

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 81 01729

(54)

Procédé pour l'électrolyse d'une solution aqueuse de chlorure de sodium comprenant en combinaison un processus à membrane et un processus à membrane échangeuse de cations.

(51)

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

(22)

Date de dépôt..... 29 janvier 1981.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée : Japon, 30 janvier 1980, n° 55.8715.

(41)

Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 31 du 31-7-1981.

(71)

Déposant : Société dite : ASAHI KASEI KOGYO KK, résidant au Japon.

(72)

Invention de : Shinsaku Ogawa.

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : Cabinet Z. Weinstein,
20, av. de Friedland, 75008 Paris.

La présente invention se rapporte à un procédé pour l'électrolyse d'une solution aqueuse de chlorure de sodium afin de produire du chlore, de l'hydrogène et de l'hydroxyde de sodium. Plus particulièrement, la présente invention concerne un procédé pour l'électrolyse d'une solution aqueuse de chlorure de sodium qui comprend, en combinaison, un processus à membrane où le chlorure de sodium, en tant qu'impureté, est séparé par cristallisation du catholyte au moyen d'un cristalliseur utilisé dans le processus à membrane et un processus avec membrane échangeuse de cations où une solution saline faible est prélevée de la chambre d'anode de la cellule électrolytique, caractérisé en ce que le chlorure de sodium séparé dans le cristalliseur est dissous dans la solution saline faible prise de la chambre d'anode dans le processus à membrane échangeuse de cations et la solution saline résultante est amenée à la chambre d'anode de la cellule électrolytique pour le processus à membrane.

Traditionnellement, un processus à membrane échangeuse de cations et un processus à membrane ou diaphragme sont bien connus pour électrolyser une solution aqueuse de chlorure de sodium (appelée ci-après souvent "solution saline"), pour la production de chlorure, d'hydrogène et d'hydroxyde de sodium. Un processus à membrane ou diaphragme est ancien en comparaison à un processus avec membrane échangeuse de cations, et il y a de nombreuses usines où le processus à membrane ou diaphragme est effectué. Récemment, comme, en comparaison avec un processus à membrane ou diaphragme, un processus à membrane échangeuse de cations présente divers avantages tels qu'une faible consommation d'énergie, une forte qualité du produit souhaité, une facilité d'utilisation, une facilité de variation de la charge et une augmentation échelonnée du dispositif pour le processus, le processus a attiré l'attention pour construire une usine pour un processus à membrane échangeuse de cations en plus d'un processus à membrane à diaphragme en combinaison afin de pouvoir jouir des

avantages des deux processus.

Pour la réalisation d'une telle combinaison, divers procédés ont été proposés jusqu'à maintenant. Par exemple, on a proposé un procédé où le catholyte obtenu
5 dans un processus à membrane est amené à la chambre de cathode d'une cellule électrolytique pour un processus à membrane échangeuse de cations (voir brevet U.S. N° 4 147600). Cependant, ce procédé proposé présente les inconvénients qui suivent. Dans ce procédé, l'hydroxyde de sodium produit
10 par le processus à membrane ou diaphragme contenant une grande quantité de chlorure de sodium est amené dans la chambre de cathode d'un processus à membrane échangeuse de cations et le catholyte obtenu dans le processus à membrane échangeuse de cations est forcé à contenir une
15 grande quantité de chlorure de sodium. En conséquence, on perd l'avantage important d'un processus à membrane échangeuse de cations qui permet d'obtenir de l'hydroxyde de sodium de très grande pureté. Par ailleurs, comme le chlorure de sodium a une faible conductivité électrique
20 ne comparaison avec l'hydroxyde de sodium, le prix de puissance électrique d'un tel processus à membrane échangeuse de cations en combinaison avec le processus à membrane ou diaphragme à la façon ci-dessus est élevé.

Dans les demandes de brevets au Japon N°s 67 697/
25 1978, 149 196/1978 et 149 197/1978, il est révélé la dissolution, dans l'eau et/ou dans la solution saline faible d'un processus à membrane échangeuse de cations, du chlorure de sodium obtenu d'un cristalliseur utilisé dans un processus à membrane ou diaphragme et la solution saline
30 résultante est amenée à la chambre d'anode d'une cellule électrolytique pour un processus à membrane échangeuse de cations. Cependant, dans le chlorure de sodium séparé par cristallisation à l'étape de concentration d'un processus à membrane, il y a non seulement de la silice et de
35 l'alumine qui sont introduites par l'amiante utilisée dans un processus à membrane et sont difficiles à retirer même en utilisant une résine échangeuse d'ions complexants, mais

également des métaux lourds introduits par la corrosion du cristalliseur parce que l'hydroxyde de sodium obtenu par le processus à membrane contient de façon inhérente des quantités importantes de chlorure de sodium et de chlorate de sodium qui sont très corrosifs. Quand la silice, l'alumine et les métaux lourds ci-dessus sont amenés, en même temps que le chlorure de sodium, dans la chambre d'anode de la cellule électrolytique pour un processus à membrane échangeuse de cations, ils se déposent sur/ou dans la membrane échangeuse de cations, provoquant non seulement une élévation extrême de la tension électrolytique mais même, occasionnellement, une destruction de la membrane elle-même.

Dans la publication du brevet japonais N° 67 696/1978, il est révélé que le chlorure de sodium est dissous dans la solution saline faible prise à la chambre d'anode d'une cellule électrolytique pour un processus à membrane échangeuse de cations et que la solution saline résultante est amenée à un processus à membrane afin que le chlorate de sodium formé dans le processus à membrane échangeuse de cations ne puisse s'accumuler dans la chambre d'anode de la cellule électrolytique du processus à membrane échangeuse de cations. Dans ce cas, cependant, tout le chlorate de sodium formé dans le processus à membrane échangeuse de cations est amené au processus à membrane puis introduit, par la membrane, dans l'hydroxyde de sodium produit par le processus à membrane ou diaphragme. Dans le processus à membrane ou diaphragme, la teneur en chlorate de sodium dans l'hydroxyde de sodium produit est élevée de façon inhérente et, par conséquent, il y a eu jusqu'à maintenant de nombreux problèmes se rapportant à la corrosion du cristalliseur ainsi qu'à l'utilisation du produit. Par conséquent, une plus ample incorporation, dans le produit, du chlorate de sodium formé dans la membrane échangeuse de cations est apparemment défavorable.

En conséquence, la présente invention a pour objet principal un procédé pour l'électrolyse d'une solution

aqueuse de chlorure de sodium comprenant, en combinaison, un processus à membrane et un processus à membrane échangeuse de cations, réalisant la combinaison la plus efficace des deux procédés ou processus afin d'obtenir de
5 l'hydroxyde de sodium de très grande pureté, avec un très bon rendement.

L'invention sera mieux comprise, et d'autres buts, caractéristiques, détails et avantages de celle-ci apparaîtront plus clairement au cours de la description explicative
10 qui va suivre faite en référence au dessin schématique annexé donné uniquement à titre d'exemple illustrant un mode de réalisation de l'invention et dans lequel :

- la figure 1 est un schéma de fonctionnement illustrant un mode du procédé selon l'invention.

15 Selon la présente invention, on prévoit un procédé pour l'électrolyse d'une solution aqueuse de chlorure de sodium comprenant, en combinaison, un processus à membrane ou diaphragme où du chlorure de sodium contenu dans le catholyte est séparé par cristallisation au moyen
20 d'un cristalliseur utilisé dans le processus à membrane et un processus à membrane échangeuse de cations où une solution saline faible est retirée d'une chambre d'anode d'une cellule électrolytique pour le processus à membrane échangeuse de cations, caractérisé en ce que le chlorure de
25 sodium obtenu de ce cristalliseur est dissous dans la solution saline faible prise de la chambre d'anode et la solution saline résultante est amenée à une chambre d'anode d'une cellule électrolytique pour le processus à membrane.

Naturellement, comme chlorure de sodium à
30 dissoudre dans la solution saline faible obtenue du processus à membrane échangeuse de cations, on peut penser utiliser diverses sortes de sels, comme des sels séchés au soleil, des sels obtenus par la concentration de saumure dans un évaporateur ou autres. Cependant, on notera qu'uniquement en utilisant du chlorure de sodium ou sel obtenu
35 du cristalliseur employé dans un processus à membrane, l'effet spécial de la présente invention peut être obtenu.

Quand du sel séché au soleil ou du sel obtenu par la concentration de saumure dans un évaporateur est dissous dans la solution saline faible obtenue du processus à membrane échangeuse de cations pour obtenir une solution saline, il est préférable que la solution saline ainsi obtenue soit amenée dans une chambre d'anode d'une cellule électrolytique pour le processus à membrane échangeuse de cations. Dans ce cas, même si une usine à processus à membrane et une usine à processus à membrane échangeuse de cations sont construites en combinaison, elles fonctionnent avantageusement indépendamment l'une de l'autre. Dans un tel fonctionnement indépendant des deux usines, même si le chlorate de sodium est formé dans l'anolyte du processus à membrane échangeuse de cations, il est préférable que le chlorate de sodium s'accumule à une concentration suffisamment élevée et qu'ensuite une partie de la solution saline faible de la chambre d'anode de la cellule électrolytique pour le processus à membrane échangeuse de cation soit évacuée. Comme cela est décrit dans le cadre de la publication du brevet japonais N° 67 696/1978, la solution saline obtenue en dissolvant du sel séché au soleil ou du sel obtenu par la concentration de saumure dans un évaporateur dans une solution saline faible provenant du processus à membrane échangeuse de cations, ne doit pas être amenée à la chambre d'anode de la cellule électrolytique pour le processus à membrane afin d'éviter une augmentation de la concentration du chlorate de sodium dans l'hydroxyde de sodium produit par le processus à membrane.

Une solution saline amenée dans une chambre d'anode du processus à membrane échangeuse de cations contient habituellement des groupes sulfates. Si le processus à membrane échangeuse de cations est effectué indépendamment, les groupes sulfates s'accumulent, et par conséquent les groupes sulfates accumulés sont nécessairement enlevés. Cependant, selon le procédé de l'invention, les groupes sulfates dans la solution saline amenée dans

la chambre d'anode du processus à membrane échangeuse de cations sont en conséquence amenés dans la chambre d'anode du processus à membrane ou diaphragme , et, ensuite, passent dans le catholyte du processus à membrane ou diaphragme à travers cette membrane. Le catholyte est alors concentré et les groupes sulfates dans le catholyte sont retirés sous forme de sulfate de sodium par un procédé ordinaire. En conséquence, selon le procédé de l'invention, l'étape consistant à retirer les groupes sulfates dans le processus à membrane échangeuse de cations n'est plus nécessaire, ce qui s'oppose au cas où un processus à membrane échangeuse de cations et un processus à membrane ou diaphragme sont effectués indépendamment.

En général, une solution saline à utiliser dans le processus à membrane échangeuse de cations est purifiée à un degré extrêmement élevé en comparaison à celle utilisée dans le processus à membrane. A titre d'exemple, si la solution saline contient, comme impuretés, des cations de forte valence pouvant précipiter sous forme d'hydroxydes, ils sont forcés à précipiter sur et/ou dans la membrane échangeuse de cations , provoquant non seulement une augmentation de la tension électrolytique mais également, dans un cas extrême, la destruction de la membrane. Pour cette raison, pour une solution saline à utiliser dans le processus à membrane échangeuse de cations, en plus d'une purification ordinaire où de l'hydroxyde de sodium, du carbonate de sodium, du chlorure de sodium, du carbonate de baryum et analogues sont ajoutés à la solution saline, on adopte industriellement une purification secondaire où la solution saline est traitée au moyen d'une résine échangeuse d'ions complexant ou bien de l'acide phosphorique est ajouté à la solution saline, afin d'effectuer une plus ample purification de celle-ci. Dans le cas où une solution saline qui a été soumise à la purification secondaire ci-dessus mentionnée en plus de la purification ordinaire, est utilisée dans le processus à membrane échangeuse de cations et où la solution faible du processus à membrane

échangeuse de cations est utilisée pour la préparation d'une solution saline à amener dans une chambre d'anode du processus à membrane ou diaphragme en y dissolvant le chlorure de sodium du cristalliseur du processus à membrane, des impuretés telles que des ions de calcium, des ions de magnésium et analogues ne sont plus introduites dans le système du processus à membrane.

Traditionnellement, dans le processus à membrane ou diaphragme, on utilise une solution saline qui a été soumise uniquement à la purification ordinaire. Par conséquent, quand le fonctionnement du processus à membrane est effectué pendant une longue période de temps, les hydroxydes ont tendance à se déposer consécutivement dans la membrane, provoquant non seulement un abaissement de l'efficacité de courant et une augmentation de la tension électrolytique, mais rendant également difficile le mouvement du liquide de la chambre d'anode à la chambre de cathode. Pour cette raison, le processus à membrane présente un grand inconvénient parce que cette membrane doit habituellement être renouvelée chaque année. Au contraire, selon le procédé de l'invention, le fort inconvénient ci-dessus mentionné peut être totalement éliminé.

Pour la purification secondaire d'une solution saline, on peut employer un procédé où de l'acide phosphorique est ajouté à une solution saline. Selon ce procédé cependant, la solution saline faible contient inévitablement une quantité minuscule de phosphate et d'acide phosphorique en excès. Quand une solution saline préparée en dissolvant le chlorure de sodium du cristalliseur du processus à membrane dans la solution saline faible ci-dessus est amenée à une chambre d'anode du processus à membrane, il y a non seulement crainte du dépôt du phosphate dans la membrane mais de plus, l'acide phosphorique a tendance à s'incorporer dans l'hydroxyde de sodium obtenu par la membrane, abaissant la qualité du produit. Par conséquent, le traitement d'une solution saline avec

une résine échangeuse d'ions complexants peut de préférence être employé dans la purification secondaire d'une solution saline. Le terme "résine échangeuse d'ions complexants" utilisé ici est destiné à inclure des résines
5 échangeuses d'ions ayant, comme groupe échangeur d'ions, un groupe acide iminodiacétique ou analogue.

On donnera ci-après une explication du sel ou chlorure de sodium comme matière première en prenant, par exemple un sel gemme. Dans le cas du sel gemme, de l'eau
10 est introduite dans une couche souterraine de sel gemme et la solution saline saturée résultante est transportée à une usine au moyen d'un tuyau. Dans le cas où l'usine du processus à membrane échangeuse de cations seule est construite, si l'usine est placée à une si petite distance
15 de la couche de sel gemme que la solution saline faible obtenue du processus à membrane échangeuse de cations peut être facilement introduite dans la couche souterraine de sel gemme, il n'y a pas de problème. Cependant, dans le cas ci-dessus, si la distance entre l'usine et la couche
20 de sel gemme atteint 10 à 50 km, le prix de construction des tubes ou tuyaux pour introduire la solution saline faible dans la couche de sel gemme et la ramener, les prix de puissance pour cela, sont très élevés et peu économiques. Dans ce dernier cas, la construction supplémentaire d'un
25 dispositif pour concentrer la solution saline faible obtenue du processus à membrane échangeuse de cations est assez économique. Dans ce cas, cependant, même en construisant simplement une usine pour processus à membrane échangeuse de cations et une usine pour processus à membrane
30 ou diaphragme en combinaison et en les faisant fonctionner indépendamment, le dispositif pour concentrer la solution saline faible obtenue du processus à membrane échangeuse de cations ne doit pas être construit en supplément. A titre d'exemple, le catholyte obtenu par le processus à
35 membrane contient habituellement de l'ordre de 11% d'hydroxyde de sodium et environ 17% de chlorure de sodium. Le catholyte est alors concentré afin que la concentration

d'hydroxyde de sodium soit de l'ordre de 50% et que celle du chlorure de sodium soit de l'ordre de 1% et, en même temps, il y a dépôt du chlorure de sodium. Au chlorure de sodium déposé, on ajoute de l'eau pour le dissoudre dans l'eau. La solution saline résultante est amenée à la chambre d'anode du processus à membrane.

En opposition à ce qui précède, selon le procédé de l'invention, pour dissoudre le sel obtenu du cristalliseur du processus à membrane, la solution saline faible obtenue du processus à membrane échangeuse de cations est utilisée à la place de l'eau qui est traditionnellement utilisée dans le processus à membrane. Par conséquent, pour s'opposer au cas où seule l'usine du processus à membrane échangeuse de cations est construite, selon la présente invention, il n'est plus nécessaire de prévoir un dispositif pour concentrer la solution saline faible.

Comme on l'a décrit précédemment, dans la mise en pratique du procédé selon l'invention, il n'est pas avantageux que le chlorate de sodium formé dans le processus à membrane échangeuse de cations soit amené à la chambre d'anode du processus à membrane. Par conséquent, dans la mise en pratique de l'invention, il est préférable d'empêcher la formation de chlorate de sodium dans le processus à membrane échangeuse de cations. Il est préférable que la concentration en chlorate de sodium dans la solution saline faible ne dépasse pas 500 ppm et de préférence 100 ppm. Par ailleurs, pour la prévention de la formation de chlorate de sodium, les présents inventeurs ont fait des recherches intensives. Par suite, on a trouvé qu'en satisfaisant au moins l'une des conditions ci-dessus mentionnées (1) à (4), la formation de chlorate de sodium dans le processus à membrane échangeuse de cations était empêchée ou réduite à un niveau inférieur à celui du processus à membrane.

(1) Il est préférable d'utiliser une membrane échangeuse de cations ayant une efficacité de courant de 90% ou plus. Habituellement, le processus à membrane est

effectué à une densité de courant de 90 à 96%. Les membranes échangeuses de cations comprennent celles ayant, par exemple, un groupe acide sulfonique, un groupe sulfonamide et/ou un groupe acide carboxylique. Parmi les 5 membranes ci-dessus mentionnées, celles ayant un groupe acide sulfonique sont fortement acides et par conséquent hydrophiles. Pour cette raison, elles n'offrent pas une forte efficacité de courant. A une concentration pratique en hydroxyde de sodium de 15% ou plus, elles offrent une 10 efficacité de courant ne dépassant pas 80%. Les membranes échangeuses de cations ayant un groupe sulfonamide ou un groupe acide carboxylique peuvent conserver une efficacité de courant de 90% ou plus. Cependant, le groupe sulfonamide s'hydrolyse facilement et par conséquent, du point de vue 15 stabilité chimique du groupe échangeur de cations, il est préférable d'utiliser des membranes échangeuses de cations ayant un groupe acide carboxylique. Par ailleurs, du point de vue résistance à la corrosion au chlorure gazeux, il est préférable que la structure du squelette du polymère 20 de la membrane échangeuse de cations soit du type perfluorocarbure. En conséquence, il est avantageux d'utiliser une membrane échangeuse de cations du type acide perfluorocarboxylique.

(2) Il est préférable que la concentration en 25 groupes sulfates dans une solution saline à amener à la chambre d'anode du processus à membrane échangeuse de cations soit maintenue à un niveau aussi élevé que possible. En d'autres termes, il est préférable que la solution saline à amener à la chambre d'anode du processus à 30 membrane échangeuse de cations ne soit pas soumise à un traitement d'enlèvement des groupes sulfates, comme une addition de chlorure de calcium, de chlorure de baryum, de carbonate de baryum et analogues. La concentration préférée des groupes sulfates dans la solution saline à 35 amener à la chambre d'anode est 5g/l à 30g/l.

(3) Il est préférable que la concentration en chlorure de sodium dans la solution saline faible du

processus à membrane échangeuse de cations soit maintenue à un niveau aussi faible que possible. Le concentration préférée du chlorure de sodium dans la solution saline faible est de 100g/l à 200 g/l.

- 5 (4) Il est préférable que la valeur du pH de la solution saline faible du processus à membrane échangeuse de cations soit maintenue à une valeur ne dépassant pas 3,5. Pour atteindre un tel pH, il est préférable qu'un
- 10 acide tel que de l'acide chlorhydrique soit ajouté à ligne de la solution saline avant que cette ligne n'entre dans la chambre d'anode du processus à membrane échangeuse de cations ou après que la ligne de la solution saline a quitté cette chambre d'anode. De préférence, un acide est
- 15 ajouté avant que la ligne de la solution saline n'entre dans la chambre d'anode du processus à membrane échangeuse de cations. Dans ce cas, si une membrane du type acide carboxylique ou une membrane du type sulfonamide est utilisée comme membrane échangeuse de cations, le groupe
- 20 d'échange est converti en un groupe du type acide quand il y a abaissement de la valeur du pH dans la chambre d'anode, provoquant souvent ainsi une perte de la conductivité électrique de la membrane échangeuse de cations. Pour
- 25 cette raison, il est préférable d'utiliser une membrane échangeuse de cations ayant un groupe acide carboxylique et un groupe acide sulfonique qui y sont co-présents ou une membrane échangeuse de cations ayant un groupe sulfonamide et un groupe acide sulfonique qui y sont
- 30 co-présents, et que la membrane échangeuse de cations soit disposée dans la cellule électrolytique de façon que la couche d'acide sulfonique soit du côté de l'anode et la couche d'acide carboxylique ou la couche de sulfonamide soit du côté de la cathode.

La présente invention sera maintenant illustrée en plus de détail en se référant aux exemples qui suivent

35 pris en connexion avec le dessin joint.

Sur la figure 1, le repère 1 désigne une couche de sel gemme souterraine, le repère 1' désigne la surface

du sol, le repère 2 désigne de l'eau et/ou une solution saline faible d'un processus à membrane échangeuse de cations pour y dissoudre un sel gemme souterrain, le repère 3 désigne une solution saline saturée, le repère 4 un processus de purification de solution saline ordinaire. Dans le processus 4, de l'hydroxyde de sodium, du carbonate de sodium et analogues sont ajoutés à la solution saline par des sources 5, afin qu'il y ait précipitation de magnésium, calcium et analogues sous forme d'hydroxydes et carbonates puis séparation par filtration. Dans le processus de purification, d'un point de vue économique, la solution saline est purifiée au point que la concentration en calcium soit comprise entre environ 10 et 3 ppm. La solution saline 6 qui a été soumise à la purification primaire en 4 est encore purifiée à un processus de purification secondaire 7 où elle est traitée au moyen d'une résine échangeuse complexante ou bien de l'acide phosphorique est ajouté à la solution saline. A la solution saline 8 qui a été soumise à la purification secondaire en 7, un acide 9 est ajouté pour ajuster le pH d'une solution saline faible 20 d'un processus à membrane échangeuse de cations. Occasionnellement, l'addition de l'acide 9 peut être omise. Le repère 10 désigne une cellule électrolytique pour le processus à membrane échangeuse de cations, le repère 11 désigne une membrane échangeuse de cations, le repère 12 désigne une anode, le repère 13 une cathode, le repère 14 une chambre d'anode, le repère 15 une chambre de cathode, le repère 16 du chlore gazeux, et le repère 17 du gaz hydrogène. Afin d'abaisser la tension électrolytique, de l'eau est ajoutée en 18. Occasionnellement, l'addition d'eau peut être omise. Le repère 19 désigne une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium produite dans le processus à membrane échangeuse de cation, et le repère 20 désigne une solution saline faible obtenue du processus à membrane échangeuse de cation. Afin d'ajuster le pH de la solution saline faible 20, un acide 21 peut lui être ajouté. Occasionnellement, l'addition de l'acide 21 peut être omise.

Le repère 22 désigne un récipient de dissolution du chlorure de sodium, le repère 23 désigne un sel cristallisé ou chlorure de sodium obtenu d'un cristalliseur 34 d'un processus à membrane, le repère 24 désigne une solution saline obtenue en dissolvant le sel cristallisé 23 dans la solution saline faible, le repère 25 désigne une cellule électrolytique pour le processus à membrane, le repère 26 désigne une membrane faite principalement en amiante, le repère 27 désigne une anode, le repère 28 une cathode, le repère 29 une chambre d'anode, le repère 30 une chambre de cathode, le repère 31 du chlore gazeux, le repère 32 de l'hydrogène gazeux et le repère 33 un catholyte. Comme cristalliseur 34 du processus à membrane, on utilise habituellement un évaporateur à triple effet ou un évaporateur à quadruple effet. Après cristallisation, le sel cristallisé est séparé par centrifugation. Dans ce cas, en même temps que le lavage du sel cristallisé, on obtient l'enlèvement du sulfate de sodium 35. Le repère 36 désigne de l'eau évaporée et le repère 37 désigne une liqueur mère séparée, c'est-à-dire de l'hydroxyde de sodium produit par le processus à membrane.

EXEMPLE 1.

Sur la figure, de l'eau 2 a été introduite dans une couche souterraine 1 de sel gemme pour obtenir une solution saline saturée 3. La concentration en groupes sulfates dans la solution saline saturée ainsi obtenue était de 7 g/l. On a ajouté de l'hydroxyde de sodium et du carbonate de sodium, par une ligne 5, à la solution saline saturée dans un processus de purification primaire 4, où la solution saline fut soumise au traitement dans un récipient de précipitation et un filtre. On obtint par suite une solution saline saturée ayant une concentration en ion calcium de 7 ppm, une concentration en ion magnésium de 0,5 ppm, une concentration en ion sulfate de 7 g/l et un pH de 9,5. On fit de plus passer la solution saline saturée à travers une colonne échangeuse d'ions complexants du type acide iminodiacétique en 7 pour obtenir

une autre solution saline saturée et purifiée 8 ayant une concentration ne dépassant 0,1 ppm par rapport à l'ion calcium et à l'ion magnésium. A la solution saline saturée 8 ainsi obtenue, on ajouta de l'acide chlorhydrique par
5 une ligne 9 afin que le pH de la solution saline faible devienne de 2,8.

Comme membrane échangeuse de cations, on employa une membrane ayant une couche du groupe acide perfluorocarboxylique du côté de la cathode et une couche du groupe
10 acide perfluorosulfonique du côté de l'anode. L'efficacité de courant de la membrane était de 96%.

Afin d'abaisser la tension électrolytique, de l'eau pure fut ajoutée par une ligne 18 afin que la concentration en hydroxyde de sodium dans le catholyte
15 soit maintenue à 21% en poids. Dans le catholyte, la concentration en chlorure de sodium était de l'ordre de 20 ppm et la concentration en ionssulfate était inférieure à 10 ppm, c'est-à-dire inférieure à la limite détectable. La température d'électrolyse était de 90°C, la densité de
20 courant de 40 A/dm² et la concentration en chlorure de sodium dans la solution saline faible de 150 g/l.

Dans le processus à membrane échangeuse de cations, pendant le moment où les ions sodium passaient de la chambre d'anode à la chambre de cathode par électrophorèse, de l'eau accompagnait les ions sodium. Pour cette
25 raison, la concentration en ionssulfate dans la solution saline faible a été accrue à environ 10 g/l. La concentration en chlorate de sodium dans la solution saline faible était de moins de 100 ppm, c'est-à-dire moins de la limite
30 détectable dans l'analyse du chlorate de sodium par le procédé de Hooker.

Sans addition d'un acide en 21, la solution saline faible a été introduite dans un récipient 22 de dissolution de sel où du sel cristallisé provenant d'un
35 cristalliseur 34 (évaporateur à triple effet) d'un processus à membrane fut dissous dans la solution saline faible pour obtenir une solution saline saturée 24. La solution 24 fut

électrolysée par un processus à membrane en amiante ordinaire. Immédiatement après renouvellement de la membrane en amiante, l'efficacité de courant était de 95% et la tension électrolytique de 3,5 V. Même après écoulement
5 d'environ une année, l'efficacité de courant et la tension électrolytique étaient stables et la membrane en amiante n'avait pas besoin d'être renouvelée. Le catholyte où la concentration en hydroxyde de sodium était de 10% et la concentration en chlorure de sodium était de 15% fut amené
10 au cristalliseur (évaporateur à triple effet) et la boue résultante fut soumise à une séparation centrifuge pour obtenir un produit 37, sous forme d'une liqueur mère où la concentration en hydroxyde de sodium était de 50%, la concentration en chlorure de sodium de 1% et la concentra-
15 tion en sulfate de sodium de l'ordre de 1.000 ppm. Le sel cristallisé fut lavé avec de l'eau. Simultanément au lavage du sel cristallisé, le sulfate de sodium fut enlevé par dissolution puis retiré hors du système par une ligne 35.

20 Pour la comparaison, sans combiner avec un processus à membrane échangeuse de cations, la solution saline 6 ayant été soumise à la purification primaire en 4 fut introduite directement dans le récipient de dissolution de sel 22 et de l'eau fut ajoutée pour dissoudre le sel
25 cristallisé dans le cristalliseur 34. Tout en amenant la solution saline obtenue 24, l'électrolyse fut entreprise. Immédiatement après renouvellement de la membrane en amiante, l'efficacité de courant était de 94% et la tension électrolytique de 3,5 V. Au bout d'environ une année,
30 l'efficacité de courant et la tension électrolytique devinrent de l'ordre de 90% et 3,6 V, respectivement, nécessitant ainsi le renouvellement de la membrane en amiante. Le produit à ce moment avait une concentration en hydroxyde de sodium de 50%, une concentration en
35 chlorure de sodium de 1%, une concentration en sulfate de sodium de l'ordre de 1.000 ppm. On ne put observer de différences importantes de qualité du produit entre le

processus à membrane seul ou le processus selon l'invention.

EXEMPLE 2.

En utilisant le même système et la même membrane échangeuse de cations qu'à l'exemple 1, une électrolyse fut entreprise tout en ajustant la quantité d'acide chlorhydrique à ajouter par la ligne 9 de façon que la pH de la solution saline faible 20 soit de 3,5. Les autres conditions de l'électrolyse étaient les mêmes qu'à l'exemple 1. On obtint sensiblement les mêmes résultats qu'à l'exemple 1 mais avec une concentration en chlorate de sodium dans la solution saline faible de l'ordre de 100 ppm.

EXEMPLE 3.

En utilisant le même système et la même membrane échangeuse de cations qu'à l'exemple 1, on entreprit une électrolyse sans ajouter d'acide chlorhydrique par la ligne 9. Les autres conditions de l'électrolyse étaient les mêmes qu'à l'exemple 1. Le pH de la solution saline faible était de 4,0. La concentration en chlorate de sodium de la solution saline faible étaient de l'ordre de 420 ppm.

EXEMPLES 4 ET 5.

On utilisa le même système que celui de l'exemple 1 mais, comme membrane échangeuse de cations, on utilisa, pour l'exemple 4, une membrane ayant un groupe perfluorosulfonamide, et pour l'exemple 5, une membrane ayant un groupe acide perfluorosulfonique, respectivement. Les électrolyses ont été entreprises sans ajouter d'acide chlorhydrique par la ligne 9. La membrane du type perfluorosulfonamide avait une efficacité de courant de 90% tandis que celle du type acide perfluorosulfonique avait une efficacité de courant de 78%. Les autres conditions de l'électrolyse étaient les mêmes qu'à l'exemple 1. Dans le cas de la membrane du type perfluorosulfonamide de l'exemple 4, le pH du chlorate de sodium et sa concentration dans la solution saline faible étaient respectivement de 4,1 et 1.300 ppm. Dans le cas de la

membrane du type acide perfluorosulfonique de l'exemple 5, le pH et la concentration en chlorate de sodium dans la solution saline faible étaient respectivement de 4,4 et 4.800 ppm.

- 5 Bien entendu, l'invention n'est nullement limitée aux modes de réalisation décrits et représenté qui n'ont été donnés qu'à titre d'exemple. En particulier, elle comprend tous les moyens constituant des équivalents techniques des moyens décrits ainsi que leurs combinaisons
- 10 si celles-ci sont exécutées suivant son esprit et mises en oeuvre dans le cadre de la protection comme revendiquée.

R E V E N D I C A T I O N S

1.- Procédé pour l'électrolyse d'une solution aqueuse de chlorure de sodium du type comprenant , en combinaison, un processus à membrane où du chlorure de sodium contenu dans le catholyte est séparé par cristallisation au moyen d'un cristalliseur utilisé dans ledit processus à membrane et un processus à membrane échangeuse de cations où une solution saline faible est sortie d'une chambre d'anode d'une cellule électrolytique dudit processus à membrane échangeuse de cations, caractérisé en ce que le chlorure de sodium obtenu dudit cristalliseur (34) est dissous dans la solution saline faible sortie de ladite chambre d'anode (14) et la solution saline résultante est amenée à une chambre d'anode (29) d'une cellule électrolytique (25) pour le processus à membrane.

2.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la membrane échangeuse de cations (11) précitée du processus à membrane échangeuse de cations a une efficacité de courant de 90% ou plus.

3.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la membrane échangeuse de cations (11) précitée est une membrane ayant un groupe acide perfluorocarboxylique.

4.- Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il consiste de plus à ajouter un acide à la solution saline faible pour ajuster son pH à une valeur ne dépassant pas 3,5.

5.- Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la chambre d'anode de la cellule électrolytique précitée pour le processus à membrane échangeuse de cations est alimentée en solution saline obtenue en dissolvant du sel gemme dans l'eau ou la solution saline faible du processus

à membrane échangeuse de cations .

- 5 6.- Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la chambre d'anode de la cellule électrolytique précitée pour le processus à membrane échangeuse de cations est alimentée en solution saline qui a été purifiée au moyen d'une résine échangeuse d'ions complexants.

Pl. unique

2474535

