

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 22 mai 1987.

③0 Priorité : IT, 28 mai 1986, n° 20597 A/86.

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 49 du 4 décembre 1987.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : PERMELEC S.p.A. — IT.

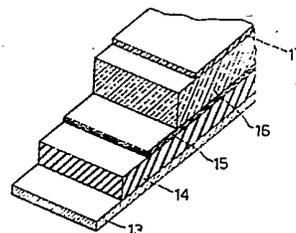
⑦2 Inventeur(s) : Giovanni Meneghini.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Cabinet Harlé et Phélip.

⑤4 Couvercle souple pour cellules électrolytiques à cathode de mercure.

⑤7 Un couvercle souple, approprié pour une utilisation dans des cellules électrolytiques à cathode de mercure pour la production de chlore et de soude caustique par électrolyse d'une saumure, est constitué d'une structure flexible comprenant au moins une feuille de titane 13, ayant une épaisseur dans l'intervalle de 0,02 à 0,5 mm, disposée vers l'intérieur de la cellule, et une couche isolante 16 appropriée vers l'extérieur.



La présente invention concerne des cellules électrolytiques à cathode de mercure pour la production de chlore et de soude caustique par électrolyse d'une saumure et plus particulièrement des couvercles souples pour une utilisation dans lesdites cellules.

Durant ces dernières années, de grands efforts ont été faits pour mettre en oeuvre la technologie des cellules au mercure afin de diminuer à la fois la consommation d'énergie et les frais d'entretien et en particulier pour empêcher la pollution.

A l'heure actuelle, la diminution du nombre des opérations d'entretien constitue l'objectif principal dans ce domaine car ces opérations entraînent une pollution de l'environnement où les opérateurs travaillent, et les réglementations concernant l'environnement sont à cet égard très sévères.

Cet objectif est activement poursuivi par l'amélioration de la technologie du fonctionnement des cellules, la qualité des matériaux et du matériel utilisé. Depuis l'avènement des anodes DSA®, la durée des revêtements anodiques a augmenté de façon remarquable, passant de 15 mois à 30 mois en 1985, contribuant de façon exceptionnelle à satisfaire ces exigences.

La mise sur le marché des nouvelles anodes connues commercialement sous l'appellation d'anodes RUNNER (voir la demande de brevet italien N° 22853 A/83 de la demanderese) qui procurent une économie d'énergie nettement supérieure et une durée de vie améliorée pouvant atteindre 60 mois, a donné une nouvelle impulsion à la recherche d'une solution aux problèmes ci-dessus, qui ne peut être atteinte que si les matériaux et les dispositifs liés directement ou indirectement à leur utilisation sont améliorés de la même façon.

En particulier, les couvercles souples classiques pour cellules à cathode de mercure, qui ferment la partie

supérieure desdites cellules, sont actuellement constitués d'une ou de plusieurs feuilles d'un matériau en caoutchouc (voir les US-A-2 958 635 et 4 087 343). Lesdits couvercles présentent une bonne flexibilité et permettent le déplacement du cadre porte-anodes afin de permettre le réglage de l'intervalle entre les anodes et la cathode de mercure. Le fait de pouvoir diminuer l'intervalle séparant les électrodes permet de diminuer en conséquence la consommation d'énergie et par conséquent les coûts de production.

Comme cela est bien connu, dans ce type de cellules la cathode est constituée d'une couche de mercure circulant sur le fond de la cellule. L'épaisseur de la couche de mercure varie continuellement et est par conséquent toujours contrôlée et réglée à l'aide de micro-ordinateurs. On réduit donc au minimum la consommation d'énergie et on évite ainsi le risque de courts-circuits.

Les couvercles souples doivent, de préférence, présenter les caractéristiques suivantes:

- résistance aux agents corrosifs présents à l'intérieur (chlore) et à l'extérieur (traces d'ozone) de la cellule aux températures comprises habituellement entre 50 et 90°C;

- capacité d'empêcher la formation de composés organiques chlorés (ou en tout cas de composés capables d'empoisonner l'électrolyte) produits par la réaction entre l'agent corrosif (chlore) à l'intérieur de la cellule et le matériau composant la feuille du couvercle;

- flexibilité durable et possibilité de déformation axiale pour permettre le mouvement du cadre porte-anodes sans rupture et montrant en même temps une bonne résistance mécanique aux efforts;

- résistance aux compressions ou dépressions, qui provoquent des contraintes de flexion ou des efforts de traction;

- résistance aux déformations lentes se produisant

au cours du temps par suite du fluage des matériaux utilisés;

- isolation thermique efficace de la partie supérieure de la cellule.

5           Auparavant la durée de vie de l'anode était sensiblement la même que celle du couvercle souple et, par conséquent, quand on remplaçait les anodes, on devait aussi remplacer les couvercles. Avec l'avènement des nouvelles anodes durables cet équilibre a été rompu et la durée de vie  
10 du couvercle est à présent sensiblement égale à la moitié de celle de l'anode.

En fait, les couvercles souples de la technique antérieure souffrent encore des inconvénients suivants:

15           - corrosion de la couche disposée vers l'intérieur de la cellule et formation résultante de composés chlorés organiques qui, à cause également du déplacement du couvercle, tombent dans l'électrolyte, empoisonnant ce dernier;

20           - diminution progressive de l'épaisseur du couvercle depuis la valeur initiale de 5-6 mm jusqu'à 2-3 mm, entraînant de ce fait la nécessité de remplacer le couvercle;

- résultant de la diminution de l'épaisseur du couvercle, une isolation thermique diminuée, qui, déjà sensiblement inadéquate au début, atteint des valeurs inacceptables en cours de fonctionnement;

25           - adsorption de mercure par la surface du couvercle qui tend à augmenter avec le temps à cause de la formation de craquelures ou de macro-rides;

30           - élasticité diminuée à cause de l'attaque par le chlore de la couche se trouvant du côté de l'intérieur de la cellule et par l'ozone sur la couche disposée vers l'extérieur;

- résultant de la formation de craquelures, fuites de chlore ou entrée d'air, selon que la cellule se trouve sous pression ou en dépression;

35           - fluage du matériau constituant le couvercle dû

à la température élevée et aux efforts de traction permanents provoqués par la compression et la dépression de la cellule. Lesdits phénomènes augmentent au cours du vieillissement ainsi qu'à cause de l'épaisseur diminuée du couvercle, avec les déformations permanentes qui en résultent et qui posent de sérieux problèmes pour l'écoulement du gaz chloré.

Les inconvénients ci-dessus sont encore augmentés par le déplacement continu du couvercle nécessaire pour régler l'intervalle entre les électrodes.

Un autre type de couvercle élastique est décrit dans US-A-4.283.263 dans lequel le côté du couvercle en contact avec le chlore est composé d'un produit tel que le polytétrafluoroéthylène. Un autre type de couvercle connu est en Téflon (marque déposée) ou est composé d'une feuille unique de titane ayant une épaisseur d'environ 1 mm.

Les solutions ci-dessus, bien que permettant une résistance améliorée à la corrosion par le chlore, n'ont cependant pas dépassé le stade expérimental à cause des inconvénients suivants:

- perméabilité au chlore quand la couche de polytétrafluoroéthylène a une épaisseur inférieure à 0,2 mm; ceci provoque la corrosion des autres matériaux et colles utilisés pour la fabrication du couvercle;
- flexibilité insuffisante ou pratiquement inexistante quand le couvercle est constitué par des feuilles de titane ou de polytétrafluoroéthylène ayant une épaisseur supérieure à 1 mm. Ceci a pour conséquence qu'on ne peut pas utiliser de micro-ordinateurs pour régler l'intervalle entre les électrodes exigeant des déplacements du couvercle de 0,1 à 0,2 mm. En fait la flexibilité inadéquate du couvercle peut provoquer une déformation du cadre support et entraîner un risque de courts-circuits;
- isolation thermique insuffisante du bain élec-

trolytique qui est habituellement à une température comprise entre 75 et 85°C, provoquant de ce fait une sérieuse déperdition d'énergie en particulier quand la température externe est basse.

5 Un objet de la présente invention est de surmonter les inconvénients de la technique antérieure en fournissant un couvercle souple présentant une durée de vie utile, au moins égale à celle des anodes de type "RUNNER", utilisées habituellement dans les cellules à cathode de mercure. Ceci  
10 permet de réduire au minimum la nécessité des travaux d'entretien.

Le couvercle souple selon la présente invention est constitué par une structure flexible caractérisée par le fait qu'elle comprend:

15 a) une couche composée d'une feuille de titane ayant une épaisseur comprise entre 0,02 et 0,5 mm, ladite feuille de titane constituant le côté de la structure flexible disposé vers l'intérieur de la cellule; et

b) une couche protectrice constituée d'un matériau  
20 souple isolant, résistant aux contraintes et ayant une épaisseur appropriée pour assurer l'isolation thermique nécessaire; sa surface externe étant résistante à l'ozone, hydrophobe et repoussant le mercure.

Les feuilles de titane ayant l'épaisseur indiquée  
25 ci-dessus sont faciles à trouver sur le marché et peuvent être liées les unes aux autres par des techniques connues.

Les matériaux isolants présentant les caractéristiques mentionnées ci-dessus sont également faciles à trouver sur le marché.

30 Le couvercle souple selon la présente invention peut comprendre en outre plusieurs couches additionnelles afin d'améliorer encore ses caractéristiques. Il peut par exemple comprendre une feuille de caoutchouc résistant au chlore (par exemple du néoprène) intercalée entre la feuille  
35 isolante et la feuille de titane. Ledit caoutchouc se com-

porte comme une barrière supplémentaire pour le chlore en cas de rupture de la feuille de titane due à un dommage mécanique accidentel.

5 Une couche de renfort peut être en outre prévue pour conférer une résistance mécanique à la traction, comme un écran de fibres synthétiques telles des fibres de polyamide, de polyester, de verre ou d'autres éléments de renfort semblables. Ladite couche de renfort peut être  
10 incorporée dans la couche de caoutchouc ou dans la couche isolante.

Il peut éventuellement y avoir une couche protectrice externe du côté disposé vers l'extérieur et celle-ci peut être constituée d'une autre feuille de titane ayant une épaisseur comprise entre 0,02 et 0,1 mm ou, selon une variante plus simple et plus économique, ladite couche protectrice peut être constituée d'une peinture d'un type connu. Ladite couche protectrice doit de toute façon être souple, hydrophobe et doit repousser le mercure et doit résister efficacement à l'attaque du chlore.

20 Les diverses couches sont liées les unes aux autres à l'aide de colles connues ayant des caractéristiques appropriées.

Il est évident pour les spécialistes de la technique que la combinaison des diverses couches et le nombre de  
25 feuilles dans chacune peuvent varier dans de larges gammes. Le couvercle souple selon la présente invention est de toute façon constitué d'au moins une feuille de titane ayant l'épaisseur mentionnée ci-dessus, exposée à l'environnement de la cellule et d'une couche externe disposée vers  
30 l'extérieur, ayant les caractéristiques appropriées, comme cela a été décrit précédemment et fournissant l'isolation thermique nécessaire.

Le couvercle souple selon la présente invention offre tous les avantages décrits ci-dessus et présente en  
35 particulier une excellente résistance mécanique, une bonne

flexibilité, et n'est pas soumis à une déformation due à la dilatation des matériaux qui le composent, présente une excellente résistance à la corrosion par les agents corrosifs présents à l'intérieur et à l'extérieur de la cellule, évite  
5 la formation de composés pouvant polluer l'électrolyte, fournit une isolation thermique et surtout garantit une durée de vie utile très supérieure à celle des couvercles souples classiques de la technique antérieure et même supérieure à celle des anodes classiques à durée de vie élevée  
10 actuellement utilisées dans les cellules à cathode de mercure.

Un mode de réalisation préféré de la présente invention est décrit en détail ci-après en se référant aux  
15 dessins illustratifs qui sont destinés seulement à mieux illustrer l'invention et non à la limiter. Se référant aux dessins:

La figure 1 représente une vue verticale en coupe transversale d'une cellule électrolytique à cathode de mercure munie du couvercle souple de l'invention; et

20 La figure 2 représente une vue en perspective d'un mode de réalisation du couvercle souple de la présente invention.

Dans la figure 1 sont représentés le fond de la cellule 1, la cathode de mercure 2 circulant sur le fond de  
25 la cellule et l'électrolyte 3 composé d'une solution de chlorure de sodium. Les anodes 4 sous forme de grilles du type appelé "type RUNNER", sont supportées par les cadres 5 supportés par une structure portante 6 à l'aide d'un dispositif de réglage 7 pour la régulation de l'intervalle entre  
30 les électrodes. Entre le couvercle souple 8 et la surface de l'électrolyte 9, se trouve le compartiment à gaz 10. Des conducteurs de courant 11 amènent le courant électrique aux anodes 4. Des conducteurs semblables 12 sont raccordés au fond de la cellule.

Dans la figure 2 la couche du couvercle disposée vers l'intérieur de la cellule est composée d'une feuille de titane 13 qui a une épaisseur comprise entre 0,02 et 0,5 mm, est résistante et imperméable au chlore, présente une résistance mécanique suffisante et montre une bonne élasticité, à cause de son épaisseur.

Une feuille de néoprène 14, ayant une épaisseur comprise sensiblement entre 1 et 5 mm, au contact de ladite feuille de titane, constitue une protection supplémentaire en cas de rupture accidentelle de la feuille de titane 13. Un écran 15, constitué de fibres de polyamide, de polyester ou de verre, est placé au contact de, ou incorporé dans la feuille de néoprène 14, afin de renforcer cette dernière. Selon une variante, l'écran 15 peut être incorporé dans la couche isolante 16, qui est constituée d'un matériau approprié à base de caoutchouc synthétique, présentant une résistance élevée à l'absorption et étant auto-extinguible (classe B2 des REGLES DIN 4102), comme, par exemple, en ARMAFLEX (marque déposée) fabriqué par Armstrong World Industries GmbH de Düsseldorf (RFA) qui présente les caractéristiques désirées. D'autres matériaux appropriés pour une utilisation comme couches isolantes sont disponibles sur le marché.

La couche isolante a une épaisseur telle qu'elle réduit de façon sensible les déperditions de chaleur et permet de ce fait une économie importante de la consommation d'énergie.

La couche isolante 16 est recouverte d'une couche protectrice 17 qui est avantageusement constituée d'une peinture du type connu qui est suffisamment résistante à l'attaque par l'ozone, empêche l'adsorption de mercure en cas de fuites et permet un nettoyage facile de la surface. Une peinture appropriée est, par exemple, fabriquée par Armstrong sous l'appellation commerciale d'ARMAFINISH 99.

Les diverses couches sont liées les unes aux autres à l'aide de colles classiques convenant pour les matériaux utilisés pour le couvercle souple. Des colles appropriées sont fabriquées par Armstrong World Industries GmbH.

REVENDEICATIONS

1. Couvercle souple pour une utilisation dans des cellules électrolytiques à cathode de mercure pour la production de chlore et de soude caustique par électrolyse d'une saumure, constitué par une structure flexible, caractérisé par le fait qu'il comprend au moins:

a) une couche constituée d'une feuille de titane (13) ayant une épaisseur comprise entre 0,02 et 0,5 mm, ladite feuille de titane constituant le côté de la couche disposé vers l'intérieur de la cellule; et

b) une structure protectrice multi-couche comprenant une feuille isolante (16) constituée d'un matériau souple, résistant aux contraintes et ayant une épaisseur appropriée pour assurer l'isolation thermique nécessaire et d'une couche (17) disposée vers l'extérieur de la cellule, cette couche étant résistante à l'ozone, hydrophobe et repoussant le mercure.

2. Couvercle souple selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'il comprend au moins une couche intermédiaire (14) constituée par du caoutchouc résistant au chlore.

3. Couvercle souple selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé par le fait qu'il comprend en outre une couche de renfort (15) constituée par un écran en fibres de polyamide, de polyester ou de verre.

4. Couvercle souple de la revendication 3, caractérisé par le fait que ladite couche de renfort (15) est incorporée dans la couche résistant au chlore (14) ou dans la couche isolante (16).

5. Couvercle souple selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la couche (17) disposée vers l'extérieur de la cellule est composée d'une peinture protectrice sensiblement résistante à l'attaque de l'ozone, hydrophobe, et repoussant le mercure.

6. Couvercle souple selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que la couche (17) disposée vers l'extérieur de la cellule est constituée par une feuille de titane ayant une épaisseur comprise entre 0,02 et 0,5 mm.

1/1

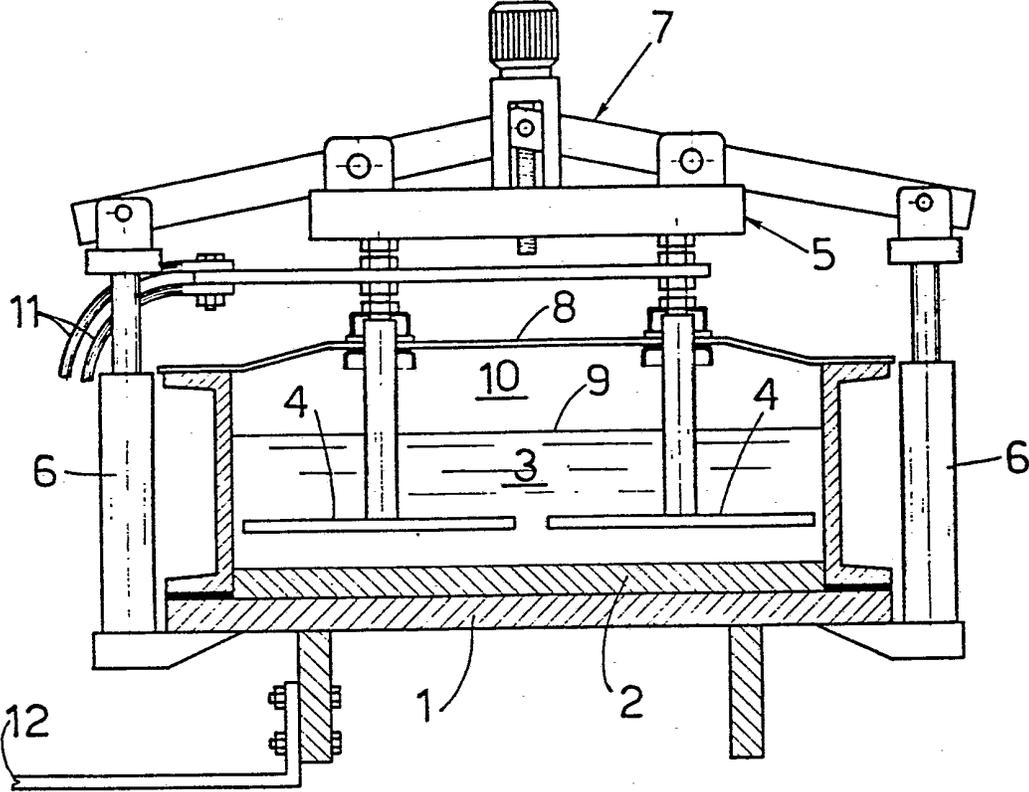


Fig. 1

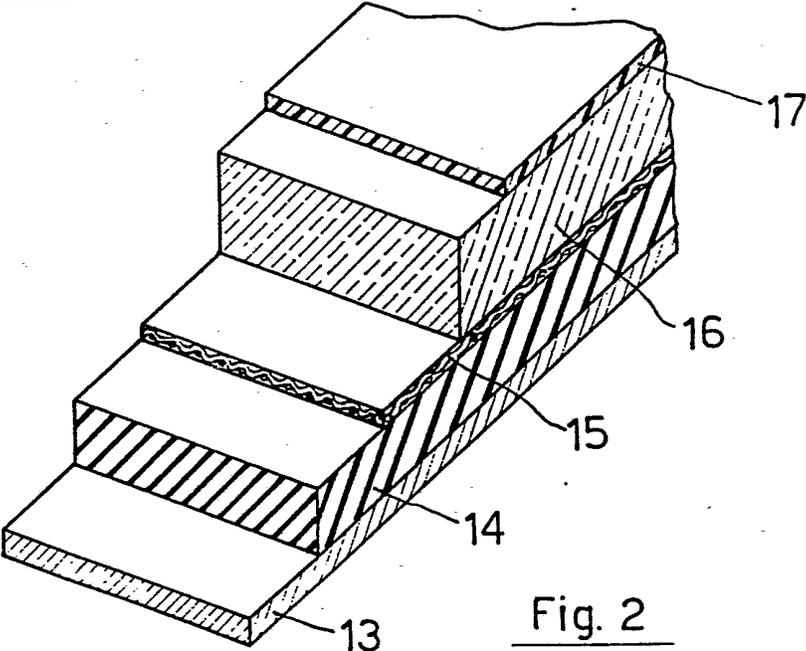


Fig. 2