

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

②①

N° 80 15631

⑤④ Procédé et appareil de contrôle d'impuretés et de pollution pour cellules de chlorures alcalins à membrane.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.³). C 25 B 1/46.

②② Date de dépôt..... 15 juillet 1980.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : *EUA, 4 septembre 1979, n° 72.543.*

④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 10 du 6-3-1981.

⑦① Déposant : Société dite : IONICS, INCORPORATED, résidant aux EUA.

⑦② Invention de : Wayne Alan McRae.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Cabinet Bert, de Keravenant et Herrburger,
115, bd Haussmann, 75008 Paris.

L'invention concerne un procédé et un appareil de contrôle d'impuretés et de pollution pour cellules de chlorures alcalins à membranes. Plus précisément l'invention concerne le domaine des dispositifs électrolytiques, et en particulier les systèmes à chlorures alcalins ou à chlorures de métaux alcalins utilisant un certain nombre de cellules contenant chacune des membranes de fluorocarbone imperméables au fluide mais présentant une perméabilité sélective aux cations.

L'électrolyse des chlorures de métaux alcalins dans des cellules multiples contenant chacune une membrane sélective aux cations, pour la production de chlore et d'hydroxydes alcalins, est bien connue, en particulier dans le cas de la transformation du chlorure de sodium. Dans le traitement du chlorure de sodium l'appareil d'électrolyse est constitué typiquement de plusieurs cellules divisées en compartiments anodiques et cathodiques par des membranes à perméabilité sélective aux cations. Les compartiments anodiques sont remplis d'eau salée et les compartiments cathodiques sont remplis d'eau. La tension appliquée entre les électrodes des cellules provoque la migration des ions sodium à travers les membranes, ces ions sodium pénètrent ainsi dans les compartiments cathodiques où ils se combinent avec les ions hydroxyde produits par décomposition de l'eau aux cathodes, pour former de l'hydroxyde de sodium (soude caustique). On obtient également de l'hydrogène gazeux aux cathodes et du chlore et de l'oxygène gazeux aux anodes.

Le rendement de ces cellules, pour la production de soude caustique et de chlore, dépend de la manière dont on les met en oeuvre, c'est-à-dire de l'équilibre entre les paramètres chimiques de la cellule et des liquides traités, ce rendement dépendant également de la manière dont les cellules sont construites, c'est-à-dire des matériaux utilisés pour former leurs différents éléments. L'optimisation du rendement conduit généralement à la production de déchets liquides nocifs.

Les membranes de fluorocarbone, sélectives aux cations, qui séparent les compartiments anodiques des compartiments cathodiques, sont imperméables aux fluides et empêchent effectivement l'eau salée de couler en masse dans la soude caustique du compartiment de cathode, et à l'hydrogène du compartiment de cathode de se mélanger à l'oxygène du compartiment d'anode. Ces membranes contiennent couramment des groupes actifs de carbo-

xylates, de sulfonates et/ou de sulfonamides. Elles présentent les inconvénients de toutes les membranes sélectives aux cations des cellules de chlorures alcalins, c'est-à-dire que malgré une grande sélectivité aux cations monovalents (par rapport aux anions) 5 elles permettent cependant le passage de cations non monovalents du compartiment d'anode au compartiment de cathode, et de certains anions hydroxydes du compartiment de cathode au compartiment d'anode.

La rencontre du flux de cations non 10 monovalents avec le flux d'anions hydroxyde provoque la précipitation, dans la membrane sélective aux cations, d'hydroxydes insolubles de divers cations non monovalents comprenant par exemple le magnésium, le calcium, le strontium, le baryum et le fer. Ces précipités augmentent la résistance électrique des membranes et, 15 si on les laisse trop augmenter, diminuent le rendement de la membrane pour le transport de cations monovalents, et peuvent même détruire physiquement la membrane.

On a proposé, pour limiter ces précipitations, d'ajouter des phosphates à l'eau salée pénétrant dans les 20 compartiments d'anode. On utilise typiquement pour cela des dosages de phosphates de quelques centaines de parties par million conduisant par exemple à la formation, dans les compartiments d'anode, d'un précipité de gel insoluble contenant du calcium et des phosphates. Cette adjonction de phosphate ne semble pas réduire la 25 cadence de précipitation de l'hydroxyde de calcium à l'intérieur de la membrane sélective aux cations.

Il faut utiliser un excès de phosphates par rapport à la quantité de calcium présente, et si les proportions ne sont pas soigneusement contrôlées, on risque des effets néfastes 30 sur le potentiel de déclenchement et la durée de vie des anodes catalytiques de type à oxyde de ruthénium fréquemment utilisées dans les cellules de chlorures alcalins à membranes. Ces phosphates constituent également une alimentation secondaire qui doit être soigneusement contrôlée et réglée en fonction du débit d'eau salée 35 alimentant les compartiments d'anode.

Les cations métalliques non monovalents se trouvant dans l'eau amenée aux compartiments de cathode peuvent également donner naissance à une précipitation d'hydroxydes insolubles dans les compartiments de cathode. La concentration de ces 40 cations doit de préférence être également contrôlée, typiquement

3.-

par adoucissement au moyen d'échangeurs de cations. Ces échangeurs doivent cependant être régénérés et le régénérant utilisé pose des problèmes de pollution.

On a indiqué ci-dessus que les membranes sélectives aux cations des cellules de chlorures alcalins permettaient le passage de certains anions hydroxydes entre le compartiment de cathode et le compartiment d'anode. En fait un pourcentage de 5 % à 40 % environ du courant électrique peut être produit par ces anions hydroxyde, suivant les caractéristiques de la membrane et la concentration d'hydroxyde dans les compartiments de cathode. Cet hydroxyde pénétrant dans les compartiments d'anode peut provoquer une diminution de rendement de dégagement de chlore à l'anode par augmentation de dégagement directe d'oxygène à l'anode, et par réaction du chlore avec l'hydroxyde pour former un hypochlorite et un chlorate.

Si le liquide sortant des compartiments d'anode est resaturé de chlorure et recyclé dans le processus, la teneur en chlorate peut augmenter et limiter la solubilité du chlorure dans le liquide arrivant aux compartiments d'anode. On contrôle typiquement la teneur en chlorate en envoyant une partie de celui-ci dans les déchets sortant des compartiments d'anode et en recyclant le reste. Ce "soutirage" vers les déchets évacués pose un problème de pollution et une perte de chlorure.

D'autre part la teneur en hypochlorite et en chlore de la partie recyclée pose un problème de corrosion pour l'appareil de resaturation en chlore et l'équipement, qui suit, de traitement de l'eau salée. L'adjonction d'acide au compartiment d'anode neutralise un certain nombre d'anions hydroxyde et diminue la production de chlorate et le dégagement d'oxygène. Ce procédé a été décrit dans le brevet U.S.A. n° 3.948.737 de Cook Jr. et Cie, et ailleurs.

Finalement la plupart des sels de chlore disponibles dans le commerce contiennent des quantités non négligeables de sulfates. Si le produit sortant des compartiments d'anode est recyclé et resaturé, le sulfate peut alors augmenter dans le produit arrivant aux compartiments d'anode en diminuant la solubilité du chlore et en augmentant le dégagement d'oxygène aux anodes. Il est classique, dans les procédés électrolytiques, sans membrane, de traiter les chlorures alcalins dans lesquels l'eau salée est recyclée, pour contrôler le sulfate, par adjonction

4.-

de sels de baryum solubles pour obtenir un précipité insoluble de sulfate de baryum. Cependant, pour les très grandes alcalinités présentes à l'intérieur des membranes sélectives aux cations des cellules de chlorures alcalins, le baryum résiduel soluble peut
5 précipiter à l'intérieur de la membrane en produisant une augmentation de la consommation d'énergie et éventuellement même une destruction de l'intégrité physique de la membrane comme décrit ci-dessus. C'est pourquoi l'on contrôle typiquement la teneur en sulfate des produits pénétrant dans les compartiments d'anode des
10 systèmes à recyclage, en soutirant vers les déchets évacués une partie des produits sortant des compartiments d'anode, et en resaturant et recyclant le reste.

Ainsi une installation typique, à membranes, de traitement des chlorures alcalins, fournit un certain
15 nombre de déchets liquides et gazeux qui peuvent poser des problèmes de pollution et des problèmes économiques ; cette installation nécessitant un certain nombre de sources d'alimentation en produits chimiques pour éviter une trop grande consommation d'énergie par unité de volume de chlore produit.

20 L'invention constitue un perfectionnement important par rapport aux techniques antérieures décrites ci-dessus, en particulier dans le domaine des appareils à cellules de chlorures alcalins à membranes utilisés pour les grands volumes de production, lorsque la consommation d'énergie et l'utilisation
25 des produits traités et des matériaux bruts sont des éléments très importants pour déterminer l'intérêt économique de l'installation. Dans le procédé selon l'invention l'amélioration des performances est obtenue par un choix judicieux des opérations de traitement relatives effectuées dans une forme préférée de réalisation d'une
30 installation de cellules de chlorures alcalins à membranes, et par l'utilisation, comme courants de traitement, de différents courants de recyclage. Dans une forme préférée de réalisation de l'invention il ne sort aucun déchet liquide ou gazeux de l'installation de traitement de chlorures alcalins à membranes, et simultanément
35 aucune augmentation de consommation d'énergie par unité de volume de chlore produit, n'est provoquée par la formation de précipités dans les membranes ou de chlorates et/ou de sulfates dans les produits recyclés sortant des compartiments d'anode.

A cet effet l'invention concerne un
40 procédé dans lequel une solution aqueuse de chlorure de métal

alcalin est électrolysée dans un certain nombre de cellules de chlorure alcalin à membranes comprenant des compartiments d'anode contenant des anodes capables de produire du chlore ne contenant que très peu d'oxygène, à partir de solutions aqueuses de chlorure

5 contenant au moins un équivalent gramme de chlorure libre par litre de solution et un pH compris entre 0,5 et 5 environ, des compartiments de cathode contenant des cathodes et des membranes de perfluorocarbène pratiquement imperméables aux fluides, mais à perméabilité sélective aux cations, ces membranes séparant

10 les compartiments d'anode des compartiments de cathode; procédé caractérisé en ce qu'il comprend les différentes étapes consistant à mélanger une solution aqueuse pratiquement saturée de chlorure de métal alcalin contenant de très petites quantités de cations métalliques non monovalents avec au moins un composé choisi dans

15 un groupe comprenant l'acide phosphorique, les carbonates alcalins, les bicarbonates alcalins, les phosphates alcalins, les phosphates alcalins acides et des mélanges de ces produits, en réglant le pH à au moins 10 environ au moyen d'une première partie du liquide d'hydroxyde de métal alcalin sortant des compartiments de cathode,

20 de manière à précipiter ainsi la majeure partie de ces cations non monovalents et à récupérer la solution aqueuse ainsi prétraitée ; à amener cette solution aqueuse prétraitée en contact avec un échangeur de cations chélatant sous forme de cations monovalents pour maintenir ainsi la concentration en cations métalliques non

25 monovalents de la solution de chlorure à une valeur ne dépassant pas 2 parts par million (p.p.m.) environ, et à faire passer ensuite cette solution dans les compartiments d'anode ; à maintenir le pH du liquide à la sortie immédiate des compartiments d'anode dans une plage comprise entre 2 et 4 environ ; à maintenir le liquide sortant

30 des compartiments de cathode à une concentration d'environ 8 % en poids, au moins, de l'hydroxyde de métal alcalin ; à maintenir le liquide, à la sortie immédiate des compartiments de cathode, à une température d'au moins 70° C environ ; à combiner une partie au moins de l'hydrogène sortant des compartiments de cathode avec une

35 quantité sensiblement équivalente de chlore sortant des compartiments d'anode de manière à obtenir ainsi une solution aqueuse d'acide chlorhydrique ; à régénérer complètement l'échangeur de cations chélatant avec une première partie de cette solution aqueuse d'acide chlorhydrique ; à régler le pH du liquide sortant du

40 compartiment d'anode à une valeur inférieure ou égale à 2 en

ajoutant une seconde partie de la solution d'acide chlorhydrique et en retirant et récupérant ensuite le chlore dissous dans ce liquide sortant pour produire un faible débit de chlore liquide sortant ; et à resaturer complètement une partie au moins de ce chlore liquide sortant pour le recycler dans le processus.

L'invention peut se résumer comme un procédé et une installation permettant de contrôler et de maintenir à une valeur acceptable la concentration en impuretés diverses des produits sortant des cellules d'électrolyse de chlorures alcalins à membranes dans lesquelles le liquide anodique est recyclé, au moins en partie, comme par exemple dans le cas de cellules de transformation d'eau salée en soude caustique, cette opération se faisant en réduisant simultanément la quantité de déchets liquides et gazeux (ces déchets étant même pratiquement éliminés dans une forme préférée de réalisation de l'invention), et en réduisant en même temps la consommation d'énergie par unité de volume de chlore produit.

Ce résultat est obtenu par un choix judicieux des étapes relatives de traitement et par l'utilisation, comme courants de traitement, des différents courants de recyclage. Fondamentalement les étapes de traitement sont les suivantes :

(a) L'eau salée de recyclage, purifiée comme décrit ci-après, et additionnée d'eau de traitement supplémentaire, est saturée de sel de chlore et mélangée à au moins un composé choisi dans le groupe constitué par l'acide phosphorique, les carbonates alcalins, les bicarbonates alcalins, les phosphates alcalins et les phosphates acides alcalins. Le mélange est réglé à un pH d'environ 10 au moins par adjonction d'une partie des produits sortant des compartiments de cathode des cellules de chlorures alcalins à membrane, après quoi une partie des cations non monovalents de l'eau salée **précipite** . . De préférence la quantité de composés ajoutés est suffisante pour précipiter la majeure partie de ces cations non monovalents. L'eau salée ainsi prétraitée est récupérée par des moyens bien connus de la technique tels que par exemple par décantation, filtrage et autres.

Une partie de cette eau salée clarifiée, de préférence après réglage du pH à une valeur inférieure à 10 au moyen des acides hydrochloriques produits comme décrit ci-dessous, est utilisée pour régénérer un échangeur de cations sous forme de cations essentiellement monovalents. Le régénérateur est ramené à

l'étape de prétraitement. L'échangeur de cations sous forme de cations monovalents est utilisé pour retirer les cations monovalents d'une partie au moins de l'eau envoyée aux compartiments de cathode des cellules de chlorures alcalins à membrane. De cette façon les

5 impuretés sont éliminées à la fois de la source de produits anodiques et de la source de produits cathodiques en ne donnant que des déchets solides faciles à évacuer.

Dans une variante de traitement un composé de baryum soluble dans l'eau tel que du chlorure de baryum ou de

10 l'hydroxyde de baryum, est ajouté après l'un ou plusieurs des composés indiqués ci-dessus, pour régler le niveau de sulfate à un peu moins de 15 grammes par litre environ. La quantité de composé de baryum soluble ajoutée doit être suffisante pour réduire le sulfate à moins de 15 grammes par litre mais ne doit de préférence

15 pas être supérieure à celle équivalente à la quantité de sulfate présente.

(b) L'eau salée de recyclage, partiellement purifiée en cations non monovalents et éventuellement en sulfates comme décrit ci-dessus, peut être utilisée dans des

20 cellules de chlorures alcalins classiques à membranes mais on a constaté que la conductibilité électrique et le rendement en courant des membranes décroissaient rapidement dans le temps, de sorte qu'il fallait souvent régénérer les membranes. On peut, dans une variante de traitement, ajouter quelques centaines de parts par

25 million de phosphate dans l'eau salée arrivant aux compartiments d'anode. Ces deux solutions présentent beaucoup d'inconvénients comme décrit ci-dessus. Dans le procédé selon l'invention, l'eau salée prétraitée comme dans l'étape précédente, est mise en contact avec un échangeur de cations chélatant pour réduire et maintenir

30 la concentration en cations non monovalents à moins de 2 parts par million environ. Une forme générale préférée d'échangeur de cations chélatant est constituée par une résine granuleuse d'échange de cations contenant des groupes iminodiacétiques acides

35 $\left(- N \begin{array}{l} \diagup CH_2COOH \\ \diagdown CH_2COOH \end{array} \right)$ tels que ceux proposés par Rohm et Haas Co. sous la marque "Amberlite" [®] IRC-718", ou par Dow Chemical Co. sous la marque "Dowex" [®] A1", ou encore par Mitsubishi Chemical Co. (Japon) sous la marque "Diaion" [®] CR 10".

Dans ce cas l'échangeur de cations chélatant doit se présenter sous la forme d'un cation monovalent et l'eau salée doit avoir un pH d'au moins 9 environ. Quand cet échangeur de cations chélatant est épuisé, ce qui se traduit par le fait qu'il ne peut plus réduire la concentration en cations métalliques non monovalents à moins de 2 p.p.m. (parts par millions) environ, cet échangeur est régénéré par mise en contact avec une solution d'acide chlorhydrique obtenue comme décrit ci-après.

La solution d'acide chlorhydrique utilisée est de préférence ajoutée au liquide sortant des compartiments d'anode pour aider à contrôler le pH à une valeur inférieure ou égale à 2 environ, avant l'extraction de chlore, comme décrit ci-après. Ce recyclage conserve l'acide et élimine les problèmes de pollution par déchets liquide. Les cations non monovalents de l'acide de régénération utilisés sont ramenés, avec l'eau salée déchlorée vidée, à l'étape de prétraitement où ils sont éliminés sous la forme de précipités insolubles. Les quantités de chlore contenues dans l'acide de régénération utilisé se trouvent donc également remises en circuit.

Après régénération à l'acide, l'échangeur de cations chélatant est mis en contact avec une partie des produits sortant des compartiments de cathode pour les ramener à la forme de sodium. De préférence, lorsqu'il est utilisé en granulés, l'échangeur de cations chélatant se présente sous la forme de réservoirs, de colonnes ou de lits d'échange d'ions classiques. On peut utiliser des compteurs classiques. On peut utiliser des compteurs classiques de débits de sortie et de régénération. Dans une variante de réalisation l'échangeur de cations chélatant à granulés peut être utilisé dans des éléments de contact continus ou semi-continus bien connus de la technique.

Une seconde forme générale préférée d'échangeur de cations chélatant, est constituée par un échangeur de cations liquide consistant en acide phosphorique hexyl diethyl et en phosphate tributyl et/ou isodécanol dans un solvant organique insoluble dans l'eau tel que le kérosène. Typiquement l'acide phosphorique hexyl diethyl est présent avec une concentration d'environ 5 %, et le phosphate tributyl ou isodécanol avec une concentration un peu plus faible de 2,5 % par exemple. Comme ci-dessus l'échangeur de cations est régénéré à l'acide et l'acide régénérant, de préférence après traitement au carbone activé pour

éliminer les produits organiques résiduels, est de préférence ajouté au liquide sortant des compartiments d'anode comme décrit ci-dessus.

- De préférence également l'eau salée
- 5 traitée par l'échangeur de cations chélatant liquide, est également traitée au carbone activé pour éliminer les produits organiques résiduels avant de passer dans les compartiments d'anode des cellules de chlorures alcalins à membranes. L'échange de cations chélatants liquides peut se faire dans des éléments de contact.
- 10 classiques tels que des mélangeurs. Typiquement deux ou plusieurs étapes de contact sont nécessaires pour s'assurer que la concentration de chacun des cations non monovalents soit inférieure à environ 2 p.p.m. De préférence l'extraction et la régénération ne se font pas en même temps.

- 15 Il est évident qu'on peut utiliser d'autres types généraux d'échangeurs de cations chélatants, la seule condition étant que ces échangeurs présentent une excellente sélectivité à la plupart des cations métalliques non monovalents présents dans l'eau salée. Des échangeurs de cations chélatants
- 20 spécifiques ~~ne présentant qu'une~~ sélectivité élevée que pour un seul cation, ne sont pas souhaitables.

- Grâce à l'utilisation de cette étape de traitement, les cations non monovalents résiduels sont réduits à des niveaux permettant de maintenir une consommation d'énergie
- 25 électrique relativement stable dans la cellule de chlorures alcalins à membrane, l'acide de régénération se trouve conservé et les problèmes de pollution par déchets liquides sont supprimés. Comme décrit ci-dessus les cations non monovalents de l'acide de régénération utilisé sont ramenés, avec l'eau salée déchlorée et recyclée,
- 30 à l'étape de pré-traitement où ils sont éliminés sous la forme de précipités insolubles. Les quantités de chlore présentes dans l'acide de régénération utilisé, sont également ramenées de cette façon à l'étape de traitement.

- (c) Comme indiqué ci-dessus, on utilise
- 35 de préférence, selon l'invention, un échangeur de cations sous forme de cations monovalents pour éliminer les cations non-monovalents d'une partie au moins de l'eau amenée aux compartiments de cathode des cellules de chlorures alcalins à membranes. Eventuellement cette eau peut être fortement déminéralisée par contact
- 40 avec un échangeur de cations sous forme d'hydrogène et un échangeur

d'anions sous forme d'hydroxyde. La déminéralisation par échange d'ions est bien connue de la technique.

Dans ce cas l'échangeur d'anions est régénéré par certains des produits sortant des compartiments de cathode des cellules de chlorures alcalins à membranes, et le régénérant utilisé, contenant des alcalis libres, est de préférence recyclé dans l'étape de précipitation de l'eau salée, pour conserver les alcalis et supprimer le problème de pollution par déchets liquides.

L'échangeur de cations est régénéré par une partie d'une solution d'acide chlorhydrique obtenue comme décrit ci-dessous, et le régénérant utilisé, contenant une certaine quantité d'acide libre, est de préférence ajouté au liquide sortant des compartiments d'anode pour aider à contrôler le pH avant déchloration, comme décrit également ci-dessous. Ce recyclage conserve l'acide et élimine les problèmes de pollution par déchets liquides. Les cations non monovalents de cet acide de régénération utilisé sont ainsi ramenés, avec l'eau salée déchlorée vidée, à l'étape de prétraitement où ils sont éliminés sous forme de précipités insolubles. Les cations monovalents et les quantités de chlore contenues dans l'acide de régénération sont également ramenés dans le processus de traitement.

Après traitement par l'échangeur de cations chélatant, comme décrit ci-dessus, l'eau salée peut être envoyée directement aux compartiments d'anode des cellules de chlorures alcalins à membranes. Cependant les chlorates augmentent inévitablement dans l'eau salée par suite des défauts de rendement des anodes et par suite de la pénétration, dans les membranes, d'hydroxydes en provenance des compartiments des cathodes, ces hydroxydes allant vers les compartiments d'anode, si tous les produits ou presque tous les produits sortant des compartiments d'anode sont recyclés pour être resaturés et réutilisés. Des quantités importantes de chlorates limitent la solubilité des sels de chlore dans l'eau salée et l'effet combiné de la diminution de chlore et de l'augmentation de chlorates a pour résultat de diminuer le rendement de dégagement de chlore aux anodes et d'augmenter la consommation d'énergie électrique.

On a constaté que ces effets devenaient importants quand la quantité de chlorate dans l'eau salée dépassait environ 25 grammes par litre, et qu'il était donc souhaitable

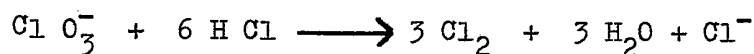
de contrôler la concentration de chlorate au-dessous de cette valeur. Classiquement cela se fait en ne recyclant pour saturation que la partie des produits sortant des compartiments d'anode, de façon qu'après resaturation et mélange à de l'eau salée fraîche, la quantité de chlorate dans le mélange soit inférieure à 25 grammes par litre environ. Le reste des produits sortants est évacué sous forme de déchet, ce qui constitue ainsi une perte de chlore et pose des problèmes de pollution par déchets liquides, en particulier du fait de la teneur en chlorates.

On a constaté qu'on pouvait augmenter le rendement de dégagement de chlore aux anodes et diminuer la consommation d'énergie par unité de volume de chlore si le pH du liquide à la sortie immédiate du compartiment d'anode était contrôlé de manière à se situer entre 2 et 4 environ, si la transformation, dans la cellule, du chlore présent dans les produits entrant dans les compartiments d'anode était contrôlée de manière à ne pas dépasser 60 %, et si la température du liquide à la sortie immédiate du compartiment de cathode était contrôlée de manière à se situer entre 70° C et 95° C environ. Il est évident que comme une certaine quantité d'eau est transférée des compartiments d'anode aux compartiments de cathode à travers les membranes sélectives aux cations, la diminution de concentration en chlore des produits sortant des compartiments d'anode (comparativement à celle des produits entrants) est inférieure au pourcentage de transformation de la masse de chlore.

Le pH des produits sortants est de préférence contrôlé par l'addition contrôlée d'une certaine quantité de solution d'acide chlorhydrique obtenue de la manière décrite ci-après, ou par l'addition d'une quantité convenable de déchets ou de solution d'acide chlorhydrique recyclée, comme cela sera également décrit plus en détail ci-après.

La limitation de la transformation du chlore à moins de 60 % environ, ainsi que le contrôle du pH des produits sortants entre 2 et 4 environ, et le maintien entre 70° C et 95° C de la température du liquide à la sortie immédiate des compartiments de cathode, contribuent conjointement à diminuer notablement, mais pas complètement, la formation de chlorates pouvant éventuellement dépasser une concentration de 25 grammes par litre si tout le liquide sortant des compartiments d'anode est recyclé. Par suite, il est préférable, selon l'invention, que

le pH d'une partie de l'eau salée sortant de l'échangeur de cations chélatant (comme décrit ci-dessus), soit acidifiée par une certaine quantité de solution d'acide chlorhydrique obtenue comme décrit ci-après et chauffée pour transformer le chlorate en chlore suivant la réaction :



Typiquement le pH doit être d'environ 1 et la température d'environ 90° C.

Du dioxyde de chlore peut également se former et il ne faut pas que sa concentration dans le volume gazeux situé au-dessus de l'eau salée approche de la concentration explosive. Ce danger est évité en diluant par exemple le gaz avec de la vapeur, de l'air, de l'azote ou des gaz recyclés sortant de l'absorbeur à acide chlorhydrique décrit ci-après.

Le chlore récupéré peut être combiné aux gaz sortant des compartiments de cathode pour produire une partie au moins de la solution d'acide chlorhydrique décrite ci-après, ou peut être absorbé dans une certaine quantité du liquide sortant du compartiment de cathode. Ce liquide sortant doit de préférence être au moins équivalent chimiquement au chlore, et doit être maintenu à une température inférieure à 30° C environ pour produire ainsi une solution aqueuse contenant de l'hypochlorite.

La fraction d'eau salée traitée de cette manière et le degré de transformation du chlorate sont de préférence mutuellement contrôlés de façon que lorsque l'eau salée ainsi traitée est ajoutée au reste d'eau salée (non traité) la concentration en chlorate de l'eau salée ainsi mélangée soit inférieure à 25 grammes par litre environ. L'acide chlorhydrique résiduel contenu dans l'eau salée traitée, contribue à contrôler le pH des produits sortant des compartiments d'anode, comme décrit ci-dessus.

(d) Les produits sortant des compartiments d'anode des cellules de chlorures alcalins à membranes, sont séparés dans des séparateurs gaz-liquide classiques pour donner une partie gazeuse contenant essentiellement du chlore, de la vapeur d'eau, de l'oxygène, de petites quantités de gaz carbonique (résultant de la décomposition des carbonates et/ou bicarbonates présents dans l'eau salée arrivant aux compartiments d'anode), de l'azote et de l'hydrogène ; et pour donner d'autre part une partie liquide contenant du chlorure, de l'hypochlorite, du chlorate et du chlore, ainsi que d'autres substances dissoutes.

La partie liquide, si elle est jetée, pose des problèmes de pollution par déchets de chlorure. Une partie au moins de ces déchets sont donc de préférence recyclés après resaturation du chlorure en précipité dans l'eau salée, comme décrit ci-dessus. Le chlorure et l'hypochlorite dissous présentant un risque de corrosion à la resaturation, à la précipitation et dans l'appareil d'échange de cations chélatant, ainsi qu'une perte de chlore disponible.

La partie de liquide est donc de préférence réglée (sans refroidissement) à un pH inférieur ou égale à 2 environ, au moyen d'une certaine quantité de solution d'acide, chlorhydrique, obtenue comme décrit ci-dessous, et intimement mêlée à un volume d'air suffisant pour produire du chlore contenant de l'air et une faible fraction de chlore liquide.

Le contact est de préférence réalisé dans une colonne classique à enveloppe de céramique, bien qu'on puisse également utiliser de façon tout à fait satisfaisante un réservoir fermé muni d'un dispositif d'aspersion dans l'air.

L'air contenant du chlore vient en contact avec une certaine partie du liquide sortant des compartiments de cathode et correspondant chimiquement au chlore au moins contenu dans l'air à une température inférieure à 30° C environ, pour produire ainsi une solution aqueuse contenant de l'hypochlorite. Une partie au moins de la faible fraction de chlore liquide est resaturée par un sel de chlorure et ramenée à l'étape de précipitation décrite ci-dessus, avec ou sans destruction du chlore résiduel s'il en reste, par un ou plusieurs composés choisis dans un groupe contenant du dioxyde de soufre, des sulfites, des bisulfites, des phosphites, des phosphites acides, de l'acide phosphorique ou des hypophosphites, ou encore par mise en contact de la fraction liquide avec du carbone activé ou du charbon de bois activé.

(e) Les produits sortant des compartiments de cathode des cellules de chlorures alcalins à membranes, sont séparés dans des séparateurs gaz-liquide classiques, en une fraction gazeuse contenant essentiellement de l'hydrogène et de la vapeur d'eau, et une fraction liquide contenant essentiellement des hydroxydes de cations monovalents, mais également de petites quantités de chlorures et autres substances. Les séparateurs gaz-liquide et les conduites de fluide associées pour les produits

sortant à la fois des compartiments d'anode et des compartiments de cathode, sont de préférence conçus et disposés de manière à maintenir la pression absolue du gaz, à la sortie des compartiments d'anode des cellules, nettement au-dessus de celle du gaz à la
5 sortie des compartiments de cathode. Une telle différence de pression permet de s'assurer que n'importe quelle perte d'intégrité physique d'une membrane quelconque entraîne le passage du gaz du compartiment d'anode adjacent vers le compartiment de cathode adjacent où il se trouve neutralisé par absorption par l'hydroxyde pour
10 former un hypochlorite et un chlorate. Si, au contraire, la différence de pression était inversée, le gaz venant du compartiment de cathode adjacent pourrait passer dans le compartiment d'anode adjacent où il réagirait violemment avec le chlore et l'oxygène contenus dans ce compartiment d'anode.

15 Une partie des gaz séparés des produits sortant du compartiment de cathode, se combine avec une quantité équivalente de gaz séparés dans les produits sortant du compartiment d'anode, et ces gaz se combinent également avec l'eau pour donner une solution d'acide chlorhydrique. Des réacteurs convena-
20 bles tels que des brûleurs à hydrogène-chlore, sont disponibles dans le commerce et bien connus de la technique. Typiquement l'hydrogène et le chlore sont brûlés et absorbés indépendamment dans l'eau, dans un appareil construit en carbone massif aux points critiques soumis à la corrosion. Une partie au moins de la solu-
25 tion d'acide chlorhydrique est récupérée pour l'usage interne décrit ici.

Si une fraction importante du chlore récupéré dans le séparateur gaz-liquide des produits sortant de l'anode, doit être liquéfiée, il est alors préférable, selon
30 l'invention, d'obtenir une partie au moins du chlore qui doit se combiner à l'hydrogène, par une autre étape du processus global de traitement, et plus précisément après liquéfaction partielle du chlore. Cette liquéfaction peut se faire dans un appareil classique du commerce constitué par exemple par un réfrigérant
35 destiné à condenser une fraction importante de la vapeur d'eau contenue dans les produits sortant des compartiments d'anode ; par un dispositif de desséchage à contre-courant utilisant comme agent desséchant de l'acide sulfurique à 66° Baume (98 %) par exemple ; par un compresseur ; et par un second réfrigérant destiné
40 à liquéfier une partie au moins du chlore comprimé.

Lorsque le chlore comprimé se liquéfie, sa pression de vapeur en phase gazeuse diminue du fait de la dilution par l'oxygène, le gaz carbonique et l'azote présents dans les produits gazeux sortant des compartiments d'anode. Pour obtenir
5 pratiquement tout le chlore sous forme liquide il faut pouvoir disposer, soit alternativement soit en combinaison, de basses températures dans le réfrigérant (mais au-dessus cependant du point de rosée de la vapeur d'eau éventuellement résiduelle), de hautes pressions dans le compresseur, ou encore d'une seconde étape de
10 compression et de refroidissement.

Selon l'invention il suffit de ne liquéfier seulement que le chlore non destiné à être transformé en solution d'acide chlorhydrique pour les besoins internes du processus de fonctionnement des cellules de chlorures alcalins, comme décrit
15 ci-dessus, le chlore restant se combinant à l'oxygène (également comme décrit ci-dessus) en quantité sensiblement équivalente à celle des gaz sortant des compartiments de cathode, et à l'eau présente, pour former une solution aqueuse d'acide chlorhydrique.

L'invention sera mieux comprise à la
20 lecture de la description détaillée qui suit et qui se réfère aux dessins ci-joints dans lesquels :

- la figure 1 est une représentation schématique d'une forme préférée de réalisation permettant de mettre en oeuvre le procédé de fonctionnement de l'invention ; et
25
- la figure 2 est une représentation schématique d'une autre forme préférée de réalisation de l'invention.

La figure 1 représente schématiquement un système préféré à cellules multiples de chlorures alcalins
30 à membranes, permettant de mettre en oeuvre l'invention. Ce système comprend un récipient de traitement d'eau salée 101 dans lequel passe une solution saline pratiquement saturée de chlorure, arrivant par le conduit 201 A, et une solution saline recyclée, pratiquement resaturée, arrivant par le conduit 201B.

La composition saline contient généralement suffisamment de chlorure pour les besoins de la cellule électrolytique 106 et pour compenser les pertes du système. Fréquemment la composition saline et l'eau salée recyclée et resaturée, arrivent dans le récipient de traitement par le même
40 conduit, bien qu'on ait représenté ici deux conduits pour plus de clarté.

Une quantité contrôlée d'agent de précipitation pour cations métalliques non monovalents est ajoutée par le conduit 201 D de manière à se mélanger dans le récipient 101. Cet agent est de préférence constitué d'un ou plusieurs composés choisis dans un groupe comprenant l'acide phosphorique, des carbonates solubles, des bicarbonates, des phosphates et des phosphates acides de cations de métaux alcalins monovalents. Le pH du liquide contenu dans le récipient 101 est réglé à 10 au moins par adjonction et mélange, par le conduit 201 C, d'une quantité contrôlée de produits sortant des compartiments de cathode 106 C des différentes cellules d'électrolyse à membranes 106. Les produits ajoutés par les conduits 201 C et 201 D sont dosés de manière à produire la précipitation de la majeure partie de la plupart des cations métalliques non monovalents contenus dans le récipient 101. Par exemple le baryum, le strontium et le calcium précipitent sous forme de carbonates ou de phosphates, le magnésium sous forme d'hydroxyde, le fer sous forme d'hydroxyde ou de phosphate. L'agent de précipitation ajouté par le conduit 201 D et les produits sortant du compartiment de cathode, ajoutés par le conduit 201 C doivent tous être dosés sensiblement en excès par rapport aux quantités utilisées dans ces précipités.

L'eau salée ainsi traitée, dont la majeure partie des cations non monovalents a été éliminée, est de préférence soumise à une décantation du précipité par le conduit 202, puis clarifiée plus complètement dans le filtre 102 qui peut par exemple être un filtre à sable ou un filtre comportant un prérevêtement. Le choix du filtre 102 dépend de l'état de subdivision du précipité résiduel en suspension dans l'eau salée décantée. Si cette eau salée décantée est relativement claire on en fait alors passer une partie de manière intermittente par le conduit 205 A pour régénérer l'adoucisseur d'eau 105. Dans une variante de processus on peut faire passer une partie du liquide sortant du filtre 102, par le conduit 205 B pour régénérer l'adoucisseur.

L'eau salée sortant du filtre 102 par le conduit 203 A contient généralement des cations non monovalents résiduels. Cette eau salée peut être envoyée directement aux compartiments d'anode des cellules à membranes mais on constate généralement que la tension des cellules, pour une densité de courant constante, augmente à un rythme peu économique du fait, apparemment, de la précipitation d'hydroxydes insolubles de cations

non monovalents à l'intérieur des membranes, comme décrit ci-dessus. Par suite il est préférable que l'eau salée restante (c'est-à-dire l'eau salée non utilisée pour régénérer l'adoucisseur d'eau) passe dans le conduit 203 B et vienne en contact avec un
5 échangeur de cations chélatant contenu dans le récipient 103. Cet échangeur de cations chélatant est de préférence choisi dans un groupe d'échangeurs de cations granuleux contenant des groupes d'iminodiacétates ou d'échangeurs de cations liquides contenant des groupes d'acide phosphorique dialkyl comme décrit ci-dessus.
10 (Il est préférable que l'acide phosphorique organique contienne environ 12 à 20 atomes de carbone).

Pour plus de clarté le récipient 103 est représenté sous la forme d'un récipient unique mais ce dernier peut en fait être constitué de plusieurs récipients associés
15 montés hydrauliquement en série et/ou en parallèle. Cela est généralement le cas pour les échangeurs de cations chélatants liquides. Le contact de l'eau salée avec les échangeurs de cations chélatants est contrôlé de manière à donner une eau salée sortante (par le conduit 206 A) ne contenant pas plus de 2 p.p.m. environ
20 de cations non monovalents. On peut éventuellement épuiser complètement la capacité de l'échangeur de cations pour obtenir ces produits de sortie, après quoi l'échangeur est régénéré par une solution d'acide chlorhydrique pénétrant par le conduit 203 C, cette solution d'acide chlorhydrique ayant été obtenue, comme
25 décrit ci-dessus, en combinant une partie des produits gazeux sortant des compartiments d'anode avec une partie des produits gazeux sortant des compartiments de cathode. Typiquement cet acide de régénération présente une concentration équivalent à environ 1 gramme par litre, et s'utilise en excès pour donner une régéné-
30 ration efficace des échangeurs de cations chélatants. L'acide de régénération utilisé est relativement concentré en cations non monovalents et en acide chlorhydrique résiduel et peut être évacué sous forme de déchet.

Dans une forme préférée de réalisation
35 de l'invention l'acide de régénération utilisé est envoyé à un récipient de déchloration 108 par le conduit 208 E. De cette manière l'acide chlorhydrique et les chlorures résiduels sont recyclés dans le processus, ce qui évite les problèmes de pollution. Les cations non monovalents de l'acide de régénération
40 utilisé reviennent éventuellement en arrière dans le récipient de

traitement d'eau salée 101 et s'y trouvent évacués sous forme de précipités insolubles.

Généralement la quantité de cations non monovalents évacués dans l'échangeur de cations 103 est faible comparativement à la quantité évacuée du récipient 101, et cela ne représente qu'une charge très faible pour l'étape de précipitation, de recycler l'acide de régénération utilisé, dans le récipient 103. Après régénération l'échangeur de cations chélatant est de préférence transformé sous forme de cations monovalents par mise en contact avec une parite du liquide sortant des compartiments de cathode des cellules à membranes, par le conduit 203 D. Il n'est généralement pas nécessaire de disposer d'un excès de ce liquide sortant. Cependant tout liquide en excès est de préférence recyclé dans le récipient de traitement d'eau salée 101 ou dans les compartiments de cathode, en passant par des conduits non-représentés.

L'eau salée purifiée passe du récipient 103 aux compartiments d'anode 106 A des cellules à membranes 106, par un conduit 206 A. La densité de courant électrique dans ces cellules est de préférence réglé entre 15 et 35 ampères par décimètre carré de membrane exposée au compartiment d'anode. Le débit d'eau salée dans les compartiments d'anode est réglé de façon qu'on ne transforme pas plus de 60 % de son contenu en chlorure, en chlore et en produits tels que de l'hypochlorite et du chlorate. Le pH de l'eau salée immédiatement à la sortie des compartiments d'anode est réglé de manière à se situer entre 2 et 4 par exemple, en dosant la quantité d'acide chlorhydrique ajoutée à l'eau salée par le conduit 206 D, cette solution d'acide chlorhydrique ayant été obtenue, comme décrit ci-dessus, en combinant une partie des produits gazeux sortant des compartiments d'anode avec une partie des produits gazeux sortant des compartiments de cathode. On a constaté que ce contrôle du pH des produits sortant des compartiments d'anode, de l'utilisation du chlore contenu dans l'eau salée, et de la densité de courant, permettait d'augmenter le rendement du dégagement de chlore aux anodes et de réduire la consommation d'énergie par unité de volume de chlore.

L'appareil à cellules électrolytiques à membranes selon l'invention comprend un certain nombre de cellules, typiquement cinq ou plus, comportant chacune un compartiment d'anode contenant une anode, un compartiment de cathode contenant une cathode et une membrane de perfluorocarbène 106 M

pratiquement imperméable aux fluides mais sélectivement perméable aux cations, séparant le compartiment d'anode du compartiment de cathode. L'anode est de préférence constitué par une structure métallique tissée ou perforée, en titane ou en alliage de titane, munie d'un revêtement capable de produire du chlore ne contenant que très peu d'oxygène, à partir de solutions aqueuses de chlorures contenant au moins un équivalent gramme de chlorure par litre de solution, et un pH compris entre 0,5 et 5 environ. On peut donner comme exemples de revêtement ci-dessus : le platine, des mélanges d'oxyde d'iridium et de platine métallique ; l'oxyde de ruthénium ; des mélanges d'oxyde de ruthénium et de bioxyde de titane ; des alliages de platine à cation métallique monovalent dans lesquels le cation monovalent se trouve en quantités substoichiométriques ; l'oxyde de palladium et le bioxyde de titane ; l'oxyde de cobalt ; l'oxyde de cobalt mélangé au bioxyde de titane ; le cobaltate de zinc ; et le cobaltate de zinc mélangé au bioxyde de titane.

Les oxydes métalliques sont de préférence divisés en fines particules de manière à présenter une grande surface de réaction. Les membranes à perméabilité sélective en perfluorocarbonate contiennent de préférence des groupes actifs carboxyliques, sulfoniques ou sulfonamides, ou des mélanges de ces groupes. De préférence ces membranes présentent une peau hypersélective faisant face au compartiment de cathode, cette peau absorbant moins de 200 grammes d'eau environ par équivalent gramme de groupes actifs, quand elle se trouve en équilibre avec une solution contenant 2 équivalent grammes d'hydroxyde de métal alcalin par litre.

Les cathodes sont de préférence constituées par une plaque perforée d'acier au carbone ou par un fil d'acier au carbone tissé et calandré, ces cathodes pouvant être plaquées de nickel et/ou recouvertes de grandes surfaces de nickel ou de cobalt métalliques permettant de réduire la surtension d'hydrogène.

L'intervalle entre les électrodes et les membranes peut aller de zéro (ce qui correspond au contact de l'une ou des deux électrodes avec la membrane), à plus de 5 millimètres, la plage de valeurs préférées se situant entre 0 et 3 millimètres. Si aucune des deux électrodes n'est en contact avec la membrane celle-ci doit alors être renforcée par une structure

ajourée, résistant aux conditions de fonctionnement de la cellule, cette structure étant fixée à une surface ou noyée à l'intérieur de la membrane.

Si l'une ou l'autre, ou les deux électrodes sont en contact avec la membrane, cette électrode doit alors être constituée par une structure de texture fine présentant au moins 50 % de vides, chacun des vides ou ouvertures ayant des dimensions caractéristiques situées entre 1 et 2 millimètres environ. (Les dimensions caractéristiques se définissent comme quatre fois le rapport de la surface de l'ouverture à son périmètre).

Dans ce cas le revêtement actif doit se trouver du côté de l'électrode opposé à la membrane (c'est-à-dire le plus éloigné de celle-ci), ou une partie au moins de ce revêtement actif doit être détachée de l'électrode et fixée ou partiellement noyée dans la surface de la membrane. Cette électrode de texture fine doit être supportée par une pré-électrode de texture moins fine formant support mécanique et collectant ou distribuant le courant électrique. Cette pré-électrode présente typiquement plus de 50 % de vides ayant chacun des dimensions caractéristiques dépassant 2 millimètres environ et se situant de préférence entre 3 et 10 millimètres.

Si l'intervalle entre une électrode et la membrane est supérieur à 0 et inférieur à 3 mm environ, les revêtements actifs sont alors placés de préférence de l'autre côté des électrodes (c'est-à-dire du côté le plus éloigné de la membrane). Dans une forme préférée de réalisation de l'invention, l'intervalle de cathode est 0, l'intervalle d'anode est d'environ 2 mm et la membrane renforcée est poussée contre la cathode par surpression contrôlée de chlore gazeux dans les compartiments d'anode, cette pression de chlore dépassant la pression d'hydrogène dans les compartiments de cathode.

L'eau de traitement passe par le conduit 205 C pour venir en contact avec les granulés d'échange de cations se présentant sous forme d'ions métalliques alcalins dans le récipient 105 dans lequel les cations non monovalents de l'eau sont échangés contre des ions métalliques alcalins. Le temps de contact dans le récipient 105 doit être contrôlé de façon que la concentration en cations monovalents quelconques soit inférieure à 20 milligrammes par litre environ dans les produits sortant du

réceptient 105. Il est évident que ce réceptient 105 est typiquement constitué par un réservoir cylindrique non remué. Les produits traités et adoucis sortant du réceptient 105 passent, par le conduit 206 C, dans les compartiments de cathode 106 C des cellules à membranes 106, à un rythme contrôlé de manière à maintenir le liquide juste au niveau de sortie des compartiments de cathode pour une concentration d'au moins 8 % en poids d'hydroxyde de métal alcalin, cette concentration ne dépassant cependant pas 30 % en poids.

10 Ce liquide situé juste au niveau de sortie est maintenu à une température d'au moins 70° C, mais ne dépassant de préférence pas 95° C environ, par recyclage par exemple dans un échangeur de chaleur ou dans un évaporateur non représenté. On a constaté que si le liquide sortant juste des
15 compartiments de cathode est dosé à une concentration en poids d'au moins 8 %, mais ne dépassant de préférence pas 30 %, et si sa température est maintenue au-dessus de 70° C sans dépasser de préférence 95° C environ, la consommation d'énergie électrique par unité de volume de chlore diminue considérablement par
20 rapport à des fonctionnements hors de ces plages préférées.

Les produits sortant des compartiments de cathode 106 C passent, par le conduit 214, dans un séparateur gaz-liquide 114 à soude caustique et hydrogène constitué typiquement par un réceptient à grande surface de contact gaz-liquide. La
25 soude caustique pratiquement exempte d'hydrogène passe, par le conduit 214, dans un réceptient de stockage de soude caustique 115 à partir duquel la soude caustique produite passe dans un conduit A. La soude caustique destinée à l'usage interne passe dans le conduit 201 C pour le prétraitement de l'eau salée, comme décrit
30 ci-dessus ; dans le conduit 203 B pour la régénération de l'échangeur de cations chélatants, comme décrit ci-dessus ; et dans le conduit 216 B pour l'absorption de chlore à partir des courants de gaz dilués, comme décrit ci-après.

Le liquide sortant des compartiments
35 d'anode 106 A passe par le conduit 207 dans le séparateur gaz-liquide 107 d'eau salée productrice de chlore, ce séparateur 107 étant constitué typiquement par un réceptient à grande surface de contact gaz-liquide. Une partie au moins de l'eau salée utilisée, pratiquement exempte de bulles de chlore en suspension mais
40 contenant du chlore, de l'acide hypochloreux et de l'hypochlorite

dissous, est recyclée, après régénération par un sel de métal alcalin, dans le récipient 101 de prétraitement d'eau salée. Cependant la présence de chlore libre, d'acide hypochloreux et d'hypochlorite produit une violente corrosion sur les matériaux de construction du resaturateur (non représenté), sur le récipient de prétraitement d'eau salée, sur l'échangeur de cations chélatant, et sur les différentes tuyauteries et commandes associées. Cette corrosion peut être en partie évitée en utilisant des matériaux, généralement très chers, résistant à la corrosion, tels que le titane par exemple.

Selon l'invention on préfère envoyer l'eau salée utilisée, par un conduit 208 A, dans le récipient déchlorant 108 dans lequel le pH est réglé à moins de 2 environ (par addition, par le conduit 208 C, de solution d'acide chlorhydrique produite dans le système), et l'eau salée est mise intimement en contact avec un volume d'air au moins égal. Le récipient 108 est constitué typiquement par une colonne contenant une enveloppe résistant à l'acide tel que par exemple un ensemble d'anneaux Raschig ou de colliers Berl en céramique résistant aux acides. L'eau salée acidifiée tombe goutte à goutte dans la colonne en rencontrant un courant d'air ascendant arrivant par le conduit 208 D.

L'hypochlorite et l'acide hypochloreux sont transformés en chlore qui se trouve entraîné par l'air en même temps que le chlore résiduel précédemment dissous. Le chlore contenant de l'air passe par le conduit 216 A dans un réacteur à hypochlorite 116 dans lequel le chlore est absorbé dans un excès d'hydroxyde venant du récipient 115 par le conduit 216 B. L'hypochlorite produit est recueilli par le conduit B.

L'eau salée pratiquement déchlorée sort du récipient 108 par le conduit 201 B et passe, après resaturation (non représentée), dans le récipient de prétraitement d'eau salée 101. Dans cette forme de réalisation de l'invention le chlorate et le sulfate de l'eau salée recyclée, sont contrôlés par soutirage vers la partie évacuée de l'eau salée recyclée avant resaturation, la quantité soutirée étant calculée de façon que l'eau salée arrivant aux compartiments d'anode 106 A ait une teneur en sulfate et en chlorate d'environ 25 grammes par litre pour chacun.

On a constaté que le fait de maintenir cette concentration donnait un meilleur rendement de dégagement de

chlore aux anodes et une moins grande consommation d'énergie électrique par unité de volume de chlore que dans le cas de fonctionnements hors de ces limites préférées.

La phase gazeuse du séparateur gaz-liquide 107 contient du chlore de l'oxygène et de la vapeur d'eau avec de très petites quantités de gaz carbonique, d'azote et d'hydrogène, et cette phase gazeuse constitue l'un des produits fournis par le système et sortant par le conduit C. Une partie de cette phase gazeuse passe, par le conduit 212 A, dans le brûleur à chlore-hydrogène 112 dans lequel elle se combine à une quantité chimiquement équivalente de phase gazeuse venant du séparateur gaz-liquide 114 par le conduit 212 B, et avec l'eau (par le conduit 212 C), pour donner une solution d'acide chlorhydrique correspondant au moins aux besoins en acide du système. La solution d'acide chlorhydrique passe, par le conduit 213, dans le récipient de stockage 113. Les besoins internes en acide sont soutirés par les conduits 203 C, 206 D et 208 C, le reste étant recueilli comme produit fourni par le système dans le conduit D.

Le système décrit ci-dessus présente un rendement élevé de dégagement de chlore aux anodes, une faible consommation d'électricité par unité de volume de chlore, un minimum de déchets liquides, un minimum de besoins en produits chimiques exogènes, et un fonctionnement très stable des cellules de chlorures alcalins à membranes.

Une seconde forme préférée de réalisation de système de cellules de chlorures alcalins à membranes permettant de mettre en oeuvre l'invention, est représenté schématiquement sur la figure 2. Les étapes de processus et les différents appareils identiques dans les deux figures 1 et 2 sont repérés par les mêmes références. Les étapes et les appareils supplémentaires sont décrits ci-après. Le système de la figure 2 supprime pratiquement toute production de déchets liquides et illustre de plus une possibilité de coupler le processus et l'appareil selon l'invention avec la liquéfaction du chlore.

Sur la figure 2, une partie de l'eau salée sortant de l'échangeur de cations chélatant 103 par le conduit 206 A, est envoyée, par le conduit 204 A, au récipient optionnel de contrôle de chlorate 104 dans lequel le chlorate réagit avec une partie de la solution d'acide chlorhydrique (par le conduit 204 B) à bas pH et à température élevée, comme décrit ci-

dessus. Le récipient 104 est constitué typiquement par une colonne enveloppée d'anneaux Raschig ou de colliers Berl résistant aux acides. Le liquide sortant par le conduit 206 B rejoint le reste de l'eau salée traitée et se trouve envoyé aux compartiments
5 d'anode 106 A. L'acide restant dans le liquide sortant contribue à doser le pH du liquide sortant des compartiments d'anode comme décrit ci-dessus. Les gaz sortants, comprenant le chlore et la vapeur d'eau éventuellement dilués dans de l'air, peuvent être envoyés au réacteur à hypochlorite 116 ou au brûleur de chlore-
10 hydrogène 112, suivant les besoins en produits et la composition du gaz.

Le processus développé dans le récipient 104 a été décrit ci-dessus. La quantité d'eau salée traitée et la quantité de chlorate extraite sont dosées de manière à produire
15 dans le courant d'eau salée arrivant aux compartiments d'anode, une concentration de chlorate ne dépassant pas 25 grammes par litre environ. Cela élimine la nécessité de ramener une certaine quantité d'eau salée recyclée pour contrôler le chlorate. Ce contrôle du sulfate peut être supprimé, comme décrit ci-dessus, en ajoutant un
20 composé de baryum soluble dans le récipient 101 après précipitation de cations non monovalents, la quantité de ce composé de baryum étant de préférence contrôlée de manière à réduire le sulfage à moins de 25 grammes par litre environ, et à ne pas dépasser l'équivalent chimique de la quantité de sulfate présente dans l'eau
25 salée.

Quand une quantité importante de chlore liquide doit être fournie par le système, il est préférable d'utiliser les étapes optionnelles effectuées dans les récipients 109, 110 et 111. Une partie au moins des gaz sortant du séparateur gaz-
30 liquide 107 d'eau salée chlorée, contenant du chlore, de l'oxygène, de la vapeur d'eau, du gaz carbonique et de petites quantités d'autres gaz, est refroidie directement ou indirectement au contact de gouttelettes d'eau froides, pour condenser la vapeur d'eau (dans un appareil non représenté), le gaz froid étant
35 envoyé, par le conduit 209 A, au récipient optionnel 109 dans lequel il est desséché par un contre-courant d'acide sulfurique concentré, de préférence à 66° Baume (environ 98 % d'acide). De préférence également les débits relatifs d'acide et de chlore sont contrôlés de façon que l'acide sortant soit concentré à
40 environ 73 %. Le récipient 109 est de préférence protégé par un revêtement résistant aux acides.

Le chlore desséché passe, par le conduit 210, dans un compresseur de chlore optionnel 110 dans lequel la pression partielle de chlore monte sensiblement au-dessous de son point d'ébullition, à la température de l'eau de refroidissement disponible ou de l'eau tombant goutte à goutte. Le chlore ainsi comprimé passe, par le conduit 211, dans un liquéfacteur-refroidisseur de chlore 111 dans lequel une fraction importante du chlore se condense indirectement au contact de l'eau de refroidissement ou de l'eau tombant goutte à goutte. Lorsque le chlore se condense, la concentration en oxygène, en gaz carbonique, en vapeur d'eau et autres gaz, augmente dans la phase gazeuse restante et la pression partielle de chlore diminue. La pression fournie par le compresseur 110 se trouve ainsi contrôlée de manière à laisser dans la phase gazeuse du liquéfacteur 111 le chlore qui, combiné à l'hydrogène, donne au moins la quantité d'acide chlorhydrique nécessaire pour les besoins internes du système. Le chlore liquide est récupéré comme produit du système par le conduit C.

La phase gazeuse du récipient 111 passe, par le conduit 212 A, dans le brûleur chlore-hydrogène 112 (décrit ci-dessus) dans lequel elle se combine à une quantité sensiblement équivalente d'hydrogène sortant du séparateur gaz-liquide à soude-caustique et hydrogène 114, par le conduit 212 B, et à l'eau, pour produire une solution d'acide chlorhydrique. Cette solution d'acide chlorhydrique passe par le conduit 213 dans le récipient de stockage 113. Les besoins internes sont soutirés par les conduits 206 D et 208 C, le reste étant recueilli comme produit du système par le conduit D.

Le fonctionnement et le principe de l'invention se comprendront mieux sur les exemples ci-après.

30 EXEMPLE 1 -

Cet exemple illustre une forme préférée de mise en oeuvre de l'invention. Le système est monté comme indiqué sur la figure 1. On utilise cinq cellules électrolytiques contenant chacune une membrane de poly-perfluorocarbène à perméabilité sélective aux cations, cette membrane comportant des groupes sulfoniques acides actifs, et se trouvant renforcée par une structure tissée à mailles lâches de poly-perfluorocarbène, fabriquée par la Société du Pont sous la marque de fabrique Teflon^R. La membrane présente une peau hypersélective comportant moins de 200 grammes d'eau environ par équivalent gramme de groupe actif. Cette

peau est tournée vers le compartiment de cathode. Chaque membrane est en contact avec une cathode en acier dilaté, profondément attaquée à l'acide et munie d'un mince placage de nickel sur l'une de ses faces, avant dilatation, de manière à donner une faible surface de surtension.

Les ouvertures de la cathode ont des dimensions caractéristiques se situant entre 1 et 2 millimètres et leur épaisseur est de l'ordre de 0,25 millimètre. La surface attaquée à l'acide et plaquée de nickel se trouve du côté de la cathode le plus éloigné de la membrane. Le volume de vides de la cathode est supérieur à 50 %. La cathode est supportée contre la membrane par une précathode d'écran en toile d'acier plaquée de nickel, comportant une fibre tous les 7 millimètres environ. Cette précathode collecte également le courant électrique. Un espace gaz-liquide de 10 millimètres environ est prévu derrière la précathode (c'est-à-dire du côté opposé à la membrane). L'anode de chaque cellule consiste en une feuille déployée de titane pur du commerce présentant une épaisseur de 0,5 millimètre environ. Les dimensions caractéristiques des ouvertures sont supérieures à 2 millimètres. L'anode est placée à environ 2 millimètres de la membrane et présente une grande surface préparée par peinture d'une boue aqueuse visqueuse de fines particules d'oxyde de ruthénium et d'une couche de support. On répète dix fois le processus de peinture et d'application de la couche de support pour obtenir un revêtement à 10 couches. La surface du titane est préparée par attaque profonde à l'acide et brossage à la toile émeri et à l'eau. La surface d'oxyde de ruthénium se trouve du côté de l'anode le plus éloigné de la membrane. La surface électriquement active de chaque cellule est d'environ 1 dm². Un espace liquide-gaz de 10 mm environ est prévu derrière l'anode.

On utilise un sel dont la composition à sec, est sensiblement la suivante :

	<u>Dosage</u>
Produits insolubles	0,5 à 2 %
35 Calcium	0,1 à 0,5 %
Magnésium	0,05 à 0,4 %
Sulfate	0,3 à 2 %
Chlorure	58 à 59,2 %

L'eau de soutirage est saturée de ce sel par percolation dans une colonne de sel. Cette eau de soutirage comprend l'eau salée recyclée obtenue de la manière décrite ci-après. L'eau salée impure ainsi préparée est analysée en calcium et en magnésium. Une quantité d'acide phosphorique concentré, 5 sensiblement supérieure à la quantité stoechiométrique calculée sur la base de la teneur en calcium, est ajoutée par mélange et agitation dans l'eau salée impure, et le pH est réglé à plus de 10, et de préférence autour de 11, par adjonction d'une certaine 10 quantité de produits liquides venant des compartiments de cathode des cellules électrolytiques. L'agitation est maintenue pendant deux heures environ puis stoppée. On laisse ensuite l'eau salée reposer pendant plusieurs heures, puis cette eau décantée est filtrée dans un filtre préchauffé de terre diatomacée. Une partie 15 de cette eau salée passe dans une colonne d'Amberlite IRC 718 (vendu par Rohm et Haas Co.) sous forme sodium, à un rythme se situant entre 0,1 et 0,3 litre d'eau salée par minute et par litre de résine. L'eau salée sortante est analysée et l'on constate qu'elle contient moins de 2 p.p.m. environ de cations métalliques non- 20 monovalents quelconques.

Les mêmes résultats sont obtenus lorsque l'acide phosphorique est remplacé par des quantités stoechiométriques ou plus que stoechiométriques de carbonate de sodium, de bicarbonate de sodium, d'ortho-phosphate de sodium, ou de phosphate 25 de sodium acide, ou encore lorsque l'Amberlite IRC 718 est remplacée par quatre étages de décantation de mélange du liquide d'échange d'ions utilisant du kérosène purifié contenant environ 5 % d'acide phosphorique diethyl hexyl et environ 2,5 % de phosphate tributyl. Après séparation finale de l'échangeur de cations chélatant liquide, 30 l'eau salée passe dans une colonne de carbone actif pour éliminer les résidus organiques.

L'eau salée sortant des échangeurs de cations chélatants est surveillée et l'on décide, selon l'invention, que les échangeurs de cations sont épuisés lorsque la concentration 35 en cations métalliques non monovalents des produits sortants dépasse environ 2 p.p.m. Les échangeurs sont régénérés par 4 à 10 % d'acide chlorhydrique obtenu en brûlant une certaine quantité du gaz sortant des compartiments de cathode avec un volume égale de gaz venant des compartiments d'anode. On économise de l'acide de 40 régénération qu'on utilise pour régler le pH du liquide sortant des

compartiments d'anode avant de l'entraîner par de l'air, comme décrit ci-après. Les échangeurs de cations sont mis sous forme de sodium par contact avec une certaine quantité de liquide sortant des compartiments de cathode. Le liquide en excès est ajouté aux
5 compartiments de cathode pendant la première partie de l'opération, et au stade de traitement d'eau salée pendant la dernière partie de l'opération.

L'eau de soutirage passe dans une résine d'échange de cations sous forme de sodium. Une résine convenable
10 pour cela est la résine Dowex 50 fournie par Dow Chemical Co. L'eau est ajoutée aux compartiments de cathode à un rythme permettant d'obtenir un produit de sortie présentant une concentration en excès d'environ 8 % en poids d'hydroxyde de sodium. On considère que l'échangeur de cations est épuisé quand la concentration
15 en cations non monovalents des produits de sortie dépasse 20 p.p.m. environ. Cet échangeur est régénéré par mise en contact avec une partie de l'eau salée filtrée préparée comme décrit ci-dessus. L'eau salée utilisée est récupérée et recyclée dans l'étape de traitement d'eau salée.

20 Le débit d'eau salée dans le compartiment d'anode est réglé de manière à ne pas dépasser 60 % environ de consommation de chlorure, pour produire le chlore et les produits intermédiaires. Le pH de l'eau salée sortant des compartiments d'anode est mesuré et maintenu entre 2 et 4 environ par adjonction,
25 dans l'eau salée entrant dans les compartiments d'anode, d'une certaine quantité de l'acide chlorhydrique produit en combinant l'hydrogène des compartiments de cathode au chlore des compartiments d'anode. La température du liquide à la sortie des compartiments de cathode est contrôlée entre 70° C et 95° C environ par recyclage
30 d'une partie au moins du liquide cathodique dans un échangeur de chaleur refroidi à l'eau ou chauffé à la vapeur suivant les besoins. La pression du chlore dans les compartiments d'anode est maintenue à plusieurs centimètres de colonne d'eau au-dessus de la pression de l'hydrogène contenu dans les compartiments de cathode, par
35 réglage de la hauteur des niveaux de liquide dans les différents séparateurs gaz-liquide. La densité de courant varie dans une plage allant de 15 à 35 ampères par décimètre carré environ.

Les produits sortant des compartiments de cathode passent dans un séparateur gaz-liquide à partir duquel
40 une partie du liquide est recyclée dans un échangeur de chaleur et

ramenée aux compartiments de cathode pour contrôler la température de liquide sortant. Le reste du liquide passe dans un récipient de stockage dans lequel on puise différentes quantités de liquide utilisées pour le prétraitement de l'eau salée, la régénération de l'échangeur de cations chélatant et l'absorption du chlore dissous dans le déchlorant. Une partie du liquide restant est utilisée pour absorber le chlore n'allant pas au brûleur de chlore et d'hydrogène décrit ci-après. L'hydrogène sortant du séparateur gaz liquide se combine au chlore comme décrit ci-dessous.

Les produits sortant des compartiments d'anode passent dans un second séparateur gaz liquide. La phase liquide est séparée, et l'acide chlorhydrique (produit comme décrit ci-dessous) est ajouté, en plus de l'acide de régénération utilisé venant de l'échangeur de cations chélatant, pour régler le pH à une valeur inférieure à 2. L'eau salée utilisée, acidifiée, descend dans une colonne protégée par un revêtement de céramique résistant à l'acide, en rencontrant un courant d'air au moins égale, en débit volumétrique, à l'eau salée utilisée. L'air chargé de chlore barbote dans un excès d'hydroxyde de sodium obtenu dans les compartiments de cathode. La température de la soude caustique est maintenue à moins de 30° C environ et l'on obtient une solution contenant de l'hypochlorite. Les produits sortant de la colonne de déchloration sont analysés en chlorate et en sulfate, et une partie de ces produits sont jetés, cette partie étant contrôlée de façon que lorsque le reste est resaturé au sel et ajouté à l'eau salée fraîche (préparée à partir de l'eau de soutirage), la teneur en chlorate et en sulfate de l'eau salée combinée soit inférieure à 25 grammes par litre environ pour chacun de ces deux produits.

Une partie du chlore sortant du séparateur gaz liquide du compartiment d'anode est envoyée dans un bec au graphite, refroidi à l'eau, dans lequel il est brûlé avec un volume égale d'hydrogène venant du séparateur gaz-liquide du compartiment de cathode.

Les produits de la combustion sont refroidis dans un échangeur de chaleur Hastelloy C à refroidissement par eau, protégé par une céramique du côté du gaz. Un débit d'eau contrôlé tombe goutte à goutte dans l'enveloppe de céramique et ce débit est contrôlé pour produire en sortie de l'acide chlorhydrique concentré. Le gaz résiduel sortant du haut de l'absorbeur est dilué dans un grand volume d'air et jeté. L'acide chlorhydrique

est emmagasiné pour les besoins internes décrits ci-dessus.
L'hydrogène restant (non transformé en acide chlorhydrique) est dilué à l'air dans des proportions inférieures aux conditions d'explosion, puis jeté. Le chlore restant est absorbé dans un excès de soude caustique emmagasiné comme décrit ci-dessus.

Il est évident que pendant la première période de démarrage du système décrit ci-dessus, il est nécessaire d'utiliser de la soude caustique exogène et de l'acide chlorhydrique exogène pour les besoins internes décrits ci-dessus. Cependant en régime de fonctionnement permanent et pour les étapes de démarrage ultérieures on utilise l'acide et le soude caustique produits par le système.

La quantité de chlore produite et la consommation d'énergie électrique sont mesurées. On fait également varier les paramètres de fonctionnement des cellules. On constate alors que le rendement de dégagement de chlore est maximum et que la consommation d'énergie électrique est minimum lorsque les produits sortant des compartiments de cathode sont à une température d'au moins 70° C et de préférence inférieure à 95° C, et lorsque la concentration de soude caustique en excès est d'environ 8 % en poids; les produits sortant des compartiments d'anode étant utilisés à 60 % environ pour le sel, avec un pH de l'ordre de 2 à 4 ; les concentrations de sulfate et de chlorate dans l'eau salée d'alimentation étant chacune inférieure à 25 grammes par litre environ ; et la concentration de cette eau salée en cations métalliques non monovalents étant maintenue à une valeur ne dépassant pas 2 p.p.m. environ.

On a constaté que lorsqu'on travaille à l'extérieur de ces valeurs préférées, le rendement de dégagement de chlore diminue fortement et la consommation d'énergie par unité de volume de chlore augmente notablement.

EXEMPLE 2 -

Le système de l'exemple 2 est monté et mis en oeuvre comme le système de l'exemple 1 sauf le fait que les membranes de polyperfluorocarbène contiennent des groupes actifs de sulfonamide dans leurs peaux hypersélectives. La teneur en eau de ces peaux est inférieure à 200 grammes environ par équivalent gramme de groupes actifs. Les membranes sont renforcées par une structure tissée de Teflon[®]. Les cathodes à texture fine et les précathodes sont remplacées par des cathodes en acier dilatées et

plaquées de nickel, présentant plus de 50 % de vides, ces vides ayant des dimensions caractéristiques de l'ordre de 2 mm. Les cathodes sont écartées d'environ 2 mm des membranes. La densité de courant varie dans une plage allant d'environ 15 à 35 ampères par dm^2 . Le débit d'eau aux cathodes est contrôlé de manière à produire, à la sortie des compartiments de cathode, un débit de liquide présentant une concentration comprise entre 6 % et 35 % environ.

La température du liquide sortant des compartiments de cathode est contrôlée entre 70° C et 95° C environ. Par recyclage d'une partie du liquide sortant, dans un échangeur de chaleur. Le refroidissement de l'échangeur de chaleur est obtenu par évaporation sous vide du reste des produits sortants. Les autres paramètres de fonctionnement sont les mêmes que dans l'exemple 1. La quantité de chlore produite et la quantité d'énergie électrique consommée sont mesurées.

On constate que le rendement de dégagement de chlore est maximum, que la consommation d'énergie électrique par unité de volume de chlore est minimum, et que le fonctionnement des cellules à membranes est à son maximum de stabilité lorsque le liquide sortant des compartiments de cathode est à une température d'au moins 70° C mais ne dépassant pas de préférence 95° C, et lorsque la concentration de soude caustique se situe entre 8 % et 30 % environ en poids ; l'utilisation en sel des produits sortant des compartiments d'anode ne dépassant pas 60 % environ avec un pH de l'ordre de 2 à 4 ; les concentrations de sulfate et de chlorate dans l'eau salée d'alimentation ne dépassant pas chacune 25 grammes par litre environ ; et la concentration de l'eau salée en cations métalliques non monovalents étant maintenue à une valeur ne dépassant pas 2 p.p.m. environ.

On a constaté que lorsqu'on fonctionne à l'extérieur de ces plages préférées, le rendement de dégagement de chlore est fortement réduit et la consommation d'énergie électrique par unité de volume de chlore augmente notablement, le fonctionnement des cellules électrolytiques étant d'autre part beaucoup moins stable.

EXEMPLE 3 -

La membrane de l'exemple 1 est utilisée ici dans le système de l'exemple 2, le sel étant remplacé par du chlorure de potassium de qualité technique. L'agent de précipitation

est du carbonate de potassium. L'échangeur de cations chélatant se présente sous une forme de potassium.

L'adoucisseur d'eau de l'échangeur de cations est remplacé par un désioniseur d'échange d'ions à bain de mélange. Le système fonctionne de la même manière que dans l'exemple 1 sauf sur les points suivants :

- (a) Après addition de carbonate de potassium et de liquide sortant du compartiment de cathode, dans l'étape de précipitation de la solution saline, on ajoute du chlorure de baryum en quantité chimiquement équivalente à la teneur en sulfate.
- (b) Pour contrôler le chlorate, une partie de la solution saline ayant traversée l'échangeur de cations chélatant est acidifiée à un pH d'environ 1, chauffée à une température d'environ 95° C et envoyée en même temps dans une colonne à enveloppe résistante à l'acide dans laquelle elle tombe dans un flux d'air arrivant à un débit volumétrique au moins équivalent. L'air sortant est mis en contact avec un excès de liquide sortant des compartiment de cathode, et maintenu à une température ne dépassant pas 30° C environ pour produire une solution contenant de l'hypochlorite. Le chlore contenu dans l'air sortant du déchlorant passe, en même temps que cet air, dans le même appareil. Le liquide sortant de la colonne est analysé en chlorate et ajouté au reste de la solution saline lorsque celle-ci est envoyée aux compartiments d'anode. Le volume de la solution saline traitée de cette manière est contrôlé de façon que le produit arrivant dans le compartiment d'anode ait une concentration en chlorate ne dépassant pas 25 grammes par litre environ.
- (c) Quand le désionisant est épuisé on sépare de façon classique la résine d'échange de cations et la résine d'échange d'anions. La résine d'échange de cations est régénérée à l'acide chlorhydrique produit dans le système, l'acide utilisé étant ajouté au déchlorant. On considère que les ions sodium de l'acide utilisé sont négligeables devant la concentration prédominante des ions potassium. L'échangeur d'anions est régénéré à la potasse caustique produite dans le système, le régénérant utilisé étant ajouté dans l'étape de précipitation de la solution saline. Les résines sont

lavées à l'eau désionisée et le bain de mélange est reconstitué.

- 5 (d) Le chlore gazeux sortant du séparateur gaz-liquide du compartiment d'anode est refroidi indirectement dans un échangeur de chaleur en verre, en rencontrant de l'eau à 9° C environ tombant goutte à goutte et de l'eau de condensation séparée du gaz. Ce gaz est desséché dans une colonne protégée, par contact direct avec un courant d'acide sulfurique à 98 % arrivant en sens inverse.
- 10 Le débit d'acide est contrôlé de façon que l'acide sortant ait une concentration ne descendant pas au-dessous de 73 % environ, déterminée par analyse. Le gaz sortant du dessécheur passe dans un élément de réception en pyrex refroidi par un mélange de glace sèche et d'acétone dans lequel la majeure
- 15 partie du chlore se liquéfie. Le gaz restant contient, comme on peut le constater, du chlore, de l'oxygène et probablement d'autres gaz. Ce gaz restant est chauffé à la température ambiante et brûlé avec une quantité sensiblement équivalente d'hydrogène, comme décrit dans l'exemple 1, pour
- 20 produire de l'acide chlorhydrique recyclé dans le système.

REVENDICATIONS

1.- Procédé dans lequel une solution aqueuse de chlorure de métal alcalin est électrolysée dans un certain nombre de cellules de chlorure alcalin à membranes comprenant des compartiments d'anode contenant des anodes capables de produire du chlore ne contenant que très peu d'oxygène, à partir de solutions aqueuses de chlorure contenant au moins un équivalent gramme de chlorure libre par litre de solution et un pH compris entre 0,5 et 5 environ, des compartiments de cathode contenant des cathodes et des membranes de perfluorocarbène pratiquement imperméables aux fluides, mais à perméabilité sélective aux cations, ces membranes séparant les compartiments d'anode des compartiments de cathode ; procédé caractérisé en ce qu'il comprend les différentes étapes consistant à mélanger une solution aqueuse pratiquement saturée de chlorure de métal alcalin contenant de très petites quantités de cations métalliques non monovalents avec au moins un composé choisi dans un groupe comprenant l'acide phosphorique, les carbonates alcalins, les bicarbonates alcalins, les phosphates alcalins, les phosphates alcalin acides et des mélanges de ces produits, en réglant le pH à au moins 10 environ au moyen d'une première partie du liquide d'hydroxyde de métal alcalin sortant des compartiments de cathode, de manière à précipiter ainsi la majeure partie de ces cations non monovalents et à récupérer la solution aqueuse ainsi prétraitée ; à amener cette solution aqueuse prétraitée en contact avec un échangeur de cations chélatant sous forme de cations monovalents pour maintenir ainsi la concentration en cations métalliques non monovalents de la solution de chlorure à une valeur ne dépassant pas 2 parts par million (p.p.m.) environ ; et à faire passer ensuite cette solution dans les compartiments d'anode ; à maintenir le pH du liquide à la sortie immédiate des compartiments d'anode dans une plage comprise entre 2 et 4 environ ; à maintenir le liquide sortant des compartiments de cathode à une concentration d'environ 8 % en poids, au moins, de l'hydroxyde de métal alcalin ; à maintenir le liquide, à la sortie immédiate des compartiments de cathode, à une température d'au moins 70° C environ ; à combiner une partie au moins de l'hydrogène sortant des compartiments de cathode avec une quantité sensiblement équivalente de chlore sortant des compartiments d'anode de manière à obtenir ainsi une solution aqueuse d'acide chlorhydrique ; à régénérer complètement l'échangeur de cations

chélant avec une première partie de cette solution aqueuse d'acide chlorhydrique ; à régler le pH du liquide sortant du compartiment d'anode à une valeur inférieure ou égale à 2 en ajoutant une seconde partie de la solution d'acide chlorhydrique et en retirant et récupérant ensuite le chlore dissous dans ce liquide sortant pour produire un faible débit de chlore liquide sortant ; et à resaturer complètement une partie au moins de ce chlore liquide sortant pour le recycler dans le processus.

2.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le chlore dissous dans le liquide sortant est extrait par contact intime de ce liquide sortant avec au moins un volume d'air, de manière à récupérer le chlore dans cet air et à amener ensuite cet air contenant du chlore, en contact avec une seconde partie du liquide sortant des compartiments de cathode, en quantité au moins équivalente au chlore contenu dans cet air à une température inférieure à 30° C environ, pour obtenir ainsi une solution aqueuse contenant de l'hypochlorite.

3.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'une autre partie de la solution d'acide chlorhydrique réagit avec une partie des produits sortant de l'échangeur de cations chélant pour transformer une fraction importante du chlorate qu'elle contient en chlore, pour extraire une partie au moins de ce chlore, pour ajouter cette partie ainsi traitée des produits sortants au reste des produits sortants de manière à obtenir une combinaison de produits dont la concentration en chlorate soit inférieure à 15 grammes par litre environ, et pour faire passer ensuite ces produits combinés dans le compartiment d'anode.

4.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'eau suffisante pour former un liquide sortant des compartiments de cathode avec une concentration d'au moins 8 % en poids d'hydroxyde métallique alcalin, est envoyée dans les compartiments de cathode, et en ce qu'une partie au moins de cette eau vient tout d'abord en contact avec un échangeur de cations sous forme de cations monovalents de manière à extraire ainsi complètement les cations non monovalents de cette partie de l'eau, et à régénérer ensuite complètement cet échangeur de cations en l'amenant en contact avec une partie de la solution aqueuse prétraitée, pour ramener enfin une partie de cette eau dans le processus.

5.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'échangeur de cations chélatant est constitué par des groupes d'acide imino-dicarboxylique.

5 6.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'échangeur de cations chélatant est constitué par de l'acide phosphorique diethyl hexyl et du phosphate tributyl dissous dans un hydrocarbure pratiquement insoluble dans l'eau.

10 7.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'une partie au moins du chlore sortant des compartiments d'anode est desséchée et comprimée, une première partie de ce chlore desséché et comprimé étant liquéfiée par refroidissement, et une seconde partie de ce
15 chlore se combinant avec une quantité sensiblement équivalente d'hydrogène sortant des compartiments d'anode, pour produire la solution aqueuse d'acide chlorhydrique.

8.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'une quantité d'eau
20 suffisante pour former un liquide sortant des compartiments de cathode présente une concentration d'eau moins 8 % en poids d'hydroxyde de métal alcalin, est envoyée aux compartiments de cathode, et en ce qu'une partie au moins de cette eau vient tout d'abord en contact avec une résine d'échange de cations sous forme
25 hydrogénée et une résine d'échange d'anions sous forme d'hydroxyde, en déminéralisant ainsi complètement cette partie de l'eau, l'échangeur de cations étant ensuite complètement régénéré par mise en contact avec une partie de la solution d'acide chlorhydrique et l'échangeur d'anions étant complètement régénéré par mise en
30 contact avec une partie du liquide sortant des compartiments de cathode.

9.- Appareil de production de chlore, pour la mise en oeuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, comprenant un certain nombre de cellules
35 comportant des compartiments d'anode contenant des anodes capables de produire du chlore ne contenant que très peu d'oxygène, à partir de solutions aqueuses de chlorure présentant au moins un équivalent gramme de chlore libre par litre de solution et un pH se situant entre 0,5 et 5 environ, et des compartiments de
40 cathode contenant des cathodes et des membranes de perfluorocarbone.

pratiquement imperméables aux fluides mais sélectivement perméables aux cations, ces membranes séparant les compartiments d'anode des compartiments de cathode, appareil caractérisé en ce qu'il comprend des moyens de prétraitement destinés à mélanger une solution aqueuse pratiquement saturée de chlorure, contenant de très faibles quantités de cations métalliques non monovalents, avec au moins un composé choisi dans le groupe comprenant l'acide phosphorique, les carbonates alcalins, les bicarbonates alcalins, les phosphates alcalins et les phosphates alcalins acides, des moyens étant prévus pour mesurer le pH du mélange et pour ajouter à ce mélange une première partie du liquide sortant des compartiments de cathode ; des moyens permettant de mettre en contact cette solution récupérée avec un échangeur de cations chélatant ; des moyens permettant de maintenir le pH du liquide, à la sortie immédiate des compartiments d'anode, dans une plage comprise entre 2 et 4 environ ; des moyens permettant de maintenir le liquide, à la sortie immédiate des compartiments de cathode, à une concentration d'au moins 8 % environ en poids d'hydroxyde métallique alcalin ; des moyens permettant de maintenir le liquide, à la sortie immédiate des compartiments de cathode, à une température d'au moins 70° C environ ; des moyens permettant de combiner une partie au moins de l'hydrogène sortant des compartiments de cathode, avec une quantité sensiblement équivalente de chlore sortant des compartiments d'anode, et avec de l'eau, de manière à former une solution aqueuse d'acide chlorhydrique ; des moyens permettant de régénérer complètement l'échangeur de cations chélatant avec une première partie de cette solution aqueuse d'acide chlorhydrique ; des moyens permettant de mesurer le pH du liquide sortant du compartiment d'anode et d'ajouter une seconde partie de la solution aqueuse d'acide chlorhydrique à ce liquide de sortie, ces derniers moyens étant sensibles aux moyens de mesure du pH, des moyens permettant d'extraire le chlore dissous de ce liquide de sortie, des moyens permettant de récupérer ce chlore et ce liquide de sortie ; et des moyens permettant de resaturer complètement une partie au moins du liquide d'anode récupéré, avec du chlorure, et de ramener ce liquide aux moyens de prétraitement.

10.- Appareil selon la revendication 9, caractérisé en ce que le chlore dissous dans le liquide sortant du compartiment d'anode est extrait par des moyens permettant de mettre ce liquide de sortie en contact intime avec l'air, de

manière à récupérer ensuite cet air et à le mettre en contact avec une seconde partie du liquide sortant du compartiment de cathode, des moyens étant en outre prévus pour maintenir cette seconde partie du liquide à une température inférieure à 30° C
5 environ..

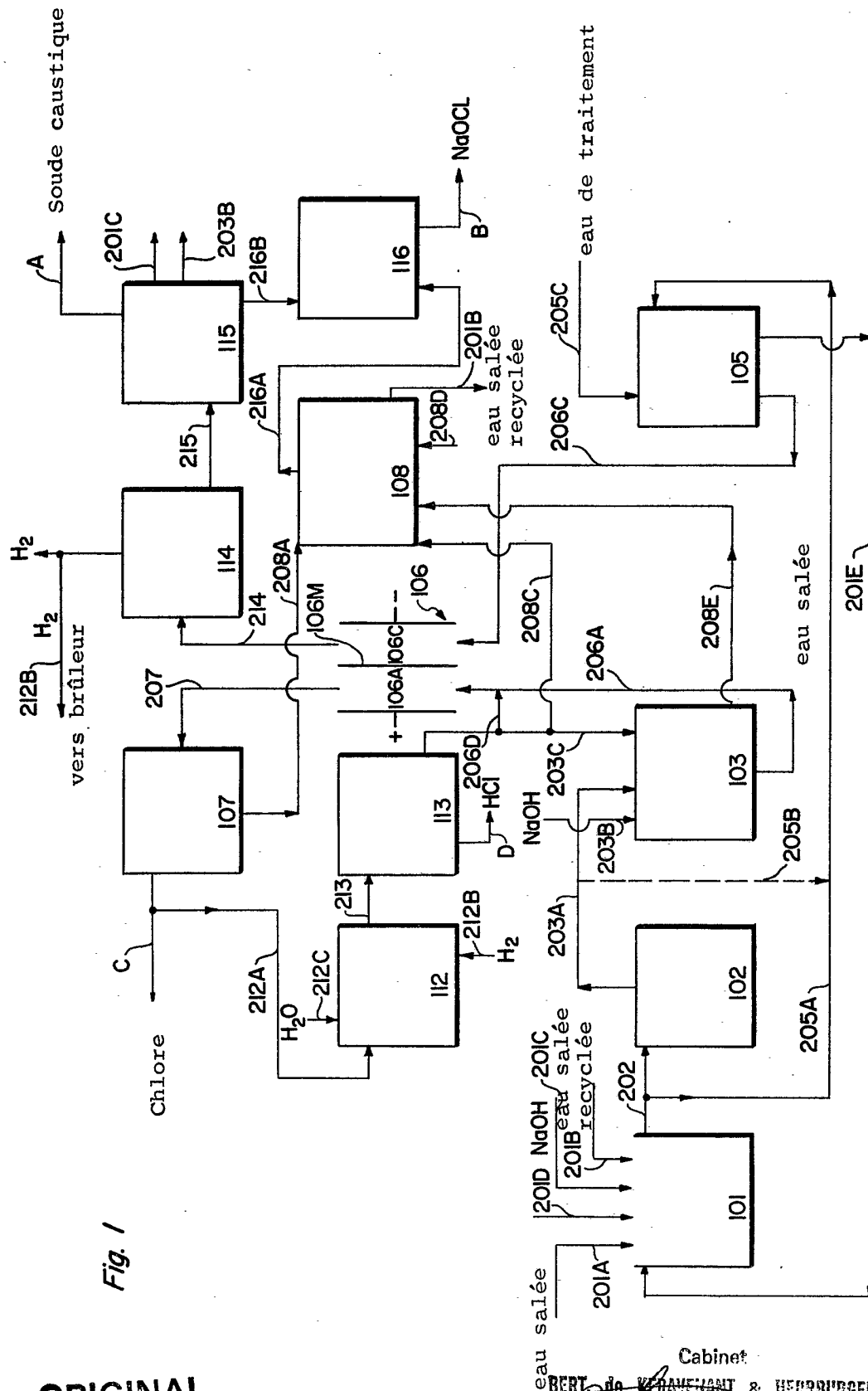


Fig. 1

ORIGINAL

Cabinet
BERT de VERMANT & HERRBURGER
Ingénieurs

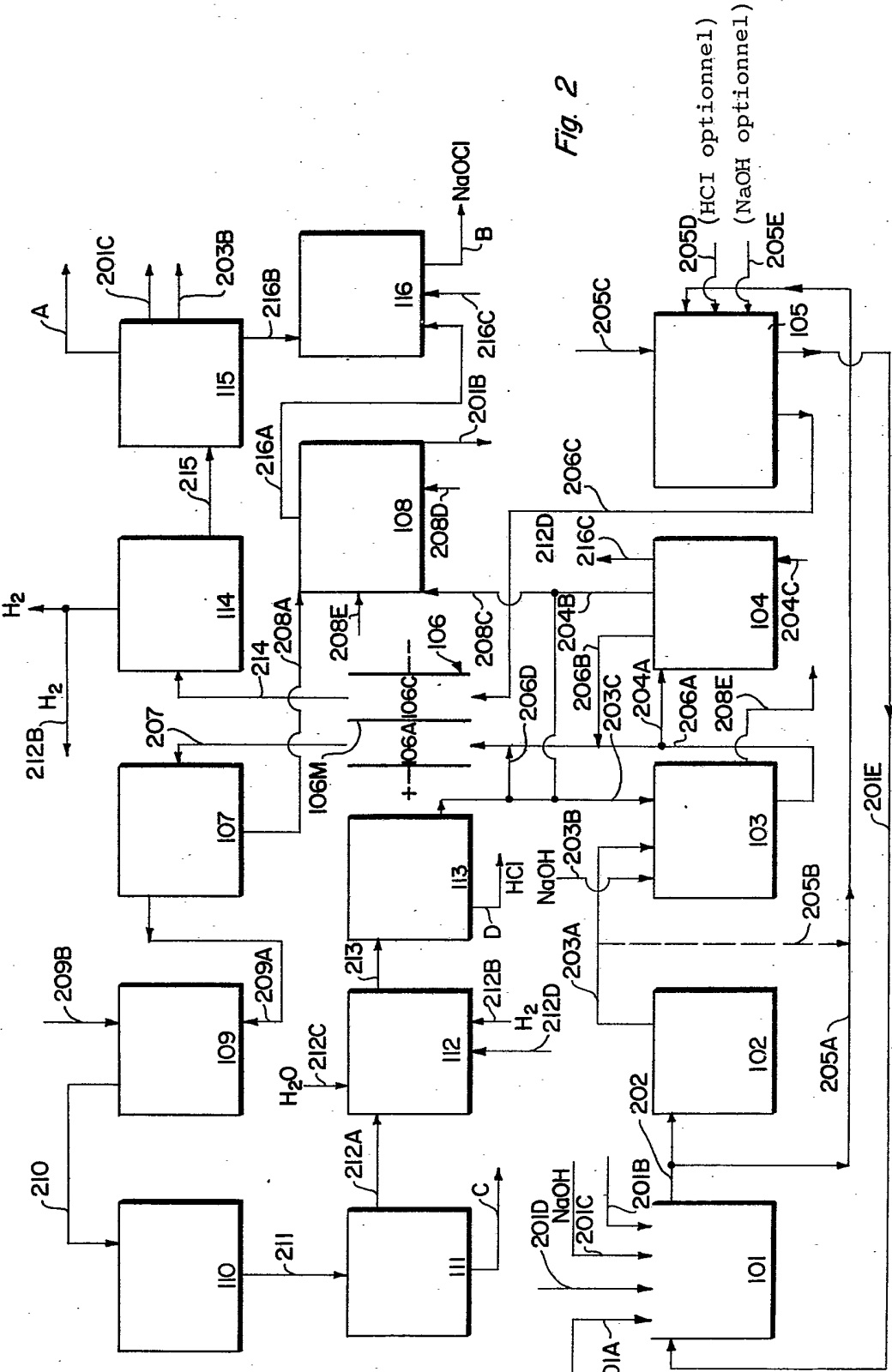


Fig. 2

ORIGINAL

BERT, de KERAUENANT & HERRBURGER
Par Procuration