

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Numéro de publication:

**0 396 174
A1**

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21)

Numéro de dépôt: **90201008.1**

(51)

Int. Cl.⁵: **C25B 15/04**

(22)

Date de dépôt: **23.04.90**

(30)

Priorité: **03.05.89 IT 2036289**

(43)

Date de publication de la demande:
07.11.90 Bulletin 90/45

(84)

Etats contractants désignés:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL SE

(71)

Demandeur: **SOLVAY & Cie (Société Anonyme)**
Rue du Prince Albert, 33
B-1050 Bruxelles(BE)

(72)

Inventeur: **Filippone, Mauro**
Via Solvay 6
I-Rosignano Marittimo (LI)(IT)
Inventeur: **Bigini, Stefano**
Via Forli 8
I-Rosignano Marittimo (LI))(IT)

(74)

Mandataire: **Anthoine, Paul et al**
SOLVAY & Cie Département de la Propriété Industrielle 310, rue de Ransbeek
B-1120 Bruxelles(BE)

(54)

Procédé pour positionner une unité anodique dans une cellule d'électrolyse à cathode de mercure, dans laquelle on produit du chlore.

(57)

Procédé pour positionner une unité anodique dans une cellule d'électrolyse à cathode de mercure, selon lequel on amène l'unité anodique dans une position de référence par rapport à la cathode de mercure, on écarte provisoirement l'unité anodique de la position de référence, on mesure la variation correspondante de la résistance électrique de la couche d'électrolyte séparant l'unité anodique de la cathode et on corrige la position de l'unité anodique lorsque la variation mesurée excède une valeur de seuil.

EP 0 396 174 A1

Procédé pour positionner une unité anodique dans une cellule d'électrolyse à cathode de mercure, dans laquelle on produit du chlore

La présente invention a pour objet un procédé pour régler la position des anodes dans les cellules d'électrolyse à cathode horizontale de mercure, utilisées pour la production de chlore par électrolyse d'une solution aqueuse de chlorure de sodium.

La distance séparant les anodes de la cathode est un paramètre important du fonctionnement des cellules d'électrolyse à cathode horizontale de mercure. Une distance excessive nuit au bilan énergétique de l'opération d'électrolyse, en occasionnant une perte inutile d'énergie électrique par effet Joule dans l'électrolyte. Une distance trop faible nuit aussi au bilan énergétique, en provoquant une chute du rendement électrochimique des réactions d'électrodes (la chute de rendement étant imputable à une réduction, au contact du mercure, d'une partie du chlore généré aux anodes). Il convient par ailleurs d'éviter que l'une ou l'autre anode entre occasionnellement en contact avec la cathode de mercure, car le court-circuit qui en résulterait serait susceptible d'occasionner des dégradations graves à l'anode, principalement dans le cas d'anodes en titane portant un revêtement actif à base d'oxyde de métal noble. Les causes d'une variation intempestive des distances anode-cathode ou d'un contact fortuit entre une anode et le mercure sont nombreuses; elles peuvent résider notamment dans une déformation ou une usure de l'anode, la formation d'agglomérats de gros mercure (appelé parfois "beurre de mercure") adhérent à la sole de la cellule ou flottant à la surface du mercure, une variation intempestive du niveau du mercure dans la cellule, une turbulence fortuite survenant dans l'écoulement du mercure. Pour optimiser le fonctionnement des cellules à mercure, il est dès lors nécessaire de contrôler périodiquement la position des anodes dans les cellules d'électrolyse et d'opérer éventuellement un ajustement des anodes.

Dans le brevet BE-A-668236 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED), on décrit un procédé pour régler la position d'une anode dans une cellule à cathode de mercure, selon lequel on mesure la résistance électrique de la couche de saumure de chlorure de sodium séparant l'anode de la cathode, on compare la valeur mesurée de la résistance à une valeur de consigne et on déplace l'anode jusqu'à lui faire occuper une position de référence pour laquelle ces deux valeurs s'égalent.

Dans ce procédé connu, il est difficile, voire impossible, de tenir compte des imperfections des anodes, dans le calcul de la valeur de consigne. Ces imperfections comprennent des zones locales dépourvues du revêtement actif pour la réaction d'électrode, des défauts de planéité, un manque de parallélisme avec la nappe de mercure. Elles sont notamment liées à l'âge des anodes et à leur degré d'usure, et il est pratiquement impossible de déceler leur apparition et leur évolution pendant l'électrolyse et de chiffrer leur incidence sur la valeur de consigne précitée.

L'invention fournit un procédé qui perfectionne le procédé connu décrit plus haut, en faisant intervenir les imperfections des anodes dans le réglage des distances anode-cathode des cellules à mercure.

L'invention concerne dès lors un procédé pour positionner une unité anodique dans une cellule d'électrolyse à cathode de mercure dans laquelle on produit du chlore sur une zone active de l'unité anodique par électrolyse d'une saumure de chlorure de sodium; selon l'invention, on amène l'unité anodique dans une position de référence pour laquelle la résistance électrique de la couche de saumure située entre la zone active de l'unité anodique et la cathode est égale à une valeur de consigne, on écarte provisoirement l'unité anodique de la position de référence, d'une distance définie, on mesure la variation correspondante de la résistance électrique de la couche de saumure et on corrige la position de l'unité anodique lorsque la variation mesurée excède une valeur de seuil.

Dans le procédé selon l'invention, l'unité anodique peut être une anode individuelle ou un groupe d'anodes déplaçables ensemble vis-à-vis de la cathode de mercure, par exemple un groupe d'anodes fixées ensemble, en dérivation, à un collecteur de courant rigide et déplaçable.

La zone active de l'unité anodique est la zone de celle-ci, qui participe effectivement à la réaction électrochimique d'oxydation des ions chlorure pendant l'électrolyse.

La position de référence de l'unité anodique est une position physiquement indéterminée, définie par une valeur imposée (valeur de consigne) de la résistance électrique de la couche de saumure située à l'aplomb de sa zone active.

La valeur de consigne est la grandeur de la résistance électrique de la couche d'électrolyte sous la zone active d'une anode de référence pendant l'électrolyse, lorsque cette anode de référence occupe une position théorique prédéterminée pour laquelle l'utilisateur de la cellule d'électrolyse estime que le fonctionnement de celle-ci est optimum. En principe, l'anode de référence est une anode idéale, exempte de défaut de planéité et rigoureusement parallèle à la nappe de mercure formant la cathode. En pratique, on choisit, pour l'anode de référence, une anode neuve de la cellule. La position théorique dépend dès lors

de la géométrie de l'anode de référence et de la densité du courant d'électrolyse, et elle doit être déterminée dans chaque cas particulier par une étude expérimentale de routine, en fonction des conditions de fonctionnement de la cellule d'électrolyse.

Pour amener l'unité anodique dans la position de référence définie plus haut, on mesure la résistance électrique de la couche de saumure entre la zone active de l'unité anodique et la cathode, et on ajuste la position de l'unité anodique pour que la résistance mesurée égale la valeur de consigne définie plus haut. La mesure de la résistance électrique peut être obtenue par tout moyen adéquat, par exemple au moyen d'un ohmmètre ou à partir d'une mesure de l'intensité du courant électrique traversant l'unité anodique pendant le fonctionnement de la cellule et d'une mesure de la différence de potentiel électrique entre cette unité anodique et la cathode de mercure. On utilise avantageusement la technique décrite dans le brevet BE-A-668236 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED).

Conformément à l'invention, après avoir amené l'unité anodique dans la position de référence, on l'écarte provisoirement de cette position, d'une distance définie, on mesure la variation correspondante de la résistance électrique de la couche de saumure sous la zone active de l'unité anodique et on la compare à une valeur de seuil.

La valeur de seuil est la résistance électrique qu'aurait une couche de saumure exempte de bulles de chlore, située sous la zone active de l'unité anodique et dont l'épaisseur est égale à la distance définie précitée.

Le procédé selon l'invention est fondé sur l'observation que, toutes autres choses restant égales, la résistivité électrique de la couche de saumure interposée entre une anode et la cathode augmente lorsque cette couche de saumure est chargée d'une quantité substantielle de chlore gazeux. Dans le procédé selon l'invention, la mesure de la variation de résistance (consécutive à un écartement momentané de l'unité anodique de sa position de référence) et sa comparaison avec la valeur de seuil sont dès lors une indication de la densité de bulles de chlore dans la couche de saumure sous l'unité anodique, et constituent de la sorte un contrôle de la position de l'unité anodique dans la cellule d'électrolyse. Conformément à l'invention, dès que la variation susdite de résistance excède la valeur de seuil, on corrige la position de l'unité anodique, en augmentant la distance anode-cathode d'une valeur imposée, généralement arbitraire.

Dans une forme d'exécution particulière du procédé selon l'invention, après avoir corrigé la position de l'unité anodique de la manière exposée ci-dessus, on la soumet à un second contrôle. A cet effet, on l'écarte provisoirement de sa position corrigée, d'une distance égale à la distance définie précitée, on mesure la variation correspondante de la résistance et on procède à une correction supplémentaire de la position de l'unité anodique, si la variation mesurée excède la valeur de seuil. Au besoin, l'unité anodique peut être ainsi soumise à plusieurs corrections successives, jusqu'à ce que la variation de résistance n'excède plus la valeur de seuil. L'observation qu'après plusieurs corrections successives, il ne soit pas possible d'atteindre une variation de résistance inférieure à la valeur de seuil, est une indication que l'unité anodique soumise au réglage a atteint un niveau d'imperfection excessif. En pratique, on se fixe un nombre défini de corrections successives, au-delà duquel on met l'unité anodique hors service, si la variation de résistance mesurée reste supérieure à la valeur de seuil.

Le procédé selon l'invention se prête facilement à un fonctionnement automatique, et on peut avantageusement l'associer à l'installation de régulation automatique, décrite dans le brevet EP-B-85999 (SOLVAY & Cie).

Toutes autres choses étant égales, on a trouvé que la correction de la position des unités anodiques d'une cellule d'électrolyse, conformément au procédé selon l'invention, améliore notablement les performances de la cellule. En particulier le bilan énergétique de l'électrolyse est optimisé.

L'intérêt de l'invention va ressortir de la description suivante de quelques essais d'électrolyse.

Les essais dont la description suit ont été effectués dans une cellule d'électrolyse à cathode horizontale de mercure, du type V 200 de SOLVAY & Cie, bien connue des praticiens (Chlorine, Its Manufacture, Properties and Uses - J.S. SCONE, Reinhold Publishing Corporation, 1962, pages 187 à 189). La cellule était équipée de 180 anodes métalliques, du type de celles décrites dans le brevet BE-A-811155 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LTD) : les anodes étaient formées de lamelles horizontales en titane, portant un revêtement actif constitué d'un mélange homogène d'oxyde de ruthénium et d'oxyde de titane. Les lamelles étaient disposées dans la cellule de manière que leur tranche soit dirigée vers la nappe de mercure. La cellule était équipée d'un mélange d'anodes neuves et d'anodes usagées. Dans les essais, on a procédé à l'électrolyse d'une saumure contenant environ 230 g de chlorure de sodium par kg, la température dans la cellule étant d'environ 50 à 70 °C. On a calculé qu'à cette température, la résistance électrique d'une couche de saumure de 1 m² de surface et de 1 mm d'épaisseur (au-dessus du mercure) était d'environ 30 μ Ohm. Cette valeur a dès lors été choisie comme valeur de seuil de la résistance, dans l'application du procédé selon l'invention.

Dans les essais, on a positionné chaque anode individuellement dans la cellule, au moyen du procédé et de l'installation de réglage décrits dans le brevet BE-A-668236. A cet effet, la cellule étant en fonctionnement, on a descendu progressivement chaque anode vers la cathode, on a mesuré simultanément la résistance électrique de la couche de saumure sous-jacente et on a stabilisé l'anode (position de
5 référence) dès que la résistance mesurée fut égale à une valeur de consigne prédéterminée.

Dans chaque essai, on a calculé la consommation énergétique moyenne et le rendement de courant anodique moyen. Pour le calcul de la consommation énergétique moyenne, la tension d'électrolyse a été corrigée pour ramener la température dans la cellule à la valeur normalisée de 60 ° C.

10

Première série d'essais (essais de référence)

Dans les deux exemples dont la description suit, la valeur de consigne sélectionnée correspondait à la résistance d'une couche de saumure de 2 mm, sous une anode neuve. La cellule a fonctionné en
15 permanence avec les anodes réglées sur cette valeur de consigne.

Exemple 1

20 On a réglé le fonctionnement de la cellule pour réaliser dans celle-ci une densité de courant cathodique égale à 7,6 kA/m². La température de la saumure s'est stabilisée à environ 68 ° C. L'essai a duré douze jours. On a obtenu les résultats suivants :

- consommation énergétique moyenne : 3,190 kWh/kg de chlore;
- rendement de courant moyen : 93,6 %.

25

Exemple 2

30 On a répété l'essai de l'exemple 1, avec une densité de courant cathodique égale à 4,3 kA/m². La température de la saumure soumise à l'électrolyse s'est établie à environ 55 ° C. L'essai a duré 3 jours.

- Consommation énergétique moyenne : 2,988 kWh/kg de chlore;
- Rendement de courant moyen : 90,5 %.

35 Deuxième série d'essais (essais de référence)

Les deux exemples dont la description suit diffèrent des exemples de la première série d'essais par la valeur de consigne imposée, qui a été choisie de manière qu'il y corresponde une distance anode-cathode de 1 mm dans le cas d'une anode neuve.

40

Exemple 3

45 La cellule a fonctionné sous une densité de courant cathodique de 7,6 kA/m², durant 14 jours, la température dans la cellule étant stabilisée à 60 ° C.

- Consommation énergétique moyenne : 3,167 kWh/kg de chlore;
- Rendement de courant moyen : 90,2 %.

50 Exemple 4

La cellule a fonctionné sous une densité de courant cathodique de 4,3 kA/m², durant 3 jours, la température dans la cellule étant stabilisée à 54 ° C.

- Consommation énergétique moyenne : 2,992 kWh/kg de chlore;
- 55 - Rendement de courant moyen : 87,9 %.

Troisième série d'essais (essais conformes à l'invention)

Exemple 5

Après avoir réglé le fonctionnement de la cellule comme dans l'essai de l'exemple 3 (densité de courant cathodique : 7,6 kA/m²; température : 60 °C; valeur de consigne correspondant à une distance anode-cathode de 1 mm dans le cas d'une anode neuve), on a soumis chaque anode à un test de contrôle, comprenant les étapes successives suivantes :

- relever l'anode de 1 mm,
- mesurer l'augmentation résultante de la résistance électrique de la couche de saumure sous l'anode,
- comparer l'augmentation de résistance électrique à la valeur de seuil imposée (30 μOhm.m²/S, où S est l'aire de l'anode, exprimée en m²),
- redescendre l'anode de 1 mm, si l'augmentation de résistance électrique est égale ou inférieure à la valeur de seuil imposée.

Le test de contrôle a révélé 19 anodes pour lesquelles l'augmentation de la résistance a été supérieure à la valeur de seuil. La cellule a dès lors fonctionné avec 19 anodes occupant une position correspondant à une distance anode-cathode théorique de 2 mm (anodes corrigées) et 161 anodes occupant une position correspondant à une distance anode-cathode théorique de 1 mm (anodes maintenues dans la position de référence). L'essai a duré 45 jours et a donné lieu aux résultats suivants :

- consommation énergétique moyenne : 3,090 kWh/kg de chlore;
- rendement de courant moyen : 92,5 %.

Exemple 6

On a répété l'essai de l'exemple 5, dans les conditions d'électrolyse de l'exemple 4 (densité de courant : 4,3 kA/m²; température : 53 °C; valeur de consigne correspondant à une distance anode-cathode de 1 mm dans le cas d'une anode neuve). Les résultats suivants ont été obtenus :

- consommation énergétique moyenne : 2,945 kWh/kg de chlore;
- rendement de courant moyen : 89,5

Exemple 7

On a réalisé un essai analogue à celui de l'exemple 5, dans les conditions suivantes :

- densité de courant cathodique : 7,6 kA/m²;
- valeur de consigne correspondant à une distance anode-cathode théorique de 0,7 mm, dans le cas d'une anode neuve.

Le test de contrôle a révélé 28 anodes pour lesquelles l'augmentation de la résistance électrique a été supérieure à la valeur de seuil. Ces 28 anodes ont dès lors été relevées de 1 mm par rapport à la position de référence initiale.

L'essai a duré cinq jours et a donné lieu aux résultats suivants :

- consommation énergétique moyenne : 3,034 kWh/kg de chlore;
- rendement de courant moyen : 91,2 %.

Exemple 8

On a répété l'essai de l'exemple 7 avec une densité de courant cathodique de 4,3 kA/m².

Les résultats suivants ont été obtenus :

- consommation énergétique moyenne : 2,944 kWh/kg de chlore;
- rendement de courant moyen : 89,2 %.

Les résultats des essais sont consignés aux tableaux suivants. Le tableau I concerne les essais d'électrolyse sous une densité de courant de 7,6 kA/m² (exemples 1, 3, 5, 7), et le tableau II concerne les essais d'électrolyse sous une densité de courant de 4,3 kA/m² (exemples 2, 4, 6, 8).

Tableau I

Exemple N°	Consommation énergétique (kWh/kg chlore)	Rendement de courant (%)
1	3,190	93,6
3	3,167	90,2
5	3,090	92,5
7	3,034	91,2

Tableau II

Exemple N°	Consommation énergétique (kWh/kg chlore)	Rendement de courant (%)
2	2,988	90,5
4	2,992	87,9
6	2,945	89,5
8	2,944	89,2

Les résultats des essais montrent que le procédé selon l'invention (exemples 5 à 8) réalise un bilan énergétique optimum grâce à l'obtention d'un meilleur compromis dans la recherche d'une faible tension d'électrolyse et d'un haut rendement de courant.

Revendications

1 - Procédé pour positionner une unité anodique dans une cellule d'électrolyse à cathode de mercure dans laquelle on produit du chlore sur une zone active de l'unité anodique par électrolyse d'une saumure de chlorure de sodium, selon lequel on amène l'unité anodique dans une position de référence pour laquelle la résistance électrique de la couche de saumure située entre la zone active de l'unité anodique et la cathode est égale à une valeur de consigne, caractérisé en ce qu'on écarte provisoirement l'unité anodique de la position de référence, d'une distance définie, on mesure la variation correspondante de la résistance électrique de la couche de saumure et on corrige la position de l'unité anodique lorsque la variation mesurée excède une valeur de seuil.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on corrige la position de l'unité anodique en augmentant la distance qui la sépare de la cathode.

3 - Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que, pour placer l'unité anodique dans la position de référence, on mesure la résistance électrique de la couche de saumure située entre sa zone active et la cathode, et on ajuste la position de l'unité anodique jusqu'à une position de référence pour laquelle la résistance mesurée égale la valeur de consigne.

4 - Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que, pour mesurer la résistance électrique, on mesure l'intensité du courant électrique d'électrolyse traversant l'unité anodique et la différence de potentiel électrique entre l'unité anodique et la cathode.

5 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la valeur de seuil est la résistance électrique qu'aurait une couche de saumure exempte de bulles de chlore, située sous l'unité anodique et dont l'épaisseur égale la distance définie susdite.

6 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'après avoir corrigé la position de l'unité anodique, on l'écarte provisoirement de sa position corrigée, d'une distance égale à la

distance définie précitée, on mesure la variation correspondante de la résistance et on procède à une correction supplémentaire de la position de l'unité anodique, si la variation mesurée excède la valeur de seuil.

7 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que, pour écarter
5 provisoirement l'unité anodique de sa position de référence, on l'éloigne de la cathode.

8 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'unité anodique est une anode individuelle de la cellule d'électrolyse.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 90 20 1008

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
A	US-A-4 004 989 (R.W. RALSTON) * Colonne 9, lignes 47-68; colonne 10, lignes 1-68; colonne 11, lignes 1-28; colonnes 18-20, revendications * ---	1	C 25 B 15/04
A	FR-A-2 491 958 (J.R. COSTES) * Pages 4,5; revendications * -----	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C 25 B 15
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lien de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 03-08-1990	Examineur GROSEILLER PH.A.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			