



Application Note AN-PAN-1005

# Analisi online di calcio e magnesio nella salamoia

Il cloro viene prodotto dal sale (salamoia) tramite tre principali tecnologie. In Europa, la tecnologia a membrana rappresenta ora l'85% [1], seguita dal processo a diaframma (10%), mentre il processo con celle di mercurio è stato completamente eliminato (dal 2020). Altre tecnologie minori rappresentano il restante 5% della produzione di cloro-alcali.

Quando si produce cloro attraverso il processo di elettrolisi a membrana, la purezza della salamoia è molto importante. La presenza di impurità come calcio e magnesio può ridurre le prestazioni e la durata delle membrane o danneggiare gli elettrodi. Il

blocco parziale della membrana porta a costi operativi elettrici più elevati e all'alto costo associato alla sostituzione delle membrane.

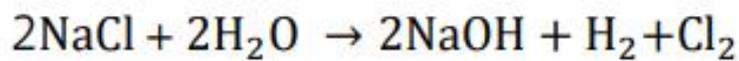
Questa Application Note del processo si concentra sul monitoraggio delle impurità di calcio e magnesio (note come durezza) nelle salamoie utilizzate per la produzione di cloro e soda caustica durante il processo cloro-alcali. Mediante l'analisi di processo online, è possibile ottenere informazioni importanti sul processo di rimozione delle impurità in modo tempestivo ed evitare le costose ostruzioni delle membrane.

## INTRODUZIONE

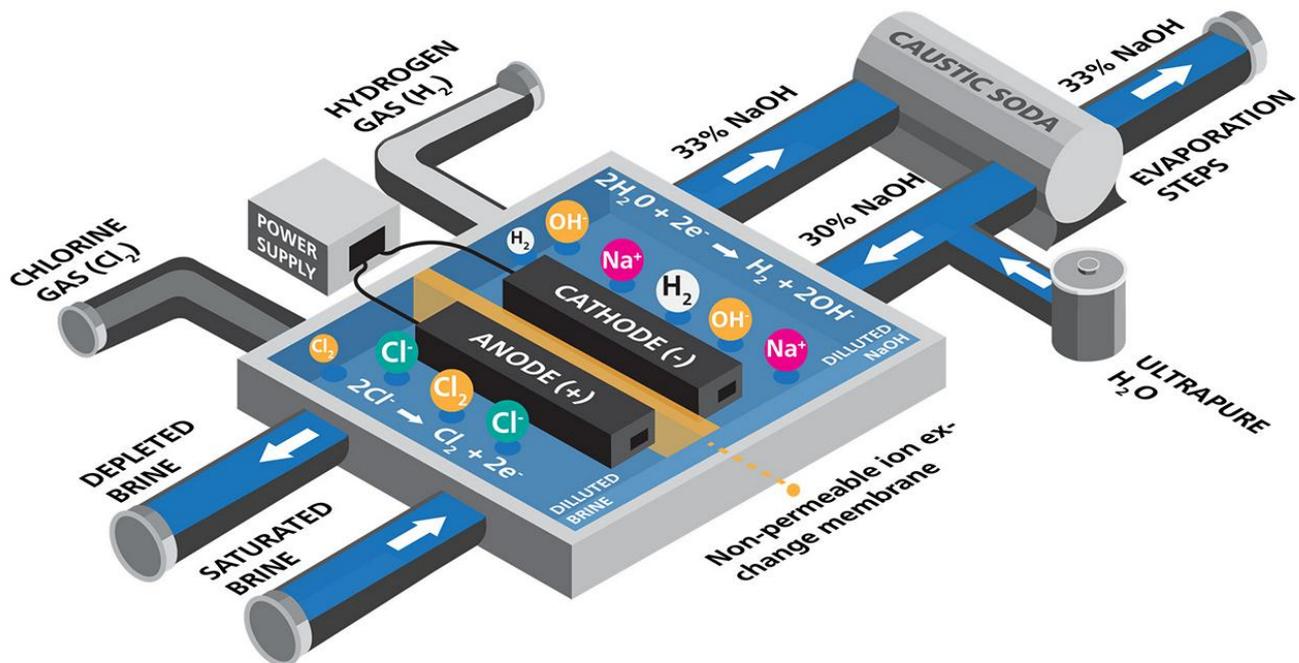
Il cloro e la soda caustica sono utilizzati come materie prime nei processi di produzione per diversi mercati (ad esempio, pasta di legno e carta, petrolchimico e farmaceutico). Il processo cloro-alcali produce cloro e soda caustica tramite l'elettrolisi di soluzioni di cloruro di sodio (cioè salamoia) (**Reazione 1**). Questo processo è responsabile del 95% del cloro prodotto a livello globale [2]. Idrogeno ( $H_2$ ) è un coprodotto del processo cloro-alcali e può essere utilizzato per

produrre altre sostanze chimiche (ad es.  $HCl$ ,  $NH_3$ ,  $H_2O_2$ ,  $CH_3OH$ , e altro) o anche come utility per produrre vapore ed elettricità.

La tecnica di elettrolisi più comunemente applicata in Europa è la **tecnica delle cellule a membrana** (85%) [1]. Tutti i nuovi impianti si basano sull'elettrolisi a membrana della salamoia, che non include mercurio e amianto come le altre due principali tecnologie.



**Reaction 1.** Reazione complessiva del processo cloro-alcali.



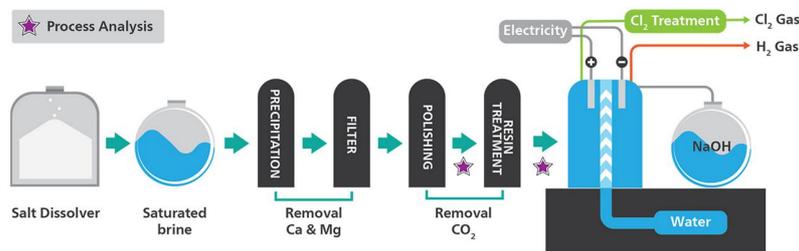
**Figure 1.** Schema della tecnica delle cellule a membrana per la produzione di cloro. Adattato da [www.eurochlor.org](http://www.eurochlor.org).

La purificazione della salamoia è un passaggio inevitabile per preservare le costose membrane e prolungare l'efficienza del processo di elettrolisi. Il

livello di impurità compreso il calcio ( $Ca^{2+}$ ) e magnesio ( $Mg^{2+}$ ) (altrimenti noto come durezza) si riduce in due fasi di trattamento.

Dopo il trattamento primario con idrossido di sodio e carbonato di sodio, le impurità precipitate ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Mg(OH)}_2$ ) vengono filtrate o decantate e la salamoia purificata passa attraverso un'unità di scambio ionico (trattamento secondario) prima del processo di

elettrolisi (Figura 1). L'efficienza dei trattamenti di decantazione e resina può essere calcolata in base a determinazione accurata della durezza prima e dopo l'inizio del trattamento secondario.



**Figure 2.** Illustrazione semplificata di un impianto di cloro-alcali con stelle che indicano dove possono essere integrati analizzatori di processo online.

Dopo che la salamoia ha subito un trattamento secondario con una resina a scambio ionico, le concentrazioni di impurità possono essere ridotte di un fattore 1000. Il controllo a monte della qualità della salamoia aiuta a superare problemi costosi, come il blocco delle membrane di elettrolisi o l'arresto dovuto all'esaurimento prematuro della resina a scambio ionico. Pertanto, la determinazione della durezza nella salamoia ultrapura è necessaria per prevenire danni a valle nel processo di elettrolisi. Se le membrane sono incrostate sono necessarie procedure

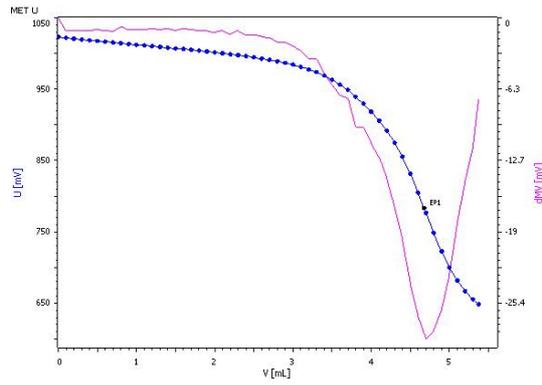
di bonifica molto costose.

Tradizionalmente, la salamoia può essere analizzata mediante titolazione di laboratorio (o fotometria). Tuttavia, questa metodologia non fornisce risultati tempestivi e richiede l'intervento umano per implementare i risultati dell'analisi di laboratorio nel processo. L'analisi di processo online consente un monitoraggio costante della qualità della salamoia senza lunghi tempi di attesa in laboratorio, fornendo risultati più accurati e rappresentativi direttamente in sala di controllo.

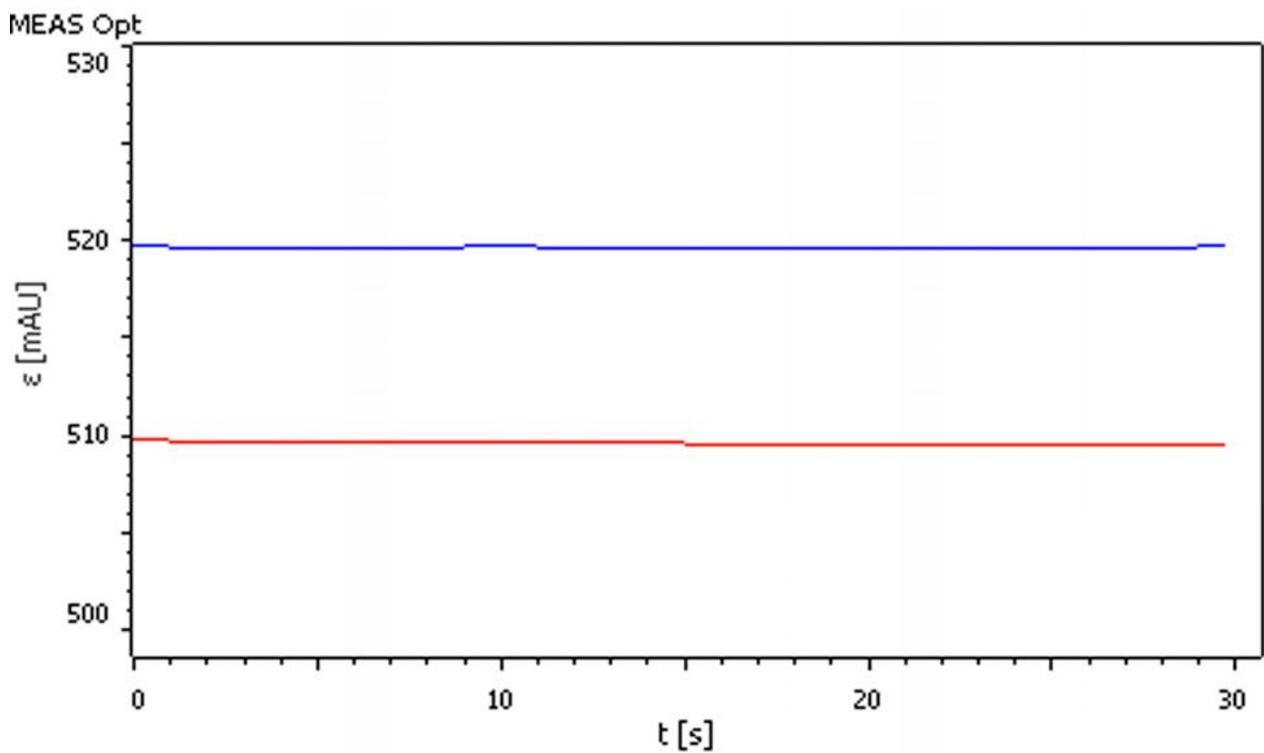
## APPLICAZIONE

La qualità della salamoia deve essere costantemente monitorata per evitare il blocco delle membrane di elettrolisi o l'arresto dovuto all'esaurimento prematuro della resina a scambio ionico. Gli analizzatori di processo Metrohm possono essere utilizzati in diverse fasi del processo (figura 2), da elevate concentrazioni di durezza nell'alimentazione a concentrazioni molto basse nella salamoia ultrapura. Il controllo a monte della qualità della durezza totale

prima dello scambio ionico del trattamento secondario viene comunemente misurato durante una titolazione EDTA, con il punto di flesso determinato tramite sonda a immersione con indicatore di colore (Figura 3). La quantità in tracce di durezza presente dopo il processo di purificazione secondaria viene comunemente determinata fotometricamente con un indicatore di colore (Figura 4).



**Figure 3.** Titolazione in linea per la durezza totale in salamoia (range mg/L) all'ingresso del trattamento di resina. Dati forniti dall'analizzatore di processo Metrohm Process Analytics 2035.



**Figure 4.** Misurazioni colorimetriche online iniziali (rosso) e finale (blu) della durezza in salamoia (intervallo  $\mu\text{g/L}$ ). Dati forniti dall'analizzatore di processo Metrohm Process Analytics 2035.

L'analisi online è una soluzione affidabile, che offre limiti di rilevamento estremamente bassi e risultati estremamente accurati, fornendo una garanzia aggiuntiva che le risorse aziendali costose siano salvaguardate. Gli analizzatori di processo di Metrohm Process Analytics monitoreranno la concentrazione di durezza totale nella salamoia 24 ore su 24 e invieranno avvisi automatici in caso di infiltrazione di impurità dallo scambiatore di ioni, consentendo un'azione rapida prima che le membrane vengano danneggiate.



**Figure 5.** Metrohm Process Analytics offre l'analizzatore di processo 2060 (a sinistra) e l'analizzatore di processo 2035 (a destra) per il monitoraggio continuo della salamoia in linea negli impianti di cloro-alcali

## NOTE

Altre applicazioni sono disponibili per l'industria dei cloro-alcali come: acidità, carbonato, idrossido, silice,

allumina, ammoniaca, iodato, stronzio, bario e cloro.

**Tabella 1.** Intervalli e limiti di rilevamento della durezza in salamoia prima e dopo il trattamento di purificazione secondaria (resina a scambio ionico).

Analita	Intervallo di concentrazione	Limite di rilevamento
<b>Trattamento resina in ingresso</b>		
Ca <sup>2+</sup>	0–20 mg/l	0,05 mg/l
Mg <sup>2+</sup>	0–10 mg/l	0,18 mg/l
<b>Trattamento resina in uscita</b>		
Ca <sup>2+</sup>	0–20 µg/l	0,4 µg/L
Mg <sup>2+</sup>	0–20 µg/l	0,4 µg/L

## ULTERIORI LETTURE

### Documenti correlati

[White Paper: Ottimizzazione della produzione di cloro-alcali attraverso l'analisi chimica online](#)

[Brochure: Industria del cloro-alcali – Soluzioni](#)

[affidabili online, inline e atline per le tue esigenze di processo](#)

## Applicazioni correlate per l'industria dei cloro-alcali

Analisi dell'ammoniaca con la produzione di salamoia  
satura di ammoniaca nel processo Solvay  
Determinazione online del litio nei flussi di salamoia

mediante cromatografia ionica  
Determinazione online di anioni in 50% NaOH e 50%  
KOH tramite IC (ASTM E1787-16)

## VANTAGGI PER L'ANALISI ONLINE

- Ambiente di lavoro più sicuro e campionamento automatizzato
- Aumenta la durata della membrana da un migliore e più rapido controllo del processo
- Aumento della qualità del prodotto finale (NaOH) grazie al monitoraggio online dell'efficienza dello scambiatore di ioni
- Diagnostica completamente automatizzata – allarmi automatici per quando i flussi di salamoia sono fuori dai parametri di specifica impostati



## RIFERIMENTI

1. Come vengono prodotti il cloro e la soda caustica? Euro Cloro 17.
2. Euro Cloro. Revisione dell'industria dei cloro-alcali; Rapporto tecnico; Euro Cloro 17, 2019.

## CONTACT

Metrohm Italiana Srl  
Via G. Di Vittorio, 5  
21040 Origgio (VA)

[info@metrohm.it](mailto:info@metrohm.it)

## CONFIGURAZIONE



### 2035 Process Analyzer - Fotometrico

Il 2035 Process Analyzer per misure fotometriche include un modulo fotometro compatto stabile su una vasta gamma di concentrazioni, termostato con capacità di agitatore. Questo analizzatore viene offerto con due opzioni: un sistema a cuvette oppure una sonda a immersione in fibra ottica. Il sistema a cuvette è compatto, in modo da ridurre il consumo di reagente, ma offre un percorso ottico lungo per un'alta sensibilità. La sonda ad immersione fibra ottica amplia la gamma di applicazione rendendo sostanzialmente semplice la misurazione accurata dei campioni ad alta concentrazione, attraverso l'uso di fasi di diluizione del campione interne e di un cammino ottico più piccolo rispetto al sistema della cuvetta.

L'analisi fotometrica è una tecnica comune ampiamente utilizzata che può determinare ioni come ammoniaca, manganese e ferro nell'acqua potabile o anche calcio e magnesio in soluzioni saline. Gli effetti indesiderati sulla matrice del campione, come il colore del campione o la torbidità, possono essere rimossi con misure differenziali, effettuate prima e dopo l'aggiunta di un reagente colorato.



## 2060 Process Analyzer

Il 2060 Process Analyzer è un analizzatore chimico per via umida online adatto a innumerevoli applicazioni. Questo analizzatore di processo prevede un nuovo concetto di modularità che consiste in una piattaforma centrale, chiamata «armadio di base».

L'armadio di base è composto da due parti. La parte superiore contiene uno schermo tattile e un PC industriale. La parte inferiore contiene una parte flessibile a umido in cui è alloggiato l'hardware per l'analisi effettiva. Se la capacità di base della parte a umido non è sufficiente a risolvere le sfide delle vostre analisi, è possibile aggiungere all'armadio di base fino a quattro ulteriori armadi con parte a umido per garantire uno spazio sufficiente a risolvere le sfide anche delle applicazioni più impegnative. Gli armadi aggiuntivi possono essere configurati in modo tale da combinare ciascun armadio con parte a umido con un armadio per reagente con rilevamento del livello (non a contatto) integrato, in modo migliorare il tempo di funzionamento dell'analizzatore.

Il 2060 Process Analyzer permette di eseguire diverse tecniche chimiche per via umida: titolazione, titolazione Karl Fischer, fotometria, misurazione diretta e metodi di aggiunta standard.

Per soddisfare tutti i requisiti del progetto (o tutte le vostre esigenze), sono disponibili sistemi di condizionamento del campione, a garanzia di una soluzione per analisi robusta. Possiamo offrire qualunque sistema di condizionamento del campione, ad esempio sistemi di raffreddamento o riscaldamento, degassificazione e riduzione della pressione, filtraggio e tanto altro.