

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 505 313

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21) **N° 82 07992**

(54) Procédé de préparation d'une solution concentrée d'hydroxyde de sodium et de chlore.

(51) Classification internationale (Int. Cl. 3). C 01 D 1/40; C 01 B 7/03; C 25 B 1/14, 1/26.

(22) Date de dépôt..... 7 mai 1982.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : URSS, 7 mai 1981, n° 3291365.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 45 du 12-11-1982.

(71) Déposant : GOLUBKHOV Sergei Viktorovich, DRUZHININ Ernest Avgustinovitch et ZIMIN Vladimir Mikhailovich, résidant en URSS.

(72) Invention de : Sergei Viktorovich Golubkov, Ernest Avgustinovich Druzhinin et Vladimir Mikhailovich Zimin.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Lavoix,
2, place d'Estienne-d'Orves, 75441 Paris Cedex 09.

La présente invention concerne la technologie du processus d'électrolyse d'une solution de chlorure d'un métal alcalin, en particulier de chlorure de sodium, dans un électrolyseur à diaphragme filtrant, avec obtention simultanée d'une solution concentrée d'hydroxyde d'un métal alcalin, en particulier d'hydroxyde de sodium et de chlore.

On connaît un procédé de préparation simultanée d'une solution d'hydroxyde de sodium et de chlore par décomposition électrochimique de la solution de chlorure de sodium dans un électrolyseur à diaphragme filtrant en maintenant la concentration en chlorure de sodium de 240 à 310 g/l (4,1 - 5,3 moles/l) et à pH de 0,2-4,5. On conduit le processus à une température de 95 à 104 °C.

On réalise l'électrolyse par écoulement continu de la solution de chlorure de sodium à travers le diaphragme, de l'anode vers la cathode à une vitesse d'écoulement de 10,0 à 13,5 ml/heure pour 1 A de la charge de l'électrolyseur. Le degré de décomposition électrochimique du chlorure de sodium (taux de conversion du chlorure en hydroxyde de sodium) est de 0,50-0,53.

Pour maintenir une concentration en chlorure de sodium élevée dans l'électrolyseur, on utilise une solution d'alimentation à une concentration en NaCl de 315-330 g/l (5,4-5,65 moles/l). La solution d'alimentation est admise dans l'électrolyseur en excès par rapport à l'écoulement de la solution à travers le diaphragme.

L'excès de la solution de chlorure de sodium est envoyé au stade de saturation finale en chlorure de sodium, puis est recyclé dans l'électrolyseur.

D'après les données expérimentales, le rendement en hydroxyde de sodium (soude) est de 93,9 à 97,2 % pour une gamme de paramètres suivants : concentration en solution d'hydroxyde de sodium de 140 à 260 g/l (3,5-6,5 moles/l), concentration en chlorure de sodium dans l'électrolyse de 240 à

300 g/l (4,1 à 5,3 moles/l), valeurs de pH de l'électrolyte anodique de 2,1-4,05 (brevet des Etats-Unis d'Amérique N 3403083, cl. 204-98, publié le 24.09.68).

L'inconvénient du procédé indiqué est l'obtention
 5 d'une solution relativement diluée d'hydroxyde de sodium à haute teneur en chlorure de sodium résiduaire jusqu'à 200 g/l, une dépense élevée en vapeur de chauffage pour l'évaporation des lessives électrolytiques pour la préparation d'une solution concentrée d'hydroxyde de sodium, ayant une teneur en
 10 NaOH de 600 à 650 g/l (15,0-16,5 moles/l).

On connaît de plus, un procédé de préparation simultanée d'une solution concentrée d'hydroxyde de métal alcalin, par exemple d'hydroxyde de sodium et de chlore, par une décomposition électrochimique d'un chlorure de métal alcalin
 15 dans l'électrolyseur à diaphragme filtrant, lors de l'écoulement de la solution de chlorure de sodium à travers le dia- phragme filtrant.

On admet dans l'électrolyseur une solution concentrée de chlorure de sodium contenant de 290 à 315 g/l (5,0-5,4 moles/l) de NaCl. On conduit le processus à la température de 90 °C, à un pH inférieur à 1,5 (dans des limites comprises entre 1,0 et 1,2) et à un degré de décomposition électrochimique du chlorure du métal alcalin (taux de conversion du chlorure en hydroxyde) de 0,55-1,0.

25 Les calculs montrent que la vitesse d'admission minimale de la solution de chlorure de sodium dans l'électrolyse (correspondant à la vitesse d'écoulement de l'électrolyte anodique à travers le diaphragme dans les conditions d'électrolyse sans recirculation de l'électrolyte anodique),
 30 dans le procédé connu est de 6,5 mole/heure pour 1 A de l'écoulement de l'électrolyte. Un degré de décomposition électrochimique du chlorure de sodium de 0,55 à 1,0 est équivalent à l'obtention d'une solution d'hydroxyde d'un métal alcalin de concentration non inférieure à 200 g/l. Le maintien
 35 de la concentration en hydroxyde de métal alcalin au niveau de 350 à 780 g/l, dans le procédé connu (sans recyclage et

saturation finale de l'électrolyte anodique) peut être réalisé seulement par alimentation d'appoint de l'électrolyte cathodique en solution d'hydroxyde de sodium ou en alcali solide, ou par évaporation partielle de l'électrolyte cathodique suivie de son recyclage ultérieur dans l'espace cathodique de l'électrolyseur.

La teneur en chlorure de métal alcalin de l'électrolyte cathodique au cours de l'électrolyse est de 2,5-4,0 moles/l (150-250 g/l de chlorure de sodium).

10 Le rendement moyen en courant est de 93-95 %.

L'inconvénient du procédé connu tient à une haute teneur en impureté de chlorate de métal alcalin de la solution obtenue d'hydroxyde de métal alcalin, la nécessité du recyclage et d'une saturation supplémentaire de cette dernière pour maintenir sa concentration élevée.

Le procédé le plus proche de l'invention revendiquée du point de vue technique et suivant le résultat obtenu, est un procédé de préparation d'une solution concentrée d'hydroxyde d'un métal alcalin, par exemple d'hydroxyde de sodium et de chlore par décomposition électrochimique du chlorure du métal alcalin, par exemple du chlorure de sodium, dans un électrolyseur à diaphragme filtrant, lors de l'écoulement de la solution à travers le diaphragme et à un degré de décomposition du chlorure de 0,55 à 1,0, avec maintien de concentration en chlorure de métal alcalin dans l'électrolyse de 4,3-5,3 mol/l et à pH de 1,5 à 2,5 de l'électrolyte anodique.

On conduit l'électrolyse à la température de 90°C. La solution de chlorure d'un métal alcalin, par exemple le chlorure de sodium, circule pendant le processus d'électrolyse à travers une capacité, dans laquelle elle est supplémentairement saturée en chlorure de métal alcalin et acidifiée. Pour obtenir une solution hautement concentrée en hydroxyde de métal alcalin directement dans l'électrolyseur on introduit la solution d'hydroxyde de sodium à une concentration de 700 à 750 g/l dans l'espace cathodique lors de l'électrolyse. Le calcul réalisé montre, que le courant de l'électro-

lyte anodique à travers le diaphragme est d'au moins 7 ml/heure pour 1 A de l'écoulement d'électrolyse.

Le rendement moyen en écoulement de l'hydroxyde de sodium est de 96,3 %. La teneur en impureté de chlorate de sodium de l'hydroxyde de sodium obtenu est de 0,22 à 0,42 g/l, en chlorure de sodium d'au moins 6 à 10 g/l (certificat d'auteur de l'URSS N 831869 "Procédé de préparation d'une solution concentrée d'un hydroxyde de métal alcalin et de chlore", de V.L. Kubasov, L.I. Jurkov, A.G. Mazanko, F.I. Lvovich et M.A. Melnikov-Eikhenvald, publié le 23.05.81).

L'inconvénient du procédé connu tient à une haute teneur en impureté de chlorate de sodium de la solution d'hydroxyde de métal alcalin obtenue et à la technologie complexe due à la nécessité d'introduire l'hydroxyde de sodium dans l'espace cathodique de l'électrolyseur.

Le but de la présente invention est de supprimer les inconvénients indiqués.

On s'est proposé de mettre au point un procédé de préparation d'une solution concentrée d'hydroxyde de sodium et de chlore, qui permettrait de réduire la teneur en impureté de chlorate de sodium de la solution concentrée d'hydroxyde d'un métal alcalin et de simplifier le processus sans abaisser le rendement en écoulement de l'hydroxyde de sodium et de chlore.

La solution consiste en ce qu'on propose un procédé de préparation d'une solution concentrée d'hydroxyde de sodium et de chlore par une décomposition électrochimique de la solution de chlorure de sodium à une concentration de 4,3 à 5,3 moles/l, à une température élevée, à un degré de décomposition du chlorure de sodium de 0,9 à 1,0 et par écoulement de la solution de chlorure de sodium à travers le diaphragme filtrant, avec évacuation des produits d'électrolyse du processus, dans lequel, suivant l'invention, on effectue alors la décomposition électrochimique à une vitesse d'écoulement de la solution de chlorure de sodium à travers le diaphragme de 3 à 5 ml/heure pour 1 A du courant d'électrolyse et à une tem-

pérature de 90 à 108 °C.

Pour abaisser la teneur en impureté de chlorate de sodium du produit fini, on réalise la décomposition électrochimique à une température de 95 à 105 °C.

5 Le procédé proposé permet de simplifier sensiblement la technologie existante de production du chlore suivant la méthode à diaphragme étant donné qu'il assure une obtention directe, au cours de l'électrolyse (dans l'électrolyseur même) d'une solution concentrée d'hydroxyde de sodium contenant jusqu'à 45 à 50 % en poids de NaCl, c'est-à-dire le produit commercialisé sans stade d'évaporation ou avec des dépenses minimales d'énergie pour l'évaporation de la solution d'hydroxyde de sodium.

15 A l'heure actuelle, la consommation de la vapeur de chauffage pour l'évaporation des lessives électrolytiques, obtenues par le procédé à diaphragme, est de 2 à 4 tonnes de vapeur (639 kcal/kg) par 1 tonne de NaOH à 100 %.

Le procédé proposé permet également d'obtenir une solution concentrée d'hydroxyde de potassium.

20 Dans une électrolyse à diaphragme filtrant, à cathode perforée et à anode de faible usure, on effectue une décomposition électrochimique d'une solution concentrée de chlorure de sodium à une température de 90 à 108 °C, de préférence de 95 à 105 °C. On admet en continu et en excès une 25 solution concentrée de chlorure de sodium contenant de 300 à 325 g/l (5,15 à 5,5 moles/l) de NaCl, dans l'espace anodique de l'électrolyseur.

Pour maintenir une haute concentration en chlorure de sodium dans l'espace anodique de l'électrolyseur (dans 30 l'électrolyte anodique), au niveau de 4,3 à 5,3 moles/l de NaCl, au moins une partie de la solution de chlorure de sodium est évacuée en continu à partir de l'électrolyseur, elle est en outre saturée en NaCl et renvoyée à l'électrolyse.

En cas d'une concentration en chlorure de sodium 35 inférieure à 4,3 moles/l, la concentration en hydroxyde de sodium diminue dans l'espace cathodique, ce qui conduit à des

dépenses additionnelles d'énergie pour l'évaporation de la solution d'hydroxyde de sodium obtenue.

En maintenant la concentration en chlorure de sodium dans l'électrolyte supérieure à 5,3 moles/l, il se produit une précipitation de la phase solide de chlorure de sodium dans l'espace anodique de l'électrolyseur et le colmatage par cette phase solide du diaphragme filtrant. La vitesse d'écoulement de la solution de chlorure de sodium à travers le diaphragme est de 3 à 5 ml/heure pour 1 A du courant d'électrolyse. Le rendement en écoulement de l'hydroxyde de sodium diminue après l'abaissement de la vitesse d'écoulement de l'électrolyte anodique à travers le diaphragme au-dessous de 3 ml/heure pour 1 A de courant d'électrolyse et après une augmentation de la vitesse d'écoulement de la solution de chlorure de sodium au-delà de 5 ml/heure pour 1 A du courant d'électrolyse, la teneur en chlorate de sodium de l'hydroxyde de sodium est alors augmentée. On évacue la solution d'hydroxyde de sodium concentrée de l'espace cathodique de l'électrolyseur, contenant jusqu'à 45 à 50 % en poids de NaOH. Le degré de décomposition électrochimique du chlorure de sodium est égal à 0,9 à 1,0 au cours de l'électrolyse. On effectue l'électrolyse à une température de 90 à 108 °C. L'abaissement de la température au-dessous de 90 °C ou l'augmentation de la température au-delà de 108 °C aboutit à une réduction du rendement en écoulement de l'hydroxyde de sodium.

On règle la vitesse d'écoulement de la solution de chlorure de sodium à travers le diaphragme filtrant à l'aide de la différence de pressions dans les espaces anodiques et cathodiques de l'électrolyseur.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention seront mieux compris à la lecture de la description qui va suivre de plusieurs exemples de réalisation concrets.
Exemple 1.

Dans un électrolyseur comportant un diaphragme filtrant déposé sur une cathode en treillis d'acier et une anode en titane à faible usure, sur laquelle sont déposés des

oxydes de ruthénium et de titane (70 % moles de TiO_2 et 30 % mole de RuO_2), on réalise la décomposition électrochimique d'une solution de chlorure de sodium concentrée à la densité du courant de $0,2 \text{ A/cm}^2$ et à la température de 100°C .

5 On admet en continu 700 ml/heure d'une solution, contenant 310 g/l (5,3 moles/l) de chlorure de sodium dans l'espace anodique de l'électrolyseur.

La teneur en chlorure de sodium au cours de la décomposition électrochimique est de 285 g/l (4,9 moles/l) de $NaCl$, le pH de l'électrolyte anodique étant de 4,05. La 10 vitesse d'écoulement de la solution de chlorure de sodium à travers le diaphragme est de 3,4 ml/heure pour 1 A du courant d'électrolyse. On évacue 2,4 ml/heure de solution d'hydroxyde de sodium concentrée à partir de l'espace cathodique de l'électrolyseur, contenant 632 g/l de $NaOH$. Le degré de décomposition électrochimique du chlorure de sodium au cours de l'électrolyse est de 0,9. Le rendement en écoulement de l'alcali 15 est de 96,5 %. La teneur en chlorure de sodium et en chlorate de sodium de la solution d'hydroxyde de sodium concentrée, 20 évacuée de l'espace cathodique de l'électrolyseur est égale à 19 g/l et à 0,085 g/l respectivement.

Exemple 2.

Dans le même électrolyseur, décrit dans l'exemple 1, on réalise la décomposition électrochimique du chlorure de 25 sodium dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1, si ce n'est qu'on maintient la température du processus à 95°C , le pH de l'électrolyte anodique étant de 3,8, la teneur en chlorure de sodium de l'électrolyte anodique est de 280 g/l (4,9 moles/l). La vitesse d'écoulement de l'électrolyte anodique 30 à travers le diaphragme est de 5,0 ml/heure pour 1 A de l'écoulement de l'électrolyse. On évacue 3,2 ml/heure de solution d'hydroxyde de sodium, contenant 462 g/l de $NaOH$ à partir de l'espace cathodique de l'électrolyseur. Le degré de décomposition électrochimique du chlorure de sodium est de 35 0,96. Le rendement en écoulement d'alcali est de 96 %. La teneur en chlorure et chlorate de sodium de la solution d'hydro-

xyde de sodium concentrée, évacuée à partir de l'espace cathodique de l'électrolyseur est égale à 40,8 g/l et à 0,078 g/l respectivement.

Exemple 3.

5 On réalise la décomposition électrochimique du chlorure de sodium dans le même électrolyseur et dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1, à cette exception près qu'on maintient la température du processus à 95 °C, le pH de l'électrolyte anodique étant de 4,2, la teneur en chlorure de sodium de la solution est de 250 g/l. La vitesse d'écoulement de la solution de chlorure de sodium à travers le diaphragme est de 5,4 ml/heure pour 1 A de la charge de l'électrolyseur. On évacue 3,7 ml/heure de solution d'hydroxyde de sodium concentrée à partir de l'espace cathodique de l'appareil d'électrolyse, contenant 405 g/l de NaOH, 51,3 g/l de chlorure de sodium et 0,301 g/l de chlorate de sodium. Le degré de décomposition électrochimique de chlorure de sodium est de 0,91. Le rendement en écoulement d'alcali est de 93,5%.

Exemple 4.

20 On effectue la décomposition électrochimique du chlorure de sodium dans le même électrolyseur et dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1, excepté qu'on maintient la température du processus égale à 105 °C, le pH de l'électrolyte anodique étant de 4,1, la teneur en chlorure de sodium de la solution est de 262 g/l. La vitesse du courant de la solution de chlorure de sodium concentrée à travers le diaphragme est de 5 ml/heure pour 1 A de la charge de l'électrolyseur. On évacue 2,6 ml/heure de solution d'hydroxyde de sodium concentrée à partir de l'espace cathodique de l'électrolyseur, contenant 580 g/l de NaOH, 23,5 g/l de chlorure de sodium et 0,085 g/l de chlorate de sodium. Le degré de décomposition électrochimique du chlorure de sodium est de 0,94. Le rendement en écoulement d'alcali est de 97 %.

Exemple 5.

35 On effectue la décomposition électrochimique du chlorure de sodium dans le même électrolyseur décrit dans l'e-

exemple 1, excepté qu'on maintient la température du processus égale à 105 °C, le pH de l'électrolyte anodique est de 4,1, la teneur en chlorure de sodium dans l'électrolyte anodique étant de 270 g/l (4,6 moles/l). La vitesse d'écoulement de l'électrolyte anodique à travers le diaphragme est de 3,5 ml/heure pour 1 A du courant d'électrolyse. On évacue 2,1 ml/heure de solution d'hydroxyde de sodium concentrée à partir de l'espace cathodique de l'électrolyseur, contenant 720 g/l de NaOH, 2,3 g/l de chlorure de sodium et 0,085 g/l de chlorate de sodium. Le degré de décomposition électrochimique du chlorure de sodium est de 0,9. Le rendement en écoulement d'alcali est de 98 %.

Exemple 6.

On conduit la décomposition électrochimique dans le même électrolyseur que celui décrit dans l'exemple 1, dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1, à la température de 100 °C, excepté que la teneur en chlorure de sodium de l'électrolyte anodique constitue 285 g/l (4,9 moles/l), le pH de l'électrolyte anodique est de 3,5, la vitesse d'écoulement de l'électrolyte anodique à travers le diaphragme étant de 3,5 ml/heure pour 1 A du courant d'électrolyse. On évacue 2,4 ml/heure de solution d'hydroxyde de sodium concentrée, contenant 625 g/l de NaOH, 16 g/l de chlorure de sodium et 0,086 g/l de chlorate de sodium à partir de l'espace cathodique de l'électrolyseur. Le degré de décomposition électrochimique du chlorure de sodium est de 0,95. Le rendement en écoulement d'alcali est de 96,9 %.

Exemple 7.

On réalise la décomposition électrochimique dans le même électrolyseur que celui décrit dans l'exemple 1, dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1, excepté qu'on maintient la température du processus égale à 108 °C, le pH de l'électrolyte anodique est de 3,7, la teneur en chlorure de sodium de l'électrolyte anodique est de 280 g/l (4,8 moles/l). La vitesse d'écoulement de l'électrolyte anodique à travers le diaphragme est de 3,0 ml/heure pour 1 A du courant d'élec-

trolyse. On évacue 2,0 ml/heure de solution d'hydroxyde de sodium, contenant 710 g/l de NaOH, 14,1 g/l de chlorure de sodium et 0,12 g/l de chlorate de sodium à partir de l'espace cathodique de l'électrolyseur. Le degré de décomposition 5 électrochimique du chlorure de sodium est de 0,9. Le rendement en écoulement d'hydroxyde de sodium est de 96,2 %.

Exemple 8.

On conduit la décomposition électrochimique dans le même électrolyseur que celui décrit dans l'exemple 1, dans 10 les mêmes conditions, excepté qu'on maintient la température du processus égale à 90 °C, le pH de l'électrolyte anodique est de 3,5, la teneur en chlorure de sodium de l'électrolyte anodique est de 285 g/l (4,85 moles/l). La vitesse d'écoulement de l'électrolyte anodique à travers le diaphragme est de 15 2,6 ml/heure pour 1 A du courant d'électrolyse. On évacue 1,8 ml/heure de solution d'hydroxyde de sodium concentrée, contenant 675 g/l NaOH, 12,0 g/l de chlorure de sodium et 0,226 g/l de chlorate de sodium à partir de l'espace cathodique de l'électrolyseur. Le degré de décomposition électrochimique du chlorure de sodium est de 0,92. Le rendement en écoulement d'alcali est de 94,2 %. 20

REVENDEICATIONS

1 - Procédé de préparation d'une solution concentrée d'hydroxyde de sodium et de chlore par décomposition électrochimique, à une température élevée, d'une solution de chlorure de sodium, à une concentration de 4,3-5,3 moles/l, à un degré de décomposition du chlorure de sodium de 0,9 à 1,0 et par écoulement de la solution de chlorure de sodium à travers un diaphragme filtrant, avec évacuation des produits d'électrolyse issus du procédé, caractérisé en ce qu'on conduit la décomposition électrochimique à une vitesse d'écoulement de la solution de chlorure de sodium à travers le diaphragme filtrant de 3,5 ml/heure pour 1 A du courant d'électrolyse et à une température de 90-108 °C.

2 - Procédé de préparation d'une solution d'hydroxyde de sodium et de chlore concentrée suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on effectue la décomposition électrochimique à une température de 95-105 °C.