



DETERMINAZIONE ON-LINE DEL TRICLORURO DI AZOTO

Un'applicazione industriale relativa alla misura di un parametro cruciale nel processo di produzione del cloro. L'esperienza vissuta nello stabilimento Solvay di Rosignano

Il processo per la produzione industriale di cloro è costituito da un procedimento di elettrolisi che utilizza la salamoia prodotta da una soluzione concentrata di cloruro di sodio disciolto in acqua. Il trattamento di depurazione al quale viene sottoposta la salamoia prima di essere impiegata nel processo produttivo, non permette la rimozione completa dell'ammoniaca e dei derivati dell'azoto eventualmente contenuti sia nel sale che nell'acqua. Normalmente i composti dell' N_2 sono presenti a concentrazioni variabili da pochi ppm fino circa 1.000 ppm. Durante la produzione del cloro per elettrolisi, per effetto di una reazione secondaria, i composti dell'azoto si trasformano in un prodotto indesiderabile che è il tricloruro di azoto (NCI_3).

Si tratta di una sostanza volatile di colore giallastro con un punto di ebollizione di $71^\circ C$ che, soprattutto nella fase di stoccaggio del prodotto finale, tende a stratificarsi e a concentrarsi. Poiché a concentrazioni maggiori del 3% in peso il tricloruro di azoto ha un alto potenziale esplosivo, la sua presenza all'interno del cloro deve essere tenuta in continuazione sotto stretto controllo, in maniera da non superare la soglia limite consigliata dell'1%. In pratica, nello stabilimento Solvay sono adottate ulteriori misure di sicurezza e tale soglia limite è fissata in 10 mg/kg (0,001%). Come detto, i composti dell'azoto presenti nella salamoia sono la principale fonte di origine del tricloruro di azoto, per esempio un solo ppm di NH_4 in salamoia, può determinare una concentrazione di

50 ppm di NCI_3 in cloro, da cui si evince che tenere sotto controllo la concentrazione di ammonio nella salamoia è un valido sistema per prevenire una concentrazione di tricloruro di azoto in cloro oltre i limiti di sicurezza. Nel processo di purificazione della salamoia denominato deammoniazione, il valore consigliato di ammonio è $<0,2$ ppm di NH_4 .

Controllo, in tempo reale, dei parametri e standard di sicurezza

Sulla base di questi presupposti la Solvay, per il suo stabilimento di Rosignano, si era prefissata l'obiettivo di individuare un analizzatore chimico on-line che potesse assicurare in tempo reale il controllo dei parametri, entro i

livelli consigliati e contemporaneamente garantire gli standard di sicurezza richiesti dall'azienda.

Dopo un'attenta valutazione delle diverse metodologie disponibili, venne deciso di procedere con quella colorimetrica, che è l'unica che permette di rivelare con l'affidabilità e la precisione richieste, i bassi valori di concentrazione da misurare.

Pertanto, circa 4 anni fa, la Solvay si rivolse alla Seres, una società francese produttrice di analizzatori chimici on-line e membro dell'associazione Euro Chlor, che raccoglie produttori e fornitori specifici per l'industria del cloro. L'azienda d'Oltralpe è rappresentata in Italia dalla Isoil Industria. I risultati della collaborazione ha permes-

sino è stato raggiunto l'obiettivo di ottenere una misura in continuo e affidabile del tricloruro di azoto in cloro.

La presa campione per l'analisi di tricloruro è stata effettuata sulla linea di uscita dai compressori di cloro; per esigenze di misura, la linea allo strumento è stata ridotta in pressione a 0,2 bar. Inoltre, all'analizzatore è stata portata anche una linea campione di salamoia in ingresso alle celle, per la misura del-

ta la misura di tricloruro dopo avere diluito il campione con acqua demineralizzata ed eliminato l'eccesso di cloro tramite



Armadio per analizzatore di NCI3 installato a Rosignano

Un analizzatore chimico on line per assicurare in tempo reale il controllo dei parametri e garantire gli standard di sicurezza

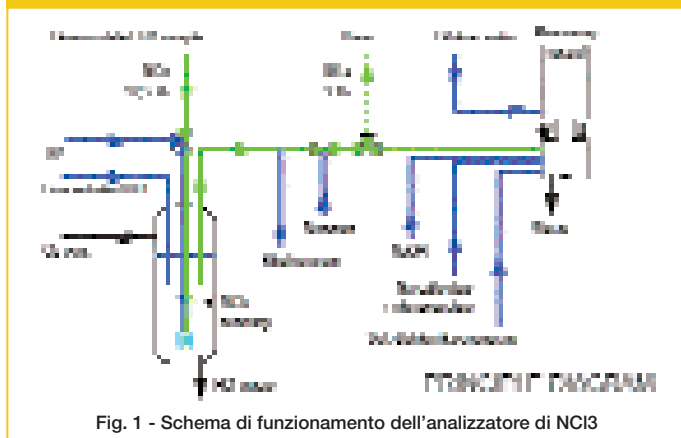


Fig. 1 - Schema di funzionamento dell'analizzatore di NCI3

so di realizzare un analizzatore da processo in grado di misurare la concentrazione di tricloruro di azoto in cloro gas e alternativamente la concentrazione di ammoniaca in salamoia. La messa a punto dell'apparecchiatura ha richiesto un lungo periodo di affinamento durante il quale i tecnici dello stabilimento Solvay sono stati supportati da quelli della Seres, ma alla

l'ammonio. Lo strumento è stato posto all'interno di una cabina condizionata e oscurata.

Quest'accorgimento è stato adottato a causa della caratteristica del tricloruro di azoto di essere fotosensibile.

strippaggio con azoto. La seconda parte dell'analizzatore è costituita dalla cella di misura fotometrica dove, in base all'intensità del colore sviluppatosi, viene determinata la concentrazione del composto da misurare, come indicato nella figura 1.

Durante la fase di assorbimento del tricloruro in HCl, lo strumento esegue tre analisi di ammonio nella salamoia.

I campi di lavoro impostati sono i seguenti:

- 0-23 ppm di NCI3 con valori normali di circa 5 ppm
- 0-10 ppm di NH4 con valori normali <0,1 ppm

La precisione ottenuta è soddisfacente e, rispetto al dato analitico di laboratorio, per il tricloruro è di ± 2 ppm, mentre per l'ammonio è di $\pm 0,1$ ppm. La precisione sul parametro tricloruro, apparentemente molto scarsa, tiene in considerazione sia l'errore analitico dello strumento che quel-

L'analizzatore da processo

Lo strumento si compone di 2 parti: la prima è quella di assorbimento del cloro in HCl, nella quale avviene la reazione seguente:



l'assorbimento dura circa 2 ore, a una portata di 25 l/h; al termine viene esegui-



Le varie parti dell'analizzatore assemblate all'interno dell'armadio

durante l'installazione per evitare che la luce ambiente potesse distruggere il tricloruro di azoto in cloro e quindi rendere impossibile la misura in continuo. Lo stesso accorgimento è stato ovviamente adottato per il campionamento in laboratorio.

Considerazioni conclusive

L'introduzione dell'analizzatore on line di

cloro, riducendo contemporaneamente la mole di lavoro degli operatori di laboratorio. Inoltre, garantisce l'integrità del campione evitando le difficili e rischiose operazioni di campionamento e preparazione manuale del cloro per l'analisi in laboratorio. Senza dimenticare il consistente risparmio dovuto alla messa fuori servizio dei filtri a carbone attivo, utilizzati in precedenza per assicurare un'ulteriore purezza del cloro gas a valle della produzione e il cui costo di manutenzione annuo era decisamente elevato.

La Seres produce altri strumenti dedicati al processo di produzione del cloro, tra cui l'analizzatore di calcio e magnesio in

lo introdotto dal campionamento e dalla successiva analisi di laboratorio. In realtà, utilizzando uno standard di NH_4 in HCl , l'errore strumentale è decisamente inferiore ed è compreso entro il $\pm 5\%$.

Dal punto di vista della manutenzione, lo strumento richiede il ripristino dei reagenti ogni 15 gg, una verifica della calibrazione con soluzioni standard sia di NH_4 in acqua, sia di NH_4 in HCl direttamente nel reattore ogni 15 gg e mensilmente un controllo di laboratorio. La sostituzione dei tubicini delle pompe e un controllo di massima sulle parti in movimento avvengono ogni 2 mesi.

L'indice di affidabilità, in termini di disponibilità della misura nell'arco dei 3 anni di funzionamento, dopo la messa a punto del sistema, è del 99%.

Una particolare attenzione è stata posta

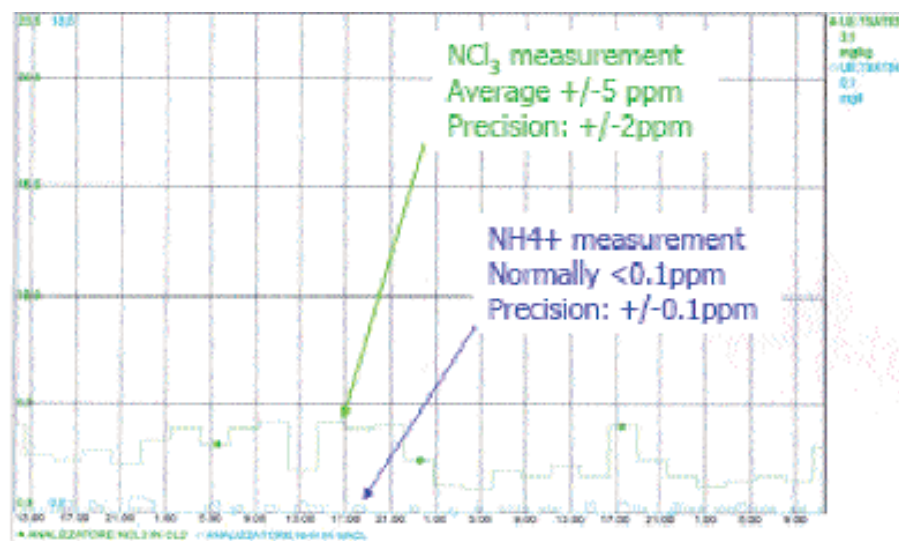


Fig. 2 - I risultati ottenuti su un arco temporale di 3 giorni

tricloruro di azoto è vantaggiosa poiché permette di aumentare la frequenza delle misure e, quindi, di elevare gli standard di sicurezza a valle della produzione di

salamoia, impiegato nella determinazione di inquinanti a livello di ppb e installato da tempo nello stabilimento Solvay di Rosignano.