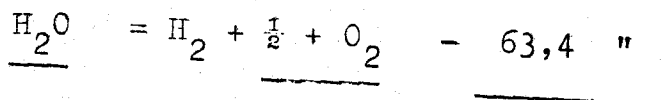
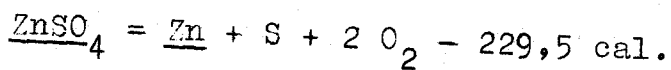
ene ancora  
ferro, an-  
tenerlo pu-  
one a 1000°  
come anodi  
lamine di  
da una  
di magne-  
pio di zin-

= 108.000 cal.; n valenza dell'elemento da elettrolizzare e F costante di Faraday (96.494 Coulomb). Infatti durante la elettrolisi si ha decomposizione di una molecola di  $ZnSO_4$  e di una di  $H_2O$  con formazione di  $H_2SO_4$  e di  $\frac{1}{2}O_2$ . Gli ioni  $Zn^{++}$  ed  $SO_4^{--}$  presenti in soluzione migrano, il primo verso il catodo dove si deposita cedendo la sua carica, il secondo verso l'anodo dove deposita la sua carica negativa ma non può formarsi il radicale libero  $SO_4^{--}$  perchè questo è instabile e reagirebbe con l'acqua secondo la reazione:

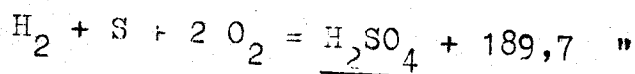


In realtà si ha durante il processo di elettrolisi deposizione di zinco al catodo e sviluppo di ossigeno all'anodo.

In complesso si ha quindi decomposizione di una molecola di  $ZnSO_4$  e di una di  $H_2O$  e formazione di una di  $H_2SO_4$ . I rispettivi calori di formazione sono:



Totale 297,9 cal.



Totale - 108,2 cal.

per la legge di Hess la tonalità termica di un processo chimico è indipendente dagli stati intermedi e dipende solo da quelli iniziali e quelli finali ed è perciò eguale a 108 cal. (Si sono considerati i calori di formazione degli ele-



amento da elet-  
 (96.494 Cou-  
 si si ha de-  
 SO<sub>4</sub> e di una  
 O<sub>2</sub>. Gli  
 migra-  
 si deposita  
 verso l'anodo  
 va ma non può  
 perchè questo  
 ua secondo la

2  
 di elettro-  
 è sviluppo.

decomposizio-  
 a di H<sub>2</sub>O e  
 attivi calori

mica di un  
 i stati in-  
 ziali e quel  
 al. (Si so-  
 e degli ele-

menti solo per comodità, essendo tali dati ripor-  
 tati nelle tabelle chimico-fisiche).

Tralasciando per semplicità l'influen-  
 za del coefficiente di temperatura (il che equi-  
 vale a supporre che il processo di elettrolisi  
 avvenga senza produzione o assorbimento di calo-  
 re dell'ambiente) risulta:

$$E = \frac{4,18 \cdot 108.000}{96494,2} = 2,35 \text{ V.}$$

Tale semplificazione è solo possibile  
 per calcoli di massima e quando  $q$  è grande come  
 nel nostro caso.

Questa tensione è il valore di tensio-  
 ne minima necessaria al processo; in pratica si  
 arriva a tensione 3,54 Volt per vincere le resi-  
 stenze elettriche dei vari circuiti. In partico-  
 lare che la resistenza offerta dall'elettrolita  
 diminuisce aumentando la temperatura e l'acidi-  
 tà della soluzione. Però per vari motivi non si  
 possono superare certi limiti; così non convie-  
 ne lavorare al di sopra dei 40° nè con una aci-  
 dità maggiore del 20%.

Se si considera la scala elettrochimi-  
 ca degli elementi sembrerebbe impossibile la se-  
 parazione dello zinco perchè dovrebbe decomporsi  
 invece l'acqua con formazione di idrogeno al  
 catodo. Questo però non avviene per il fenomeno  
di sovratensione per cui per scaricare l'idro-  
geno sul catodo di zinco occorre una certa so-  
vratensione (0,7 Volt nel caso di soluzioni di  
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> normale).

Il valore della sovratensione aumenta  
con l'intensità di corrente e col diminuire del-  
la temperatura. Occorre perciò lavorare con den-  
sità di corrente sufficientemente forte. Inoltre

occorre che l'acidità non superi il 20% perchè altrimenti lo zinco precipitato al catodo passerebbe nuovamente in soluzione. Infatti la tensione di decomposizione di un ione per la scala di Nernst è

$$E_1 = -\frac{RT}{n} \lg \frac{P_1}{P_2}$$

dove  $P_2$  è proporzionale alla concentrazione degli ioni in soluzione. A questa si deve aggiungere la tensione di polimerizzazione. Per l'idrogeno rispetto a una soluzione normale di ioni idrogeno ( $P_2 = 1$ )  $E_1 = 0$ ; per lo zinco invece risulta per una soluzione normale di ioni Zn  $E_2 = 0,75$  V. Dovrebbe perciò separarsi più facilmente l'idrogeno dello zinco. La sovratensione dell'idrogeno  $S$  è però dello stesso ordine di grandezza 0,7 Volt di quella di decomposizione dell'ione zinco. Se il pH è alto ossia se la concentrazione degli ioni idrogeno bassa,  $E_1$  risulta maggiore di zero e quindi  $E_1 + S > E_2$  e si separa lo zinco. Se invece pH è piccolo e quindi alta la concentrazione dell'ione idrogeno e quindi  $p_2$  grande risulta  $E_1$  minore di zero e quindi  $E_1 + S < E_2$  e in tal caso si sviluppa l'idrogeno.

Oltre che con lo zinco l'idrogeno ha una forte sovratensione rispetto all'alluminio (0,8 Volt nel caso di soluzione normale), e per questo motivo si usa tal metallo come catodo. Inoltre esso ha il vantaggio di non aderire allo zinco formatosi, permettendone il facile distacco. Prima di sottoporre l'elettrolita all'elettrolisi occorre eliminare le impurezze perchè possano depositarsi al catodo, rendendo lo zinco meno puro; oppure e soprattutto nel caso dei metalli per i quali l'idrogeno presenta una minore sovratensione di polarizzazione

il 20% perchè  
 l'catodo pas-  
 Infatti la ten-  
 e per la sco-

entratazione de-  
 deve aggiun-  
 one. Per l'i-  
 normale di io  
 lo zinco inve-  
 le ioni Zn  
 arsi più fa-  
 la sovratensio  
 esso ordine  
 decomposizio  
 o ossia se  
 geno bassa,  
 di

Se invece pH  
 razione del-  
 risulta E<sub>1</sub>  
 E<sub>2</sub> e in tal

idrogeno ha  
 all'alluminio  
 rmale), e  
 lo come catodo  
 di non aderi-  
 done il faci-  
 l'elettrolita  
 le impurezze  
 do, rendendo  
 tutto nel  
 ogeno presen-  
 arizzazione

alterare le condizioni di elettrolisi (sviluppo d'idrogeno, formazione di zinco spugnoso, ecc.). Industrialmente l'estrazione dello zinco per via umida si fa avvenire nel modo seguente: il minerale Blenda o smithsonite, viene arrostito per renderlo solubile nell'elettrolita costituito da acido solforico diluito proveniente dalle celle di elettrolisi con formazione di solfato di zinco.

Il prodotto viene lisciviato in una serie di torri dette Pachuka con lo stesso elettrolita e la soluzione ottenuta viene poi decantata per eliminare la ganga insolubile, privata dalle varie impurezze e infine portata nelle vasche per elettrolisi, vasche rivestite in piombo, con anodi di piombo (contenenti talvolta della Ag e As) e catodi di sottili fogli di alluminio. La tensione per cella è di 3,5-4 Volt, la densità di corrente di 300-1000 Ampere/Mq., il consumo di energia per tonnellata di zinco catodico di 4000 Kwh. La purezza dello zinco così ottenuto è di 99,9% e oltre.

### P I O M B O

Il piombo è uno dei metalli conosciuti dai tempi più antichi. In Italia abbiamo miniere di piombo in Sardegna e la produzione del metallo è di circa 40.000 t. e copre quasi interamente il nostro fabbisogno interno.

Come principio la metallurgia del piombo consiste nell'arrostitire il minerale arricchito (principalmente solfuro) in modo da trasformarlo in ossido. L'ossido viene poi ridotto dal solfuro di piombo stesso con formazione di SO<sub>2</sub>

e Pb. Il piombo così ottenuto viene poi raffinato per liquazione e per fusione ossidante. La raffinazione può essere eseguita anche per via elettrolitica.

Vi sono come vedremo in seguito altri processi metallurgici, ma sono meno importanti.

Il più importante minerale è la galena (PbS) vengono poi la cerussite (PbCO<sub>3</sub>) e l'anglesite (PbSO<sub>4</sub>). Prima dei trattamenti metallurgici il minerale viene sottoposto ad un processo di arricchimento. Nel caso che si tratti di galena viene usata anche la flottazione che permette pure di separare il solfuro di piombo da quello di zinco (Blenda) poichè il materiale proveniente dalla flottazione è allo stato pulverulento occorre agglomerarlo prima di sottoporlo ad un processo metallurgico.

Poichè il solo minerale di piombo industrialmente importante è la galena, in quanto la cerussite e l'anglesite sono rare considereremo l'estrazione del piombo da tale minerale. Questa estrazione si compie quasi esclusivamente in via secca, che può avvenire in tre modi: a) arrostitimento e riduzione; b) arrostitimento e reazione; c) precipitazione.

a) Processo per arrostitimento e riduzione. E' il metodo più diffuso applicabile a tutti i minerali in ispecie a quelli poveri e contenenti quarzo, pirite, blenda, ecc.; ha l'inconveniente che parte del piombo, circa 15% passa nei sottoprodotti. Il metodo consiste nell'arrostitire il minerale in modo da ossidare più completamente possibile, e successivamente nel trattare l'ossido formatosi col carbone per ottenere il metallo.

Arrostitimento: si esegue nei forni Huntington-Heberlein o nei Dwight-Lloyd. Il sistema Huntington-Heberlein consiste nell'arro-

ne poi raffina-  
ssidante. La  
anche per via

seguito altri  
no importanti.

ale è la gale-  
( $PbCO_3$ ) e l'an  
menti metallur-

ad un proces-  
si tratti di  
azione che per-  
di piombo da  
l materiale pro-  
sto pulve-  
a di sottopor-

di piombo in-  
ena, in quanto  
are considere-  
ale minerale.

esclusivamen-  
in tre modi:  
rostimento e

riduzione. E'  
a tutti i mi-  
e contenenti  
'inconvenien-  
passa nei  
nel arrosti-  
più comple-  
te nel trat-  
e per ottene-

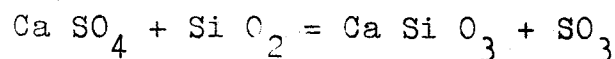
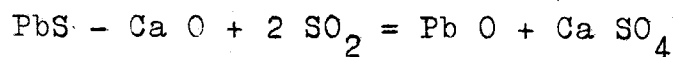
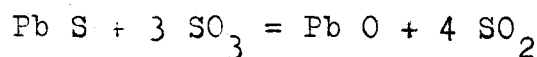
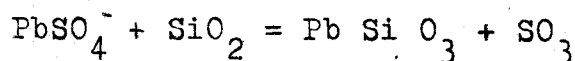
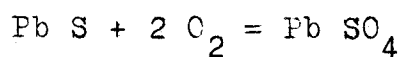
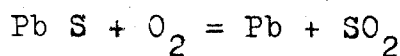
nei forni  
Lloyd. Il si-  
e nell'arro-

stire il minerale macinato insieme a calcare e  
silice in forni a suola circolare e mobile. L'e-  
satta funzione nel processo del calcare non è  
ancora chiara, la pratica ha dimostrato però la  
sua utilità. Si forma molto solfato di piombo e  
brucia poco zolfo.

Questo prodotto si introduce nel con-  
vertitore Huntington-Heberlein, recipiente a for-  
ma tronco-conica munito nella parte inferiore di  
griglia e superiore di un coperchio col camino,  
avente una capacità di 10-20 tonn.. Innescata  
la accensione della carica questa viene portata  
rapidamente al rosso per la combustione dello  
zolfo.

Il sistema Dwight-Lloyd impiega lo  
stesso apparecchio di quello usato nell'agglome-  
razione dei minerali di zinco (fig. 149). Poichè  
il materiale viene sottoposto ad aspirazione è  
necessario che esso non sia troppo minuto, in  
quel caso occorre fare prima precedere una ag-  
glomerazione.

Numerosi studi sono stati fatti per  
stabilire le reazioni esatte che avvengono nel-  
l'arrostimento. Probabilmente l'operazione si  
svolge secondo questo schema:



Dall'arricchimento viene ottenuto un minerale di ossidi e di silicati che vengono ridotti con coke in forni a tino (tipo water-jacket, Fig. 151).

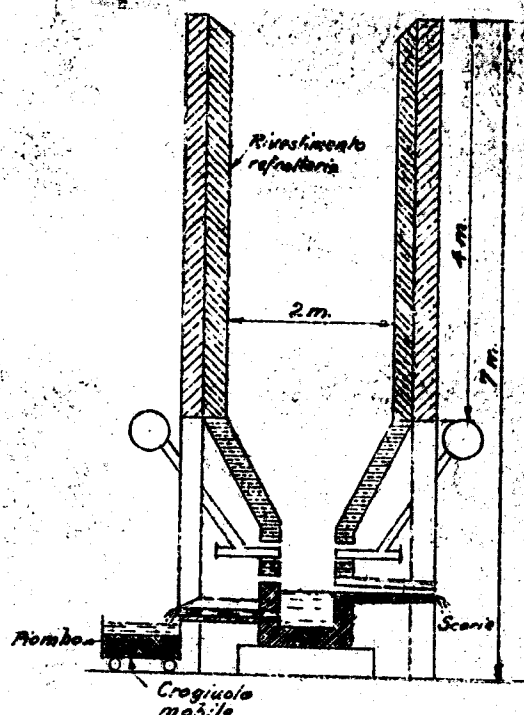


Fig. 151

L'ossido di piombo viene ridotto facilmente a piombo metallico, non così avviene per i silicati di piombo, i quali possono essere ridotti solo in presenza di ossidi di ferro e di calce che danno luogo a formazione di silicati misti costituenti la scoria. Pertanto si aggiunge al letto di fusione cenere di pirite e scorie basiche di ferro. I vari solfuri contenuti nella carica danno origine ad una metallina.

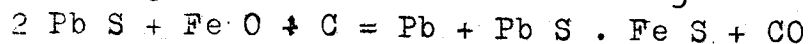
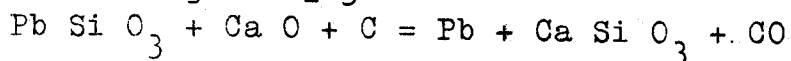
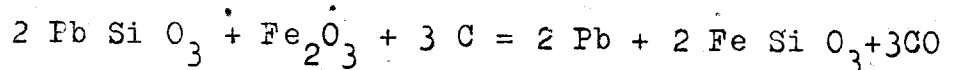
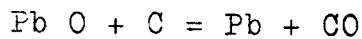
Alla base del forno, nel crogiolo, si raccoglie: 1) piombo "d'opera" contenente tutti i metalli preziosi; 2) metallina; 3) scorie

arrostimento  
 i e di silice  
 a forni a tino

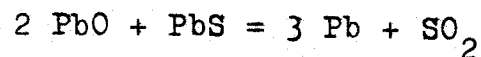
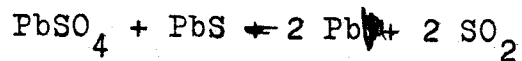
(25-35% Si O<sub>2</sub>, 30-45% Fe O, 20-30% CaO + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).  
 I metalli contenenti arsenico danno luogo ad un  
 quarto prodotto, detto "speiss", costituito da  
 composti arsenicali di Cu, Pb, Ni e Sb.

La separazione dei vari materiali li-  
 quidi contenuti nel crogiuolo avviene colando il  
 piombo in lingottiere attraverso a un foro posto  
 alla base con un sistema a sifone, e mandando  
 l'insieme scorie e metallina (e speiss) in un  
 avancrogiuolo dove questi materiali si separano  
 per decantazione (densità ca. Pb 11, speiss 7;  
metallina 5, scoria 3,5). Il consumo di coke è  
 circa 200 Kg. per tonn. di piombo prodotto.

Le reazioni che avvengono nella fusio-  
 ne riducente sono:



b) Processo per arrostitimento e reazione. Que-  
 sto metodo è applicabile solo ai materiali sol-  
 forati e consiste prima nell'arrostitire il mine-  
 rale per dare una miscela di PbO, PbS, e PbSO<sub>4</sub>  
 e poi nell'innalzare la temperatura (800-1000°)  
 in modo che i vari composti reagiscano fra loro  
 dando SO<sub>2</sub> e Pb:



L'arrostitimento e la fusione avvengono  
 generalmente nello stesso forno a riverbero.

I vantaggi sono: a) produzione di un  
 piombo grezzo relativamente puro; b) utilizza-  
 zione di combustibili comuni; c) soppressione  
 del fondente; d) scarse perdite di volatizzazio-  
 ne.

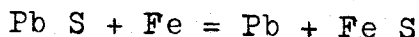
facilmente a  
 per i sili-  
 cere ridotti  
 e di calce  
 icati misti  
 aggiunge al  
 scorie basi  
 uti nella  
 na.

crogiuolo, si  
 tenente tutti  
 ) scorie

Gli svantaggi sono: a) produzione di una scoria ricca in piombo; b) necessità di molta mano d'opera; c) grande consumo di combustibile.

Per questo motivo l'uso di tale processo è limitato.

c) Processo per precipitazione. Consiste nel trattare la galena con ferro ad alta temperatura in forni a riverbero o soffiati. La reazione è la seguente:



Si forma una metallina e se vi è arsenico anche dello speiss.

I vantaggi di tale processo sono: a) soppressione dell'arrostimento preliminare; b) scarse perdite per volatizzazione; c) possibilità di ricupero di  $\text{SO}_2$  e gli svantaggi: a) grande consumo di combustibile; b) basso rendimento in piombo; c) formazione di una quantità notevole di metallina che dev'essere nuovamente trattata; d) possibilità di applicazione solo a minerali ricchi e con poco Sb e As. Per questi inconvenienti tale processo è limitato.

Raffinazione: Il piombo d'opera (95-98% di Pb) contiene molte impurezze (Cu, S, Fe, Sb, Bi, As, Ag) che vengono allontanate per via ignea o per via elettrolitica.

a) via ignea: Poichè molte impurezze non sono solubili nel piombo liquido, si possono separare per liquazione; nel piombo fuso si raccoglie una schiuma nerastra contenente Cu, S, As, ecc. che viene tolta. Eliminate così gran parte delle impurezze la temperatura del piombo viene innalzata e si fa ossidare lo Sn, l'As, e l'Sb; gli ossidi corrispondenti si raccolgono alla superficie e vengono eliminati.

b) via elettrolitica: Si usa un bagno di acido fluosilicico e di fluosilicato di piombo; gli



duzione di  
sità di mol-  
i combusti-

tale pro-

onsiste nel  
temperatura  
reazione è

enico anche

o sono: a)  
minore; b)  
) possibili-  
i: a) grande  
ndimento

tità notevo-  
mente trat-  
solo a mi-  
r questi in-

opera  
zze (Cu, S,  
ntanate per

zze non so-  
ossono sepa-  
si racco-  
Cu, S, As,  
gran parte  
piombo viene  
As, e l'Sb;  
ono alla

agno di aci-  
piombo; gli

anodi sono costituiti da piombo puro e il ca-  
toda da una lastra di piombo ossidato. La ten-  
sione è di 0,32 V, la densità di corrente è di  
160 A/m<sup>2</sup>; il consumo di 85 Kwh/tonn.

Durante l'elettrolisi i metalli più  
nobili (Ag, Bi, Sb, e Au) si raccolgono nel fan-  
go, mentre i meno nobili passano in soluzione  
senza precipitare al catodo.

Disargenzazione - Quando si trattano  
minerali di piombo argentiferi il piombo d'ope-  
ra contiene spesso dell'argento (0,1-0,5%) che  
conviene recuperare. I processi per estrarre  
questo metallo dal piombo sono: a) processo di  
coppellazione; b) processo Pattinson; c) proces-  
so Parkes.

a) il processo di coppellazione consiste nel  
fondere il piombo argentifero in un forno a ri-  
verbero, e di ossidarne mediante getti d'aria.  
L'ossido di piombo sale alla superficie, mentre  
l'argento meno ossidabile si raccoglie nel fon-  
do. Questo argento (95%) viene poi sottoposto  
ad una coppellazione per ottenere argento fino  
(99,6%), il quale viene raffinato elettroliti-  
camente per recuperare l'oro. Tale processo  
s'impiega per piombo d'opera ricco di argento,  
o per piombo prearricchito. b) il processo Pat-  
tinson, poco usato, si basa su quanto avviene  
nella solidificazione di una lega. Si consideri  
il diagramma di stato Pb-Ag (fig. 152) e una  
lega con 2% di argento.

Nella solidificazione si separerà pri-  
ma il piombo puro mentre il liquido andrà ar-  
ricchendosi di argento. Pervenuti alla tempera-  
tura eutettica si avrà una massa solida di cri-  
stalli di piombo puro e una massa liquida aven-

te un contenuto di argento corrispondente alla composizione eutettica, cioè del 2,5%. Si deduce quindi che è possibile lasciando parzialmente solidificare il piombo d'opera ottenere un piombo ricco in Ag.

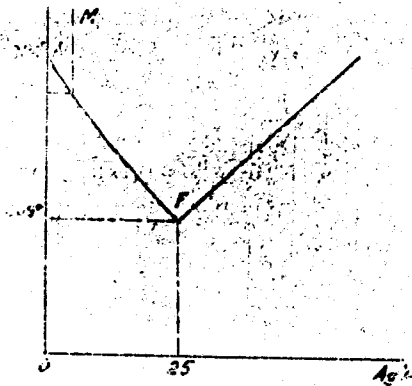


Fig. 152

Praticamente il processo si esegue lasciando solidificare in ampie vasche di ghisa, la massa metallica fino a due terzi, il terzo liquido viene estratto dalle vasche e lasciato ancora parzialmente solidificare si ottiene così piombo povero (0,001% Ag), e piombo ricco (0,15-0,25% Ag). Quest'ultimo viene sottoposto a coppellazione per estrarre l'argento.

c) il processo Parkes o dello zincaggio si basa sul principio che il piombo e lo zinco liquidi sono pressochè insolubili fra loro (fig.153). Mescolando allora 1-2% di zinco, al piombo fuso in una vasca, lo zinco si raccoglierà alla superficie e l'argento meno solubile nel piombo che nello zinco passerà in massima parte in questo metallo.

Si formeranno dunque una lega zinco-argento con pochissimo piombo, mentre nel fondo della vasca dove si trova la massa metallica si raccoglierà piombo con un poco di argento e pochissimo zinco. La lega zinco-argento viene e-

pondente alla  
2,5%. Si deduce  
parzialmente so  
nere un piombo

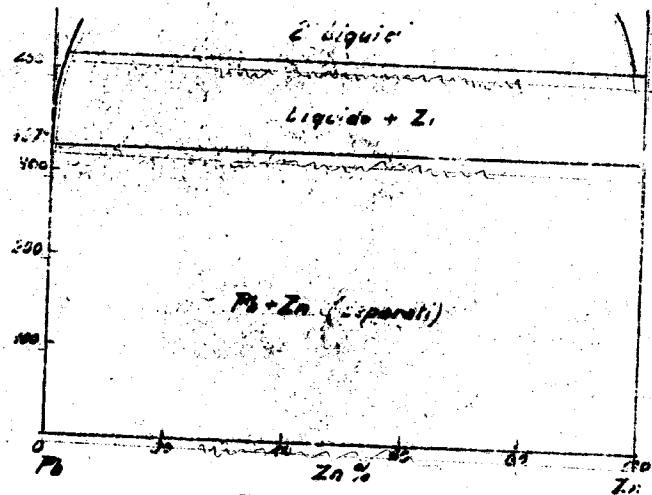


Fig. 153

lasciando so-  
a, la massa  
zo liquido vie  
o ancora par-  
cosi piombo  
(0,15-0,25%  
a coppella-

incaggio si ba  
o zinco liqui-  
aro (fig.153).  
Il piombo fuso  
erà alla su-  
nel piombo  
parte in que-

lega zinco-ar-  
nel fondo  
metallica si  
argento e po-  
to viene e-

stratta dalla vasca, e l'argento si separa eli-  
minando lo zinco allo stato di vapore (lo Zn  
bolle a  $920^{\circ}$ ). In pratica insieme alla lega zin-  
co-argento o "schiuma" si raccoglie molto piombo  
che in parte viene separato poi per liquazione,  
ottenendo una massa con solo 12-13% Zn e 6-18%  
Ag. Con la distillazione dello zinco si otterrà  
dunque non solo argento, ma argento e piombo,  
e si dovrà ricorrere infine alla coppellazione  
per ottenere l'argento.

#### COLORI E PIGMENTI

Le sostanze (pigmenti) che si adoperano  
per colorare e decorare gli oggetti per mez-  
zo di pitture e vernici sono di solito sostanze  
colorate che appaiono con una loro propria co-  
lorazione in quanto che riflettono soltanto una  
parte delle irradiazioni dello spettro, assor-  
bendo le altre. Ben diversa è la funzione delle  
sostanze coloranti, che come si è visto nella  
parte organica sono quelle che aggiunte ai corpi

che si vogliono colorare, si combinano chimicamente con essi o vengono da essi assorbite, impartendo ai corpi stessi il colore desiderato che può essere diverso da quello della sostanza colorante impiegata.

Di solito nelle vernici si adoperano esclusivamente sostanze colorate e queste vengono usate esclusivamente per sovrapposizione. Però lo scopo delle vernici non è talvolta quello di colorare la superficie di un oggetto, ma anche di fare aderire uno strato superficiale di protezione degli agenti esterni. Ciò avviene ad es. nelle vernici antiruggine, in quelle anticorrosivo ecc.. I colori di solito sono classificati in naturali ed in artificiali, ed in minerali e organici. La maggior parte dei colori usati nelle vernici sono minerali e artificiali. L'inconveniente principale dei colori organici è quello che non sempre posseggono la necessaria stabilità specialmente verso la luce e gli agenti esterni. Mentre i colori naturali non posseggono sempre la perfetta uniformità di tinta che è desiderata. Un'altra distinzione dei colori è quella che li divide in colori primitivi e composti, quelli primitivi sono dati dal bianco, giallo, rosso, azzurro e nero; mentre tutti gli altri sono i composti in quanto si possono ottenere in tutte le sfumature desiderate, per miscela di due o più colori primitivi. Una proprietà importante per questi prodotti è data dal potere ricoprente, cioè quando un colore viene fissato con un veicolo adatto, sopra un substrato colorato esso deve nascondere (coprire) il colore sottostante. Il potere ricoprente perciò risulta tanto maggiore quanto minore è la quantità di colore necessaria per coprire bene una determinata superficie del substrato, o il che è lo stesso quanto maggiore la superficie ricoperta

ano chimica-  
sorbite, im-  
desiderato  
lla sostanza

si adoperano  
queste vengo-  
posizione. Pe-  
volta quello  
etto, ma an-  
fficiale di  
avviene ad  
elle antia-  
classificati  
minerali e  
si usati nel-  
li. L'incon-  
ici è quello  
ria stabili-  
agenti ester  
seggono sem-  
che è deside-  
i è quella  
composti,  
o, giallo,  
gli altri  
ottenere  
r miscela  
roprietà im-  
al potere  
ne fissato  
rato colo-  
il colore  
siò risulta  
ntità di  
a determi-  
che è lo  
ricoperta

da una determinata quantità di colore. Non biso-  
gna confondere il potere ricoprente con la in-  
tensità colorante in quanto vi sono colori di  
tinta molto intensa ma di scarso potere ricop-  
rente; la proprietà opposta del potere ricopren-  
te è la trasparenza. In generale il potere ricop-  
rente dipende dalla finezza dei granuli e dal-  
la loro omogeneità; esso per certe sostanze vie-  
ne esaltato con trattamenti termici e con le mo-  
dalità con cui viene eseguita la polverizzazio-  
ne o la levigazione.

Come si è visto i colori minerali ser-  
vono come pigmenti colorati nella preparazione  
delle pitture e delle vernici colorate.

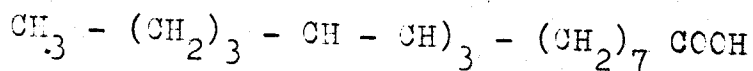
La classificazione delle vernici viene  
eseguita secondo gli effetti decorativi o pro-  
tettivi e secondo le sostanze con cui sono com-  
poste. Si hanno così vernici trasparenti, ver-  
nici pigmentate, vernici a smalto che non sono  
altro che vernici pigmentate in cui il pigmento  
è in dispersione finissima (residuo 1% su stac-  
cio a 16.000 maglie cmq) ed hanno uno strato  
brillante e levigato. Le vernici trasparenti o  
colorate con o senza pigmenti possono essere  
grasse o magre, all'alcol, alla cellulosa, a  
base di resine sintetiche.

Molto notevole è l'influenza del pig-  
mento sulle caratteristiche della pellicola do-  
po l'essiccazione della vernice tanto più se que-  
st'ultima ha funzioni più protettive che decora-  
tive.

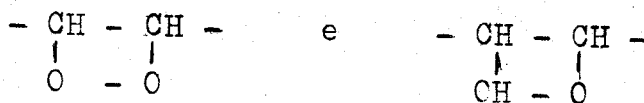
Il pigmento colorato, opaco, impedisce  
che il passaggio dei raggi ultravioletti che  
spesso esercitano notevoli reazioni chimiche  
sul supporto della vernice, rende la pellicola  
più compatta, meno permeabile all'umidità, al-  
l'anidride carbonica, all'ossigeno (vernice an-  
tiruggine) può influire favorevolmente o sfavo-  
revolmente sull'essiccazione del veicolo in cui

il pigmento stesso è sospeso. (Ad esempio i pigmenti basici come la biacca, il bianco di zinco, il minio) possono reagire con gli acidi grassi esistenti nel veicolo (olio vegetale) o che si possono formare per essiccazione ed invecchiamento della pellicola, con formazione di saponi metallici microcristallini, di grande resistenza meccanica. Il perossido  $PbO_2$  del minio agisce come agente ossidante nell'essiccazione dell'olio. I veicoli usati per i pigmenti sono di solito olii essiccativi, di lino, di nocce, di canapa, di papavero, ecc.. tutti olii grassi vegetali i quali assorbendo l'ossigeno dell'aria si trasformano in prodotti semisolidi o solidi, trasparenti, elastici, insolubili in acqua e in alcool. Questa proprietà è data dalla presenza nei gliceridi di cui sono formati questi olii grassi, di radicali diacidi grassi non saturi a più di un doppio legame. Per esempio nell'olio di lino, che è l'olio essiccativo più usato, la glicerina oltre che essere esterificata con acidi grassi saturi quali il palmitico e lo stearico, è esterificata con acidi non saturi quali l'acido oleico,  $C_{17}H_{33}COOH$ , linoleico  $C_{17}H_{31}COOH$  e linolenico  $C_{17}H_{29}COOH$ .

L'acido linolenico ha questa composizione:



I gruppi  $-CH = CH-$ , per ossidazione si trasformerebbero in



inoltre fra i due gruppi

esempio i pig  
 anco di zinco,  
 acidi grassi  
 le) o che si  
 invecchiamen-  
 di saponi me-  
 e resistenza  
 inio agisce  
 ione dell'o-  
 i sono di so-  
 nocé, di ca-  
 i grassi ve-  
 no dell'aria  
 idi o solidi,  
 in acqua e  
 dalla presen  
 ti questi olii  
 i non saturi  
 mpic nell'o-  
 vo più usato,  
 rificata con  
 tico e lo  
 non saturi  
 linoleico

sta composi-

(2) 7 CCOH

one si tra-

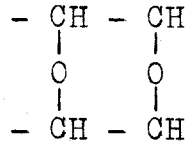
I - CH -

I - O

- CH = CH -

- CH = CH -

con ossigeno si formerebbe un raggruppamento



Si passa così a composti a più alto peso mole-  
 colare, per condensazione di più molecole di  
 gliceridi tra di loro, che risultano meno solu-  
 bili, meno fusibili, meno volatili, ecc..

Gli olii non essicativi, i quali non  
 contengono almeno due gruppi -CH = CH- sotto  
 l'azione della luce e dell'aria subiscono inve-  
 ce una speciale alterazione detta inrancidimen-  
 to, che sembra sia preceduta da una parziale  
 saponificazione dei gliceridi, seguita da par-  
 ziale ossidazione dei prodotti di scissione  
 (glicerina, acidi grassi) con formazione di so-  
 stanza ad odore rancido che non si ha con olii  
 essicativi.

Il potere essicativo viene aumentato  
riscaldando a lungo l'olio a temperatura eleva-  
ta ottenendo così l'olio cotto. La essicatività  
 viene ulteriormente aumentata aggiungendo duran-  
 te la cottura degli ossidi metallici (PbO,  
 Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, MnO<sub>2</sub>, ZnO ecc.) oppure mescolando dei re-  
 sinati di piombo manganese cobalto.

Le pitture differiscono dalle vernici  
 in quanto il pigmento è semplicemente steso sul-  
 la superficie da colorare mescolato ad un liquo-  
 do che funziona da veicolo e che può essere an-  
 che acqua o più spesso soluzione di calce, di  
 colla od olio.

Se il pigmento viene steso direttamen-

tedopo essere stato sospeso in acqua sopra un intonaco appena fatto (pittura ad affresco) l'aderenza è data dalla stessa malta che si rapprende ed il colore può reagire con essa modificando la sua tinta. Per pitture molto economiche, su intonaci vecchi, il pigmento viene incorporato con latte di calce (pittura alla calce). Per aumentare l'aderenza dei colori sospesi in acqua si aggiungono delle sostanze adesive quale colla, albumina e caseina.

Dopo aver passato in rassegna le principali proprietà di colori minerali vediamo ora qualcuno dei più usati.

La biacca propriamente detta, o biacca di piombo è costituita da un carbonato basico di piombo la cui composizione corrisponde in circa a  $2 \text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ . Le biacche più pregiate cioè quelle con più elevato potere ricoprente sono quelle più povere in  $\text{PbCO}_3$  per quanto esse siano meno resistenti all'azione dell'acido solfidrico che si trova sempre presente nell'aria negli ambienti abitati e che annerisce la biacca per formazione di solfuro di piombo nero. Questa resistenza all'acido solfidrico cresce con la quantità di  $\text{CO}_2$  presente, d'altra parte le biacche troppo basiche cioè con  $\text{PbCO}_3$  minore del 66% sono poco stabili. I processi più usati per la fabbricazione della biacca sono quelle a camere in cui si sospendono delle lastre di piombo puro in camere dove si fanno arrivare vapori di acido acetico e anidride carbonica ottenuta per combustione di carbone; altro processo è quello per via umida cioè il processo per precipitazione dove si parte dall'acetato basico di piombo ottenuto per soluzione di litargirio ( $\text{PbO}$  in acido acetico) e si fa passare nella soluzione una corrente di  $\text{CO}_2$ . La differenza più importante dei due processi è quella che nel processo a camere il ciclo di lavorazione dura 90



ua sopra un affresco) l'acqua che si rapprende modificando le economiche, viene incorporata nella calce). Per i pesi in acqua si vede quale colore

segna le principali vediamone

La biacca è un composto di zinco e piombo. Si prepara per precipitazione di un sale di zinco con un sale di piombo. Il processo è molto antico e si è perfezionato nel tempo. La biacca è usata in pittura e in ceramica. È tossica e deve essere maneggiata con cautela. Il processo di precipitazione è il seguente: si mescolano soluzioni di un sale di zinco (come il solfato di zinco) e un sale di piombo (come il solfato di piombo) in un liquido alcalino. Si forma un precipitato bianco di zinco e piombo. Il precipitato viene lavato e seccato. Il processo è molto semplice e può essere fatto in casa. La biacca è un composto di zinco e piombo. Si prepara per precipitazione di un sale di zinco con un sale di piombo. Il processo è molto antico e si è perfezionato nel tempo. La biacca è usata in pittura e in ceramica. È tossica e deve essere maneggiata con cautela. Il processo di precipitazione è il seguente: si mescolano soluzioni di un sale di zinco (come il solfato di zinco) e un sale di piombo (come il solfato di piombo) in un liquido alcalino. Si forma un precipitato bianco di zinco e piombo. Il precipitato viene lavato e seccato.

90 giorni mentre con quello di precipitazione solo 24 ore.

Il processo più moderno è quello che consiste nel far reagire direttamente il piombo in fili sottilissimi in una soluzione diluita di acido acetico insufflando aria compressa a 4 atm. e poi  $\text{CO}_2$ . Si può anche ottenere con un processo elettrolitico con anodi di piombo e catodi di rame usando come elettrolita una soluzione di  $\text{NaNO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$ .

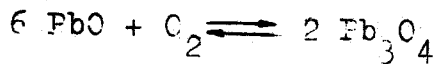
L'industria della biacca è un'industria insalubre in quanto gli operai possono andare soggetti a gravi fenomeni di saturnismo ed è perciò che l'uso della biacca è proibito in alcuni paesi.

Un altro colore usato nell'industria è il bianco di zinco, o biacca di zinco che è costituito da  $\text{ZnO}$  preparato dalla blenda  $\text{ZnS}$  arrostita. Questa viene ridotta in storte con coke come si è visto nella produzione dello zinco, lo zinco ridotto distilla e i vapori del metallo puro passano in grandi camere a polvere dove si ossidano a contatto con l'aria e l'ossido così ottenuto è in polvere finissima di elevato potere ricoprente. Un altro colore di zinco è il litopone che è un miscuglio di  $\text{ZnO}$  e di  $\text{BaSO}_4$ . Il litopone si prepara partendo da ceneri di blenda prodotte dall'arrostimento del minerale che mescolate a cloruro sodico vengono sottoposte in muffole ad un arrostitimento clorurante. Il prodotto viene poi liscivato con acqua e la soluzione trattata con cloruro di calce per ridurre il Fe, Mn, che precipitano allo stato di ossidi trivalenti e tetravalenti se il pH della soluzione è sufficientemente alto e con polveri di zinco per precipitare Cu, Cd, ed Ni. Se-

paratamente della baritina ( $\text{BaSO}_4$ ) viene ridotta con carbone a  $\text{BaS}$ . Il prodotto di riduzione viene lisciviato con acqua e la soluzione di  $\text{BaS}$  viene mescolata in grandi tini con agitatori meccanici con la soluzione di  $\text{ZnSO}_4$ . Per doppio scambio precipita  $\text{BaSO}_4$  e  $\text{ZnS}$ , il precipitato filtrato, lavato ed asciugato viene arroventato in forni, e rovesciato ancora rovente in acqua fredda. Con questo trattamento termico si ottiene un aumento del potere ricoprente del prodotto, il quale viene infine macinato accuratamente ad umido.

Altro colore bianco è il bianco di titanio,  $\text{TiO}_2$  che viene preparato dalla limonite  $\text{FeTiO}_3$  importato dall'India, per trattamento con acido solforico concentrato si ottiene così una massa compatta che dopo stagionatura viene lisciviata con acqua. Dalla soluzione ottenuta si separa per raffreddamento  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  cristallizzati. La soluzione concentrata all'ebollizione e depurata ulteriormente del ferro precipita per idrolisi l'acido titanico che viene filtrato e lavato per eliminare le ultime tracce di ferro. Il prodotto così ottenuto acquista potere ricoprente soltanto per calcinazione a  $950^\circ$  circa e in presenza di  $\text{KOH}$ .

Fra i colori rossi uno dei più usati è il minio  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  che viene prodotto per ossidazione dell'ossido di piombo  $\text{PbO}$  in presenza di ossigeno in forni a riverbero o a muffolo; l'ossido di piombo necessario viene prodotto scaldando prolungatamente del piombo o suoi composti all'aria e anche come sottoprodotto nella lavorazione dell'argento. La reazione è la seguente:



Il minio serve come ottimo colore ad olio specialmente per preservare il ferro contro la rug-

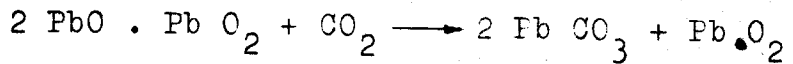
viene ridotta  
 duzione vie-  
 di BaS vie-  
 attori mecca-  
 doppio scam-  
 pitato fil-  
 oventato in  
 n acqua fred  
 i ottiene un  
 odotto, il  
 nente ad u-

anco di ti-  
 a limonite  
 tta nto  
 tiene così  
 ura viene  
 ottenuta  
 20 cristall-  
 ebollizio-  
 precipita  
 ne filtrato  
 ce di ferro.  
 ere ricc-  
 )° circa

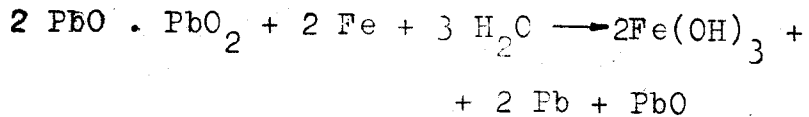
ù usati  
 r ossida-  
 senza di  
 olo; l'os-  
 to al-  
 i composti  
 lla lavo-  
 seguente:

lio spe-  
 co la rug-

gine; esso appartiene ad una classe di pigmenti che esercitano una vera e propria azione inibitrice contro l'arrugginamento, unitamente all'enorme aderenza ed impermeabilità dei saponi di lino che si vengono a formare col tempo, che cementano le particelle e rinforzano la pellicola. Il minio ha una certa tendenza a rendere passiva la superficie del ferro e assorbe CO<sub>2</sub> per dare carbonato



mentre l'influenza della reazione seguente



con susseguente autoprotezione del ferro è tuttavia molto limitata.

Il minio ottenuto nella prima operazione viene riscaldato in quanto dà un prodotto migliore; viene poi macinato finemente. L'operazione di riscaldamento e macinazione viene eseguita parecchie volte fino a sette e a seconda del numero delle operazioni si ha il minio a due e più fuochi come viene stimato commercialmente.

Nelle operazioni di riscaldamento occorre però una grande precauzione riguardo la temperatura cui bisogna spingere la calcinazione in quanto la reazione come si è visto è reversibile.

Il processo moderno consiste nell'avviare del piombo fuso da un forno di fusione elettrico in un forno ad arco vaporizzatore a velocità costante. Il piombo evapora e passa in una camera di precipitazione dove viene in contatto con ossigeno puro trasformandosi in minio di ottime proprietà.

Tra i colori rossi che si trovano in natura vi sono l'ossido e l'idrato di ferro mescolati in varie parti e all'argilla e si hanno così le ocre gialle brune e rosse.

L'ocra rossa è messa in commercio spesso sotto il nome di terra di Siena che serve per colorare il legno le cui venature risultano marcatamente brune. Molte di queste ocre vengono calcinate per modificarne il colore.

trovano in  
di ferro me-  
e di bunnio

mercio spes-  
che serve per  
isultano mar-  
re vengono

## I N D I C E

Cenni di termodinamica chimica	pag. 1
Affinità chimica	" 9
Cinetica chimica	" 29
Catalizzatori	" 37
Teoria della catalisi	" 41
Struttura e fabbricazione dei cataliz- zatori	" 49
Calcoli pratici sugli equilibri chimici	" 60
Equilibri nei processi ad alta pressione	" 65
Cenni sugli equilibri eterogenei	" 72
Relazioni tra velocità di reazione co- stante di equilibrio e resa massima	" 86
Cenno sulle apparecchiature	" 93
Reazioni parallele e reazioni successive	" 102
Applicazioni delle relazioni eterogenee	" 126
Calcolo delle colonne di assorbimento e di reazione	" 131
Processi di distillazione e di rettifica	" 153
Calcolo delle colonne di rettifica	" 179
Rettifica di miscele complesse	" 198
Produzione di ossigeno e azoto dell'aria liquida	" 200
Produzione di idrogeno	" 216
Idrogeno da vapore e ferro metallico	" 218
Processi di conversione	" 222
Depurazione dei gas di conversione per via chimica	" 231
Assorbimento del CO <sub>2</sub> con acqua sotto pressione	" 234
Produzione del gas d'acqua	" 240

Gasificazione discontinua	pag. 243
Principali tipi di gasogeni discontinui	" 252
Gasificazione a marcia continua	" 255
Principali tipi di gasogeni a ossigeno	" 259
Produzione dell'idrogeno dal gas di cokeria	" 268
Depurazione dell'idrogeno	" 276
Idrogeno elettrolitico	" 279
Sintesi dell'ammoniaca	" 299
Processo S.G. Farbenindustrie	" 305
Processo Fauser	" 314
Processo Claude e Casale	" 317
Processo Casale	" 324
Altri metodi di produzione di $NH_3$	" 328
Acido nitrico	" 330
Acido nitrico da nitrato sodico	" 332
Acido nitrico per ossidazione dell'azoto	334
Acido nitrico per ossidazione dell'am- moniaca	" 340
Concentrazione dell'acido nitrico	" 350
Produzione diretta dell'acido nitrico concentrato	" 357
Fertilizzanti	" 364
Fertilizzanti azotati	" 369
Fabbricazione del solfato ammonico	" 373
Solfato ammonico da gesso	" 377
Nitrato ammonico	" 378
Calciocianamide	" 382
Fabbricazione del carburo di calcio	" 385
Fabbricazione della calciocianamide	" 392
Fertilizzanti fosfatici	" 394
Fabbricazione dei perfosfati	" 398
Fosfato doppio-nitrofosfato e scorie Thomas	" 403
Fertilizzanti potassici	" 408
Utilizzazione delle acque madri saline	" 412
Estrazione del sale dalle saline	" 415
Salgemma	" 418
Carbonato di sodio	" 423

pag.	243	Processo Leblanc	pag.	428
tinui"	252	Soda caustica da carbonato sodico	"	443
"	255	Soda elettrolitica	"	452
geno "	259	Scelta degli elettrodi	"	459
li		Vari tipi di celle	"	465
"	268	Applicazione del cloro sottoprodotto dei		
"	276	processi elettrolitici	"	472
"	279	Acido cloridrico	"	476
"	299	Ipoclorito e cloruro di calce	"	487
"	305	Clorati	"	493
"	314	Perclorati	"	494
"	317	Acqua ossigenata	"	496
"	324	Acido solforico	"	499
"	328	Arrostimento delle piriti	"	506
"	330	Fabbricazione dell'acido solforico col		
"	332	metodo delle camere	"	511
azoto	334	Reazioni delle camere di piombo	"	515
am-		Bilancio termico delle camere di piombo	"	519
"	340	Moderni tipi di camere di piombo	"	522
"	350	Concentrazione dell'acido solforico	"	526
ico		Acido solforico con il processo cata-		
"	357	litico	"	530
"	364	Alluminio	"	545
"	369	Processo Haglund	"	547
"	373	Processo al carbonato sodico	"	550
"	377	Processo Federsen	"	552
"	378	Processo Bayer	"	552
"	382	Allumina dal caolino	"	559
o	385	Allumina dalle leuciti	"	560
e	392	Fabbricazione dell'alluminio	"	563
"	394	Magnesio	"	572
"	398	Leghe leggere	"	578
ie		Berilio	"	582
"	403	Calcio	"	584
"	408	Sodio	"	585
line	412	Rame	"	591
"	415	Flottazione dei minerali	"	593
"	418	La flottazione nella pratica industriale	"	609
"	423	Torrefazione dei solfuri di rame	"	612

Processo tedesco	pag. 613
Processo inglese	" 615
Conversione	" 617
Raffinazione termica	" 619
Raffinazione elettrolitica	" 620
Metallurgia dello zinco	" 623
Processo per via termica	" 625
Riduzione	" 626
Raffinazione dello zinco	" 629
Processo per via umida	" 631
Piombo	" 635



BIBLIOTECA CENTRALE

54014