



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 896 074 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
10.02.1999 Patentblatt 1999/06

(51) Int. Cl.⁶: **C25B 15/02**

(21) Anmeldenummer: 98113480.2

(22) Anmeldetag: 20.07.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 30.07.1997 DE 19732760

(71) Anmelder:
HÜLS AKTIENGESELLSCHAFT
45764 Marl (DE)

(72) Erfinder:
• Horn, Michael, Dr.
53859 Niederkassel (DE)
• Berkessy, Zoltan
63322 Rödermark (DE)
• Otterbein, Ralf
63179 Obertshausen (DE)
• Rausch, Manfred
53859 Niederkassel (DE)

(54) Verfahren zur Überwachung der Chlor-Alkali-Elektrolyse nach dem Amalgamverfahren

(57) Es wird ein Verfahren zur Überwachung der Chlor-Alkali-Elektrolyse nach dem Amalgamverfahren beschrieben, bei dem über die relative Änderung der Stromstärke an einzelnen Anodenplatten bei konstantem Gesamtstrom die Veränderungen der Katodenoberfläche verursacht durch einen Filmriß detektiert werden und bei einer Veränderung der Stromstärke, die verzögert auftritt, ein Signal gegeben wird.

Beschreibung

[0001] Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Überwachung der Chlor-Alkali-Elektrolyse nach dem Amalgamverfahren.

[0002] Das Amalgamverfahren der Chlor-Alkali-Elektrolyse ist durch den Einsatz von Quecksilber als Katode spezifiziert. Quecksilber wird über einen Motor, verbunden z.B. mit einer Schöpfbecher- oder Kreiselpumpe, in den Kopf der Elektrolysezelle gefördert, durchläuft die Zelle, bedeckt den Zellenboden vollständig, und gelangt nach dem Zersetzer wiederum über die Pumpe an den Zellenanfang.

[0003] Bei Ausfall des Motors kommt es zu einem Abriß des Quecksilber- bzw. Katodenfilms. Dieser Abriß führt dazu, daß der Zellenboden (in der Regel Stahl) in die Elektrolysereaktion einbezogen wird. Das veränderte Katodenmaterial führt bei den anliegenden Potentialen zu einer starken Wasserstoffbildung, welche vorher durch die hohe Wasserstoffüberspannung des Quecksilbers verhindert wurde.

[0004] Eine Vermischung mit Chlor zu Chlorknallgas in der Zelle kann in kürzester Zeit zu einer Explosion im Zellenraum bzw. in den Chlorabgangsleitungen führen, falls keine geeigneten Gegenmaßnahmen (N_2 -Beschleierung, Abfahren der Zelle) getroffen werden.

[0005] Neben dem Ausfall des Motors kann ein Abriß des Quecksilberfilms auch auf andere Ursachen zurückgeführt werden. Ein mechanischer Ausfall der Pumpe führt trotz funktionstüchtigem Motor zu einem Katodendefekt und somit zu einer starken Wasserstoffentwicklung.

[0006] Ein weiterer Grund für einen Filmdefekt liegt in der Verschmutzung des Quecksilbers mit sogenannter Quecksilber- bzw. Chlorbutter, die zwangsläufig beim Amalgamverfahren auftritt. Diese Verunreinigungen können zu einer ungleichmäßigen Verteilung des Quecksilbers am Einlaß der Zellen führen, was zwangsläufig einen Defekt im Quecksilberfilm nach sich zieht.

[0007] Eine vierte Ursache für einen zumindest partiellen Katodendefekt kann die Ablagerung von Verunreinigungen (sogenannte Quecksilber- bzw. Chlorbutter) am Zellenboden sein, die zu Inselbildungen und nachfolgend zu unbedeckten Katodoberflächen führt.

[0008] Bekannt ist die Überprüfung der Ströme einzelner Anodenplatten oder Anodengruppen zwecks Kurzschlußüberwachung, wobei anhand eines deutlich gestiegenen Teilstromflusses ein Kontakt zwischen Quecksilberfilm und Anode detektiert wird. Realisiert werden kann diese Art der Überwachung durch Strommessungen an Anodenabschnitten (Olin, US-A 4 004 989; Akzo, Anode Current Control by Computer ACCS-System, 1972; A.I. Vasilev et al., SU-A 1 024 528), durch Nebenschlußmessungen an den Stromschienenzuführungen (Bayer, DE-B 17 67 840; Hoechst, DE-A 32 44 033). Eine Kurzschlußüberwachung ist ebenfalls möglich durch einen Vergleich der Anoden-Katoden-Spannungen verschiedener Zellsektionen (Montedison,

EP-A 0 093 452) oder durch Verfolgung der Elektrolyteleitfähigkeit zwischen den Elektroden (Solvay & Cie., EP-A 0 085 999). Eine weitere Schrift (DE-A 21 46 261) beschreibt die Nutzung eines künstlich erzeugten Magnetfeldes, was dem durch die Anodenströme induzierten Magnetfeld überlagert ist. Eine Änderung des Gesamt magnetfeldes zeigt einen möglichen Kurzschluß zwischen einzelnen Anodenplatten und der Katode an. Ziel der beschriebenen Überwachungssysteme ist die Vermeidung von direkten Kontaktierungen zwischen Katode und Anode bzw. einzelnen Anodensektionen durch Vergrößerung des Elektrodenabstandes. Ein Katodenabriß wird damit nicht detektiert.

[0009] Weiter ist auch eine Überwachung der Leistungsaufnahme bzw. Drehzahl des Motors für die Quecksilberpumpe und einer damit verbundenen Alarmlösung bei Ausfall des Motors sowie die direkte Überwachung des Quecksilberflusses außerhalb des Zellenraumes bekannt. Der Ausfall der Pumpe wird jedoch mit einer Motoren- und/oder Drehzahlüberwachung evtl. nicht erkannt. Durch Verunreinigungen im Quecksilber hervorgerufene Verstopfungen können ebenfalls zum Abriß des Quecksilberfilms führen und werden mit den beschriebenen Überwachungsmethoden nicht erkannt.

[0010] Die Nachteile des Standes der Technik konnten durch das Verfahren gemäß der Ansprüche überwunden werden. Es wurde überraschend gefunden, daß über die relative Änderung der Stromstärken durch einzelne Anodenplatten bei konstantem Gesamtstrom die Veränderungen der Katodoberfläche durch einen Filmriß zu detektieren ist. Im Falle eines Katodenabrisse sinkt die Stromstärke zeitlich begrenzt meßbar ab in Gebieten, in denen die Katode nun durch den Zellenboden charakterisiert ist. Die erniedrigte Teilstromstärke ist die Folge des erhöhten Widerstandes auf Grund des vergrößerten Abstandes zwischen Anode und Katode und der veränderten elektrochemischen Eigenschaften der Katode. Diese relative Stromstärkeverringerung wandert lokal von Zellenanfang zu Zellenende.

[0011] Bei Inselbildung und der damit bedingten Frei legung des Zellenbodens hinter der Ablagerung wird ebenfalls eine Detektion über das Absinken der Stromstärken der jeweiligen und folgenden Anodenpakete möglich.

[0012] Die Erfassung der Störung geschieht in der Weise, daß die Einzelstromstärken an den Anodenplatten der Elektrolysezelle überwacht werden. Eine lokal fortlaufende Veränderung des Parameters führt zur Auslösung eines Alarms. Entscheidend für die Auslösung eines Alarms ist die verzögerte Erniedrigung der Einzelstromstärken, die auf die Fließgeschwindigkeit des Quecksilbers zurückzuführen ist.

[0013] Die Teilstromstärken einer Zelle werden durch fast scanning ständig mit den erhaltenen Werten des vorhergehenden Scanprozesses verglichen. Tritt eine Erniedrigung einer Teilstromstärke von z. B. 5 % auf

und ist die Teilstromstärke des nachfolgenden Meßpunktes erst mit einer Verzögerung z. B. größer 5 sec. um 5 % oder größer 3 sec. um 3 % abgesunken, wird ein Signal gegeben.

[0014] Durch die Beachtung des Verzögerungsfaktors, der natürlich abhängig vom Abstand der Meßpunkte und somit von der Zellengeometrie ist, wird ausgeschlossen, daß eine Störung z.B. bei einem betrieblich bedingten Absenken der Gesamtstromstärke detektiert wird. Der Verzögerungsfaktor berechnet sich aus dem Verhältnis des Abstandes der Meßpunkte zur Fließgeschwindigkeit des Quecksilbers in der Zelle. Die zu Grunde gelegte relative Erniedrigung der Teilstromstärke sollte so gewählt werden, daß Änderungen die bei Normalbetrieb auftreten (z. B. Änderung der Fahrweise, Änderung der Teilstromstärken von Anodenpaketen durch automatische Anpassung an vorgegebene Werte; k-Wert-Regelung) nicht erfaßt werden.

[0015] Die Umsetzung der Überwachung ist wie folgt geregelt: An den vorhandenen Meßpunkten einer Anzahl von Zellen, die bereits für die Überprüfung des Anoden-Katoden-Abstandes zum Zwecke der Kurzschlußvermeidung genutzt werden, wird ständig der Stromfluß computer gestützt aufgenommen und mit den Meßwerten des vorhergehenden scan-Zyklus verglichen. Bei Verringerung einer Teilstromstärke um z. B. 5 % vom Mittelwert der letzten Messungen an diesem Punkt wird nur noch diese und die am nachfolgenden Meßpunkt erfaßte Teilstromstärke überwacht. Kommt es zu einer verzögerten Erniedrigung der Teilstromstärke des nachfolgenden Meßpunktes wird eine Störung detektiert. Liegt kein Verzögerungsfaktor zwischen dem Absinken der ersten und der zweiten Teilstromstärke vor, wird kein Alarm gegeben. Die z. B. betriebsbedingte Verringerung der Gesamtstromstärke der Elektrolyse wird somit nicht detektiert.

[0016] Der Vorteil dieses Verfahrens im Vergleich mit einer Überwachung der Motoren der Hg-Pumpen liegt im wesentlichen in folgenden Punkten:

1. Der Ausfall der Pumpen wird mit einer Motoren- und/oder Drehzahlüberwachung eventuell nicht erkannt.
2. Durch Verschmutzungen des Hg-Filmes in der Form von festen Bestandteilen im Film (sogenannte Quecksilber- oder Chlorbutter) kann es zu einer "Inselbildung" kommen, die wiederum zu Bereichen führt, die nicht mehr durch Hg abgedeckt werden. Ist diese Fläche genügend groß, wird die Störung ebenfalls angezeigt.
3. Durch Chlorbutter oder andere Verschmutzungen im Quecksilber hervorgerufene Verstopfungen am Hg-Zufluß der Zellen können über eine Motoren- und/oder Drehzahlüberwachung nicht erkannt werden. Andererseits führt dieser Effekt auch zu

einem Abriß des Quecksilberfilms und ist somit mit dem neuen Verfahren nachweisbar.

5 4. Der technische Aufwand ist insbesondere dann geringer, wenn auf eine bereits vorhandene Kurzschlußüberwachung durch Einzelstrommessungen zurückgegriffen werden kann.

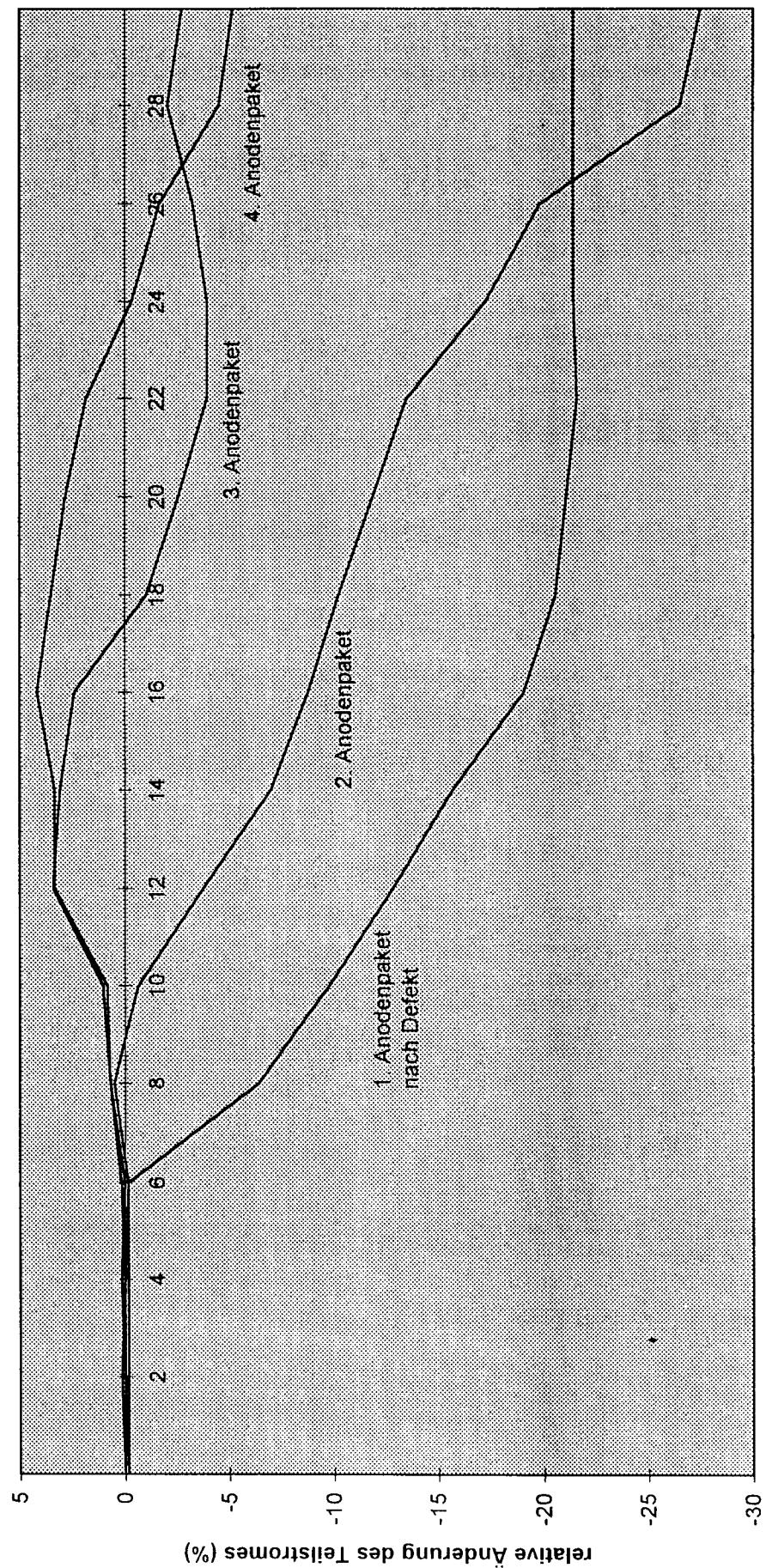
Beispiel:

10 [0017] Einer Amalgamzelle mit einer 12 m² großen Katodenfläche wird der Strom, über 14 Anodenschienen gleichmäßig verteilt, zugeführt. Die Gesamtstromstärke liegt bei 85 kA. Die Stromstärke zu jedem 15 Anodenpaket wird durch Messung des Spannungsabfalls über einen Abschnitt der Stromschienen erfaßt und an einen Rechner weitergegeben (scanning). Der Katodenabriß wird durch plötzliches Anhalten der Hg-Pumpe herbeigeführt. Die Veränderung der Stromvertei- 20 lung der ersten Anodenpakete ist in Abb. 1 dargestellt. Der prozentuale Abfall der Stromstärke der beiden ersten Anodenpakete wird zur Detektion des Katodenabrisse verwendet. Charakteristisch für das Verhalten der Stromstärke hin- 25 tereinanderliegender Anodenpakete nach einem Katodenabriß ist die zeitlich verzögerte Erniedrigung des Parameters.

Patentansprüche

- 30 1. Verfahren zur Überwachung der Chlor-Alkali-Elektrolyse nach dem Amalgamverfahren, dadurch gekennzeichnet, daß in den Elektrolysezellen über die relative Ände- 35 rung der Stromstärken an einzelnen Anodenplatten bei konstantem Gesamtstrom die Veränderungen der Katodooberfläche, verursacht durch einen Defekt des Quecksilberfilmes, detektiert werden und bei einer verzögerten Erniedrigung der Einzelstromstärken ein Signal gegeben wird.
- 40 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Einzelstromstärken an den Anodenplatten der Elektrolysezelle ständig mit den Werten des vorhergehenden Scanprozesses verglichen werden.
- 45 3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß bei einer Erniedrigung der Teilstromstärke von mehr als 3% mit einer Verzögerung von mehr als 3 sec. ein Signal gegeben wird.
- 50 55

**Abb.1 : Simulierter Filmriß an einer Quecksilberkatode
Verhalten der Teilstromstärken nach Katodenabriß**





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 98 11 3480

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betreift Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	DE 24 61 473 A (DYNAMIT NOBEL AG) 8. Juli 1976 * Seite 2, Zeile 16 – Zeile 25 * * Seite 5, Zeile 20 – Seite 6, Zeile 25 * ----	1	C25B15/02
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 7905 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E36, AN 79-09611B XP002083152 & SU 597 745 A (ISKRITSKII V F) , 16. März 1978 * Zusammenfassung * -----	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl.6)
			C25B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche 4. November 1998	Prüfer Groseiller, P	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	