

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

⑩ ES	⑪ NUMERO 436.113	⑩ A 1
	⑫ FECHA DE PRESENTACION 27.3.75	

P.- 59.908

PATENTE DE INVENCION

⑩ PRIORIDADES: ⑪ NÚMERO 461.822	⑫ FECHA 18.4.74	⑬ PAIS EE.UU.
---------------------------------------	--------------------	------------------

⑭ FECHA DE PUBLICIDAD	⑮ CLASIFICACION INTERNACIONAL C25B	⑯ PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
-----------------------	---------------------------------------	-------------------------------------

⑰ TITULO DE LA INVENCION "METODO MEJORADO PARA SITUAR UNA FRACCION MENOR DE LOS ANODOS DE UNA CELDA ELECTROLITICA A UNA DISTANCIA OPTIMA DEL CATODO"

⑱ SOLICITANTE (S) OLIN CORPORATION

DOMICILIO DEL SOLICITANTE 275 Winchester Avenue, New Haven, Connecticut 06504, Estados Unidos de América

⑲ INVENTOR (ES) Richard William Ralston, Jr.

⑳ TITULAR (ES)

㉑ REPRESENTANTE D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ

Este invento se refiere a un método mejorado para determinar la posición óptima de una fracción menor de ánodos ajustables en una celda electrolítica que contiene dichos ánodos y un cátodo líquido. Más particularmente, este invento se refiere a un método mejorado de posicionar ánodos en celdas de mercurio.

Las celdas electrolíticas de mercurio se han utilizado comercialmente durante muchos años en la producción de cloro e hidróxido sódico por electrolisis de salmuera. Usualmente, estas celdas emplean un recipiente de celda metálico que se inclina ligeramente hacia abajo desde un extremo a otro, y que utiliza un cátodo constituido por una corriente en movimiento de mercurio en el fondo de la celda. Una corriente de salmuera circula sobre la parte superior del cátodo de mercurio en el recipiente de la celda. Anodos de grafito y, más recientemente, ánodos metálicos, están asegurados de manera ajustable a la parte superior del recipiente de la celda y están situados en la salmuera, por encima del cátodo de mercurio. Cuando se aplica una tensión a través de la celda, circula corriente desde el ánodo, a través del electrolito de salmuera, hasta el cátodo, y esta circulación de corriente da lugar a la electrolisis de la salmuera y a la formación de cloro gaseoso, que es retirado de la celda, purificado y almacenado. El sodio elemental y otros productos de la electrolisis forman una amalgama con

el cátodo de mercurio y esta amalgama es retirada de la celda y es tratada para formar una solución de hidróxido sódico. El mercurio regenerado procedente de la amalgama es hecho recircular para su utilización como cátodo en la celda.

5 Debido a la falta de uniformidad de la superficie del fondo de la celda y a la presencia de impurezas que pueden adherirse al mismo, el cátodo de mercurio no es de altura uniforme en toda la longitud del fondo de la celda. Por tanto, resulta extremadamente difícil posicionar los ánodos a una distancia del cátodo que permita conseguir una electrolisis óptima de la salmuera durante el funcionamiento de la celda.

10 Se han desarrollado numerosas técnicas en un esfuerzo de determinar la distancia óptima entre el ánodo y el cátodo líquido en una celda electrolítica. Por ejemplo, la patente norteamericana nº 3.361.654, concedida a Charles Deprez y colaboradores el 2 de enero de 1968, describe un método para ajustar ánodos de grafito comparando el cambio de corriente con el tiempo cuando se hace bajar el ánodo hacia el cátodo. Cuando se produce un brusco incremento de la corriente a medida que se baja el ánodo, se alcanza un punto de cortocircuito incipiente, se detiene el descenso del ánodo y se desplaza el ánodo en dirección opuesta, separándolo del cátodo en una corta distancia. Aunque esta técnica puede ser satisfactoria para posicionar ánodos de grafito, no puede utilizarse cuando se sitúan ánodos metálicos en la celda debido a que

un contacto entre los ánodos metálicos y el cátodo de mercurio, a diferencia de los ánodos de grafito, cambia notablemente la característica de los ánodos metálicos. Además, el cortocircuito incipiente perturba el mercurio y el espesor en el fondo de la celda puede verse cambiado como resultado de esta práctica. En consecuencia, es esencial evitar un contacto entre los ánodos metálicos y el cátodo de mercurio durante el funcionamiento de la celda.

Es necesario actualmente proporcionar un procedimiento mejorado para posicionar ánodos, particularmente ánodos metálicos, en una celda electrolítica que utiliza un cátodo de mercurio líquido.

Un objeto principal de este invento es proporcionar un método mejorado de ajustar ánodos en una celda electrolítica.

Otro objeto de este invento es proporcionar un método mejorado para ajustar automáticamente ánodos metálicos a una altura óptima en una celda electrolítica que utiliza un cátodo líquido.

Estos y otros objetos del invento serán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada del mismo.

Se ha descubierto ahora que los objetos anteriores se consiguen, en una celda electrolítica que tiene ánodos ajustables, un electrolito acuoso y un cátodo líquido, en la que se aplica una tensión a través de dichos ánodos y dicho

cátodo para generar una corriente eléctrica desde dichos ánodos, a través de dicho electrolito acuoso, hasta dicho cátodo, utilizando el método mejorado de situar una fracción menor de dichos ánodos a una distancia óptima de dicho cátodo, cuyo método comprende: (a) posicionar una fracción menor de los ánodos en la calda por encima del cátodo, a una cierta distancia, de modo que cuando esta fracción de los ánodos sea desplazada ligeramente en cualquier dirección, exista un cambio relativamente pequeño en la corriente que circula por la fracción menor de los ánodos, (b) mover la fracción menor de los ánodos en dirección al cátodo a una velocidad sustancialmente constante, (c) medir la corriente que circula por la fracción menor de los ánodos y, basándose en la medición de esta corriente, calcular el cambio en la densidad de corriente por unidad de distancia a medida que la fracción menor de los ánodos se desplaza hacia el cátodo, y (d) cuando el cambio en la densidad de corriente por unidad de distancia alcanza los límites deseados, por ejemplo, se encuentra en el margen de entre aproximadamente 2 y aproximadamente 10 kiloamperios por metro cuadrado por milímetro, interrumpir el movimiento de la fracción menor de los ánodos.

Se considera que la fracción menor de los ánodos así ajustada forma una separación o distancia libre entre ánodo y cátodo que se encuentra próxima a o que constituye la

posición óptima para el funcionamiento más económico de la celda. Luego se ajusta otra fracción menor de los ánodos de la misma celda a la posición óptima, de la misma manera, y este proceso se continúa hasta que todos los ánodos contenidos en la misma celda han sido colocados en o cerca de la posición óptima. Puede obtenerse entonces una exploración continua de las mediciones de intensidad y de tensión de los ánodos, si se desea, y puede llevarse a cabo luego un ulterior movimiento de los ánodos dentro de la celda, con el fin de permitir que se produzcan cualesquiera cambios del espesor del mercurio o de las características de cada grupo de ánodos en cada celda, a medida que continúa su funcionamiento.

La figura 1 es un diagrama de bloques que representa, en general, la disposición del aparato útil para poner en práctica el procedimiento de este invento.

La figura 2 es un diagrama de bloques que representa la selección de señal y el sistema de acondicionamiento de señal del aparato útil para llevar a la práctica el procedimiento de este invento.

La figura 3 es una curva que representa una relación típica entre el régimen de cambio de la densidad de corriente por metro cuadrado por milímetro con el cambio de la distancia libre en milímetros para una celda electrolítica de mercurio.

La figura 1 ilustra, en forma de diagrama de bloques, una realización del aparato útil para llevar a la práctica el procedimiento de este invento, en el que pueden seleccionarse mediante la unidad 3 selectora de celda señales de intensidad y de tensión procedentes de cada grupo de ánodos (no representados) para cada celda electrolítica 2. La unidad 4 selectora de grupo de ánodos puede seleccionar las señales de intensidad y de tensión procedentes de cualquier grupo de ánodos para la celda electrolítica 2 seleccionada por la unidad 3 selectora de celda. Una unidad 5 de control manual y una unidad 6 de control automático pueden seleccionar independientemente las señales de intensidad y de tensión procedentes de 3 o 4 y realizar las operaciones requeridas. La unidad 7 de control de motor para aumentar o reducir la separación ánodo-cátodo en cualquier grupo de ánodos de la celda electrolítica 2 puede comprobarse mediante la unidad de control manual 5 o mediante la unidad de control automático 6.

La figura 2 representa el sistema de selección y de acondicionamiento de señal para un par correspondiente de grupo de ánodos en dos celdas electrolíticas adyacentes conectadas en serie. El conductor 8 alimenta corriente al grupo 9 de ánodos de la celda 10, mientras que el conductor 11 suministra corriente al grupo 12 de ánodos para la celda 13. Los terminales 14 y 15, junto con el conductor 8 generan una

señal que representa la circulación de corriente al grupo 9 de ánodos. En forma similar, los terminales 17 y 18 generan una señal de corriente a lo largo del conductor 11 que representa la circulación de corriente al grupo de ánodos 12. Unos circuitos de termistancia 16 y 19 proporcionan señales de intensidad compensadas en cuanto a temperatura entre los terminales 14 y 17, y 17 y 18, respectivamente. Las señales de tensión a través de 9 y a través de 12 son generadas entre los terminales 14 y 17, y 17 y 20, respectivamente. El amplificador 17 recibe señales de intensidad procedentes del grupo 9 de ánodos a través de los circuitos de relé 21 y 22, y procedentes del grupo 12 de ánodos a través de los circuitos de relé 24 y 25. El amplificador 28 recibe señales de tensión desde el grupo 9 de ánodos a través del circuito de relé 21 y 23 y desde el grupo 12 de ánodos a través del circuito de relé 24 y 26. Un ondulator 29 recibe la señal de corriente amplificada procedente de 27, mientras que el ondulator 30 recibe la señal de tensión amplificada desde 28, y estas señales son convertidas de corriente continúa a corriente alterna. Los transformadores 31 y 32 reciben las señales de intensidad y de tensión convertidas, respectivamente, y aíslan las señales poniendo una al potencial de tierra y otra al potencial de la celda. Los detectores 33 y 34 convierten las señales de intensidad y de tensión aisladas, respectivamente, de corriente alterna

a corriente continúa. Unos integradores 35 y 36 de paso discriminado reciben las señales de intensidad y de tensión de corriente continúa procedente de 33 y 34 y rechazan el ruido eléctrico, particularmente el generado por el rectificador que suministra corriente a las celdas electrolíticas. Las señales de intensidad y de tensión condicionadas por el ruido son transmitidas a unidades de retención 37 y 38, respectivamente, para esperar su selección mediante el selector 39. Al producirse la selección, las señales se convierten pasando de la forma analógica a la forma binaria en el convertidor 40 y son transmitidas a la unidad 6 de control automático para su tratamiento.

La figura 3 muestra la relación entre el régimen de cambio en la densidad de corriente expresada en kiloamperios por metro cuadrado por milímetro de separación y el cambio en la separación o distancia entre el ánodo y el cátodo en milímetros, para un grupo de ánodos típico. Un incremento brusco en la densidad de corriente con una separación de 1,0 mm aproximadamente muestra que se está alcanzando la posición óptima para este grupo de ánodos, sin obtenerse una condición de cortocircuito incipiente indeseable.

Más detalladamente, el método del presente invento puede utilizarse en una variedad de tipos de calda electrolítica utilizados para distintos sistemas de electrolisis. Es particularmente útil en la electrolisis de cloruros

de metales alcalinos para producir cloro e hidróxidos de metales alcalinos. Más particularmente es muy adecuado para celdas electrolíticas horizontales con un cátodo de metal líquido, tal como mercurio, según se describe por ejemplo en las patentes norteamericanas nrs. 3.398.070 y 3.574.073, que se incorporan en esta memoria por referencia a su totalidad.

Como se indica en la patente norteamericana nº 3.574.073, concedida el 6 de abril de 1971 a Richard W. Ralston, Jr., las celdas de mercurio horizontales consisten usualmente en una cubeta alargada, cubierta, que se inclina ligeramente hacia un extremo. El cátodo es una capa en circulación de mercurio, que se introduce por el extremo más alto de la celda y que fluye a lo largo del fondo de ésta, hacia el extremo inferior. Los ánodos están constituidos generalmente por bloques rectangulares de grafito o barras de titanio recubiertas con un óxido metálico. Los ánodos están suspendidos de conductores de entrada, por ejemplo, tubos o barras de grafito o de cobre protegido. Las partes inferiores de los ánodos están separadas a una corta distancia por encima del cátodo de mercurio en circulación durante el funcionamiento de la celda. El electrolito, que usualmente es de salmuera, circula por encima del cátodo de mercurio y también hace contacto con el ánodo. Para cada ánodo de cada grupo, un conductor de ánodo está asegurado a un cable con-

ductor, y el otro conductor está asegurado a un segundo cable conductor. Cada cable conductor está asegurado de manera ajustable por cada extremo a un montante de soporte. Cada montante de soporte está provisto de medios de accionamiento, tales como un rueda dentada o de cadena unida a la parte superior del mismo, que es accionada a través de una correa o de una cadena, de manera indirecta o bien directamente, por un motor tal como un motor eléctrico, un motor hidráulico u otro motor capaz de responder a señales eléctricas.

Aunque el invento es particularmente útil en la operación de celdas de mercurio horizontales utilizadas en la electrolisis de salmuera, es útil en general para cualquier celda electrolítica del tipo de cátodo líquido, en la que sea necesario un ajuste del espacio entre el ánodo y el cátodo.

El número de celdas electrolíticas controladas por el método de este invento no es crítico. Aunque puede controlarse una sola celda electrolítica, pueden controlarse de manera satisfactoria operaciones comerciales llevadas a cabo mediante más de 100 celdas. Al llevar a la práctica el método de este invento, cada celda electrolítica contiene por lo menos unos cuatro, y hasta unos 200 ánodos por celda y, de preferencia, desde unos 10 a unos 100 ánodos por celda.

Se prefiere, en particular a escala comercial, utilizar un grupo de ánodos como fracción menor de ánodos

cuando se ajusta el espacio entre el cátodo y los ánodos de las celdas electrolíticas. Un grupo de ánodos puede contener un solo ánodo, pero se prefiere que incluya desde dos a aproximadamente 20 ánodos y, de preferencia, entre aproximadamente 3 y aproximadamente 12 ánodos por cada grupo. Cada ánodo tiene al menos un conductor pero, de preferencia, posee por lo menos dos conductores. Se obtienen mediciones de tensión y de intensidad para cada grupo de ánodos individual en cada celda.

La intensidad a cualquier parte de la celda se calcula mediante la fórmula:

$$Y = E / (K_1 \times G + K_2)$$

en donde

- I = Intensidad en kiloamperios
- E = diferencia de tensión entre la tensión medida y la tensión de descomposición, que es de 3,1 voltios para salmuera en una celda de mercurio.
- G = separación en milímetros entre la parte superior del cátodo de mercurio y la parte inferior del ánodo
- K₁ = resistividad de la salmuera
- K₂ = todas las otras resistencias, incluyendo conductores, polarización y similares.

En una celda de mercurio empleada para electrolisis

de salmuera, K_1 es de aproximadamente $0,000019 \Omega/\text{M}^2/\text{MM}$, y K_2 se encuentra, en general, comprendido entre aproximadamente $0,00004$ hasta aproximadamente $0,00006 \Omega/\text{M}^2$.

5 Cuando una fracción menor del ánodo es desplazada hacia el cátodo, la tensión (E) permanece relativamente constante, debido a que, aunque la intensidad puede aumentar en gran manera en la fracción menor de los ánodos, la intensidad total en el resto de la celda es mucho mayor que en la fracción menor de los ánodos y la reducción relativa es pequeña.

10 El régimen al cual cambia la intensidad a una fracción menor de los ánodos, cuando el ánodo es desplazado hacia el cátodo, se representa en la fig. 3. Haciendo uso de la ecuación anterior, el régimen de cambio puede calcularse para que sea:

$$\frac{dI}{dG} = - \frac{EK_1}{(G^*K_1 + K_2)^2}$$

20 La curva de la fig. 3 muestra el régimen de cambio de la intensidad con un espacio libre variable basado en datos experimentales para ánodos metálicos en una celda de mercurio. A medida que se reduce el espacio libre hasta alcanzar un valor menor de aproximadamente 1 mm., se incrementa bruscamente el régimen de cambio.

Puede verse que el método es muy sensible en lo que respecta a la determinación del instante en que se alcanza este espacio libre. Con este método resulta posible determinar cuándo el ánodo está cerca del mercurio sin hacer bajar el ánodo hasta que se produzcan cortocircuitos incipientes.

5

La fracción menor de los ánodos que son hechos bajar de acuerdo con el procedimiento de este invento, puede estar comprendida entre aproximadamente el 2,5% y aproximadamente el 25% del total de ánodos de la celda y, de preferencia, entre aproximadamente 5% y aproximadamente 15% del total de ánodos de la celda. Cuando se hace bajar de esta forma una fracción menor de los ánodos, existe inicialmente muy poco cambio en la densidad de corriente a través del grupo de ánodos a medida que éste es desplazado progresivamente hacia el cátodo. Se utiliza un ordenador, tal como un ordenador digital, para tratar las señales recibidas desde la fracción menor de ánodos que se está haciendo bajar con el fin de medir la tensión, la intensidad y calcular la densidad de corriente por metro cuadrado de la superficie de ánodo, por milímetro, a medida que se reduce la distancia entre el cátodo y el ánodo. La densidad de corriente inicial aumenta de manera relativamente lenta hasta que el ánodo se aproxima al cátodo de mercurio. Cuando ocurre esto, se produce un incremento notable de la densidad de corriente. Por ejemplo, en una celda electrolítica de mercurio comercial, que contie-

10

15

20

25

ne diez grupos de cinco ánodos, teniendo cada ánodo un
área de aproximadamente 120 cms. por 22,5 cms., cuando se
hace bajar un grupo de ánodos desde aproximadamente la po-
sición de separación de 3 mm. en una distancia de aproxima-
5 damente 0,1 mm., la densidad de corriente puede aumentar
en aproximadamente un 3,5%. Este incremento relativamente
pequeño continúa hasta que el grupo de ánodos se encuentra
sólo a aproximadamente 1 mm. del cátodo. En este punto, un
movimiento adicional de 0,1 mm dará lugar a que la densi-
10 dad de corriente aumente en aproximadamente un 10% o más.
Por ejemplo, cuando el ánodo está a unos 3 mm. del cátodo,
el régimen de aumento de la densidad de corriente es de
aproximadamente 1 kiloamperio por metro cuadrado por milí-
metro. Cuando el ánodo se mueve aún más hacia el cátodo,
15 hasta alcanzar una separación de aproximadamente 1 mm., el
régimen de cambio de la densidad de corriente aumenta rá-
pidamente hasta llegar a aproximadamente 3,5 kiloamperios
por metro cuadrado por milímetro. Un movimiento adicional
del grupo de ánodos hacia el cátodo, hasta alcanzar una se-
20 paración de aproximadamente 0,5 mm., da lugar a que el
cambio de la densidad de corriente aumente en aproximadamen-
te 5 kiloamperios por metro cuadrado por milímetro. Por tan-
to, puede verse que el ajuste del grupo de ánodos a un pun-
to en que el régimen de incremento de la densidad de co-
25 rriente esté comprendido entre aproximadamente 2 y approxi-

madamente 10 y, de preferencia, de aproximadamente 3 a aproximadamente 5 kiloamperios por metro cuadrado por milímetro, posicionará el ánodo a aproximadamente 0,5 - 1,0 mm. del cátodo. Puede realizarse, si se desea, otro ajuste a partir de esta posición. Cuando el régimen de cambio de densidad de corriente es menor de unos 0,5 kiloamperios por metro cuadrado por milímetro, el funcionamiento de la celda en estas condiciones es menos económico y, cuando el régimen de cambio de la densidad de corriente supera aproximadamente los 10 kiloamperios por metro cuadrado por milímetro, el espacio de separación es tan pequeño que existe un riesgo de que entre en contacto con el cátodo y se origine un cortocircuito incipiente, que afectará adversamente al funcionamiento de la celda y provocará daños importantes a los ánodos metálicos, cuando se emplean este tipo de ánodos.

La velocidad de descenso del grupo de ánodos durante este período de ajuste está comprendida, en general, en el margen de desde aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1,0 y, de preferencia, está comprendida en el margen de desde aproximadamente 0,3 a aproximadamente 0,5 mm. por segundo.

Se programan límites apropiados en el ordenador de manera que cualquier señal enviada al accionamiento por motor del sistema de ajuste del ánodo de la celda electrolítica no

hará bajar al grupo de ánodos a una velocidad superior a las velocidades de descenso antes mencionadas. Además, se programan señales apropiadas en el ordenador para limitar la distancia total en que se baja el grupo de ánodos hasta un punto en que la densidad de corriente no superará los límites previamente determinados, por ejemplo, no será superior a aproximadamente 10 kiloamperios por milímetro por segundo para una celda del tipo antes descrito.

Después de que la fracción menor inicial de los ánodos de la celda ha sido ajustada en esta forma, se somete entonces un segundo grupo de ánodos al mismo proceso, para determinar la separación óptima. Este procedimiento se repite luego hasta que se han ajustado todos los grupos de ánodos de la celda a la posición óptima.

Aunque la figura 3 presenta una curva típica para una celda de tipo comercial y los ánodos de esta celda tipo seguirán la configuración general de la curva, los expertos en la técnica reconocerán que las variaciones de tamaño y de forma de la celda y de los electrodos pueden cambiar la posición de la curva, pero puede utilizarse el mismo método de este invento para determinar la posición óptima para un grupo de ánodos dado.

El nuevo procedimiento de este invento permite ajustar cada grupo de ánodos a la posición óptima, con el fin de obtener una eficacia máxima en el funcionamiento de

la celda. Además, el ajuste individual de cada grupo de ánodos de esta manera, tiene en cuenta diferencias y características de los fondos de celda, el espesor del mercurio y la existencia de objetos extraños en el fondo de la celda, que pudieran afectar adversamente al rendimiento de ésta.

Para conseguir el ajuste de la separación ánodo-cátodo por el método del presente invento, se generan dos señales eléctricas y se miden estas señales para cada grupo de ánodos. Una de ellas corresponde a la circulación de corriente en el conductor para el grupo de ánodos y puede obtenerse midiendo la caída de tensión entre una pluralidad de terminales, de preferencia dos, separados en una distancia adecuada a lo largo del conductor. La distancia de separación varía de manera adecuada entre 7,5 y 254 cm siendo, por ejemplo, de aproximadamente 75 cms., pero debe ser la misma distancia para todos los conductores. Es deseable, pero no esencial, que los terminales estén situados lateralmente en el centro del conductor, en un segmento recto del conductor, de dimensiones uniformes. Las mediciones de corriente pueden obtenerse también haciendo uso de otros métodos bien conocidos, tales como el de efecto Hall o merced a otros dispositivos de detección magnética.

La señal de intensidad puede compensarse en lo que respecta a los cambios de temperatura del conductor mediante una resistencia térmica empotrada o unida de otro modo a la

sección del conductor que se esté utilizando como fuente de la señal de intensidad.

La señal de tensión es generada y medida entre terminales correspondientes en los conductores para grupos de ánodos correspondientes en dos celdas adyacentes, cuando se controla una multiplicidad de celdas.

El nuevo procedimiento de este invento puede utilizarse en combinación con otras técnicas para ajustar la separación ánodo-cátodo en una celda electrolítica que tenga al menos un grupo de ánodos. Por ejemplo, en respuesta a una señal eléctrica procedente de la unidad de control manual o automático, se mide la caída de tensión entre una pluralidad de terminales a lo largo de una sección de cada conductor que suministra corriente al grupo de ánodos. Esta señal eléctrica representa la circulación de corriente en el conductor para el grupo de ánodos. Una señal de tensión es medida a través del grupo de ánodos, en general entre terminales correspondientes en los conductores para dos grupos de ánodos adyacentes, en celdas que tengan una pluralidad de grupos de ánodos. Estas señales eléctricas se tratan y se emplean para calcular el coeficiente de tensión V_c de acuerdo con la fórmula:

$$V_c = \frac{E}{KA/M^2} = \frac{V-D}{KA/M^2}$$

donde E es la tensión antes definida, V es la tensión medida para la unidad electrolítica, tal como un grupo de ánodos; D es la tensión de descomposición para la electrolisis que se está realizando, y KA/M^2 es la densidad de corriente en kiloamperios por metro cuadrado de la superficie del cátodo por debajo del grupo de ánodos. En la electrolisis de cloruro de sodio en una celda de mercurio para producir cloro, el valor para D es de aproximadamente 3,1.

El coeficiente de tensión calculado V_c durante la operación se compara con un coeficiente de tensión normal original, S, que se calculó al principio de acuerdo con la fórmula antes dada para el coeficiente de tensión, V_c . El coeficiente S de tensión normal puede variar debido a varios factores, tales como el material de que está construido el ánodo (grafito o metal), la forma y condición de los ánodos (bloques de grafito que están ranurados o perforados, malla metálica o barras metálicas recubiertas con un metal noble o un óxido) y la posición del grupo de ánodos en la celda, entre otros factores. Como se indica en el artículo "Intensificación de la electrolisis en baños de cloro con un cátodo de mercurio", de La industria Química Soviética Nº 11, Noviembre de 1970, pags. 69-70, se encontró que el coeficiente de tensión normal (K ó S) varía como sigue:

	<u>Coeficiente de tensión normal, K</u> <u>V/kA</u>	<u>Condición</u>
	0,55	No existe dispositivo para regular la posición de los ánodos
5	0,3	Uso de un dispositivo para hacer bajar los ánodos.
	0,2	Perforación intensiva de los ánodos
	0,14	Perforación incrementada de los ánodos y temperatura incrementada de electrolisis.
10	0,09	Uso de ánodos de titanio con recubrimiento de dióxido de rutenio.
	0,022	Ánodos especialmente dispuestos en la amalgama.

16 Este coeficiente de tensión normal es aumentado o reducido de manera adecuada según varíe la condición del grupo de ánodos. Puede almacenarse en el núcleo de memoria de un ordenador y compararse con el valor calculado V_c cuando se desee.

20 Al comparar el coeficiente calculado V_c con el coeficiente normal S predeterminado para un grupo de ánodos seleccionado, si el valor cae fuera de K , siendo k el margen permisible de desviación a partir de S , se realiza un ajuste de la separación ánodo-cátodo. El valor de k puede variar desde 25 aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10%, de preferencia

desde aproximadamente 2 a aproximadamente 8% de S.

5 Cuando la diferencia entre V_c y S cae fuera del margen k, se reajusta la fracción menor de los ánodos, o de los grupos de ánodos, para determinar un nuevo coeficiente de tensión normal S para el grupo de ánodos.

10 La separación del grupo de ánodos se aumenta primero en una magnitud predeterminada para asegurar que la separación es superior a unos 3 mm. Luego se baja la fracción menor de los ánodos a una velocidad sustancialmente constante, comprendida dentro del margen antes definido para la velocidad de descenso, y se determina el régimen al cual aumenta la intensidad a medida que se está bajando el grupo de ánodos. Cuando este régimen alcanza un valor indicativo de una separación de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1 mm., por ejemplo, (aproximadamente $3 \text{ KA/M}^2/\text{MM}$)
15 se detiene el movimiento del grupo de ánodos.

Se analizan entonces las lecturas de intensidad en busca de condiciones que indiquen que el grupo de ánodos está demasiado cerca del cátodo.

20 Un análisis determina si la intensidad continúa aumentando durante un período mayor que un tiempo predeterminado, por ejemplo aproximadamente 4 segundos y, si es así, se aumenta inmediatamente la separación ánodo-cátodo.

25 Otro análisis determina si el aumento total en la intensidad después de que se ha detenido el movimiento del

grupo de ánodos supera un límite predeterminado, por ejemplo, se produce un aumento de 6-8%, y si es así se aumenta también inmeditamente la separación ánodo-cátodo.

5 Si los primeros dos análisis que se realizan no indican una estrecha aproximación del ánodo al cátodo, se toman una serie de N mediciones de corriente. Se lleva a cabo un análisis para determinar la magnitud de las fluctuaciones de la intensidad en un período de tiempo predeterminado. La magnitud media de las fluctuaciones de intensidad se determina mediante un método conveniente antes de su comparación con un límite de diferencia media predeterminada. Se pretende que la expresión "diferencia media", cuando se utiliza en la descripción y en las reivindicaciones para definir la magnitud de las fluctuaciones de intensidad, incluya cualquier método conocido de promediar diferencias. Por ejemplo, en una realización preferida, se hace un cálculo para $\sum \Delta^2 / N$, donde Δ es la diferencia de intensidad entre cada lectura sucesiva y N es el número total de lecturas de intensidad que se ha tomado. Si este número es mayor que un límite predeterminado de diferencia media, por ejemplo, mayor de aproximadamente 1,0 se aumenta de manera inmediata la separación ánodo-cátodo. De manera alternativa, la diferencia media puede obtenerse por el cálculo $\frac{\sqrt{\sum \Delta^2}}{N}$ o cualquier otra técnica estadística similar.

25 Si estos análisis no muestran una aproximación

extremadamente estrecha o un cortocircuito incipiente, la separación indicada se encuentra en general en el margen de aproximadamente 0,5 a 1 mm. Se considera que esta separación está cerca del valor óptimo para el funcionamiento de la celda. Sin embargo, si esta posición está demasiado cerca para conseguir un funcionamiento estable durante un largo período, puede levantarse el ánodo, por ejemplo en aproximadamente 1 mm. para obtener una separación resultante comprendida en el margen de desde aproximadamente 1,5 a aproximadamente 2 mm.

Luego se toman más lecturas de intensidad y de tensión y se calcula el valor para V_c en esta posición. El coeficiente de tensión normalizado S se repone entonces al último valor V_c para esta separación resultante, suponiendo que el nuevo valor de S no está fuera del margen de N comprendido entre el 20% menor y el 100% mayor que el valor de S original. Si el nuevo valor de S supera este margen; se programa el ordenador para que proporcione una señal que debe tenerse en cuenta para sustituir el grupo de ánodos. Si el nuevo valor de S se encuentra por debajo de este margen, se programa el ordenador para hacer subir el grupo de ánodos hasta que el nuevo valor de S se encuentre dentro del margen de M descrito, antes mencionado, para S .

Las señales de intensidad y de tensión utilizadas en el método de ajuste del ánodo comparando los coeficientes

de tensión calculado y normal, puede ser el promedio de lecturas tomadas durante un período de tiempo seleccionado a un régimen seleccionado por unidad de tiempo. Si se desea, pueden utilizarse lecturas individuales comparándolas con una
5 lectura anterior, no próxima, tal como la décima lectura anterior, con el fin de reducir al mínimo el ruido de señal.

Las celdas y los grupos de ánodos comprendidos dentro de una celda pueden seleccionarse para realizar un ajuste al azar o en serie y la selección debe hacerse manual-
10 mente o por control automático. Al seleccionar una celda dada para su ajuste, se toman todas las señales de intensidad y de tensión para los grupos de ánodos de la celda y se tratan simultáneamente para obtener lecturas que sean realmente comparables. De igual modo, pueden omitirse en el método de
15 ajuste celdas y grupos de ánodos.

En otra realización del método del presente invento, la separación ánodo-cátodo para un grupo de ánodos se controla midiendo periódicamente la intensidad a un grupo de ánodos, comparando la lectura de tal medición con una norma
20 predeterminada y aumentando la separación ánodo-cátodo cuando esta norma sea superada en un límite previamente definido.

En otra realización del método del presente invento, se determina la frecuencia de cambio de la separación ánodo-cátodo para un grupo de ánodos durante un período de tiempo
25 previamente definido y se retira el grupo de ánodos del con-

trol automático cuando la frecuencia de cambio supera un número predeterminado.

5 Cuando ha de seleccionarse una celda, bien manual, bien automáticamente, para determinar si uno cualquiera o todos los grupos de ánodos de la misma requieren ajuste, una unidad exploradora selecciona el relé para la celda deseada y todas las señales de intensidad y de corriente para esa celda son recibidas por el explorador y hechas pasar a través de un amplificador en el que son amplificadas dichas señales.
10

Para un ajuste automático a partir del amplificador las señales se acondicionan para ser utilizadas por el ordenador. Esto puede hacerse, por ejemplo, haciendo pasar las señales a través de un ondulador que convierte las señales de corriente continua en señales de corriente alterna, luego a un transformador que aísla las señales, proporcionando una de ellas al potencial de tierra y otra al potencial de la celda, y luego a un detector que convierte las señales de corriente alterna, de nuevo, en señales de corriente continua.
15 Las señales de corriente continua son transmitidas a un integrador de paso discriminado que rechazará el ruido eléctrico, particularmente el generado por el rectificador. La frecuencia de ruido rechazada depende de los ciclos de la corriente utilizada en la instalación de las celdas. Por ejemplo, si se está utilizando corriente de 60 ciclos, el
20
25

integrador rechaza el ruido a 60 ciclos y todos los armónicos. Las señales acondicionadas por el ruido son transmitidas a una unidad de retención (condensador) para ser retenidas hasta que sean necesarias para utilizarlas en diversos cálculos. Cuando han de llevarse a cabo estos cálculos mediante un ordenador digital, es necesaria la conversión de las señales en forma analógica a la forma digital.

5
10 Cuando se selecciona para ajuste una celda o un grupo de ánodos, se generan simultáneamente una serie de señales de intensidad y de tensión durante un período de tiempo controlado, por ejemplo, de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 5 segundos, a un régimen de desde aproximadamente 20 a aproximadamente 60 por segundo. Pueden utilizarse cualquier período de tiempo y cualquier régimen adecuados.

15 En todavía otra realización utilizada con el método del presente invento, se exploran en serie periódicamente todos los grupos de ánodos para todas las celdas que se encuentran en funcionamiento y las lecturas de intensidad y de tensión para cada grupo de ánodos se comparan con sus límites predeterminados. Cuando la lectura de intensidad supera los límites predeterminados, se aumenta la separación ánodo-cátodo. Esta exploración periódica detecta sobrecargas de intensidad a cualquier grupo de ánodos sobre una base de continuidad. Son necesarios unos 3 segundos aproximadamente para un grupo de 58 celdas que contienen aproximada-

20
25

mente 580 grupos de ánodos, y puede seleccionarse cualquier intervalo adecuado entre exploraciones, por ejemplo 1 minuto. Si durante una exploración se aumenta la separación ánodo-cátodo para un grupo de ánodos, la exploración puede repetirse para todos los grupos de ánodos en las celdas que están en funcionamiento.

Otra realización utilizada por el método del presente invento comprende contar la frecuencia de cambio en la separación ánodo-cátodo para un grupo de ánodos particular, durante un período de tiempo predeterminado y, cuando esta frecuencia supere un número predeterminado, retirar este grupo de ánodos del control automático. Esto puede venir indicado, por ejemplo, por el sonido de una alarma, la activación de una luz en un panel de control o la emisión de un mensaje que ha de ser impreso en una unidad lectora-impresora asociada con un ordenador.

El siguiente Ejemplo se presenta para definir el invento en forma más completa. Todas las partes y porcentajes se dan en peso a no ser que especifique otra cosa.

EJEMPLO I

Una celda horizontal de cátodo de mercurio para la electrolisis de cloruro de sodio acuoso con el fin de producir cloro, que contenía 10 grupos de ánodos de 5 ánodos

metálicos cada uno fue seleccionada por la unidad exploradora de celdas. Se recibieron señales de intensidad y de tensión para los 10 grupos de ánodos simultáneamente durante aproximadamente 5 segundos, hasta que se obtuvieron unas 180 lecturas de intensidad y de tensión para cada grupo de ánodos. La tensión media, la intensidad media y la diferencia entre cada lectura de intensidad y la lectura de intensidad previa fuera determinadas mediante un ordenador digital para la serie de lecturas. El coeficiente de tensión se calculó para cada grupo de ánodos de acuerdo con la fórmula:

$$V_c = \frac{V - 3,1}{KA/M^2}$$

Se encontró que el grupo 2 de ánodos, con un área de cátodo de 2,4 m², tenía un valor de Vc de 0,140 basado en una tensión media de 4,3 y una intensidad media de 18,86 kiloamperios. Cuando Vc se comparó con el coeficiente normal S de 0,115 para el grupo 2 de ánodos, se encontró un valor superior al régimen de desviación k, siendo k[±] 5%. S originalmente era igual a 0,110.

Cuando la comparación de coeficientes determinó que el valor de Vc estaba por encima de S en una magnitud mayor que k, una señal procedente del ordenador activó un relé que puso en marcha un motor para aumentar la separación ánodo-cátodo en 3 mm.

El ordenador excitó luego un relé que activó el motor para reducir la separación ánodo-cátodo a un régimen de aproximadamente 0,3 mm por segundo. Se tomaron entonces lecturas a un régimen de 50 por segundo y se determinó la velocidad de aumento de la densidad de corriente comparando la lectura más reciente con la décima lectura anterior para reducir el efecto del ruido de señal. Cuando el régimen de aumento alcanzó el valor de $3 \text{ KA} \times \text{M}^2 \times \text{mm}$. (una separación estimada ánodo-cátodo de 1 mm), se detuvo el grupo de ánodos en esa posición. Se realizaron cierto número de mediciones y se analizaron en la forma siguiente:

1. Mediciones de intensidad analizadas para determinar si la intensidad continuó aumentando durante un período de aproximadamente 4 segundos. El incremento de intensidad cesó antes de transcurrir el período de 4 segundos. No se llevó a cabo cambio alguno en la posición del grupo de ánodos debido a este análisis.
2. El aumento total de corriente durante ese período fue menor de aproximadamente 5%. No se llevó a cabo cambio alguno en la posición del ánodo a causa de este análisis.
3. Se analizaron más de 100 mediciones de intensidad para la fluctuación de intensidad determinada por la fórmula: $\sum \Delta^2/N$. Se encontró que

la fluctuación caía dentro del límite predeter-
minado de 0,5%, lo cual indicaba que la separa-
ción ánodo-cátodo era estable y que el ánodo
podría permanecer en esta posición.

5

4. Se calculó el coeficiente de tensión, V_c , para
que fuese 0,110, cuyo valor estaba comprendido
dentro del margen permisible M , para S , de des-
de 0,080 a 0,200. El coeficiente de tensión nor-
mal S para este grupo de ánodos se repuso en-
tonces al nuevo valor de 0,110.

10

5. Se tomaron entonces lecturas para todos los gru-
pos de ánodos de la célula y se encontró que
 V_c , calculado para cada uno de ellos, tenía un
valor comprendido dentro del 5% de los valores
almacenados de S . No se realizaron otros ajus-
tes y se seleccionó la siguiente celda a ajus-
tar.

15

20

La presente solicitud, que corresponde a la presen-
tada en Estados Unidos de América, el 18 de Abril de 1974, ba-
jo el número 461.822, se acoge a los beneficios del Artículo
51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25

- REIVINDICACIONES -

Los puntos de invención propia y nueva que se
5 presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente
de Invención en España, por VEINTE años, son los que se reco-
gen en las reivindicaciones siguientes:

1.- Método mejorado para situar una fracción
menor de los ánodos de una celda electrolítica a una distan-
10 cia óptima del cátodo, en cuya celda, que contiene ánodos
ajustables, un cátodo líquido y un electrolito acuoso, se
aplica una tensión a través de dichos ánodos y dicho cátodo
para generar una corriente eléctrica desde dichos ánodos a
través de dicho electrolito acuoso, hasta dicho cátodo, cu-
15 yo método comprende: a) situar una fracción menor de dichos
ánodos por encima de dicho cátodo a una distancia tal que,
cuando dicha fracción menor de ánodos sea desplazada en cual-
quier dirección en una distancia incremental, exista un cam-
bio relativamente pequeño en la corriente que circula por di-
20 cha fracción menor de los ánodos; b) mover dicha fracción me-
nor de ánodos en dirección a dicho cátodo a una velocidad sus-
tancialmente constante; c) medir dicha corriente a través de
dicha fracción menor de ánodos y calcular la densidad de co-
rriente por unidad de distancia a medida que dicha fracción
25 menor de ánodos se mueve hacia dicho cátodo, y d) interrumpir

pir el movimiento de dicha fracción menor de ánodos hacia dicho cátodo cuando el cambio de la citada densidad de corriente por unidad de distancia alcanza un límite predeterminado.

2a.- Método de acuerdo con la reivindicación
5 1a, en el cual dicho límite predeterminado está comprendido en el margen que va desde aproximadamente 2 a aproximadamente 10 kiloamperios por metro cuadrado por milímetro.

3a.- Método de acuerdo con la reivindicación
2a, en el cual dicho límite predeterminado está comprendido
10 en el margen de desde aproximadamente 3 a aproximadamente 5 kiloamperios por metro cuadrado por milímetro.

4a.- Método de acuerdo con la reivindicación
2a, en el cual dichos ánodos ajustables son ánodos metálicos.

5a.- Método de acuerdo con la reivindicación
15 2a, en el cual dichos ánodos ajustables son ánodos de grafito.

6a.- Método de acuerdo con la reivindicación
4a, en el cual dicha fracción menor de ánodos está comprendida en el margen de desde aproximadamente el 2,5 a aproximadamente el 25% del total de ánodos de la celda.
20

7a.- Método de acuerdo con la reivindicación
6a, en el cual dicha fracción menor de ánodos está comprendida en el margen de entre aproximadamente el 5 y aproximadamente el 15% del total de ánodos de la celda.
25

8a.- Método de acuerdo con la reivindicación 7a, en el cual todos los ánodos de la celda se sitúan por encima de la distancia óptima antes de ajustar dicha fracción menor.

5 9a.- Método de acuerdo con la reivindicación 7a, en el cual dicha fracción menor de ánodos es desplazada en dirección a dicho cátodo a una velocidad de entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 1,0 mm. por segundo.

10 10a.- Método de acuerdo con la reivindicación 9a, en el cual dicho régimen de cambio de la densidad de corriente para dicha fracción menor de ánodos se calcula mediante un ordenador digital que, en respuesta a señales eléctricas, percibe la intensidad y la distancia en que se ha desplazado dicha fracción menor de los ánodos, calcula
15 el cambio de la densidad de corriente por unidad de distancia, y detiene el movimiento de dicha fracción menor de los ánodos cuando la densidad de corriente supera dicho límite predeterminado.

20 11a.- Método de acuerdo con la reivindicación 10a, en el cual dicha fracción menor de ánodos es desplazada por soportes de ánodo que tienen ruedas de cadena unidas a su parte superior, siendo movidas dichas ruedas de cadena merced a una cadena que coopera con ellas y de una transmisión accionada por motor.

25 12a.- Método de acuerdo con la reivindicación

11a, en el cual dicha transmisión accionada por motor es activada por un motor controlado por dicho ordenador digital.

13a.- Método de acuerdo con la reivindicación 1a, en el cual dicha fracción menor de ánodos es elevada en una altura predeterminada para mejorar las operaciones durante largos períodos de tiempo en la celda.

14a.- Método de acuerdo con la reivindicación 13a, en el cual dicha altura predeterminada está comprendida en el margen de desde aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1,5 mm.

15a.- Método de acuerdo con la reivindicación 1a, que comprende: a) calcular, al comienzo, un coeficiente de tensión normal original, S, para una fracción menor de dichos ánodos, de acuerdo con la fórmula:

15

$$S = Vc = \frac{V - D}{KA/M^2}$$

donde: (1) V es la tensión a través de dicha fracción menor de ánodos, (2) D es la tensión de descomposición de dicho electrolito, (3) KA es la intensidad que circula a dicha fracción menor de ánodos, y (4) M² es el área en metros cuadrados de la superficie del cátodo por debajo de dicha fracción menor de ánodos; b) continuar la operación de la celda durante un período de tiempo predeterminado, c) medir la tensión a través de dicha fracción menor de los ánodos,

d) medir la intensidad a dicha fracción menor de ánodos,
e) calcular el coeficiente de tensión V_c de acuerdo con la
fórmula antes citada, f) comparar dicho valor de V_c con
el coeficiente de tensión normal S citado para dicha frac-
5 ción menor de ánodos, g) ajustar la separación entre dicha
fracción menor de ánodos y dicho cátodo cuando la diferen-
cia entre V_c y S escapa de k , en donde (1) k es el régi-
men permisible de diferencia entre V_c y S para dicha frac-
ción menor de ánodos, y (2) dicho ajuste comprende: a) in-
10 crementar el espacio existente entre dicha fracción menor
de ánodos y dicho cátodo en una distancia superior a unos
3 mm.; h) mover dicha fracción menor de ánodos en direc-
ción a dicho cátodo a una velocidad sustancialmente cons-
tante, i) medir dicha intensidad a través de dicha frac-
15 ción menor de ánodos y calcular la densidad de corriente
por unidad de distancia a medida que dicha fracción menor
de ánodos se desplaza hacia dicho cátodo, y j) interrumpir
el movimiento de dicha fracción menor de ánodos hacia di-
cho cátodo cuando el cambio de dicha densidad de corrien-
20 te por unidad de distancia alcanza un límite determina-
do.

16a.- Método de acuerdo con la reivindicación
15a, después de dicha interrupción del movimiento, en el
cual dicha mejora comprende también la medición de la in-
25 tensidad que circula a dicha fracción menor de los ánodos

durante un período de tiempo predeterminado, y el elevar dicha fracción menor de ánodos cuando la intensidad durante el período predeterminado aumenta más allá de un límite prefijado.

5 17a.- Método de acuerdo con la reivindicación 16a, después de la medición de la intensidad durante dicho período predeterminado, en el cual dicha mejora comprende también comparar la medición de intensidad máxima durante dicho período predeterminado con la intensidad
10 inicialmente alcanzada cuando se detuvo dicha fracción menor de ánodos, y levantar dicha fracción menor de ánodos cuando la diferencia entre la intensidad inicial y la intensidad máxima alcanzada durante dicho período predeterminado supere un límite predeterminado.

15 18a.- Método de acuerdo con la reivindicación 16a, después de la medición de la intensidad durante dicho período de tiempo predeterminado, en el cual dicha mejora comprende también calcular la diferencia media de dichas mediciones de corriente obtenidas durante dicho pe
20 ríodo predeterminado y elevar dicha fracción menor de ánodos cuando dicha diferencia media supere un límite predeterminado.

 19a.- Método de acuerdo con la reivindicación 15a, después de dicha interrupción del movimiento, en el
25 cual dicha mejora comprende también: a) medir la tensión

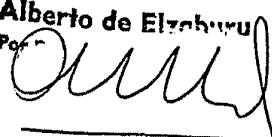
y la intensidad a dicha fracción menor de ánodos y calcular un nuevo coeficiente de tensión V_c para la nueva posición resultante, b) comparar dicho nuevo coeficiente de tensión V_c con el coeficiente de tensión normal original S, c) cambiar el coeficiente de tensión normal S a dicho nuevo coeficiente de tensión V_c , cuando la diferencia entre dicho nuevo coeficiente de tensión V_c y dicho coeficiente original normal S supere un límite predeterminado.

20a.- Método mejorado para situar una fracción menor de los ánodos de una celda electrolítica a una distancia óptima del cátodo.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de treinta y ocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 06.OCT.1975

P.A. **Alberto de Elcheburu**
Por 

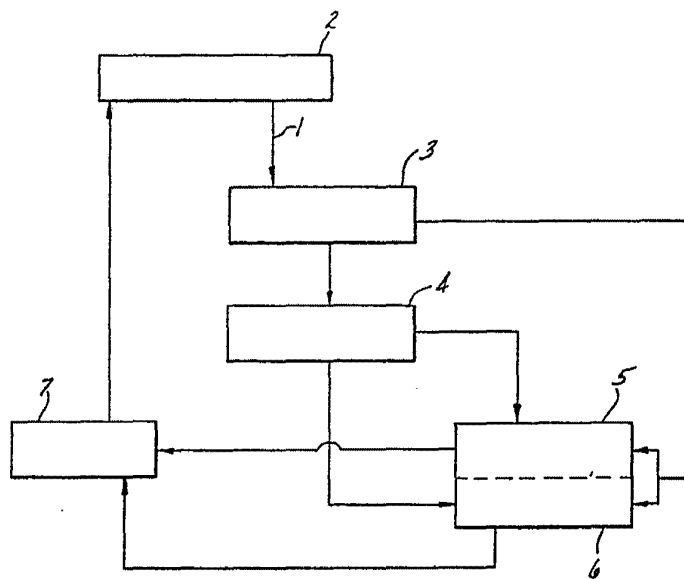


FIG-1

Alberio de Mazarro
Per Poder

400 3

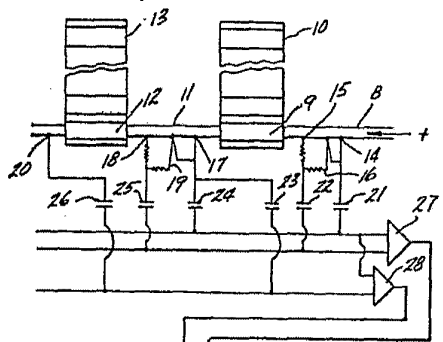
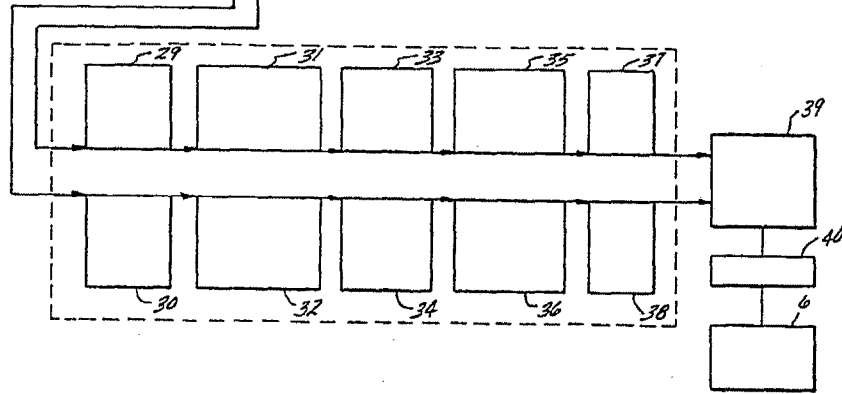


FIG-2



Alberto de Cicco
Per Feder
Alto

LIBRARY OF ELECTRIC
FOR THE

FIG-3

