

# INDUSTRIA CLORO-SODA – PARTE 2: PROCESSO SOLVAY –

versione#B1 - Prof.A.Tonini – [www.andytonini.com](http://www.andytonini.com)

**INDICE:** PROC.SOLVAY – SCHEMA – APPENDICE -

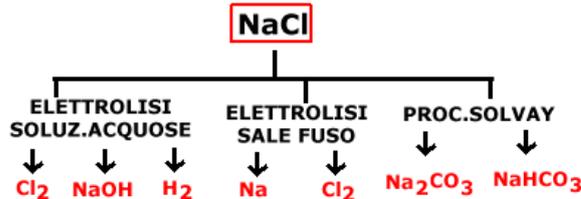
## DIAGRAMMA A BLOCCHI:

### NaCl

→DAL MARE(saline) -30g/l (23-33%)  
→da MINIERE SALGEMMA (dissoluzione ricristallizzazione purificazione →salamoia)

### USI dei PRODOTTI Ind. CLORO-SODA:

industrie **vetro**, saponi, carta, disinquinamento, tessile, conciaria, polimeri e fibre; **detergenti**, solventi clorurati, reagenti base, [prodוז.cloro: 95% da proc.elettrolitici].

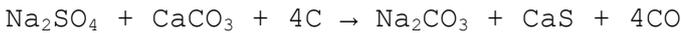
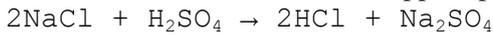


## PRODUZIONE DI SODA: - NaCarbonato Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - NaBicarbonato NaHCO<sub>3</sub>

### PROCESSI:

#### 1 - PROCESSO LEBLANC:

Il chimico Nicolas Leblanc nel 1792 sviluppò il primo processo sintetico per la produzione di soda, secondo le due reazioni:



tale processo ebbe vita breve, fino alla fine Ottocento, soppiantato fin dal 1861 dal processo SOLVAY.

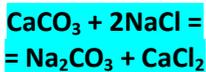
**2 - PROCESSO SOLVAY:** produzione da NaCl CaCarbonato e NH<sub>3</sub>; serie di reazioni integrate; vedi oltre.

**3 - PROCESSO da minerale TRONA:** è un processo che sta sostituendo i precedenti; parte dal **minerale** bicarbonato di sodio biidrato [Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> • NaHCO<sub>3</sub> • H<sub>2</sub>O], molto diffuso nel mondo, ed i cui giacimenti principali oggi sono negli USA [Wyoming], in Turchia, nei laghi salati di tutto il mondo, dal Tibet, all'Iran, al Sudan, alla Mongolia.

La trona viene estratta meccanicamente, anche se nel corso del Novecento sono state brevettate (senza successo pratico) diverse tecniche dette *a solvente*, che utilizzerebbero acqua per la dissoluzione del minerale e la successiva estrazione. Dopo l'estrazione il minerale viene calcinato, frantumato per ottenere la soda grezza (ricca di impurezze del minerale originario). Quindi si passa alla purificazione che consiste nella dissoluzione, filtrazione e ricristallizzazione del carbonato di sodio monoidrato.

### PROCESSO SOLVAY –

Il processo Solvay è un processo di sintesi industriale di Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e NaHCO<sub>3</sub> [sottoprodotto CaCl<sub>2</sub>] che può essere illustrato mediante una serie di reazioni esposte nel **diagramma a blocchi** in figura. Globalmente si ha:



Questa reazione non può essere effettuata, [ $\Delta H = +20 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta G = +60 \text{ kJ/mol}$ ] e decorre solo da destra a sinistra, per la scarsa solubilità in acqua del carbonato di

calcio rispetto al carbonato di sodio. Attraverso il processo Solvay, essa può avvenire [sin→des] ed è la risultante della somma di tutte le reazioni del processo. L'ammoniaca viene utilizzata e riciclata per avere questa serie di reazioni che portano alla produzione di Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

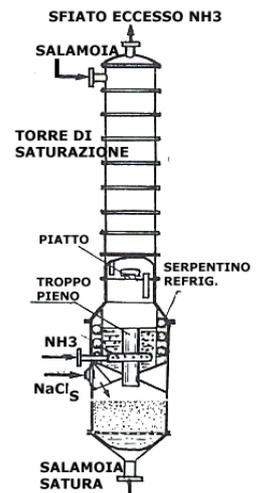
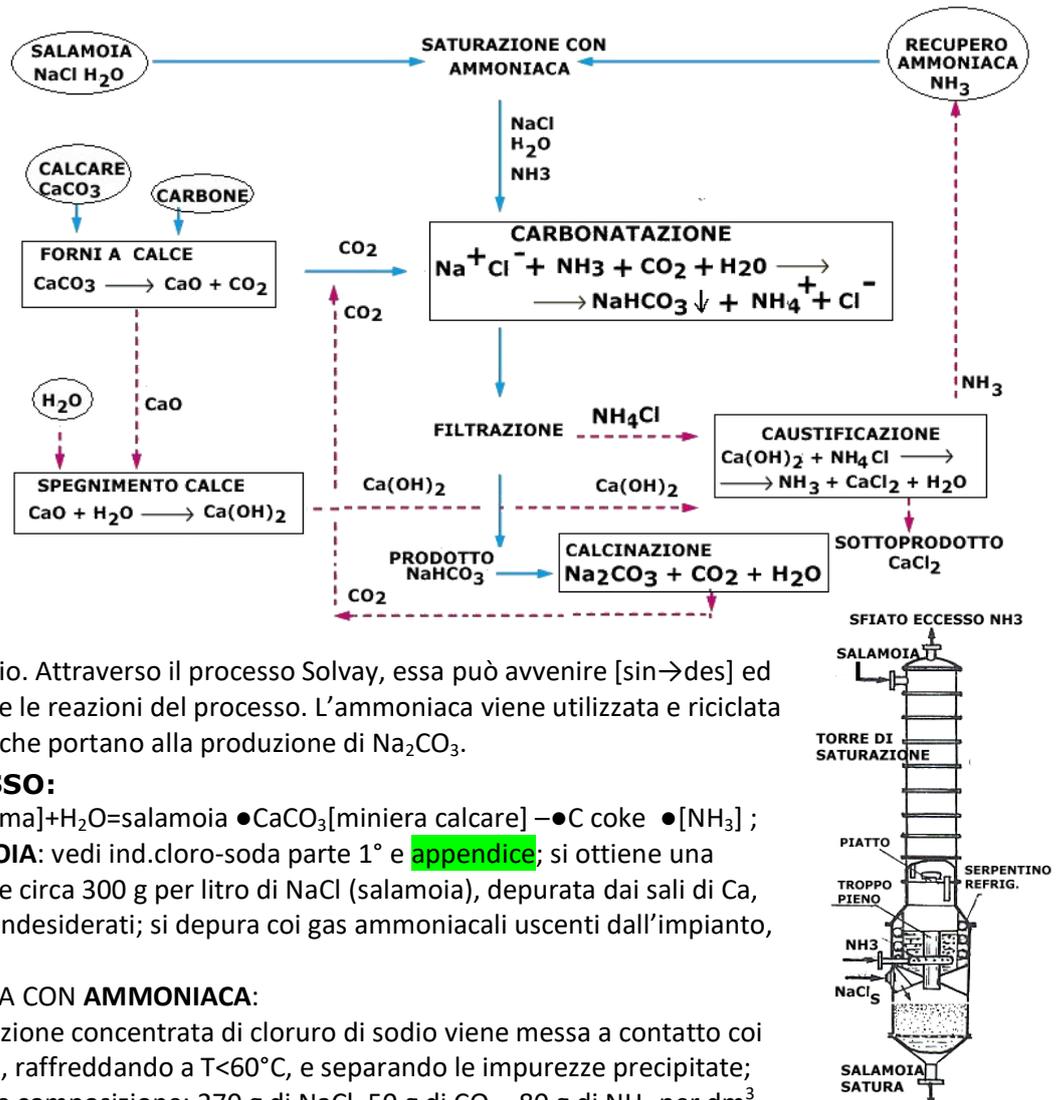
### DESCRIZIONE DEL PROCESSO:

a) **MATERIE PRIME:** •NaCl[salgemma]+H<sub>2</sub>O=salamoia •CaCO<sub>3</sub>[miniera calcare] –•C coke •[NH<sub>3</sub>];

b) **PURIFICAZIONE DELLA SALAMOIA:** vedi ind.cloro-soda parte 1° e **appendice**; si ottiene una soluzione quasi satura, contenente circa 300 g per litro di NaCl (salamoia), depurata dai sali di Ca, Mg, Fe che darebbero precipitati indesiderati; si depura coi gas ammoniacali uscenti dall'impianto, precipitandoli e separandoli;

c) **SATURAZIONE DELLA SALAMOIA CON AMMONIACA:**

nel reattore di **saturazione** la soluzione concentrata di cloruro di sodio viene messa a contatto coi gas ammoniacali, in difetto di NH<sub>3</sub>, raffreddando a T<60°C, e separando le impurezze precipitate; la salamoia uscente ha la seguente composizione: 270 g di NaCl, 50 g di CO<sub>2</sub>, 80 g di NH<sub>3</sub> per dm<sup>3</sup>.



d) **CARBONATAZIONE:**

la CO<sub>2</sub>, proveniente dai forni a calce e di calcinazione, è immessa nella salamoia ammoniacale in due tempi, provocando la precipitazione del Na-bicarbonato, con due reazioni successive:

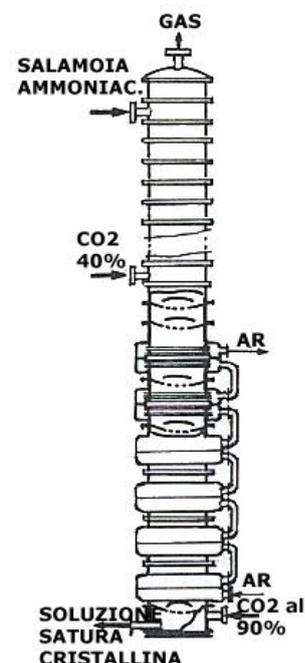


si ottiene la precipitazione del bicarbonato sodico quando il prodotto delle concentrazioni degli ioni Na<sup>+</sup> e HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> raggiunge il prodotto di solubilità; ciò avviene quando il tenore di CO<sub>2</sub> nella salamoia supera i 65g/l; inoltre, per spostare l'equilibrio, si diminuisce la temperatura e si aumenta la concentrazione della CO<sub>2</sub> nei gas.

Torri di carbonatazione a piatti: di solito 4÷5 torri, di cui la prima torre è in fase pulitura, per sciogliere con la salamoia fresca in arrivo le incrostazioni, le altre torri in parallelo in fase di produzione [vedi fig.];

- zona superiore: salamoia ammoniacale + CO<sub>2</sub> [al 40%] da forni a calce; a T> per ingrossamento dei germi che si formano; [formazione di pochi germi cristallini che si accrescono].

- zona inferiore: salamoia ammoniacale + CO<sub>2</sub> [al 75÷90% e p=3bar] da forni di calcinazione di bicarbonato; zona raffreddata a T<60°C, per accrescimento germi e aumento di conversione; per avere cristalli di buona dimensione e filtrabilità [grana grossa] è necessario operare nella zona di cristallizzazione a T=35°- 40°C.

e) **FILTRAZIONE**

la soluzione satura cristallina viene inviata a filtri a tamburo/a nastro sotto vuoto; si separa il bicarbonato di sodio cristallino; la soluzione filtrata [(NH<sub>4</sub>)bicarbonato e cloruro + NaCl] viene inviata alla torre di caustificazione per recuperare NH<sub>3</sub>;

f) **CALCINAZIONE:**

il **filtrato cristallino** di NaHCO<sub>3</sub> viene convertito in carbonato di sodio per riscaldamento nel forno di **calcinazione a T=180°÷280°C**, a circolazione esterna di fumi caldi, liberando acqua e anidride carbonica che raffreddati sono inviati alla carbonatazione [CO<sub>2</sub> al 75÷90%]:



previa successiva depurazione, vengono prodotti sia **Na-bicarbonato** che **Na-carbonato** [soda ash].

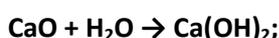
g) **FORNI A CALCE:**

avviene la decomposizione, in presenza di carbone coke C come vettore di energia, del carbonato di calcio:



nel forno vengono mescolati calcare naturale e coke metallurgico a basso contenuto di impurezze; insufflando aria in continuo nella parte inferiore del forno avviene la combustione del coke a T=900-1050 °C. Dall'alto del forno esce un gas che contiene 30÷40% di CO<sub>2</sub>, con polveri e particelle solide eliminate, dopo un raffreddamento, con lavaggio con acqua e successiva filtrazione; quindi i gas sono inviati alla torre di carbonatazione. L'ossido di calcio viene scaricato e passato al processo successivo.

**h) SPEGNIMENTO DELLA CALCE:** produzione dell'idrossido di calcio [sospensione di latte di calce] in idratatori rotanti secondo la reazione:

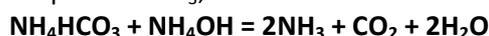
i) **CAUSTIFICAZIONE:**

la soluzione filtrata, contenente vari sali disciolti, tra cui NH<sub>4</sub>Cl, NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>, e NH<sub>4</sub>OH, viene inviata alla torre di caustificazione, dove avviene la reazione tra Ca-idrossido e NH<sub>4</sub>-cloruro con recupero di NH<sub>3</sub>, in più fasi, con reazione complessiva:



-testa colonna: raffreddamento [T=55°C] dei gas uscenti, per evitare ricombinazione di NH<sub>3</sub> con CO<sub>2</sub>; i gas uscenti sono ricchi di NH<sub>3</sub>, e sono inviati alla torre di saturazione della salamoia entrante;

-zona alta: riscaldamento per sviluppare parte di NH<sub>3</sub>; la soluzione filtrata da' luogo alla reazione:



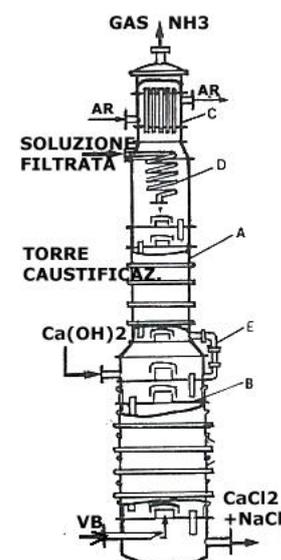
-zona bassa: avviene la reazione  $2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Ca(OH)}_2 = 2\text{NH}_3 + \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

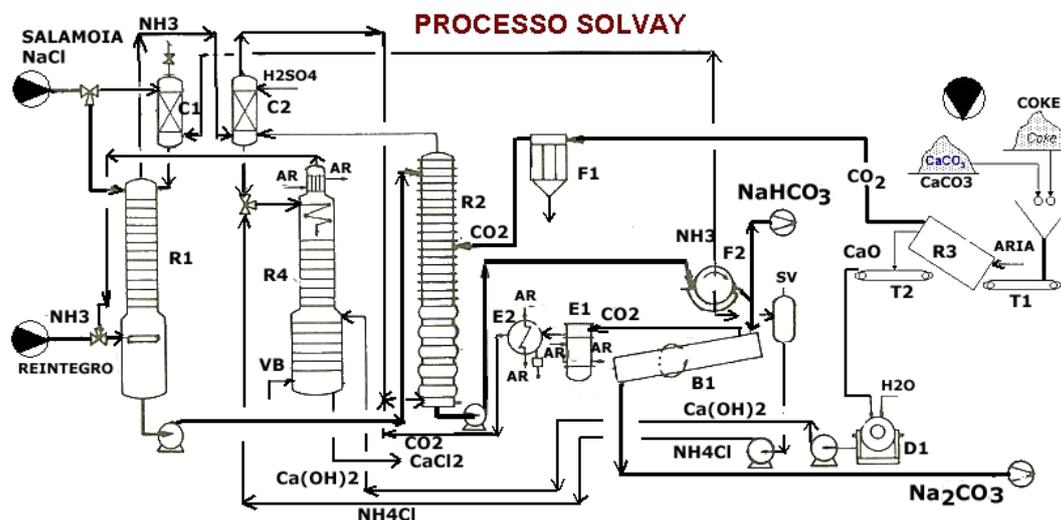
per facilitare lo strappaggio di NH<sub>3</sub> si inietta dal basso della torre Vapore;

- l'ammoniaca viene completamente riciclata [->PROCESSO ECONOMICAMENTE ACCETTABILE], tranne reintegro; quindi solo la **salamoia** (il cloruro di sodio) il **calcare** (il carbonato di calcio), [il coke], e **acqua** vengono consumati, e l'unico prodotto di scarto è il **cloruro di calcio**.

- con opportuni successivi trattamenti si ottengono i tipi di prodotti commerciali richiesti.

[[INDICE](#)]



**SCHEMA GENERALE DELL'IMPIANTO SOLVAY: [N.B.: colonne R multiple]**

**LEGENDA:**

|                 |                   |                     |                                    |                                  |
|-----------------|-------------------|---------------------|------------------------------------|----------------------------------|
| R1 SATURATORE   | R2 CARBONATAZIONE | R3 FORNO CALCARE    | R4 CAUSTIFICAZIONE                 | D1 SPEGNIMENTO CaO               |
| B1 CALCINAZIONE | F1 FILTRO POLVERI | F2 FILTRO CRISTALLI | C1 ASSORBIMENTO VAPORI AMMONIACALI | C2 ASSORBIMENTO VAP. AMMONIACALI |

N.B.: torre C1: assorbimento di vapori ammoniacali con salamoia fresca e riciclo in R1;

torre C2: assorbimento di vapori ammoniacali con ac.solforico  $\rightarrow$   $(NH_4)$ -solfati riciclati in R4;

**TRATTAMENTI di DEPURAZIONE dei PRODOTTI:**

(1) FILTRAZIONE  $\rightarrow NaHCO_3$  (2) CALCINAZIONE  $\rightarrow Na_2CO_3$  SODA LEGGERA (polvere)

(3) DENSIFICAZIONE  $[Na_2CO_3 + H_2O] +$  ESSICCAMENTO  $\rightarrow Na_2CO_3$  SODA DENSA (maggiore uso ind.le)

(4) BICARBONATAZIONE:  $Na_2CO_3 + H_2O + CO_2 \rightarrow NaHCO_3$  BICARBONATO RAFFINATO

**RISULTATI:**

da 1,48t NaCl + 1,2t  $CaCO_3$  + 0,11t coke + 1kg reintegro  $NH_3 \rightarrow 1 t Na_2CO_3$ ; resa su NaCl  $\cong 75\%$ .

[[INDICE](#)]

**APPENDICE:** -----

**PROBLEMATICHE AMBIENTALI –**
**1- TRATTAMENTO DELLA SALAMOIA** [da Tecnologia Ind.le.it- ICP NUM 1\_GENNAIO 2008]

L'impianto principale di Rosignano in termini quantitativi di materiali prodotti è la "sodiera", che produce più di un milione di tonnellate/anno di carbonato e bicarbonato di sodio. Sia la sodiera sia l'impianto cloro-soda (celle elettrolitiche) vengono alimentati con una salamoia (acqua satura di sale, 250÷300 grammi/dm<sup>3</sup>) che proviene dalle miniere di salgemma di Ponteginori e Saline di Volterra, tramite una tubazione di quasi 40 km.

Questa salamoia contiene delle impurità, sia solidi in sospensione sia presenti sotto forma di altre sostanze chimiche disciolte, quali solfati, carbonati, calcio, magnesio e iodio. I requisiti operativi della tecnologia di elettrolisi a membrana sono molto restrittivi verso tali impurezze, in particolare nei confronti dello iodio, che può essere tollerato solo a livello di qualche ppb; è stato quindi necessario realizzare una depurazione spinta, in più fasi.

La depurazione primaria è localizzata in sodiera; qui tramite filtrazione vengono rimossi gli insolubili. Successivamente la salamoia passa agli impianti di depurazione secondaria, dove è sottoposta dapprima a decarbonatazione e, per un trattamento molto importante, nelle colonne di resine a scambio ionico per la rimozione di iodio, calcio e magnesio, che potrebbero provocare danni irreversibili alle membrane delle celle elettrolitiche.

Deve essere posto nella giusta evidenza che il trattamento di deiodazione è stato realizzato sulla base delle ricerche condotte nei laboratori di ricerca elettrochimica di Rosignano. Si tratta di un processo originale e quindi brevettato; costituisce anche la prima applicazione al mondo di tale tecnologia. La deammoniazione e la debromazione rappresentano l'ultima fase del trattamento della salamoia, necessarie per garantire le specifiche sulla qualità del cloro prodotto.

**2- I REFLUI LIQUIDI** [da Legambiente-2007]

I reflui sono caratterizzati da elevate quantità di materiali solidi inerti in sospensione di diversa granulometria (carbonato di calcio, silice, argille ed altri) per un quantitativo di circa 200.000 t/anno. Le particelle più grossolane, sedimentando in prossimità della costa hanno costituito nei decenni le caratteristiche "spiagge bianche" Solvay, mentre le particelle più fini, restando sospese, danno luogo ad una estesa ed evidente torbidità superficiale delle acque marine, tenendo a depositarsi verso il largo. La riduzione del quantitativo di solidi sospesi era tra le finalità che l'azienda ha stabilito nell'Accordo di programma del 2003, proponendosi di arrivare a ridurre del 70% questo quantitativo entro il 2007, mediante interventi sulla gestione dell'approvvigionamento del calcare, con interventi sul ciclo produttivo e con interventi di recupero di materia.

3- FOTO IMPIANTO SOLVAY – Rosignano

