

Mise au point sur l'activité et les réalisations électrochimiques en France et au plan international

Électrochimie minérale préparative

Didier Devilliers ¹
avec la collaboration de
Olivier Tillement ²
et Michel Vogler ¹

I. INTRODUCTION GÉNÉRALE

Un processus électrolytique se caractérise par l'occurrence simultanée d'une réaction d'oxydation à l'anode et d'une réaction de réduction à la cathode.

L'extraction d'un métal à partir d'un minerai inclut toujours une étape de réduction, que l'on peut effectuer par voie électrochimique. Toutefois, pour des raisons économiques, on préfère le plus souvent avoir recours à un procédé chimique tel que la carbothermie, la métallothermie ou la silicothermie. Aussi, la préparation électrolytique se limite-t-elle à deux familles principales :

- les éléments très électropositifs : Al, Na, Li et Mg, dont l'obtention nécessite obligatoirement l'électrolyse d'un sel fondu ;
- d'autres métaux, obtenus par électrolyse en milieu aqueux, pour lesquels la méthode chimique pose des problèmes d'environnement ou ne permet pas d'obtenir le produit suffisamment pur (Cu, Zn).

La réaction anodique est mise à profit pour préparer les halogènes les plus électro-négatifs (chlore, fluor) et certains anions oxygénés (hypochlorite, chlorate, perchlorate,...).

La volonté de doter la réaction électrochimique d'une cinétique suffisamment rapide et de minimiser les chutes ohmiques, qui induisent des pertes d'énergie par effet Joule, justifie l'emploi de solutions électrolytiques très concentrées ou de sels fondus. La prévision des réactions nécessite la connaissance de données thermodynamiques et cinétiques. La sélectivité sera optimisée grâce au choix judicieux de l'électrolyte (caractérisé par son domaine d'électroactivité), du matériau d'électrode et du potentiel appliqué.

Une remarque intéressante concerne l'implantation des usines de production. La "grande électrochimie minérale préparative" du chlore-soude, du chlorate et de l'aluminium consomme beaucoup d'énergie électrique, ce qui implique que les usines en question doivent jouxter des centrales pouvant leur procurer l'électricité dont elles ont besoin : ceci justifie, par exemple, l'implantation d'usines de préparation de l'aluminium dans la vallée de la Maurienne (à proximité des centrales hydro-électriques) ou à Dunkerque (près de la centrale nucléaire de Gravelines).

Nous nous proposons, ci-après, de décrire un certain nombre de procédés utilisés en électrochimie minérale préparative. Certains d'entre eux, plus que centenaires, représentent des tonnages

considérables et consomment de grandes quantités d'énergie électrique. Nous détaillerons chacun de ces procédés, en illustrant nos propos par quelques données à caractère économique, par les tendances actuelles du marché et enfin par un récapitulatif des programmes de recherche en cours et des projets d'implantation de nouvelles unités de production.

D'autres procédés, qui ne concernent pour l'instant que de faibles tonnages ou qui ne sont encore qu'au stade pilote, seront également décrits. Nous avons focalisé l'étude sur les procédés utilisés en France, en précisant la part du marché qui revient à notre industrie nationale.

Nous avons classé les procédés industriels en deux parties, la première traitant de l'électrolyse en milieu aqueux et la seconde de l'électrolyse en milieu igné, c'est-à-dire en milieu de "sels fondus".

En marge des procédés préparatifs, l'électroraffinage a pour but de purifier les métaux. Le métal impur, constituant l'anode de l'électrolyseur, se dissout dans l'électrolyte et se redépose à la cathode tandis que les impuretés métalliques sont soit entraînées au fond de la cuve à l'état de "boues anodiques", soit dissoutes mais non redéposées. Un autre chapitre de cet ouvrage étant consacré à l'électroraffinage, nous n'aborderons ici que le cas du cuivre, qui fait partie intégrante du procédé de préparation de ce métal.

Afin de ne pas alourdir cet article, nous avons omis les détails de certains procédés ; le lecteur pourra consulter avec profit les ouvrages généraux cités à la fin de cette introduction, ou les références spécifiques énumérées à la fin des différents chapitres.

Cette mise au point bibliographique a pu être enrichie de données économiques récentes et d'illustrations grâce aux informations et aux documents fournis par de nombreuses sociétés françaises ou étrangères que nous tenons à remercier chaleureusement pour leur contribution :

- Atochem
- E.D.F.
- I.C.I. (U.K.)
- L'Air Liquide
- Rhône-Poulenc
- Sociétés du Groupe Pechiney : Aluminium Pechiney, Cezus, Compagnie Générale d'Electrolyse du Palais, Comurhex, Métaux Spéciaux
- Vieille-Montagne ; Métallurgie Hoboken-Overpelt

¹ Université Pierre et Marie Curie, Laboratoire d'Électrochimie, 4, Place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05.

² Institut d'Expertise de l'École Normale Supérieure, 45, rue d'Ulm, 75005 Paris.

Il nous a paru plus original d'inclure dans cet article des photographies de dispositifs industriels modernes plutôt que des schémas de fonctionnement de cellules qui figurent dans tous les ouvrages généraux traitant de génie électrochimique. D'autre part, nous avons regroupé dans un encadré hors-texte un paragraphe spécial consacré aux anodes de type DSA dont la mise au point, il y a une vingtaine d'années, a été à l'origine d'une véritable révolution en industrie électrochimique préparative. Quasi-toutes les cellules industrielles modernes d'électrolyse préparative en milieux aqueux en sont équipées.

Enfin, avant d'entrer dans le vif du sujet et de décrire les procédés un à un, il nous a paru pertinent de montrer au lecteur l'enjeu économique sous la forme d'un graphique (figure 1) qui indique, pour un certain nombre de procédés particuliers, l'énergie électrique consommée annuellement.

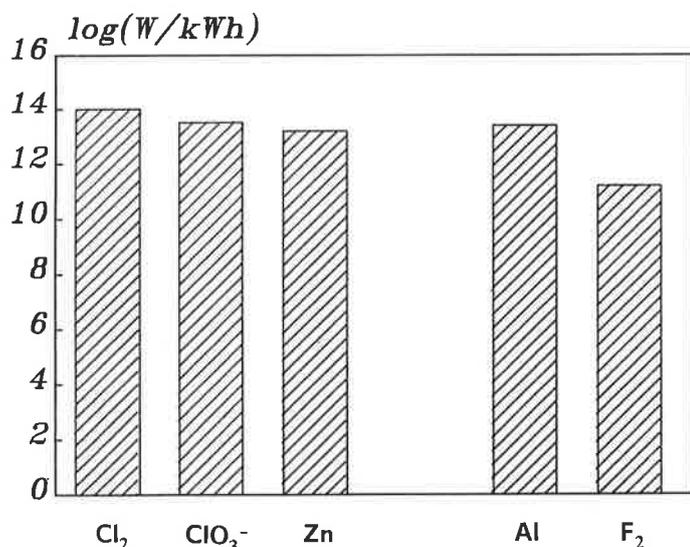


FIGURE 1. - Consommation d'énergie électrique pour cinq procédés industriels.

La figure 2 compare, pour ces mêmes procédés, la d.d.p. appliquée aux bornes des cellules industrielles, décomposée en ses différentes contributions :

- la tension thermodynamique,
- les surtensions anodique et cathodique (termes cinétiques),
- la chute ohmique, dans l'électrolyte, les amenées de courant et éventuellement le séparateur (membrane ou diaphragme).

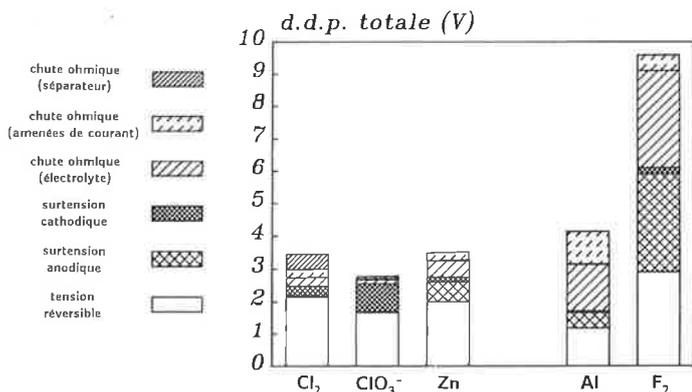


FIGURE 2. - Différence de potentiel totale aux bornes de différentes cellules industrielles (pour le chlore : procédé à diaphragme).

Enfin, la figure 3 illustre la part qui revient à l'énergie électrique dans le coût de production pour quatre procédés d'électrochimie industrielle préparative.

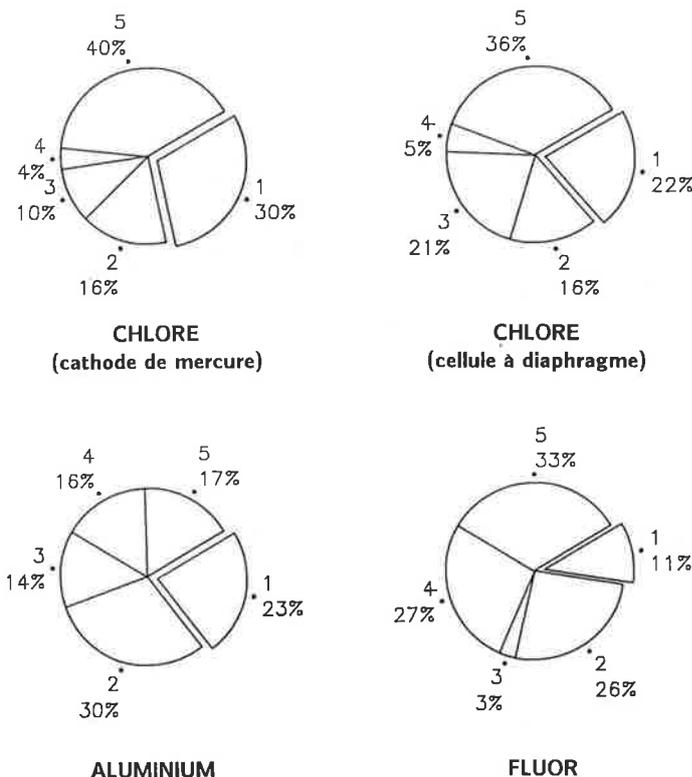


FIGURE 3. - Coûts de production du chlore, de l'aluminium et du fluor, réparti entre leurs diverses composantes :

- (1) Énergie électrique.
- (2) Matière première (Al₂O₃, HF ou NaCl).
- (3) Autres matériaux.
- (4) Main-d'œuvre ; maintenance.
- (5) Frais généraux ; amortissements.

Le lecteur se rendra compte, à l'examen de ces graphiques, de la grande disparité qui existe entre les procédés, tant en ce qui concerne l'énergie électrique consommée que la d.d.p. aux bornes des cellules. Les programmes de recherche en cours visent le plus souvent à réduire au maximum ces deux grandeurs.

Bibliographie générale

Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5^e édition, VCH, Weinheim, 1985 → ... (en cours de parution).
 Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3^e édition, Wiley, New York, 1978 → 1984.
 Techniques de l'Ingénieur, édition périodique, Paris.
 G. Milazzo, "Electrochimie", Tome 2 : "Applications industrielles", Dunod, Paris, 1969.
 F. Hine, "Electrode Processes and Electrochemical Engineering", Plenum Press, New York, 1985.
 E. Heitz et G. Kreysa, "Principles of Electrochemical Engineering", VCH, Weinheim, 1986.
 W. Büchner, R. Schliebs, G. Winter et K.H. Büchel, "Industrial Inorganic Chemistry", VCH, Weinheim, 1989.
 F. Hine, B.V. Tilak, J.M. Fenton et J.D. Lisius (eds.), "Performance of Electrodes for Industrial Electrochemical Processes", The Electrochemical Society, Pennington NJ, U.S.A., 1989.
 D. Pletcher et F.C. Walsh, "Industrial Electrochemistry" deuxième édition, Chapman and Hall, Londres, 1990.
 Association Amicale des Anciens de l'Electro-Chimie, "Mémoire de la Société d'Electro-Chimie", Editions Lyonnaises d'Art et d'Histoire, Lyon, 1991.

II. ÉLECTROCHIMIE PRÉPARATIVE EN MILIEU AQUEUX

II A Chlore-Soude

1. Introduction

La production de chlore et de soude par électrolyse de solutions aqueuses de chlorure de sodium est, avec celle de l'aluminium, une des plus importantes industries électrochimiques (consommation estimée à 10^{11} MWh par an). Son chiffre d'affaires place cette industrie électrochimique juste derrière l'industrie chimique de l'acide sulfurique ou de l'ammoniac.

Cette industrie centenaire est en pleine évolution depuis une vingtaine d'années. La volonté de changement résulte de considérations économiques (économies d'énergie) et de la pression exercée par l'opinion publique (lutte contre la pollution). Les progrès remarquables ont été rendus possibles grâce à l'innovation scientifique (nouveaux matériaux d'électrodes, membranes).

Actuellement, trois procédés sont couramment utilisés : les cellules à mercure (dont les plus modernes peuvent fonctionner sous 450 kA), à diaphragme ou à membrane. L'évolution qui se dessine actuellement est le remplacement des deux premiers procédés par le troisième.

L'organisation et le contrôle des cellules est hautement informatisé ; de plus, on favorise la production aux "heures creuses", pendant lesquelles l'énergie électrique est meilleur marché.

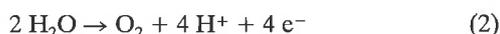
On ne développera pas, dans ce chapitre, la production de chlore par électrolyse de l'acide chlorhydrique. Nous dirons simplement que ce procédé ne concerne qu'une capacité d'environ 510 000 t par an et que les électrolyseurs Hoechst-Uhde sur le marché fonctionnent à 40 A/dm² sous une d.d.p. aux bornes de 1,90 V (potentiel réversible : 1,358 V) ; la consommation énergétique est de l'ordre de 1,4 à 1,5 kWh/kg de chlore produit. En France, Rhône-Poulenc est le seul groupe chimique qui exploite une unité d'électrolyse de HCl, dans l'usine de Lille (Nord), d'une capacité de 22 000 t de chlore par an. Le procédé électrochimique, qui remplace avantageusement les procédés chimiques utilisant la réaction de Deacon, permet à Rhône-Poulenc de valoriser le chlorure d'hydrogène qui constitue un sous-produit de la chaîne de fabrication du toluène di-isocyanate.

2. Données thermodynamiques et cinétiques

Quel que soit le matériau d'électrode, les ions chlorures sont oxydés à l'anode selon la réaction :

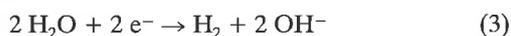


Elle entre en compétition avec la réaction de dégagement d'oxygène, thermodynamiquement plus favorable mais cinétiquement défavorisée :



Son potentiel d'équilibre dépend du pH ; il est égal à 0,99 V dans les conditions opératoires usuelles (pH de l'anolyte = 4). Les valeurs du potentiel d'équilibre données ci-dessus correspondent à des solutions de NaCl à 25 %, la pression de gaz étant une atmosphère et la température 298 K ; les coefficients d'activité sont pris égaux à l'unité.

Lorsque la cathode est en fer, la réaction correspond au dégagement d'hydrogène :



Son potentiel d'équilibre dépend également du pH ; il est égal à - 0,84 V dans les conditions opératoires usuelles (pH du catholyte = 14).

Il en résulte une tension thermodynamique pour une cellule à diaphragme ou une cellule à membrane équipée de cathodes en fer égale à 2,15 V.

Par contre, pour les cellules à cathode de mercure, la réaction cathodique correspond à la formation d'amalgame de sodium :



Il en résulte une tension thermodynamique plus élevée, égale à 3,16 V.

La cinétique électrochimique joue un rôle considérable dans le procédé chlore-soude. Le matériau anodique est un paramètre déterminant, choisi de telle façon que la surtension de dégagement de l'oxygène soit aussi élevée que possible, avec une surtension très faible correspondant au dégagement de chlore.

A titre d'illustration, nous donnons dans le *tableau I* les densités de courant d'échange j_0 et les pentes de Tafel pour ces deux réactions concurrentes effectuées sur plusieurs matériaux anodiques.

TABLEAU I. - Données cinétiques pour les réactions de dégagement d'oxygène ou de chlore.

Réaction	Électrolyte	Électrode	j_0 (A/dm ²)	b (V)
$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2$	H_2SO_4 1 M	Pt	10^{-7}	0,12
$2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2$	NaCl 5 M, pH= 1	Graphite	10^{-1}	0,14
$2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2$	HCl 1 M	Pt	10^{-1}	0,04
$2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2$	HCl 1 M	DSA	10^{-2}	0,03

Ces données numériques démontrent également l'intérêt de remplacer les anodes en graphite par des DSA, pour lesquelles les surtensions anodiques obtenues aux densités de courant très élevées restent faibles, compte tenu de la faible valeur de la pente de Tafel (0,03 V au lieu de 0,14 V pour le graphite).

Par ailleurs, dans les cellules à cathode de mercure, la formation d'amalgame de sodium n'est possible que parce que la cinétique de dégagement de l'hydrogène sur mercure ou amalgame de sodium est extrêmement lente ($j_0 = 10^{-9}$ A/dm² ; b = 0,12 V).

Les réactions électrochimiques correspondant à la formation d'un gaz diatomique possèdent généralement un mécanisme complexe, incluant des étapes multiples avec intermédiaires adsorbés. Pour ces réactions comportant des processus surfaciques, la surface réelle de l'électrode joue un rôle fondamental. Dans certains cas, les propriétés dites "catalytiques" de certaines électrodes ne sont dues en fait qu'à leur grande surface active.

Par ailleurs, dans le cas de l'électrolyse de solutions aqueuses de NaCl, des réactions secondaires compliquent le processus. En effet, le chlore réagit sur l'eau pour engendrer de l'acide hypochloreux selon :



Le chlore ne se dégage que si la couche d'électrolyte proche de l'anode est acide et saturée en chlore dissous.

Pour assurer la formation de chlore, il faut donc :

- soit empêcher les ions OH⁻ formés à la cathode d'atteindre le voisinage de l'anode, par une barrière physique qui interdit la diffusion (cellules à diaphragme) ou une membrane sélective qui bloque la migration (cellules à membrane) ;

- soit empêcher la formation d'ions OH⁻ à la cathode (cas des cellules à cathode de mercure).

3. Description du procédé

Ainsi qu'il a été dit plus haut, trois types de cellules sont actuellement utilisées par l'industrie du chlore-soude. Avant de passer en revue ces procédés, qui possèdent chacun leurs avantages et leurs inconvénients, nous évoquerons succinctement les modifications profondes intervenues quant au choix du matériau anodique au cours des vingt-cinq dernières années.

Les anodes de type "DSA"

Le sigle "DSA", qui signifie "Dimensionally Stable Anodes" est une marque déposée de la société Diamond Shamrock Technologies. Aujourd'hui, ce terme désigne une grande variété d'anodes recouvertes de revêtements résistants à la corrosion.

Les DSA utilisées pour l'électrolyse de solutions aqueuses sont basées sur l'invention de H.B. Beer en 1965 et ont été commercialisées avec un grand succès par de Nora et d'autres sociétés associées.

Une DSA est constituée par une structure de base en titane (ou un autre métal valve) recouverte d'un revêtement conducteur et chimiquement stable vis-à-vis de l'électrolyte et des produits de l'électrolyse. Elle est également stable du point de vue électrochimique, mécanique et thermique. En outre, le revêtement possède des propriétés électrocatalytiques induisant des surtensions très faibles.

Les revêtements comportent un catalyseur pour la réaction électrochimique à réaliser (métaux nobles ou leurs oxydes, céramiques), un stabilisateur pour assurer une bonne adhérence (oxydes de métaux valves : TiO_2 , ZrO_2 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5), des agents dopants (notamment Co, Ni, Pb, Sn, Mn, à l'état de métaux, d'alliages ou d'oxydes). Ces derniers agissent comme promoteurs catalytiques pour la réaction électrochimique désirée, comme poison vis-à-vis des réactions non désirées et accroissent la conductivité électronique du revêtement. La préparation de ces revêtements comporte généralement l'application d'une solution contenant un ou plusieurs sels métalliques, suivie de la décomposition thermique de ces sels en présence d'oxygène afin de générer la couche d'oxyde recherchée.

Les DSA se sont imposées industriellement pour l'électrolyse des solutions de NaCl, en remplacement du graphite, dans les cellules de production de chlore, d'hypochlorite, de chlorate et de perchlorate. Depuis une vingtaine d'années, les DSA ont causé une véritable révolution permettant à une nouvelle génération de cellules monopolaires ou bipolaires de voir le jour. Par rapport aux cellules utilisées antérieurement, ces dernières possèdent un meilleur rendement énergétique, produisent des produits plus purs et à un meilleur coût. Par exemple, pour les cellules de production de chlore, la d.d.p. aux bornes des cellules a pu être diminuée de 30 % tout en augmentant la densité de courant de 50 %.

La protection cathodique est une nouvelle application potentiellement intéressante pour les DSA : réservoirs de stockage souterrains, plates-formes pétrolières en mer, pipelines, structures enterrées en acier ou en béton armé. Pour ces DSA particulières, ont été proposées, par exemple, des grilles en titane expansé recouvertes d'oxyde de ruthénium.

Autrefois, sur les anodes en carbone (graphite), la surtension correspondant au dégagement de chlore était voisine de 0,5 V. L'usure des électrodes (environ 2 à 3 kg de carbone par tonne de chlore produite) nécessitait leur remplacement périodique. Les anodes en titane recouvert de métal précieux (platine) proposées ultérieurement permettaient certes d'abaisser la surtension à 0,1 V mais le taux d'usure de ces électrodes coûteuses n'était pas négligeable : 0,2 à 0,4 g de platine par tonne de chlore. Actuellement, les anodes de type DSA supplantent leurs concurrentes (voir encadré). Très stables vis-à-vis de la corrosion, elles catalysent le dégagement de chlore (surtension < 0,05 V) et inhibent le dégagement d'oxygène. Ces électrodes possédant une longue durée de vie, le design des cellules a pu être complètement modifié puisque leur ouverture pour le remplacement d'anodes détériorées est un phénomène devenu rare.

La décomposition de la différence de potentiel aux bornes des cellules les plus modernes des différents types est présentée dans le tableau II.

Les applications actuelles des anodes "DSA" sont les suivantes :

- électrolyse des solutions aqueuses de chlorure de sodium pour la préparation de chlore, soude, hypochlorite, chlorate et perchlorate ;
- électrometallurgie en milieu aqueux appliquée à la préparation de métaux tels que Ni, Co, Cu ;
- électroalvanisation ;
- électrodéposition (dépôts métalliques et cataphorèse) ;
- protection cathodique.

La société Sigr a développé des anodes de type "STA" (Sintered Titanium Anodes) constituées d'un substrat en titane, d'une couche intermédiaire conductrice en sous-oxyde de titane fritté TiO_{2-x} et d'un revêtement classique. La présence de cette couche intermédiaire confère aux électrodes une meilleure stabilité mécanique. Celles-ci trouvent des applications dans l'industrie préparative du chlore.

Des recherches ont été récemment entreprises sur les oxydes de titane Ti_4O_7/Ti_5O_9 (phases de Magneli) dopés. Chimiquement stables vis-à-vis des fluorures en milieu acide, ces céramiques conductrices possèdent une résistivité comparable à celle du graphite ; on pense que de telles anodes apporteront des améliorations technologiques sensibles dans le futur.

L'industrie préparative du chlore a atteint un tel degré d'efficacité qu'il paraît improbable qu'un nouveau matériau d'électrode puisse encore améliorer le procédé de façon très significative ; par contre, on peut énumérer quelques applications potentielles :

- anodes pour la protection cathodique de pièces métalliques immergées ;
- préparations électrolytiques de métaux en milieu acide : Zn, Cu, Ni et les métaux précieux ;
- électrodialyse.

Bibliographie spécifique

- C. Comninellis et G.P. Vercesi, *J. Appl. Electrochem.*, **1991**, 21, 136.
 H.B. Beer, Brevets GB 1 147 442 (1965) et 1 195 871 (1967).
 H.B. Beer, *J. Electrochem. Soc.*, **1980**, 127, 303 C.
 S. Trasatti, *Électrocatalyse - Électrodes modifiées*, Journée d'Études, Gif-sur-Yvette, juin 1986, résumé p. 9.
 S. Trasatti (ed.) "Electrodes of Conductive Metallic Oxides", Elsevier, Amsterdam, **1980** (Part A) et **1981** (Part B).
 F. Brandmeir, H. Böder, G. Bewer et H. Herbst, *Chem. - Ing. - Techn.*, **1980**, 52, 443.

TABLEAU II. - Décomposition de la différence de potentiel totale aux bornes de plusieurs types de cellules industrielles de production de chlore/soude (valeurs moyennes, en volts) :

- (1) Cellule à cathode de mercure et anodes DSA.
- (2) Cellule à diaphragme.
- (3) Cellule à membrane.
- (4) Cellule à membrane de type SPE (Solid Polymer Electrolyte).

	(1)	(2)	(3)	(4)
Tension thermodynamique	3,16	2,15	2,15	2,15
Surtension anodique	0,20	0,03	0,12	0,12
Surtension cathodique	0,05	0,30	0,05	0,05
Chute ohmique (électrolyte)	0,44	0,27	0,23	0,02
Chute ohmique (séparateur)	-	0,46	0,50	0,27
Chute ohmique (électrodes)	0,05	0,27	0,05	0,09
d.d.p. totale	3,90	3,48	3,05	2,65

3.1. Cellules à cathode de mercure

Cette technologie centenaire mise en œuvre pour produire industriellement du chlore et de la soude par électrolyse est actuellement progressivement abandonnée à cause des problèmes liés à la pollution par le mercure. Néanmoins, elle représente encore plus du tiers du parc des cellules en fonctionnement.

Typiquement, une cellule peut mesurer $15 \times 2 \times 0,3$ m. Une nappe de mercure occupe le fond de la cellule et joue le rôle de cathode. Parallèlement à cette dernière, on place, à environ 1 cm de distance, 250 anodes de type DSA de dimensions 30×30 cm, munies d'orifices facilitant le dégagement du chlore.

L'électrolyte est une solution de NaCl à 25-35 %, préalablement purifiée par précipitation des métaux du groupe II à l'état d'hydroxydes ou par passage sur une résine échangeuse d'ions. L'électrolyte est acidifié (pour éviter la formation d'hypochlorite) et chauffé à 60 °C avant son introduction dans la cellule. Son pH est toujours voisin de 4.

Le chlore se dégage aux anodes par le haut de la cellule ; la réaction cathodique correspond à la formation d'amalgame de sodium NaHg. Ce dernier est entraîné hors de la cellule par un dispositif de pompage, lavé pour ôter les traces de NaCl et intro-

duit dans un réacteur cylindrique rempli de sphères de graphite imprégnées par un métal de transition (Fe ou Ni) qui catalyse la décomposition de l'amalgame. Simultanément à l'amalgame (à environ 0,5 % en sodium), on introduit dans le réacteur la quantité d'eau pure nécessaire et suffisante pour obtenir de la soude à 50 %, selon la réaction qui s'écrit globalement :



On génère ainsi de l'hydrogène utilisable sur le site industriel ; le mercure est recyclé dans la cellule d'électrolyse.

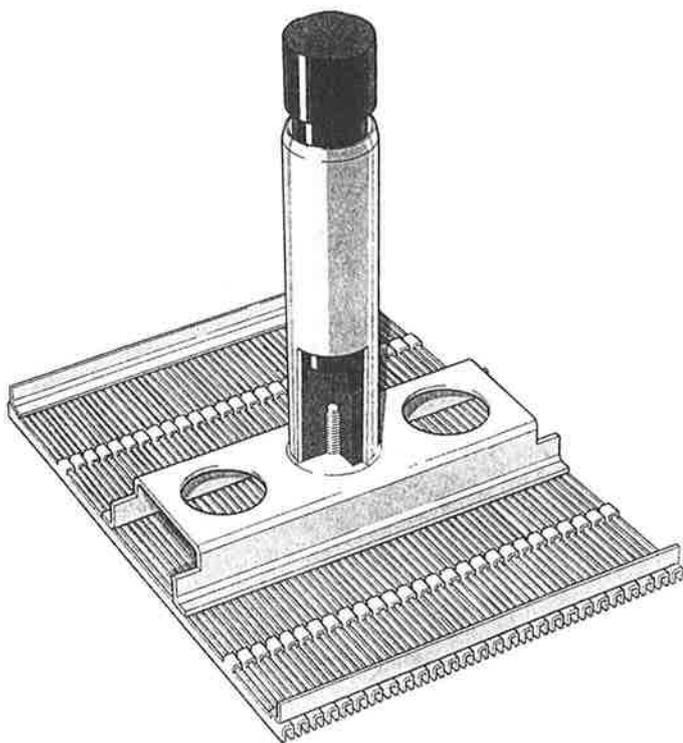
Les différentes cellules à cathode de mercure disponibles sur le marché (Uhde, de Nora, ...) possèdent des caractéristiques de fonctionnement voisines.

Dans une usine de production, on peut installer une centaine de cellules en série (environ 4,5 V aux bornes de chacune), de façon à utiliser les 480 V fournis par les redresseurs de courant. L'intensité varie entre 180 et 315 kA et la puissance électrique nécessaire est comprise entre 80 et 160 MW. Une telle usine produit environ 250 000 tonnes de chlore par an.

Les photos II A 1 et II A 2 représentent une salle d'électrolyse et le détail d'une anode dimensionnellement stable de la société I.C.I., utilisée dans les cellules à cathode de mercure I.C.I.



Photographie II A 1 : Salle d'électrolyse de Runcorn (U.K.) - Cellules à cathode de mercure pour la production de chlore/soude - Documentation I.C.I.



A METCOTE Channel Blade Anode.

Photographie II A 2 : Anode dimensionnellement stable Metcote I.C.I. de cellule à cathode de mercure pour la production de chlore/soude - Documentation I.C.I. (U.K.).

En 1974, la population japonaise fut sensibilisée au problème général de la pollution par le mercure (maladie de Minamata) et il fut décidé d'abandonner le procédé à cathode de mercure. La moitié des cellules fut convertie en cellules à diaphragme en 1976 ; le reste fut converti en cellules à membrane en 1986. Au cours de cette deuxième étape de la conversion, de nombreux électrolyseurs à diaphragme furent eux-mêmes remplacés par des électrolyseurs à membrane car ce procédé donne des produits plus purs et consomme moins d'énergie. Dans d'autres pays également, la prise en compte des problèmes d'environnement conduit au remplacement progressif des cellules à mercure.

3.2. Cellules à diaphragme

Ce procédé quasiment centenaire, simple et relativement économique, ne permet toutefois de produire que de la soude impure et peu concentrée.

Dans ce type de cellule, un diaphragme en amiante, parfois renforcé par des polymères, jouxte les cathodes en acier, éventuellement recouvertes d'un catalyseur (Ni) qui minimise la surtension de dégagement d'hydrogène. Ce dépôt catalytique n'a pas lieu d'être aussi performant que dans les cellules à membrane car, perpétuellement en contact avec des ions chlorures, il se détériore par corrosion. Afin d'améliorer le fonctionnement des électrolyseurs, Rhône-Poulenc a mis au point une cathode volumique originale.

La solution concentrée de NaCl est introduite dans le compartiment anodique. Le diaphragme constitue une barrière physique (matériau microporeux) qui autorise l'écoulement forcé de l'électrolyte du compartiment anodique vers le compartiment cathodique, gêne la diffusion des ions OH^- en sens inverse, mais ne peut empêcher leur migration sous l'action du champ électrique. Les ions Na^+ sont transportés de l'anolyte vers le catholyte par diffusion, convection et migration, mais des contre-ions Cl^- les accompagnent. Aussi, la soude soutirée du compartiment cathodique contient-elle une grande concentration de chlorure de sodium.

De plus, si la concentration des ions OH^- formés à la cathode dépasse 12 %, il existe un gradient de concentration en ions OH^- suffisant pour que la diffusion de ces ions du catholyte vers l'anolyte devienne significative. Il en résulte un accroissement du pH dans le compartiment anodique qui entraîne d'une part une perte de chlore par formation d'ions hypochlorites et, d'autre part, une diminution de la surtension du dégagement de l'oxygène qui se traduit par une plus forte contamination du chlore par ce gaz.

On ne produit donc par ce procédé que de la soude caustique diluée à 12 %, contenant de surcroît une forte quantité de chlorure de sodium. Certaines applications ne requièrent pas des spécifications sévères ; la soude diluée produite par ce procédé relativement économique peut alors être utilisée telle quelle. Par contre, pour de nombreuses applications, il est nécessaire de concentrer la solution de soude par évaporation de 80 % de l'eau qu'elle contient. Sa purification ultérieure est obtenue par refroidissement, qui entraîne la cristallisation partielle du NaCl dissous. Toutefois, ce procédé est gros consommateur d'énergie et les solutions commerciales "purifiées" (à 50 % de soude) contiennent encore environ 1,3 % de NaCl, seuil inacceptable pour de nombreuses applications compte tenu des problèmes de corrosion engendrés par les ions chlorures.

Par ailleurs, les diaphragmes induisent un terme de chute ohmique de l'ordre de 1 V qui augmente au cours du temps, à cause de la précipitation de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et $\text{Mg}(\text{OH})_2$ dans les pores. La purification poussée de l'électrolyte avant son introduction dans la cellule vise à éviter au maximum ce phénomène. A cause des importantes chutes ohmiques, il n'est pas économiquement acceptable de travailler à une densité de courant supérieure à 20 A/dm². Enfin, les cellules doivent être conçues pour faciliter les démontages périodiques en vue du remplacement des diaphragmes dont la durée de vie n'excède pas quelques mois.

Dans la perspective de l'amélioration de ce procédé, trois voies sont actuellement explorées :

- préparation de diaphragmes à plus longue durée de vie (jusqu'à 2 ou 3 ans) en amiante, renforcés par l'addition de divers polymères ; ainsi, en France, Rhône-Poulenc ambitionne d'obtenir un nouveau type de diaphragme en PTFE mouillable, facile à mettre en œuvre ;
- mise au point de dépôts catalytiques performants sur les électrodes ;
- modification du design des cellules pour réduire la distance anode-cathode, et donc la chute ohmique.

Parmi les cellules à diaphragme actuellement sur le marché, on peut citer les cellules Diamond Shamrock, Hooker, PPG Industries, OxyTech. A titre d'exemple, la cellule MDC 55 de la société OxyTech Systems, de type monopolaire, présente une d.d.p. totale aux bornes de l'ordre de 3,4 V, pour une intensité débitée de 120 kA. Une telle cellule, dont les dimensions sont de 3 × 1,6 × 2 m, produit 3,5 tonnes de chlore par jour. La cathode est constituée d'une série de 17 grilles d'acier, recouvertes d'un diaphragme en amiante, disposées entre les 18 paires d'anodes DSA connectées en parallèle. La soude et l'hydrogène sont collectés par l'intérieur des éléments cathodiques.

Au contraire, la cellule V-1161 de la société PPG Industries, de type bipolaire, comporte onze unités élémentaires, ce qui porte la d.d.p. totale aux bornes à 34 V pour une intensité débitée de 72 kA. Possédant une capacité de production de 27 tonnes de chlore par jour, elle est en outre caractérisée par une plus grande accessibilité des pièces à changer (diaphragmes).

En conclusion, ce procédé d'électrolyse, relativement simple, ne convient pas lorsque les applications envisagées exigent des solutions de soude caustique de grande pureté.

3.3. Cellules à membrane

Ce procédé a vu le jour au début des années 70 grâce au développement par Du Pont de Nemours de la membrane Nafion (polymère perfluoré comportant des groupements sulfonates). Le nombre de cellules de ce type augmente sans cesse grâce à la

mise au point de membranes échangeuses de cations de plus en plus performantes. Celles-ci empêchent les flux d'électrolyte entre les compartiments et n'autorisent théoriquement que la migration des cations hydratés. En pratique, le nombre de transport associé aux ions Na^+ n'est pas rigoureusement égal à 1. La membrane doit posséder la plus grande sélectivité possible pour éviter le transport d'ions OH^- du catholyte vers l'anolyte (ce qui abaisserait le rendement faradique à cause de la formation d'hypochlorite et de la contamination du chlore par l'oxygène). La membrane doit également avoir une faible résistance électrique et présenter une grande stabilité chimique. Des polymères perfluorés comportant des motifs acides $-\text{SO}_3\text{H}$ ou $-\text{COOH}$ possèdent certaines des qualités requises. Les cations traversent ce type de membranes à travers des canaux contenant les sites acides.

Les membranes hydrophiles de type Nafion, comportant des motifs de type acide fort ($-\text{SO}_3\text{H}$), possèdent une conductivité élevée mais elles ne permettent pas de produire une soude à plus de 15 % ; en effet, si la soude est trop concentrée dans le compartiment cathodique, des ions OH^- arrivent à diffuser vers le compartiment anodique, ce qui abaisse le rendement faradique par formation d'oxygène et d'hypochlorite. Une légère acidification de l'anolyte atténue cet effet.

Par contre, les membranes comportant des motifs de type acide faible ($-\text{COOH}$), telles celles de la société Asahi Chemical, autorisent la production directe de soude concentrée à 30-40 % avec un rendement faradique correct ; elles présentent cependant le désavantage d'être plus résistives, surtout au contact d'un anolyte à faible pH car les groupements ($-\text{COO}^-$) se protonent. L'acidification de l'anolyte est donc déconseillée, ce qui engendre une certaine contamination du chlore produit par de l'oxygène.

La tendance actuelle consiste à fabriquer des membranes bicouches dont la face en contact avec l'anolyte est un polymère (d'environ 100 μm d'épaisseur) comportant des groupements acide fort et la face en contact avec le catholyte un polymère (de 10 μm d'épaisseur) comportant des groupements acide faible. On peut ainsi acidifier l'anolyte et produire à la fois du chlore pur et de la soude concentrée à 30-40 %. De plus, une certaine rugosité de la surface permet l'échappement plus facile des gaz produits, surtout dans l'optique des cellules à configuration "zero gap"

Toutefois, il convient de signaler que les membranes sophistiquées (donc coûteuses) nécessitent l'alimentation des cellules avec un électrolyte hautement purifié. D'une part, en effet, les sulfates et les ions métalliques du groupe II entraînent la forma-

tion de précipités au sein de la membrane ; d'autre part, les métaux lourds contribuent à accroître sa résistivité par complexation des groupes carboxylates.

Le compartiment anodique, alimenté en chlorure de sodium concentré (à 25 %), comporte le plus souvent une anode DSA sur laquelle les ions Cl^- s'oxydent en chlore. De façon concomitante, les ions Na^+ quittent ce compartiment par migration. On en soutire donc une solution de NaCl diluée.

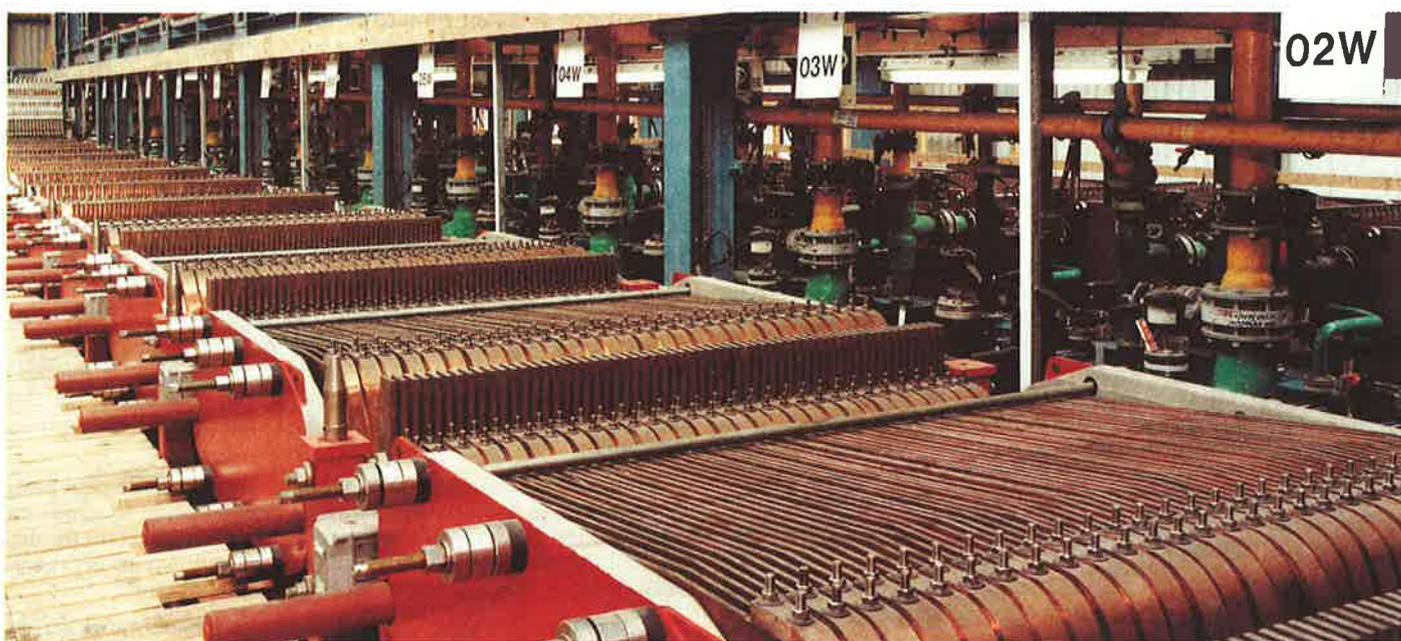
Le compartiment cathodique, duquel on soutire une solution de soude, est alimenté en eau. L'absence d'ions Cl^- dans ce compartiment rend possible l'utilisation de cathodes performantes mais coûteuses à base de nickel (surtensions < 50 mV).

On opère couramment à des densités de courant de l'ordre de 25 à 40 A/dm², la d.d.p. aux bornes ne dépassant pas 3 V.

Une douzaine de sociétés (Hooker, Diamond, Asahi Chemical, Asahi Glass, I.C.I., Uhde, ...) proposent de telles cellules qui ne diffèrent que par quelques détails. On trouve à la fois des cellules monopolaires et des cellules bipolaires comportant de nombreuses unités juxtaposées.

A titre d'exemple, la cellule Asahi Chemical comporte des anodes de type DSA et des cathodes "activées" Asahi. Ces dernières sont produites par projection d'un catalyseur (oxyde de nickel) et d'un agent stabilisant sur un substrat conducteur poreux. La distance qui sépare les électrodes est voisine de 2 mm, pour minimiser la chute ohmique dans la solution. La membrane échangeuse de cations, d'épaisseur 0,1 à 0,2 mm, est maintenue en place en la plaquant contre l'une des électrodes (anode). Les anodes de type DSA sont choisies pour que la surtension de dégagement de l'oxygène soit élevée, et celle correspondant au dégagement de chlore faible. Leur surface perforée et rugueuse facilite le mouvement de l'électrolyte et l'évacuation des gaz au voisinage de la membrane. Une faible quantité de HCl doit être injectée dans l'anolyte pour maintenir son pH entre 2 et 2,5 et neutraliser les ions OH^- qui arrivent à traverser la membrane. Le chlore ainsi produit ne contient pas plus de 0,5 % d'oxygène. En 1989, le procédé Asahi concernait une capacité installée de 1,7 Mt NaOH/an dans le monde entier.

La photo II A 3 représente une salle d'électrolyse équipée de cellules à membrane I.C.I. type FM21, utilisées pour la production de potasse. Des cellules semblables servent à la production de soude.



Photographie II A 3 : Salle d'électrolyse de Runcorn (UK) - Cellules à membrane I.C.I. type FM21 pour la production de chlore/potasse - Documentation I.C.I.

La tendance actuelle est la mise au point de cellules à "gap zéro" où les deux électrodes jouxtent les deux côtés opposés de la membrane. La société Oronzio de Nora Technologies a mis au point des électrodes nouvelles en plaquant une couche conductrice, catalytique vis-à-vis de la réaction cathodique, sur une membrane de type polymère électrolyte solide. Ces électrodes, appelées SPE ou M&E (Solid Polymer Electrolyte ou Membrane bonded Electrode) induiront vraisemblablement une avancée technologique significative dans les années 1990, en réduisant la d.d.p. aux bornes des cellules à 2,70 V.

Une autre voie intéressante de recherche consisterait à mettre au point des nouvelles cellules à membrane dans lesquelles les cathodes poreuses seraient le siège de la réaction de réduction de l'oxygène de l'air :



La tension thermodynamique de la cellule serait alors égale à 0,92 V. Des électrodes catalytiques sont en cours d'étude (platine dispersé sur carbone). Toutefois, on pense actuellement que les complications qui résulteraient de l'adoption de ce procédé modifié sont trop importantes pour justifier des investissements massifs.

4. Production - Coût - Utilisations

Le chlore trouve sa principale utilisation (80 à 90 % selon les pays) en synthèse organique : préparation du chlorure de vinyle, monomère du polychlorure de vinyle (PVC), de nombreux solvants chlorés (CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4 , $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CHCl}$, $\text{CH}_3\text{-CCl}_3$) et d'autres composés tels que : herbicides, insecticides, etc. L'industrie de la pâte à papier utilise de moins en moins le chlore comme agent de blanchiment. Le traitement des eaux ne représente que de faibles tonnages.

L'hydroxyde de sodium (soude caustique) trouve ses plus gros débouchés en synthèse organique (30 %) et inorganique (notamment préparation de l'alumine), dans l'industrie du papier (25 %) et dans l'industrie des savons et détergents.

Habituellement, les besoins en chlore et soude s'équilibrent mais, selon la conjoncture et le pays, la demande est plus importante pour l'un seulement de ces deux produits chimiques. Il est prévu que, dans les prochaines années, la demande mondiale en chlore fléchisse notablement à cause des problèmes d'environnement liés à l'utilisation de ce gaz et de la proscription de produits tels que le DDT ou les CFC. Pour le blanchiment de la pâte à papier, le chlorate de sodium tend à remplacer le chlore.

De nos jours, on installe des unités de production de soude par voie chimique pour rééquilibrer le marché. Par exemple, Atochem North America et Texas-Gulf, filiales du groupe Elf-Aquitaine, vont construire dans le Wyoming (USA) une unité de 100 000 t/an de soude caustique, préparée à partir de carbonate.

L'hydrogène qui se dégage du compartiment cathodique constitue un sous-produit valorisable sur le site en tant que combustible ou que réactif chimique (hydrogénation de molécules organiques, synthèse de l'ammoniac, ...).

La capacité mondiale de production de chlore, difficile à évaluer précisément faute de données fiables concernant les pays à économie planifiée, avoisinait 32 millions de tonnes en 1988, dont 30 % aux USA, 30 % en Europe et 10 % au Japon. La production française était égale à 1 250 000 t en 1982. La taille des unités de production est très variable. On trouve de grosses unités (jusqu'à 500 000 tonnes de chlore par an) intégrées dans des sites industriels, des unités de taille moyenne peu éloignées des utilisateurs (pour éviter les problèmes liés au transport et au stockage de grandes quantités de chlore liquide) et, enfin, des unités de taille réduite disséminées en divers endroits, pour des applications très ponctuelles.

Une installation industrielle est d'autant plus économique que davantage de cellules fonctionnant à fort ampérage sont montées en série.

La plus grosse unité de production au monde, implantée aux USA (Point Comfort, Texas ; Société Formosa Plastics) devrait

être opérationnelle en 1992 et posséder une capacité de 622 000 tonnes par an. Les électrolyseurs à membrane ont été fournis par la société japonaise Chlorine Engineers. Par ailleurs, Hoechst-Uhde (R.F.A.) a acquis, au cours des dernières années, 50 % du marché de l'installation des usines de préparation de chlore par le procédé des cellules à membrane.

Actuellement, l'activité chlore-soude de la société française Atochem est concentrée sur quatre sites et représente les capacités suivantes (exprimées en kt de chlore par an) :

- Jarrie (Isère) : cellules à cathode de mercure, 150 kt,
- Saint Auban (Alpes-de-Haute-Provence) : cellules à cathode de mercure, 180 kt,
- Lavera (Bouches-du-Rhône) : cellules à diaphragme et à cathode de mercure, 320 kt,
- Fos (Bouches-du-Rhône) : cellules à diaphragme, 150 kt. Une nouvelle unité de production de 120 kt, par le procédé à membrane, devrait être opérationnelle courant 1992.

En France également, la société Rhône-Poulenc exploite une unité chlore/soude basée sur la technologie à diaphragme, à l'usine du Pont-de-Claix (Isère). Sa capacité est de 230 000 t de chlore par an. Trois types de cellules y sont en service : Hooker S3B (34 kA), Hooker H4 (150 kA) et enfin des cellules type 82 (120 kA) développées par Rhône-Poulenc. L'énergie électrique nécessaire est de 50 millions de kWh par mois. Les performances énergétiques de ces électrolyseurs se situent parmi les meilleures du monde et font que le procédé diaphragme Rhône-Poulenc est toujours très rentable, comparé au procédé à membrane.

Le coût du chlore et de la soude (2 à 3 F/kg) dépend de nombreux facteurs :

- acquisition et entretien des cellules, notamment remplacement d'électrodes, membranes, diaphragmes usagés ;
- purification préalable des solutions de NaCl avant électrolyse ;
- purification et concentration éventuelles des solutions de soude produites ;
- traitement des effluents ;
- coût de l'énergie électrique (jusqu'à 40 % du coût total) ; pour toutes les cellules, la chute ohmique représente une perte énergétique d'autant plus importante que la densité de courant est élevée. La consommation énergétique minimale correspond à l'emploi des cellules à membrane modernes ; avec les plus performantes du marché, la d.d.p. appliquée aux bornes atteint 2,7 V et la consommation énergétique 2,2 kWh par kg de chlore.

Le coût global tenant compte de tous les facteurs précités est du même ordre de grandeur pour les trois procédés, ce qui explique que ces derniers soient encore en concurrence à l'heure actuelle lorsqu'il s'agit d'implanter un nouveau site de production. Une forte augmentation du prix de l'énergie électrique dans un pays donné peut avoir des conséquences sur le choix d'un type particulier de cellule et sur les conditions de l'électrolyse. Comme habituellement le facteur économique ne joue pas le rôle prépondérant, le choix pourra découler de considérations politiques ; c'est ainsi, par exemple, qu'au Japon la crainte de la pollution par le mercure a suffi pour éliminer toutes les cellules à mercure.

Aux USA, la tendance est aussi de remplacer ces cuves ; en Europe, par contre, on a longtemps préféré contrôler sévèrement les effluents plutôt que de remplacer ces cellules qui sont toujours majoritaires, notamment en Grande-Bretagne. La conversion du parc, progressive, ne concerne que les cellules détériorées.

Le choix entre l'installation de tel ou tel type de cellule peut aussi dépendre de la demande du marché : une demande soutenue en soude diluée bon marché, pouvant éventuellement contenir des ions chlorures (par exemple pour la neutralisation d'effluents acides), favorise l'implantation de cellules à diaphragme.

On pense que, à moyen terme, les cellules à membranes seront majoritaires sur le parc mondial. On ne s'attend pas, dans l'immédiat, à une modification radicale du procédé chlore-soude. Des progrès technologiques permettront sans doute de réduire

encore de quelques dizaines de millivolts la d.d.p. aux bornes des cellules. La seule modification révolutionnaire pourrait concerner l'introduction, dans des cellules à membrane, de cathodes alimentées en air sur lesquelles s'opérerait la réduction de l'oxygène. Mais ceci ne concerne pas l'avenir immédiat.

5. Production de potasse

La production de potasse caustique peut être réalisée par l'un quelconque des procédés décrits ci-dessus pour produire la soude. Compte tenu du coût de la matière première (KCl raffiné), le coût élevé de la potasse la destine à des usages spécifiques (préparation de carbonate de potassium destiné à l'industrie du verre, fertilisants,...). La production mondiale de potasse est environ quarante fois plus faible que celle de soude.

En France, Rhône-Poulenc exploite une unité chlore/potasse de technologie à mercure, dont la capacité est égale à 66 000 t Cl₂/an, à l'usine de Thann (Haut-Rhin). Des cellules à membrane I.C.I. du type FM21 sont représentées sur la photo II A 3.

Bibliographie spécifique

- M.O. Coulter (ed.), "Modern Chlor-Alkali Technology", Vol. 1, Ellis Horwood, Chichester, 1980.
 C. Jackson (ed.), idem, Vol. 2, 1983.
 K. Wall (ed.), idem, Vol. 3, 1986.
 J. Sarrazin et A. Tallec, *Bull. Union des Physiciens*, 1987, 698, 1101.

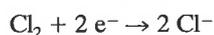
II B Hypochlorite - Chlorate - Perchlorate

1. Hypochlorite de sodium

1.1. Introduction

La purification de l'eau nécessite la préparation d'oxydants tels que le peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée), l'ozone, le chlore et l'hypochlorite de sodium. Pour de nombreuses autres applications, on peut employer indifféremment du chlore ou des hypochlorites. Depuis une vingtaine d'années, les besoins en ces derniers augmentent car ils possèdent un pouvoir oxydant comparable à celui du chlore, tout en évitant les dangers liés à la manipulation de ce gaz.

A l'acide hypochloreux HClO, trop instable, on préfère l'hypochlorite de calcium Ca(OCl)₂, solide préparé par action du chlore sur la chaux, et surtout l'hypochlorite de sodium en solution aqueuse. Une telle solution d'hypochlorite possède le même pouvoir oxydant qu'une solution de concentration identique en chlore car les deux réactions rédox suivantes mettent en jeu le même nombre d'électrons :



On exprime le pouvoir oxydant d'un litre de solution d'hypochlorite par la masse de chlore élémentaire équivalente (en g/l), ou par le volume de chlore équivalent mesuré dans les conditions normales de température et de pression (degré chlorométrique français ; par exemple, le titre d'une solution molaire en NaClO est 22,4^D). La concentration maximale peut atteindre 170 à 220 g/l.

On ne doit pas oublier que NaClO est un sous-produit de l'industrie du chlore-soude : les gaz résultant de la déchloration des solutions de NaCl à la sortie des cuves d'électrolyse contiennent

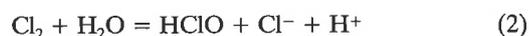
une faible concentration en chlore ; leur traitement par de la soude génère ainsi de l'hypochlorite selon la réaction de dismutation :



Nous traiterons ci-dessous du procédé de production directe d'hypochlorite de sodium par électrolyse de solutions de chlorure de sodium. De nombreuses unités de production électrochimique, souvent de petite taille, fonctionnent actuellement sur les sites d'utilisation, supprimant ainsi les problèmes liés au transport et au stockage.

1.2. Réactions aux électrodes

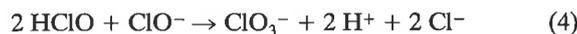
Ainsi qu'il a été précisé dans le paragraphe consacré au procédé chlore-soude, l'électrolyse du chlorure de sodium conduit généralement à un dégagement anodique de chlore. Toutefois, en jouant sur les conditions opératoires, d'autres produits peuvent être obtenus. Dans l'électrolyseur, le chlore se dismute en Cl⁻ et HClO, l'acide hypochloreux étant lui-même partiellement dissocié :



Lorsque le pH au voisinage de l'anode atteint 2 à 3, la formation d'hypochlorite cesse et le chlore se dégage ; cependant, dans une cellule sans séparateur, si on brasse vigoureusement l'électrolyte pour que les ions OH⁻ formés à la cathode viennent neutraliser la couche d'électrolyte proche de l'anode, le chlore ne se dégage pas et ClO⁻ constitue le produit majoritaire.

Le rendement faradique peut être abaissé, suite à l'intervention de plusieurs réactions parasites : réduction de ClO⁻ en Cl⁻ à la cathode et oxydation de ClO⁻ en ClO₃⁻ à l'anode. La cinétique de ces deux réactions étant contrôlée par le transfert de masse, le taux de décomposition des ions ClO⁻ augmente avec leur concentration, et avec la température et la vitesse d'écoulement de l'électrolyte. Par exemple, à 25 °C, le rendement faradique chute de 0,85 à 0,40 lorsque la teneur en chlore de la solution produite passe de 1 à 10 g/l. En conséquence, le procédé industriel se limite à la production de solutions d'hypochlorite diluées, de teneur en chlore inférieure à 10 g/l.

Le dégagement d'oxygène à l'anode, qui abaisse également le rendement faradique, ne devient notable que pour des solutions très diluées ou très froides de chlorure de sodium (eau de mer) ; la formation de chlorate, par amphotérisation selon la réaction (4), est évitée en maintenant la température inférieure à 40 °C et le pH supérieur à 7.



1.3. Description du procédé

De nombreuses sociétés proposent sur le marché des cellules pour la production d'hypochlorite de sodium : des cellules tubulaires de dimensions réduites ou des cellules parallélépipédiques destinées à une production plus importante. Certaines, adaptées à l'électrolyse de l'eau de mer (solution de NaCl contenant 15 à 30 g/l), ne produisent que des solutions diluées (1 à 3 g de "chlore"/l). Des solutions plus concentrées (8 à 10 g de "chlore"/l) s'obtiennent par électrolyse de saumures (30 g/l en NaCl) ; le rendement faradique est alors inférieur à 0,65.

La consommation énergétique diffère notablement pour ces deux types de cellules : 3,3 à 4,1 kWh/kg de "chlore" et 4,5 à 5 kWh/kg, respectivement.

Parmi les opérations courantes de maintenance, nous citerons le remplacement des anodes usagées et le décapage à l'acide chlorhydrique des dépôts d'hydroxyde de magnésium et de calcium qui se forment sur les cathodes des cellules alimentées en eau de mer.

Les cellules peuvent comporter des anodes en graphite, Pb/PbO₂, titane platiné ou des DSA, et des cathodes en acier, nickel ou titane.

1.4. Coût - Production - Utilisations

L'utilisation de solutions aqueuses d'hypochlorite de sodium (eau de Javel) présente moins de danger que celle du chlore gazeux ou liquide. Des solutions contenant de 0,01 à 1 % de ClO^- (en poids) suffisent pour les applications suivantes : stérilisation de l'eau pour l'industrie alimentaire ou pour les piscines, traitement des eaux usées, traitement de l'eau de mer destinée à certaines installations industrielles côtières dont les centrales nucléaires (afin d'éviter la prolifération des algues et des coquillages dans les canalisations), oxydation des ions cyanures dans certains effluents industriels.

L'industrie textile et l'industrie de la pâte à papier utilisent des solutions concentrées d'hypochlorite en tant qu'agent de blanchiment ; cet usage est toutefois en régression au profit de l'oxyde de chlore Cl_2O , préparé à partir du chlorate.

Les plus importantes unités de production d'hypochlorite par électrolyse de l'eau de mer (la moitié du marché) sont implantées au Moyen-Orient : Koweït (60 t/jour) et Arabie Saoudite (48 t/jour), et s'insèrent dans des usines de dessalement (contrôle de la prolifération des algues dans les canalisations, désodorisation de l'eau dessalée).

La production mondiale était estimée à 280 000 tonnes en 1984 ; le coût de production dépend considérablement de la capacité de l'installation. De surcroît, les facteurs sécurité et commodité d'utilisation entrent souvent en ligne de compte.

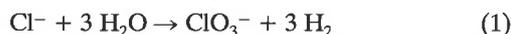
En France, six sociétés fabriquent de l'eau de Javel ; la consommation totale représente 350 millions de litres à 12^D. On peut aussi dire que, chaque jour ouvré, on utilise une quantité d'eau de Javel équivalente à un million de berlingots à 48^D.

2. Chlorate de sodium

La préparation de chlorate de sodium à partir du chlorure figure aujourd'hui parmi les plus importants procédés d'électrochimie industrielle préparative.

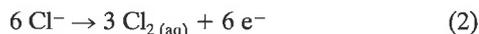
2.1. Réactions aux électrodes

La réaction globale dans la cellule, qui s'écrit :

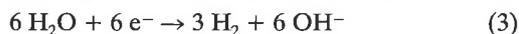


nécessite donc, en principe, 6 faradays par mole de chlorate. Le potentiel réversible associé est égal à 1,67 V. Le mécanisme complet, qui comporte de nombreuses étapes, a pendant de nombreuses années fait l'objet de controverses.

La première étape, électrochimique, consiste à oxyder les ions chlorures en chlore à l'anode :



De façon concomitante, l'eau se réduit à la cathode :

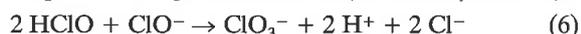


Dans la cellule sans séparateur, comme dans le procédé de préparation de l'hypochlorite (voir paragraphe précédent), le chlore formé ne se dégage pas :



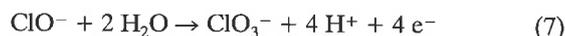
Les ions chlorates peuvent ensuite être engendrés selon deux chemins réactionnels distincts :

- la réaction de dismutation de l'hypochlorite en phase homogène (6), favorisée par une température élevée (de l'ordre de 80 °C) :



Le maintien rigoureux du pH à une valeur comprise entre 6,1 et 6,6 est nécessaire : en effet, la réaction de dismutation du chlore n'est quantitative que si le pH est égal ou supérieur à 6, alors que la dismutation de l'hypochlorite demande un pH inférieur à 7.

- la réaction électrochimique d'oxydation des ions ClO^- en ClO_3^- :



La même production de chlorate effectuée selon le deuxième processus (7) demande donc de l'énergie électrique supplémentaire. Industriellement, grâce à une circulation de l'électrolyte, les ions hypochlorites sont entraînés hors de l'espace entre les électrodes, éventuellement dans un réservoir annexe de grandes dimensions pour favoriser la réaction en phase homogène (6).

Par ailleurs, afin d'assurer un rendement faradique maximum, un certain nombre de réactions parasites, notamment les réactions de réduction des ions ClO^- et ClO_3^- à la cathode, doivent être évitées. Pour ce faire, on ajoute du bichromate de sodium dans l'électrolyte (1 à 5 g/l) ; il se forme alors, en effet, un film poreux d'hydroxyde de chrome qui empêche la diffusion des anions ClO^- et ClO_3^- vers la surface de la cathode. La légère augmentation de la d.d.p. qui en résulte, à cause du comportement ohmique du film, est largement compensée par le gain en rendement faradique.

2.2. Description du procédé

Les progrès technologiques les plus significatifs réalisés ces dernières années concernent : la mise au point de cellules dans lesquelles la conversion de l'hypochlorite en chlorate a lieu dans un réacteur chimique extérieur, la réinjection de l'hydrogène produit cathodiquement pour brasser l'électrolyte, et enfin l'utilisation d'anodes de type DSA.

Les cathodes sont le plus souvent en acier ; les anodes en graphite se corrodent (perte de 4 à 8 kg de carbone par tonne de chlorate produite) et ont été remplacées par le titane platiné, les DSA (ou les STA) dans toutes les cellules modernes. Généralement, la distance qui sépare les électrodes ne dépasse pas 3 à 5 mm.

A titre d'exemple, la cellule Atochem, de type monopolaire, possède des cathodes en acier spécial et des anodes de type DSA. La cellule électrochimique proprement dite et le réacteur chimique où s'opère la conversion de l'hypochlorite sont combinés dans une même unité. La d.d.p. aux bornes de cette cellule est comprise entre 2,92 et 3,10 V pour des densités de courant voisines de 15 à 25 A/dm² (I = 30 à 75 kA) ; le rendement faradique est voisin de 0,96 et la consommation énergétique est comprise entre 4,6 et 4,9 kWh/kg.

L'électrolyte, purifié avant son introduction, circule rapidement (1 m/s) dans la cellule jusqu'à ce que la concentration en chlorate atteigne au maximum 625 g/l. Sa température est de 70 à 80 °C. Le réajustement permanent du pH est réalisé par l'injection de petites quantités d'acide chlorhydrique. Le chlorate de sodium est ensuite récupéré par cristallisation hors de la cellule, après refroidissement ou évaporation.

Pour la cellule LCD Mk-II de la société Occidental Chemical Corp., l'électrolyte circule à l'intérieur de la cellule. La décomposition de la d.d.p. aux bornes, égale à 2,75 V, est présentée dans le tableau III.

TABLEAU III. - Décomposition de la différence de potentiel totale aux bornes d'une cellule industrielle de production de chlorate, type LCD Mk-II, I = 100 kA.

Tension thermodynamique	1,67
Surtension anodique	0,03
Surtension cathodique	0,84
Chute ohmique (électrolyte)	0,13
Chute ohmique (électrodes)	0,08
d.d.p. totale	2,75 V

2.3. Production - Utilisations

De plus en plus demandé dans l'industrie papetière et dans l'industrie textile pour la préparation du dioxyde de chlore, en remplacement du chlore ou de l'hypochlorite (agents de blanchiment), le chlorate de sodium est aussi un herbicide bon marché mais peu sélectif. Les unités de production, dont la capacité est souvent de 5 000 à 20 000 tonnes par an, sont généralement localisées à proximité des usines de traitement du bois pour la fabrication du papier et/ou à côté des centrales hydro-électriques. Elles sont particulièrement nombreuses en Scandinavie, au Japon et surtout au Canada et aux USA.

Le chlorate de sodium constitue la matière première nécessaire à la production des perchlorates (voir paragraphe suivant) et des autres chlorates, dont le plus important est le chlorate de potassium. Faiblement hygroscopique, ce dernier entre dans la préparation des allumettes, explosifs, feux d'artifice,...

La capacité mondiale de production du chlorate de sodium a atteint, en 1989, près de 7 millions de tonnes, dont 335 000 tonnes aux USA et 450 000 tonnes au Canada. Ce dernier pays a décidé de porter sa capacité de production à 960 000 tonnes, pour répondre à la demande croissante (+ 5 à 10 % par an).

En France, la société Atochem met en œuvre son propre procédé sur les sites de Jarrie (Isère) et de Prémont (Savoie). Atochem va conforter son rang de numéro un européen en doublant sa capacité de production sur le site de Jarrie. Actuellement égale à 45 kt/an, celle-ci sera portée à 75 kt au printemps 1992 et à 90 kt ultérieurement, afin de répondre à la demande croissante. On notera que Atochem est le premier producteur mondial de chlorite de sodium NaClO_2 , préparé par voie chimique à partir du chlorate, et utilisé pour le blanchiment des textiles et le traitement des eaux.

3. Perchlorate de sodium

Le procédé habituel de préparation consiste à oxyder électrochimiquement une solution de chlorate de sodium, et à convertir le sel de sodium obtenu en le faisant réagir sur KCl , NH_4Cl ou HCl pour produire KClO_4 , NH_4ClO_4 et HClO_4 .

Un procédé direct de préparation de solutions concentrées d'acide perchlorique par oxydation du chlore dissous dans de l'acide perchlorique dilué a été proposé ; cependant, la production des perchlorates par conversion de NaClO_4 est particulièrement commode, compte tenu de leur faible solubilité dans l'eau.

La réaction anodique d'oxydation du chlorate en perchlorate s'écrit :



Le potentiel standard associé à ce couple rédox ($E^\circ = 1,19 \text{ V}$) est très voisin de celui correspondant à l'oxydation de l'eau ($E^\circ = 1,23 \text{ V}$). L'optimisation du procédé industriel dépend considérablement du choix du matériau anodique.

La cellule, sans séparateur, comporte des cathodes en acier, nickel ou bronze, et des anodes en platine poli ou en Pb/PbO_2 . Le rendement faradique, compris entre 0,95 et 0,97 chute à 0,85 lorsque des anodes Pb/PbO_2 sont employées. L'ajout de bichromate de sodium dans l'électrolyte évite la réduction des ions ClO_3^- et ClO_4^- , grâce à la formation d'un film passivant qui empêche la diffusion des anions vers la cathode. Un circuit de refroidissement maintient la température de l'électrolyte à 35-45 °C.

La d.d.p. aux bornes d'une cellule fonctionnant sous 15-50 A/dm² est comprise entre 5 et 6,5 V et l'énergie électrique consommée entre 2,5 et 3 kWh/kg. La cellule Pechiney (Chedde) comporte des cathodes en bronze et des anodes en platine.

L'acide perchlorique et ses différents sels trouvent de nombreuses applications en raison de leur pouvoir oxydant élevé, couplé à une stabilité chimique suffisante.

Purs ou mélangés à des matériaux combustibles, les perchlorates peuvent se décomposer de façon explosive, d'où leurs applica-

tions à des fins militaires (autopropulsion des missiles, roquettes et torpilles). NH_4ClO_4 , dont la décomposition n'engendre aucun résidu solide, est également utilisé en tant que comburant spatial, notamment dans les programmes Ariane. Pour fixer les idées, on notera que les propergols solides sont composés d'environ 70 % de NH_4ClO_4 , de 15 % de polyuréthanes et de 15 % de poudre d'aluminium. Un seul tir de la future fusée Ariane V consommera 400 t de NH_4ClO_4 .

Les sels de lithium et de potassium trouvent leur principale application respectivement dans l'industrie des piles et en pyrotechnie. Enfin, les perchlorates sont utilisés pour la production d'oxygène dans les sous-marins et les vaisseaux spatiaux.

Du fait de leur importance stratégique, les données économiques concernant les perchlorates sont peu accessibles. Leur production aux USA en 1974 a été estimée à 25 000 tonnes, soit 12 % de la production de chlorate.

La production française de perchlorate de sodium est concentrée sur les sites de Chedde (Haute-Savoie) et de Jarrie (Isère). L'unité de production de Jarrie, d'une capacité de 8 000 tonnes par an, a été mise en service par la société Atochem en 1990. Elle met en œuvre un procédé continu breveté d'électrolyse du chlorate de sodium. L'essentiel de la production est transféré à Toulouse où la Société Eupera, filiale commune du Français S.N.P.E. et de l'Italien B.P.D., le transforme en perchlorate d'ammonium destiné à la propulsion des fusées, assurant ainsi l'approvisionnement européen en ce comburant d'intérêt stratégique dont le marché est en pleine évolution. Mis à part Atochem, il n'existe que deux autres producteurs occidentaux : Kerr McGee et Pepcon (USA).

II C Hydrométallurgie : Cuivre - Zinc

1. Introduction

De nos jours, la production ou le raffinage de métaux par électrolyse en milieu aqueux concerne - ou pourrait concerner - l'antimoine, l'argent, le bismuth, le cadmium, le cuivre, le manganèse, le nickel, l'or, le plomb et le zinc.

L'électroraffinage consiste à dissoudre anodiquement un métal contenant des impuretés et à effectuer la redéposition cathodique du métal purifié. Les conditions opératoires sont choisies de façon telle que les impuretés métalliques plus nobles que le métal à purifier ne se dissolvent pas et forment un dépôt au fond de la cellule : la boue anodique. Les impuretés moins nobles se dissolvent anodiquement mais ne peuvent être redéposées à la cathode. L'électroraffinage est aussi appelé procédé électrométallurgique à anode soluble.

On peut aussi déposer un métal à partir d'un de ses sels solubles obtenu par traitement du minerai par un procédé électrométallurgique à anode insoluble.

Dans ce chapitre, nous examinerons en détail l'électroraffinage du cuivre et la préparation électrochimique du cuivre et du zinc car ces procédés mettent en jeu des tonnages très importants. Enfin, nous aborderons l'électroalvanisation et l'électroétamage.

La galvanotechnique, qui concerne les dépôts métalliques par une technique électrochimique (galvanoplastie) mais aussi la production directe d'objets (électrofaçonnage), est traitée par ailleurs dans cet ouvrage. La préparation de métaux pulvérulents ne sera pas non plus abordée dans ce chapitre.

Le dépôt électrochimique d'un métal à la cathode est un processus complexe qui comporte de nombreuses étapes : diffusion de l'ion complexé (ou hydraté) vers l'électrode, décomplexation (déshydratation), décharge, incorporation de l'atome au réseau cristallin.

On distingue les métaux dits "normaux" (Pb, Cd) dotés d'une cinétique de dépôt très rapide : la constante intrinsèque de

vitesse k^0 associée au transfert de charge est très élevée, de même que la mobilité de surface de leurs atomes. Au contraire, les métaux dits "inertes" possèdent une constante intrinsèque de vitesse k^0 très faible : le couple rédox M^{2+}/M est lent (irréversible) ; leur dépôt nécessite d'appliquer des surtensions cathodiques élevées. Ces métaux possèdent une forte tendance à former des complexes. Les propriétés d'autres métaux comme le zinc, l'argent et le cuivre, qualifiés de "métaux intermédiaires", ne permettent pas de les classer dans l'une des deux catégories ci-dessus.

Les paramètres de l'électrolyse dont on dispose sont : la densité de courant, la composition et la concentration de l'électrolyte, l'agitation et la température. Le potentiel appliqué n'apparaît pas comme un paramètre car, à cause du montage en série des cellules industrielles, lorsque l'on applique une d.d.p. globale constante aux bornes de la série de cuves, cela revient à fonctionner, pour chacune d'elles, à courant constant.

Ces paramètres influent sur la formation des germes et sur leur croissance. On recherche généralement des dépôts métalliques microcristallins, compacts et adhérents. Il faut pour cela favoriser la formation de nombreux germes cristallins, par exemple en augmentant la surtension cathodique ou la densité de courant ; il faut évidemment veiller à ne pas dépasser la valeur du courant limite de diffusion, ce qui engendrerait un rendement faradique faible et, de surcroît, un dépôt spongieux et peu adhérent.

La décharge des ions H^+ et des molécules d'eau à la cathode, quoique cinétiquement défavorisée dans les conditions de l'électrolyse, génère une faible quantité d'hydrogène qui peut rester dissous dans le métal et affecter la structure et les propriétés des dépôts. On peut ainsi être amené à travailler en milieu tamponné (pH constant) pour assurer un dépôt de qualité suivie.

Dans les procédés à anodes solubles, on peut réduire la tension à appliquer à la cellule en ajoutant à l'électrolyte des additifs tels que les ions chlorures qui facilitent la dissolution du métal et évitent la passivation. Le rôle des anions de l'électrolyte devient crucial s'il s'agit d'ions complexants. En effet, les dépôts résultant de la décharge à cinétique lente d'ions métalliques complexés (par des ions CN^- , tartrates...) sont toujours microcristallins. On pense que l'adsorption d'hydrogène sur les nouveaux germes formés (grâce à la décharge d'ions H^+ , favorisée par un potentiel suffisamment négatif) bloque la croissance des cristaux, imposant la formation continue de nouveaux germes. Ce blocage des sites est également obtenu en ajoutant des inhibiteurs (substances organiques, colloïdes) à l'électrolyte.

2. Hydrométallurgie du cuivre

Certaines applications du cuivre en électrotechnique nécessitent un métal très pur (> 99,5 %). Un tel degré de pureté, très difficile à obtenir par les techniques usuelles de la métallurgie thermique, s'obtient aisément par électrolyse (99,95 à 99,99 %, voire davantage).

2.1. Données thermodynamiques et cinétiques

Le cuivre existe aux degrés d'oxydation 0, I et II et met en jeu les demi-équations rédox suivantes :



On doit donc envisager l'équilibre :



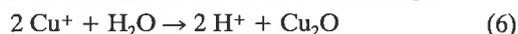
habituellement déplacé vers la gauche. Toutefois, lorsque la température s'élève, il se déplace de plus en plus vers la droite. Pratiquement, la température opérationnelle avoisine 55 °C.

A proximité de l'anode, la dissolution du cuivre provoque un accroissement de la concentration de Cu^{2+} , donc la formation de Cu^+ par déplacement de l'équilibre (4) vers la droite. Les ions

Cu^+ diffusent vers le sein de la solution où ils se dismutent et engendrent ainsi un dépôt de cuivre pulvérulent au fond de la cuve. En présence d'oxygène et d'acide sulfurique, ils se réoxydent en Cu^{2+} selon :



En l'absence d'acide sulfurique, l'oxyde cuivreux précipite :



A la cathode, une densité de courant élevée favorise la réaction (2) de décharge des ions Cu^{2+} . Toutefois, la densité de courant ne devra pas être trop élevée pour éviter la décharge des ions H^+ , ce qui diminuerait le rendement faradique et rendrait le dépôt de cuivre poreux ou spongieux. Pratiquement, on acidifie l'électrolyte afin de favoriser la réaction (5) mais aussi pour redissoudre le dépôt de cuivre pulvérulent, selon la réaction (7) qui consomme également de l'oxygène de l'air :



L'anode (pureté : 98 à 99,5 %) contient des impuretés métalliques plus nobles que le cuivre (Ag, Au, Pt) qui, non oxydables dans les conditions de l'électrolyse, se déposent dans les boues anodiques. Pour séparer l'antimoine, le bismuth et l'arsenic, dont les potentiels standard diffèrent peu de $E_0^2 = 0,337 \text{ V}$, il conviendra de choisir l'électrolyte pour que ces éléments passent dans les boues sous forme de composés peu solubles.

2.2. Description du procédé d'électroraffinage (à anode soluble)

L'électrolyte choisi est une solution d'acide sulfurique à 180-200 g/l et de sulfate cuivrique à 40-45 g/l. Dans ce milieu, la dissolution du cuivre est un processus à deux électrons. Les tentatives de solubiliser le cuivre sous forme d'un sel cuivreux afin de réduire la consommation énergétique d'un facteur 2 ont échoué.

Lorsque l'électrolyse se poursuit, l'électrolyte s'enrichit en impuretés et doit être renouvelé périodiquement. On incorpore de la gélatine à l'électrolyte pour assurer un dépôt de cuivre plus régulier, et de la thiorée qui favorise la réduction des ions cuivriques. Le rendement faradique peut être affecté par la présence d'une grande quantité d'impuretés en fer car on constitue des boucles d'oxydo-réduction : Fe^{3+} formé à l'anode se réduit en Fe^{2+} à la cathode, ce dernier diffusant à nouveau vers l'anode.

Une cellule de type monopolaire est un simple bac parallélépipédique comportant n anodes en cuivre impur et (n + 1) cathodes, ces dernières étant constituées par des feuilles de cuivre électrolytique très pur, d'épaisseur uniforme. La d.d.p. appliquée à la cellule est comprise entre 0,25 et 0,4 V, pour une densité de courant, relativement faible, égale à 2 - 3 A/dm² ; le rendement faradique est alors compris entre 0,90 et 0,98 et la consommation énergétique est égale à 0,25 - 0,30 kWh/kg de cuivre raffiné. Ce procédé relativement "rustique" est plutôt destiné au raffinage de cuivre de qualité variable, renfermant une assez grande quantité d'impuretés.

Le tableau IV présente la décomposition de la d.d.p. totale aux bornes d'une cellule en ses différentes contributions.

Il existe également des cellules bipolaires, qui comportent alors une cathode en cuivre pur et une anode insoluble en bout de cuve. Chaque électrode intermédiaire, non reliée à l'alimentation électrique, se comporte en anode sur une face et en cathode sur la face opposée. Avec ce type de montage, il peut être délicat d'apprécier à partir de quel moment la purification du cuivre brut est terminée. Pour cette raison, le rendement faradique ne dépasse pas 0,75 ; une autre raison que l'on peut invoquer est liée à la géométrie du montage, qui impose l'existence de lignes de courant qui relient directement les deux électrodes terminales. Dans les électrolyseurs de type bipolaire, la distance entre les électrodes peut être abaissée à 33 mm (50 à 110 mm pour les cellules monopolaires), ce qui entraîne une diminution de la chute ohmique dans l'électrolyte (d'où une réduction de la d.d.p. entre deux électrodes voisines d'environ 0,12 V). L'énergie consom-

mée par l'électroraffinage de 1 kg de cuivre est abaissée à 0,22 - 0,28 kWh. Toutefois, ce procédé plus complexe nécessite un contrôle plus rigoureux ; on le destine au traitement de cuivre possédant déjà un degré de pureté relativement important.

TABLEAU IV. - Décomposition de la différence de potentiel totale aux bornes de cellules industrielles de production ; procédés hydrométallurgiques (valeurs moyennes, en volts) :

- (1) *Électroraffinage du cuivre (procédé à anode soluble).*
 (2) *Production de cuivre (procédé à anode insoluble).*
 (3) *Production de zinc (procédé à anode insoluble).*

	(1)	(2)	(3)
Tension thermodynamique	-	0,90	2,00
Surtension anodique	0,03	0,60	0,60
Surtension cathodique	0,08	0,05	0,15
Chute ohmique (électrolyte)	0,10	0,40	0,50
Chute ohmique (électrodes)	0,07	0,50	0,25
d.d.p. totale	0,28	2,45	3,50

Quoi qu'il en soit, le coût de l'énergie électrique ne représente qu'environ 15 % du prix de revient du cuivre électroraffiné.

Pour 100 tonnes de cuivre traité, on récupère, à l'issue de l'électrolyse, 0,5 à 1 tonne de boues anodiques de composition variable : Cu (20 à 50 %), Ag (5 à 25%), Pb (5 à 10%), Au (< 4 %), As, Sb, Sn, etc. On estime que 80 % de l'argent et 15 % de l'or produits mondialement sont extraits des boues provenant de l'électroraffinage de divers métaux, principalement de celui du cuivre.

L'utilisation de courant périodiquement inversé a été proposée afin d'accroître la qualité des dépôts de cuivre. Par exemple, sur une période de 200 secondes, le cuivre se dépose pendant 190 secondes mais, pendant 10 secondes, on applique à cette électrode un potentiel positif de telle façon que 5 % du cuivre précédemment formé se redissolve, éliminant ainsi les excroissances dendritiques.

2.3. Production de cuivre par électrolyse avec anodes insolubles

Ce procédé consiste à traiter directement par électrolyse des minerais relativement riches en cuivre. Ceux-ci sont lixiviés à l'acide sulfurique à 100 g/l, éventuellement après un grillage préalable (cas des sulfures). Au cours de cette opération, on solubilise le cuivre sous forme de sulfate cuivrique. On électrolyse la solution d'acide sulfurique (2 M) et de sulfate de cuivre (0,5 à 1 M) à laquelle on ajoute des additifs tels que la gélatine pour améliorer la qualité du dépôt. La température de travail est comprise entre 40 et 60 °C. L'électrolyte est régénéré lorsque la concentration en cuivre atteint le seuil de 1,5 %.

Les anodes insolubles en alliage plomb-argent recouvert d'oxyde de plomb résistent à la corrosion en milieu sulfurique. Le titane recouvert de métaux précieux a été proposé plus récemment. Sur les anodes, a lieu un dégagement d'oxygène. Le cuivre se dépose sur les cathodes en aluminium ou en titane, qui sont périodiquement ôtées de la cellule et découpées pour récupérer le cuivre.

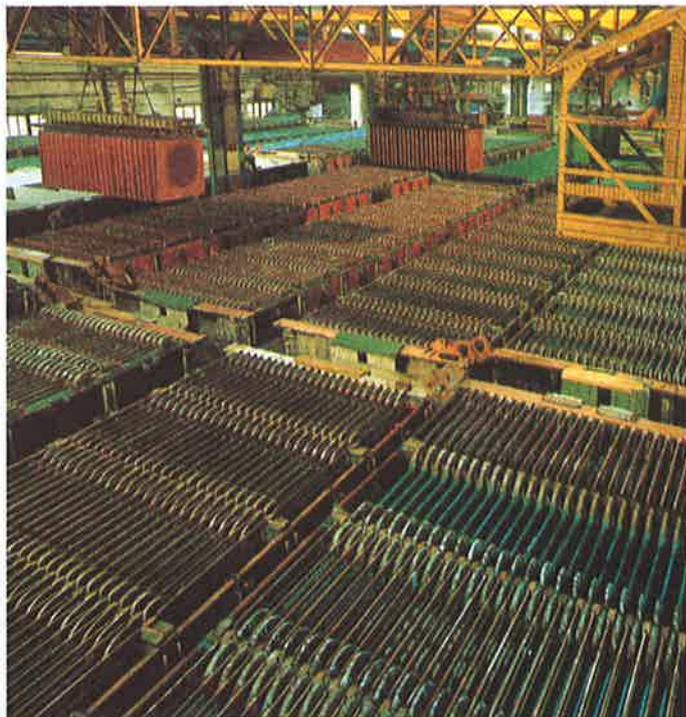
Typiquement, on opère sous 1,8 à 2,5 V, avec une densité de courant de 1,3 A/dm². La consommation énergétique est alors comprise entre 2 et 2,5 kWh/kg et le rendement faradique entre 0,80 et 0,96. Le tableau IV présente la décomposition de la d.d.p. totale aux bornes d'une telle cellule en ses différentes contributions.

2.4. Production et utilisations du cuivre

Grâce à son exceptionnelle conductivité électrique, plus de 50 % du cuivre produit mondialement est utilisé en industrie électrique et électronique. Sa résistance à la corrosion en fait un matériau approprié pour l'industrie chimique et l'industrie alimentaire. 30 % du cuivre sert à la préparation d'alliages tels que le laiton, le bronze, le Monel,...

La raffinerie électrolytique d'Olen (Belgique) de la société M.H.O. (Métallurgie Hoboken-Overpelt) possède la plus grande capacité d'Europe : 330 kt/an (4^e rang mondial). La seule raffinerie française, de la C.G.E.P. (Compagnie Générale d'Électrolyse du Palais - Groupe Pechiney) est implantée au Palais-sur-Vienne (Haute-Vienne), à proximité d'un barrage sur la Vienne, au Pas de la Mule, qui lui assure la moitié de ses besoins en énergie électrique, sur un total de 24 millions de kWh. Sa capacité de production, égale à 50 kt/an, ne couvre qu'un dixième de la consommation nationale.

Les photos II C 1 et II C 2 représentent la salle d'électrolyse du Palais-sur-Vienne et la préparation des anodes par coulée avant électroraffinage.



Photographie II C 1 : Salle d'électrolyse du Palais-sur-Vienne (Haute-Vienne) - Cellules d'électroraffinage du cuivre - Documentation C.G.E.P. (Pechiney).



Photographie II C 2 : Coulée du cuivre impur (99,5 %) sous forme d'anode, au Palais-sur-Vienne (Haute-Vienne) - Documentation C.G.E.P. (Pechiney).

En 1983, la production et la consommation de cuivre raffiné étaient estimées à 44 000 et 390 000 t en France et à 9 700 000 et 9 100 000 t dans le monde.

La production mondiale de cuivre par le procédé électrochimique à anode insoluble ne représente que 10 % de la production totale, mais la majorité du cuivre par voie chimique produit doit être raffiné (par électrolyse). Un taux de croissance annuel de 2,8 % est prévu pour les dix prochaines années.

Le prix du cuivre est très fluctuant (marché spéculatif). Par exemple, de 15 F/kg en avril 1974, il a chuté à 6,50 F/kg en décembre 1976.

Bibliographie spécifique :

V.T. Isakov, "Electrolysis of Copper", 2^e édition, Metallurgiya, Moscou, 1970.

3. Hydrométallurgie du zinc

3.1. Préparation du zinc par électrolyse

Nous avons dit plus haut que la production du cuivre par hydrométallurgie ne concerne que 10 % de la production totale de ce métal. Par contre, on peut considérer qu'aujourd'hui 80 % du zinc est produit par électrolyse avec anodes insolubles, ce qui représente 5.10⁶ tonnes de zinc. Cette situation est due au fait que le procédé électrothermique est ici plus délicat à mettre en œuvre. Le zinc produit électrochimiquement possède une pureté qui peut atteindre 99,995 %.

Le minerai de zinc le plus fréquemment utilisé est le sulfure (blende). Transformé en sulfate ou en oxyde par grillage, il est

ensuite dissous dans l'acide sulfurique. On doit purifier la solution obtenue afin d'éliminer toutes les impuretés plus nobles que le zinc qui, sinon, se déposeraient cathodiquement au cours de l'électrolyse. Pour cela, on précipite d'abord les hydroxydes insolubles, puis un traitement à la poudre de zinc précipite les éléments les plus nobles sous forme métallique.

L'électrolyse est effectuée dans une cellule comportant des anodes en Pb/PbO₂ et des cathodes, initialement en aluminium, qui se recouvrent de zinc. Périodiquement, ces dernières sont retirées de la cellule d'électrolyse ; le zinc déposé est décollé (opération de stripping) sous forme de feuilles qui seront fondues en lingots (voir *photo II C 3*).

L'électrolyte est constitué de la solution purifiée de sulfate de zinc à 125-170 g/l, acidifiée par H₂SO₄ à 150-190 g/l. Dans ce milieu, la tension de décharge des ions Zn²⁺ est voisine de - 0,75 V alors que celle correspondant à la décharge des ions H⁺ est voisine de 0 V. Thermodynamiquement, le dépôt de Zn sur cathode de zinc n'est donc pas possible (contrairement au dépôt de cuivre sur cuivre). En fait, ce dépôt est possible pour des raisons de cinétique : le courant d'échange associé au système rédox Zn²⁺/Zn, de l'ordre de j₀ = 100 A/dm², est considérablement plus grand que celui associé au système H⁺/H₂ sur le même matériau d'électrode (j₀' de l'ordre de 10⁻⁸ A/dm²).

Pour la réaction globale :



la tension thermodynamique est égale à 2,02 V, si on se réfère à l'électrolyte décrit ci-dessus. Pour une densité de courant égale à 4 A/dm², la surtension anodique correspondant au dégagement d'oxygène sur anode de plomb est égale à 760 mV, tandis que la surtension cathodique correspondant au dépôt de zinc vaut 120 mV ; la chute ohmique étant voisine de 240 mV, la d.d.p. totale aux bornes de la cellule avoisine donc 3,2 V. Bien entendu, cette valeur dépend de la température, de la composition de l'électrolyte et de la densité de courant imposée. Le *tableau IV* présente la décomposition de la d.d.p. totale aux bornes d'une cellule en ses différentes contributions.

Le procédé électrolytique a été breveté par le Français Létrange en 1881 et exploité aux USA dès 1916 par la société Anaconda.



Photographie II C 3 :
"Stripping" des cathodes - Production électrolytique du zinc - Documentation Vieille Montagne.

Ensuite, une usine de ce type s'est implantée sur le continent européen, à Viviez (Aveyron), en 1921. Dans le procédé d'électrolyse « Superjumbo » développé par la société Vieille-Montagne, l'intensité par cellule est égale à 115 000 A pour une densité de courant faible (4 à 7 A/dm²) ; la tension électrique appliquée aux cellules est comprise entre 3,2 et 3,7 V. Le rendement faradique est voisin de 0,90 et la consommation énergétique est comprise entre 2,95 et 3,5 kWh/kg. On travaille à 30-40 °C car une température trop élevée réduirait la surtension de dégagement d'hydrogène et favoriserait ainsi la décharge simultanée des ions H⁺ et Zn²⁺, et par conséquent un abaissement du rendement faradique. Ce dernier peut également être abaissé à cause de la redissolution du zinc déposé dans le milieu qui contient de l'acide sulfurique.

Le groupe Vieille-Montagne est le premier producteur de zinc du monde. Sa capacité annuelle de production est de 625 000 tonnes en 1990, dont 600 000 tonnes par voie électrolytique, pour une production du monde occidental de 5.10⁶ tonnes (dont 30 % dans des installations de conception Vieille-Montagne). En France, le procédé électrolytique est mis en œuvre sur le site d'Auby (Nord) ; il correspondait à la production de 200 000 tonnes de métal en 1988.

La photo II C 4 représente la salle d'électrolyse de l'usine Vieille-Montagne de Balen (Belgique).

la corrosion : galvanisation par électrolyse (voir paragraphe suivant), par immersion dans le zinc fondu ou par métallisation (procédé consistant à projeter du métal en fusion au moyen d'un pistolet), protection cathodique (anodes sacrificielles). La protection de l'acier absorbe 45 % de la production.

La production de fils a pris un nouvel essor grâce au développement de la métallisation.

Grâce à son excellente résistance à la corrosion atmosphérique, le marché du métal laminé destiné à la couverture des bâtiments a connu un développement remarquable au XIX^e siècle. De nos jours, l'utilisation d'alliages (avec le cuivre et le titane) se développe car ces alliages possèdent des caractéristiques mécaniques et physiques améliorées permettant de conduire à de nouvelles utilisations.

Parmi les "alliages de fonderie", on distingue ceux dans lesquels le zinc est l'élément majoritaire (Zamak, Ilzro) et les alliages à base de cuivre dans lesquels le zinc ne représente que 5 à 40 % : laiton, bronze, maillechort. Certains alliages Cu-Zn à mémoire de forme, coûteux, possèdent de nombreuses applications potentielles.

L'industrie chimique consomme du zinc sous forme de poudres et de poussières. Dans l'industrie électrochimique, le zinc constitue à la fois le boîtier collecteur d'électrons et le matériau anodi-



Photographie II C 4 :
Salle d'électrolyse de
Balen (Belgique) - Pro-
duction électrolytique
du zinc - Documenta-
tion Vieille Mont-
agne.

En 1988, l'autre producteur de zinc en France, la société Meta-leurop, avait une capacité de production de 110 000 tonnes basée sur le procédé thermique Imperial Smelting. En 1988, la production française totale de métal de première fusion s'est élevée à 274 000 tonnes.

Le coût du zinc, très fluctuant ces dernières années (inférieur à 5 F/kg en 1987, supérieur à 10 F/kg en 1989), semble actuellement se stabiliser. Disposant de très faibles stocks de métal, le marché réagit instantanément ou par anticipation à toutes les situations industrielles, politiques et sociales. Signalons également que le zinc est très concurrencé par l'aluminium et les matières plastiques.

Les propriétés électrochimiques remarquables du zinc justifient sa principale utilisation dans le domaine de la protection contre

que des piles salines de type Leclanché : Zn/ZnCl₂,NH₄Cl,gel/MnO₂,C. Pour les piles alcalines Zn/KOH/MnO₂,C, le matériau anodique (poudre de zinc amalgamé) est placé au centre du boîtier, le collecteur étant un clou en laiton. On assiste actuellement au développement des piles zinc-air qui, grâce à leurs performances, pourraient concurrencer les piles au lithium dans certaines applications ponctuelles.

Enfin, l'oxyde de zinc, obtenu en oxydant de la vapeur métallique, entre dans la fabrication des pneumatiques et des peintures.

L'énergie électrique entre pour 1/3 dans le coût de production du zinc. De nouvelles anodes à diffusion d'hydrogène ont été proposées récemment pour diminuer la surtension anodique et ainsi réduire les dépenses énergétiques. L'hydrogène est injecté dans le corps poreux de l'anode, qui contient un catalyseur d'oxyda-

tion de l'hydrogène. D'autres améliorations de cellules ont également été proposées (se reporter au paragraphe "Cuivre").

3.2. Électro galvanisation (électrozingage)

Pendant de nombreuses années, la galvanisation du fer a été réalisée par immersion dans du zinc fondu. Dans les années 80, le dépôt électrolytique a été envisagé, notamment pour les carcasses de voiture. De nos jours, cette technique est de plus en plus utilisée aux USA : la capacité des usines d'électro galvanisation est d'environ 10 millions de tonnes d'acier en 1989.

Le recouvrement de 1 m² d'acier demande environ 40 g de zinc. Les 10 millions de tonnes d'acier nécessitent seulement environ 50 000 tonnes de zinc, ce qui est peu par rapport à la production par électrolyse d'une usine classique (100 000 à 200 000 t/an).

L'électrolyse d'une solution à base de chlorure de zinc est généralement réalisée selon le procédé à anodes solubles. Un électrolyte à base de sulfate est également utilisable, avec anodes solubles ou insolubles. Les usines de conception plus ancienne continuent d'utiliser des anodes insolubles à base de plomb (ou plomb-argent). Toutefois, les usines de conception moderne préfèrent adopter des anodes en titane recouvert d'oxydes métalliques (DSA).

Les conditions opératoires sont généralement les suivantes :

Zn²⁺ : 100 g/l ; H₂SO₄ : 5-10 g/l ; Al³⁺ : 1-2,5 g/l

Température : 60 °C maximum ; pH : 1,5

Densité de courant : 80-150 A/dm².

Bibliographie spécifique

"Économie et Géographie : Zinc et Cadmium", Chambre Syndicale du Zinc et du Cadmium, Levallois-Perret, 4^e trimestre 1989.
E. Van Den Neste, *The Canadian Mining and Metallurgical Bulletin*, août 1977, 1.

4. Conclusion

Pour la production du cuivre et du zinc par électrolyse avec anodes insolubles, le faible rendement énergétique a pour origine le large espacement entre les anodes et les cathodes d'une part, et la surtension anodique de dégagement d'oxygène sur les anodes Pb/PbO₂ d'autre part. On notera que les anodes à base de plomb, qui se corrodent peu en milieu acide sulfurique, contaminent légèrement (par le plomb) le métal déposé à la cathode.

De nombreuses tentatives d'amélioration du procédé ont été proposées, notamment :

- diminution des surtensions anodiques par l'addition d'un catalyseur dans l'électrolyte (exemple : ions Co^{II}), ou utilisation de DSA ; dans ce dernier cas, s'il existe beaucoup de rapports et de publications sur ce sujet, peu d'essais en vraie grandeur ont été réalisés industriellement ;

- réduction de la distance inter-électrodes, rendue possible par un positionnement plus rigoureux des électrodes ;

- circulation de l'électrolyte, injection d'air, pour améliorer le transfert de masse et permettre ainsi d'opérer à des densités de courant plus élevées. Cette dernière technique a permis de réaliser les meilleures performances.

Une autre technologie complètement différente consisterait à utiliser des cathodes tridimensionnelles, c'est-à-dire des cellules à lit fluidisé en carbone ou en métal. Toutefois, dans ce type de configuration, la distribution du potentiel est très irrégulière et les particules ont tendance à coalescer, ce qui supprime l'intérêt du lit fluidisé. Ces cellules, habituellement destinées à la récupération de métal dans les effluents, peuvent néanmoins trouver des applications dans le futur, du fait que l'on sera amené à traiter des minerais de plus en plus pauvres en cuivre (0,5 à 1,5 % aux USA). Pour l'instant, on considère généralement que les progrès réalisables sur les cellules classiques, couplées à l'utilisa-

tion d'un procédé d'extraction liquide-liquide pour concentrer les solutions trop diluées en cuivre, permettront d'éviter d'avoir recours à cette nouvelle technologie.

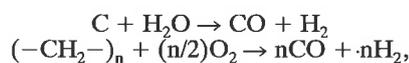
Bibliographie spécifique

M. Jaccaud, *L'Actualité Chimique*, février 1980, 25.

II D Électrolyse de l'eau

1. Généralités

Les procédés de préparation de l'hydrogène par voie chimique, notamment ceux basés sur les réactions suivantes :



sont économiques mais ne permettent pas l'obtention d'un gaz de grande pureté.

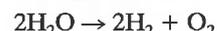
Au contraire, l'électrolyse de l'eau fournit de l'hydrogène de haute pureté (> 99,995 %) et de l'oxygène en tant que sous-produit. Cet hydrogène est nécessaire pour certaines applications particulières pour lesquelles la pureté (et non le coût) est le facteur déterminant. On peut citer l'hydrogénation des matières grasses alimentaires ou l'industrie des semi-conducteurs.

La décision de l'implantation d'une unité de production dépend du prix de l'énergie électrique mais surtout du coût de l'électrolyseur. La concurrence est en effet sévère entre les procédés chimiques et électrochimiques.

On pense que dans le futur l'hydrogène pourrait avoir un rôle à jouer pour le stockage et le transport de l'énergie. H₂ serait produit à coût réduit par les centrales nucléaires et utilisé ensuite dans les sites urbains dans des piles à combustible. Pour ce faire, il conviendra, auparavant, de mettre au point des électrodes électrocatalytiques performantes.

2. Aspects thermodynamiques et cinétiques

Quel que soit le pH, le potentiel réversible de décomposition de l'eau (E_d), selon la réaction globale :



est E_d^o(298) = 1,23 V, si l'on se place à 25 °C, que l'on néglige les coefficients d'activité, et que l'on considère que les gaz se dégagent sous 1 atm.

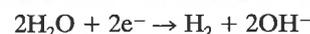
Toutefois, dans les conditions de l'électrolyse, cette valeur diffère légèrement. Par exemple, lorsque l'électrolyte est de la soude à 20 % en poids, à 80 °C, E_d(353) = 1,146 V.

En effet, on peut écrire :

$$E_d = E_d^o + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(p\text{H}_2)(p\text{O}_2)^{1/2}}{a(\text{H}_2\text{O})}$$

avec E_d^o(353) = 1,154 V et p_{H₂} = p_{O₂} = 1 - p_{H₂O} = 0,62 atm car les gaz produits sont saturés en vapeur d'eau et la pression totale vaut 1 atm. Enfin, l'activité de l'eau a(H₂O), qui est égale au rapport de la pression de vapeur d'eau en équilibre au-dessus de la solution de soude et de la pression de vapeur saturante de l'eau à la même température, vaut 0,814.

La cinétique de dégagement d'hydrogène, selon la réaction :



est généralement lente sur la cathode métallique. Ce couple rédox n'est rapide que sur platine platiné ou palladium palladié ; toutefois, il n'est pas économiquement envisageable d'utiliser ce type de matériau industriellement. A l'anode, la réaction de dégagement d'oxygène a lieu selon :



Le couple OH^-/O_2 est également lent sur la plupart des métaux. Afin d'illustrer ces propos, nous rappelons dans le *tableau V* quelques données cinétiques, à savoir le courant d'échange j_0 (en A/dm^2) et la constante de Tafel b (en V) correspondant aux deux réactions qui nous intéressent.

TABLEAU V. - Données cinétiques pour les réactions de dégagement d'oxygène ou d'hydrogène (courant d'échange exprimé en A/dm^2).

Couple rédox	Électrolyte	Électrode	$\log(j_0)$	b (V)
$\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$	H_2SO_4 1 M	Pt	- 6,8	0,122
OH^-/O_2	KOH 1 M	Ni	- 5,45	0,063
H^+/H_2	HCl 0,1 M	Pt platiné	- 1,16	0,030
$\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$	NaOH 6 M	Ni	- 3	0,140
$\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$	NaOH 0,1 M	Pt	- 1,2	0,114

En conséquence, les termes cinétiques (surtensions anodiques et cathodiques) sont relativement élevés dans ce processus d'électrolyse. Le choix des matériaux d'électrodes revêt donc ici une importance particulière.

3. Description du procédé

Pour répondre aux besoins du marché, il existe des cellules de faible capacité (puissance 5 kW) et des plus grosses unités pouvant dépasser 10 MW. Récemment, des cellules à "électrolyte solide" ont été mises sur le marché.

Pour limiter les problèmes de corrosion, on préfère utiliser un électrolyte basique (potasse à 20-40 % en poids) plutôt qu'acide. La température est souvent supérieure à 70 °C. L'alimentation de la cellule demande une eau très pure, en particulier sans ions Cl^- .

Aux anodes en platine poli, efficaces mais très coûteuses, on préfère le nickel ou l'acier nickelé sur lesquels on réalise un dépôt électrocatalytique à base d'oxyde de nickel. Les cathodes en acier sont aujourd'hui remplacées par des électrodes plus performantes recouvertes d'alliages de nickel très divisés. Le séparateur est habituellement en amiante.

La cellule Stuart, de conception relativement ancienne (750 installations de par le monde au cours des 50 dernières années), est de type monopolaire. Elle possède une puissance nominale de 200 kW.

La cellule EI 250, de la société Electrolyser Inc., est de conception plus moderne. La d.p.p. aux bornes est de 1,85 V, pour une intensité de 10 kA, correspondant à une densité de courant égale à 25 A/dm^2 . Elle produit 42 m^3 d'hydrogène par heure (et 21 m^3 d'oxygène) ; l'énergie électrique requise est égale à 4,4 kWh/m^3 .

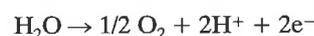
Considérons une cellule, comportant des électrodes en acier nickelé espacées de 23 mm et un diaphragme en amiante de 3 mm d'épaisseur, et fonctionnant sous 5 A/dm^2 avec un électrolyte constitué de soude à 20 %. Le *tableau VI* présente la décomposition de la d.p.p. totale aux bornes d'une telle cellule en ses différentes contributions, selon F. Hine.

Des cellules fonctionnent à plus haute température, sous pression (30 atm) pour minimiser le terme de chute ohmique en réduisant la taille des bulles de gaz produites. De telles cellules sous pression, très compactes, produisent l'oxygène nécessaire à bord de certains sous-marins nucléaires. Dans ce cas particulier, c'est alors l'hydrogène qui est un sous-produit valorisable.

TABLEAU VI. - Décomposition de la différence de potentiel totale aux bornes d'une cellule industrielle d'électrolyse de l'eau.

Tension thermodynamique	1,146
Surtension anodique	0,35
Surtension cathodique	0,47
Chute ohmique (électrolyte)	0,098
Chute ohmique (diaphragme)	0,017
Chute ohmique (effet de bulles)	0,1
Chute ohmique (électrodes)	0,03
d.p.p. totale	2,21 V

Les électrolyseurs "haute pression" sont petit à petit remplacés par des cellules de type SPE (Solid Polymer Electrolyte), très compactes et légères. Dans ce nouveau procédé, l'eau est oxydée à l'anode selon :



Les protons traversent la membrane et réagissent sur la cathode pour générer de l'hydrogène. L'électrolyte est une membrane de type Nafion, perméable aux cations (voir le paragraphe consacré au procédé chlore/soude). De faible épaisseur (0,25 mm ou moins), une de ses faces est plaquée sur l'anode et l'autre face sur la cathode. Les deux électrodes sont poreuses pour permettre l'évacuation des gaz formés. De telles cellules, fonctionnant sous 2 V à 1 000 A ($j = 107 \text{ A}/\text{dm}^2$), peuvent produire 0,42 m^3 d'hydrogène par heure.

Enfin, de nouvelles électrodes Ta/Ta₂O₅-IrO₂, de type DSA, possédant une bonne activité catalytique vis-à-vis du dégagement d'oxygène, sont actuellement en cours d'étude.

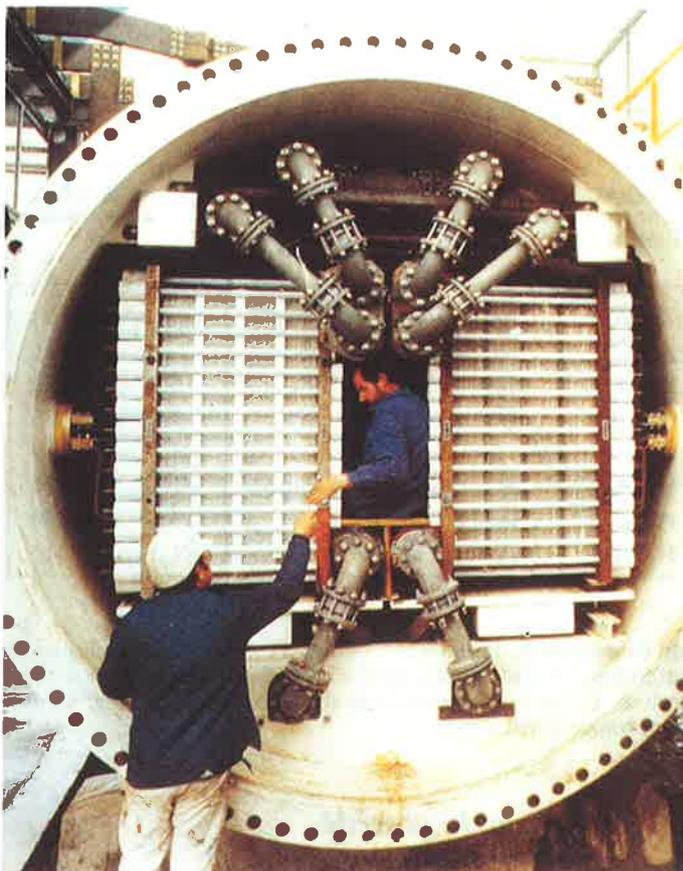
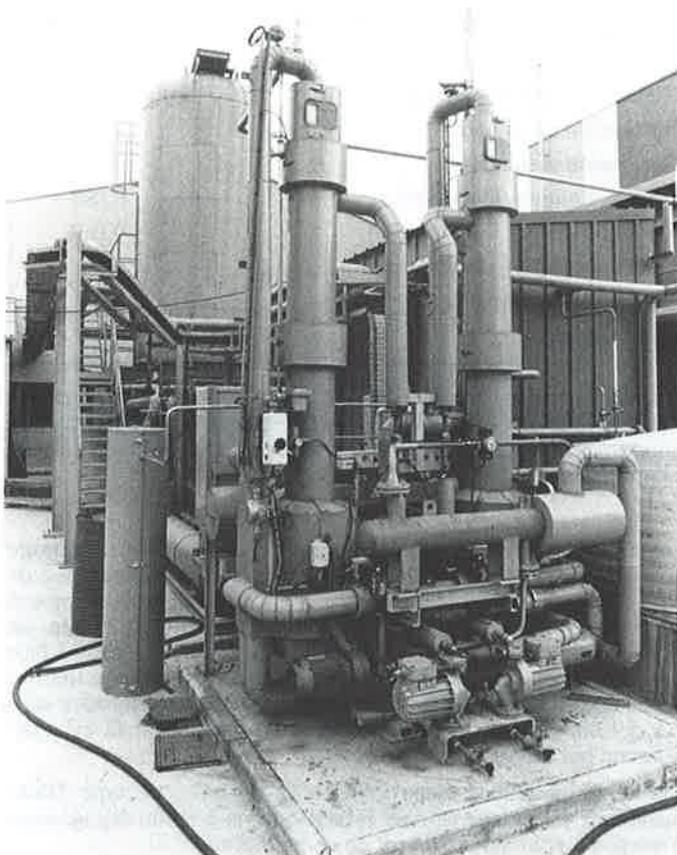
4. L'électrolyse de l'eau en France

Le procédé électrochimique a fait récemment l'objet d'études aux laboratoires de la CGE à Marcoussis, à l'EDF, et fait actuellement l'objet d'un développement par Alstom, notamment pour la fourniture d'hydrogène très pur destiné à la fusée Ariane. La production française est estimée à 40 000 t.

Grâce au développement des centrales nucléaires qui assurent aux "heures creuses" la fourniture d'énergie électrique à un coût compétitif, la France est un site privilégié pour la mise en place de ce type d'électrolyseurs, qui possèdent une grande souplesse d'utilisation.

En 1976, au démarrage du programme de recherche français, on pouvait soit choisir d'améliorer les performances des électrolyseurs classiques fonctionnant avec un électrolyte basique (potasse), soit s'orienter vers la voie nouvelle de l'électrolyse en présence d'un polymère électrolyte solide (SPE) ou enfin opter pour l'électrolyse à très haute température en phase vapeur, avec électrode de zircone. C'est la première de ces possibilités qui a été sélectionnée. L'action a été supportée par la DGRST, EDF et GDF. Les électrolyseurs alors sur le marché représentaient un coût d'investissement trop élevé pour concurrencer efficacement la filière chimique de préparation à partir du gaz naturel, d'où la nécessité de mettre au point de nouveaux électrolyseurs plus performants au moindre coût. Le projet de construction d'un pilote industriel sur le site du Pont-de-Claix (Isère) par la société Alstom-ACB a été retenu. Ce pilote fonctionne à 120 °C, sous une pression de 30 atm et avec une densité de courant de 100 A/dm^2 . A l'électrolyte (potasse à 40 %), on ajoute du silicate de potassium pour améliorer la durée de vie des diaphragmes en amiante. Il comporte un empilement de diaphragmes et d'électrodes bipolaires en nickel imprégné d'un catalyseur. Cette unité pilote de 2,4 MW est représentée sur la *photo II D 1*.

Une autre unité prototype de 20 MW, fruit d'une collaboration EDF-GDF-L'Air Liquide, est représentée sur la *figure 4*. Elle a été mise en service à Waziers (Nord) en 1989. La *photo II D 2* présente quelques détails de l'électrolyseur.



Photographie II D 1 : Production électrolytique d'hydrogène - Unité 2,4 MW du Pont-de-Claix (Isère) - Documentation Rhône-Poulenc.

Photographie II D 2 : Production électrolytique d'hydrogène - Détails de l'électrolyseur de Waziers (Nord) - Documentation EDF.

UNITE INDUSTRIELLE D'ELECTROLYSE AVANCEE DE WAZIERS

Puissance : 20 MW

4 000 Nm³/h d'hydrogène
2 000 Nm³/h d'oxygène

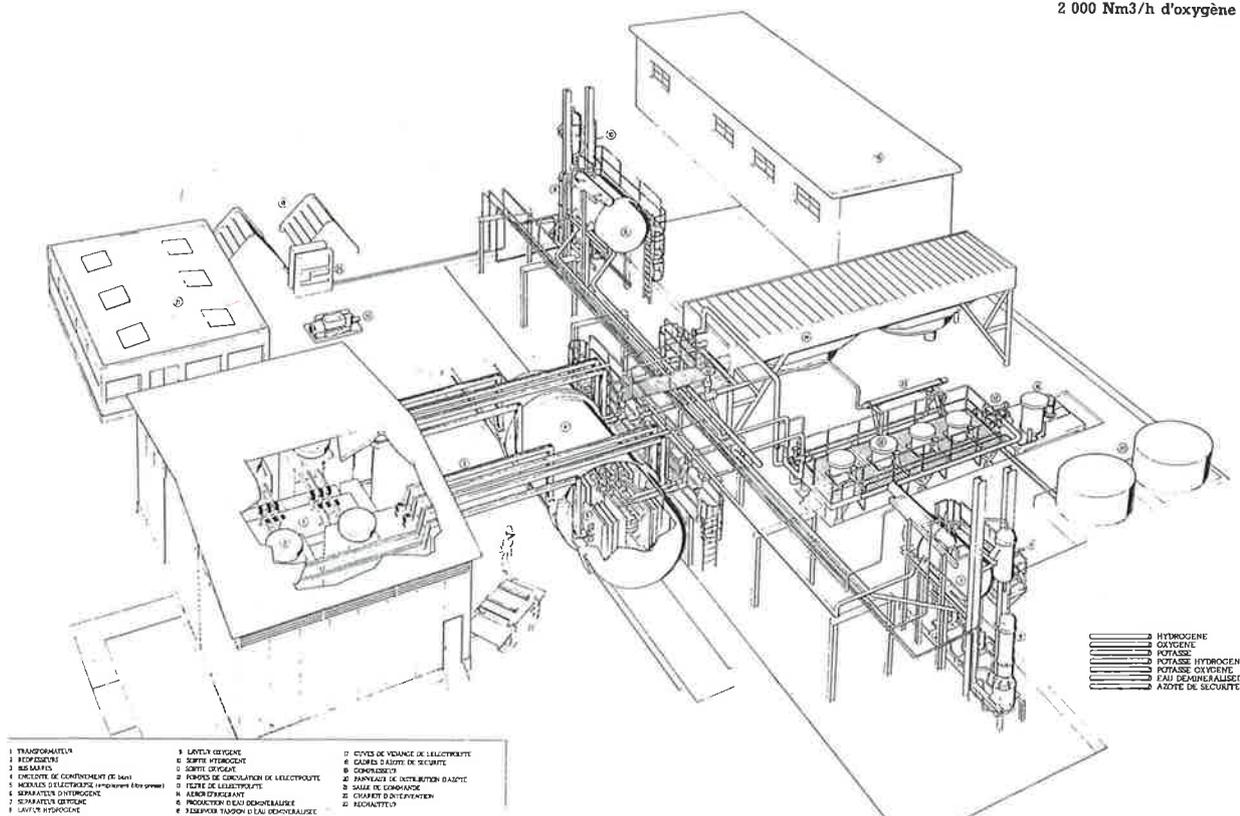


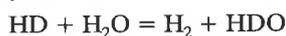
FIGURE 4. - Schéma de l'unité de production électrolytique d'hydrogène de Waziers (Nord) - Documentation EDF.

Signalons que les prochaines versions de la fusée Ariane seront équipées intégralement de moteurs cryogéniques, utilisant de l'hydrogène et de l'oxygène liquide. L'hydrogène produit à Waziers est ainsi destiné aux bancs d'essais au sol pour les moteurs d'Ariane.

Dans un avenir plus ou moins proche, EDF espère implanter des sites de production d'hydrogène électrolytique de plus grande capacité, de mise en service rapide s'adaptant à la charge du réseau, afin de gérer au mieux la production des centrales nucléaires, notamment pendant les périodes où la consommation en énergie électrique est faible.

5. Production électrolytique d'eau lourde

La cinétique de dégagement de l'hydrogène est plus rapide que celle correspondant au deutérium. Des électrolyseurs en cascade permettent ainsi de préparer "l'eau lourde", enrichie à 99,8 %, à partir d'eau naturelle ne contenant que 150 mg de deutérium par litre. L'eau lourde se concentre dans la cellule au cours de l'électrolyse. La solution concentrée est transférée dans une cellule plus petite qui le concentre encore plus, et ainsi de suite. HD (et D₂) qui se dégagent doivent être récupérés, sous forme de HDO, par la réaction d'échange en phase vapeur, effectuée en présence d'un catalyseur :



Le procédé, qui consomme énormément d'énergie électrique ne peut être implanté que dans des pays où celle-ci est très bon marché (Amérique du Nord, Norvège). Signalons toutefois que le coût réel de production de l'eau lourde n'est pas aussi élevé que l'on pourrait l'imaginer car de l'hydrogène très pur est produit simultanément. L'eau lourde, dont le prix actuel avoisine 300 à 500 \$/kg, est utilisée en tant que ralentisseur de neutrons dans les réacteurs nucléaires.

Bibliographie spécifique

- M. Chemla et J. Périé, "La séparation des isotopes", P.U.F., Paris, 1974.
J. Pottier et R. Aureille, *L'Actualité Chimique*, mai 1983, 15.
"DER 86 - Faits marquants", rapport EDF-DER, Paris, 1987, 15.
F. Gruhier, *La Vie Électrique*, mai 1991, 30.
C. Comninellis et G.P. Vercesi, *J. Applied Electrochem.*, 1991, 21, 136.

II E Autres procédés en milieu aqueux

1. Permanganate de potassium

Pour des raisons économiques, le procédé électrochimique de préparation a supplanté le procédé chimique.

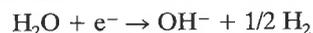
La première étape consiste à oxyder le minerai MnO₂ (pyrolusite) par l'oxygène de l'air en présence de potasse pour donner du manganate de potassium :



Dans le procédé chimique, le manganate est oxydé par le chlore pour produire le permanganate. Ce dernier peut aussi être obtenu par dismutation du manganate, en présence de CO₂ ; on forme alors du carbonate et du permanganate de potassium.

Le procédé électrochimique permet des économies importantes en potasse. L'électrolyte est une solution de manganate de potassium (200 g/l) et de potasse.

A l'anode, on oxyde les ions manganate tandis qu'à la cathode on réduit l'eau, engendrant ainsi un dégagement d'hydrogène et la formation d'ions OH⁻ :



Des anodes en fer ne subissent pas de corrosion dans l'électrolyte alcalin, mais l'acier recouvert de nickel est plus adapté. La tension anodique doit être réglée pour éviter la réaction concurrente de dégagement d'oxygène ; pour la même raison, on impose une température de fonctionnement inférieure à 60 °C et une densité de courant anodique exceptionnellement faible comprise entre 0,5 et 1,5 A/dm².

La protection de l'anode vis-à-vis de la corrosion dépend de son aptitude à se passer ; aussi, l'électrolyte ne doit-il pas comporter une trop grande concentration en ions Cl⁻ ou NO₃⁻.

Les cathodes en fer sont souvent gainées d'un revêtement poreux (PVC, par exemple) pour diminuer l'apport de permanganate à la cathode où il se réduirait. Pour une tension aux bornes de la cellule monopolaire comprise entre 2,5 et 3 V, le rendement faradique est compris entre 0,55 et 0,90 et la consommation énergétique entre 0,77 et 0,85 kWh/kg.

Lorsque la teneur en manganate a été abaissée au dixième de la valeur initiale, on interrompt l'électrolyse. Le permanganate est obtenu par cristallisation, après refroidissement de la solution.

Des cellules bipolaires de type filtre-pressé, utilisées aux U.S.A., permettent une production plus importante. L'électrolyte circule dans la cellule grâce à un dispositif de pompage puissant. La d.p.p. totale aux bornes de ces cellules est comprise entre 140 et 170 V (60 fois 2,3 à 2,8 V) pour un courant total de 1 200 à 1 400 A. Le rendement faradique est alors égal à 0,90 et la consommation électrique à 0,5 kWh/kg. Toutefois, il convient d'ajouter à cette valeur l'énergie nécessaire pour assurer le pompage.

Le permanganate de potassium est un agent oxydant utilisé notamment en chimie fine. La production mondiale annuelle est d'environ 40 000 tonnes.

2. Manganèse - Bioxyde de manganèse

Le manganèse est le métal le plus électropositif que l'on puisse préparer par électrolyse en solution aqueuse. L'oxydation des ions Mn²⁺ à l'anode doit être évitée, de même que le dégagement d'hydrogène à la cathode (par le maintien du pH à une valeur voisine de 7).

L'électrolyte purifié contient du sulfate de manganèse, du sulfate d'ammonium, du SO₂ dissous à 0,1 g/l (pour éviter la formation de MnO₂). Les anodes sont en Pb-Ag (1 %), les cathodes en Hastelloy, en acier inox ou en titane.

La d.d.p. est voisine de 5,1 V pour une densité de courant comprise entre 4 et 6 A/dm², un rendement faradique de 0,60 et une consommation d'énergie de 8 à 9 kWh par kg de métal.

Le bioxyde de manganèse existe à l'état naturel dans un minerai appelé pyrolusite, qui contient 60 % de MnO₂. Toutefois le bioxyde de manganèse qui constitue le matériau cathodique des piles Leclanché, des piles alcalines et de certaines piles au lithium doit posséder des propriétés particulières que ne possède pas l'oxyde naturel : degré d'hydratation, taille des cristaux et, surtout, imperfections dans le réseau cristallin qui lui confèrent des propriétés de conduction électrique remarquables.

Le procédé électrochimique est basé sur l'électrolyse d'une solution de sulfate de manganèse (environ 1 M) et d'acide sulfurique (environ 1 M) à 90-100 °C. Les cellules possèdent des anodes en graphite, Pb/PbO₂ ou titane, sur lesquelles le bioxyde de manganèse se dépose. La réaction anodique :



possède une cinétique complexe, limitée par des étapes chimiques : hydrolyse et dismutation d'une espèce adsorbée. Aussi, la densité de courant appliquée est-elle volontairement limitée à

0,5-1,5 A/dm² pour une d.d.p. aux bornes de la cellule comprise entre 2,2 et 3 V.

A la cathode, l'hydrogène se dégage.

Le rendement faradique est compris entre 0,75 et 0,95, notamment à cause de l'intervention de la réaction anodique concurrente de dégagement d'oxygène. On arrête l'électrolyse lorsque l'épaisseur de bioxyde sur les anodes atteint 2 à 3 cm ; les anodes sont alors retirées de la cellule et le dépôt ôté mécaniquement.

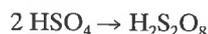
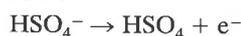
De nouvelles cellules filtre-presses plus performantes sont actuellement au stade pilote industriel.

Mises à part les applications en tant que matériau cathodique dans les piles mentionnées plus haut, MnO₂ trouve des applications en tant qu'agent oxydant en chimie fine et dans l'industrie pharmaceutique.

La production actuelle de l'ordre de 100 000 tonnes, concentrée au Japon, est en augmentation rapide.

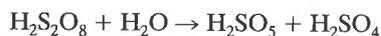
3. Acide persulfurique - Persulfates

L'électrolyse de l'acide sulfurique peut conduire, dans certaines conditions, à l'acide persulfurique H₂S₂O₈. Le mécanisme de la réaction anodique est assez mal connu. On a proposé, par exemple, un mécanisme E.C. :



La tension électrique standard n'est pas connue avec précision. On opère dans les cellules comportant des cathodes en plomb ou en graphite, sur lesquelles a lieu un dégagement d'hydrogène, et des anodes en métal platiné (tantale, niobium, titane) pour lesquelles la surtension de dégagement d'oxygène est élevée.

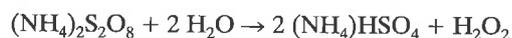
La concentration de l'acide sulfurique (environ 730 g/l) est choisie pour éviter la formation d'acide monopersulfurique H₂SO₅ (acide de Caro) selon la réaction de décomposition :



L'acide monopersulfurique se décomposant lui-même en H₂SO₄ et O₂, on fonctionne à basse température et on impose une densité de courant élevée (jusqu'à 150 A/dm²) pour que la vitesse de formation de H₂S₂O₈ soit très supérieure à sa vitesse de décomposition. L'électrolyte doit être épuré des impuretés catalytiques vis-à-vis de cette réaction de décomposition ; le compartiment anodique est séparé du compartiment cathodique au moyen d'un diaphragme.

L'électrolyse du mélange (NH₄)₂SO₄ (250 g/l) + H₂SO₄ (250 g/l) présente un rendement faradique plus élevé (0,70 à 0,80). La température de fonctionnement est de 30 °C ; la d.d.p. aux bornes des cellules de 4 500 A est comprise entre 5,5 et 6,5 V et la consommation énergétique est de l'ordre de 1,8 à 2,2 kWh par kg de (NH₄)₂S₂O₈.

Le persulfate d'ammonium, récupéré par cristallisation, est une matière première envisageable pour la préparation du peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée), par la réaction d'hydrolyse à 110 °C :



Ce procédé est aujourd'hui quasiment abandonné au profit de la préparation de H₂O₂ par voie chimique (oxydation/hydrogénation de l'éthyl-anthraquinone). Actuellement, quelques usines préparent annuellement 2 000 à 10 000 tonnes de persulfate. En France, le persulfate d'ammonium est produit par la société L'Air Liquide, sur le site de Chalon-sur-Saône.

Le marché du persulfate d'ammonium est très diversifié : industrie des matières plastiques et du caoutchouc synthétique (catalyseurs de polymérisation), traitements de surface (gravure de circuits imprimés), industrie textile (oxydation des colorants) et diverses autres applications liées à son pouvoir oxydant.

L'acide monopersulfurique trouve son principal débouché dans la lutte contre la pollution : décyanuration des effluents liquides industriels.

4. Bichromate de potassium

Le procédé électrochimique de préparation de bichromate de potassium par oxydation de solutions acides d'ions chromiques concerne surtout la régénération du Cr(VI) à partir de solutions qui ont servi à l'oxydation de molécules organiques, de solutions de décapage ou de solutions utilisées pour le polissage.

Le milieu initial contient de l'acide sulfurique et des ions Cr³⁺ dont les concentrations respectives dépendent de l'origine de la solution. Par exemple, une solution résultant de l'oxydation de composés organiques est environ 1 M en Cr(III) et 3 M en H₂SO₄, mais on peut être amené à rencontrer des concentrations cent fois plus faibles.

On doit disposer d'anodes possédant une bonne conductivité électronique, capables d'accepter des densités de courant élevées (pour une conversion rapide du chrome III) et chimiquement stables en milieu oxydant très acide (environ 0,1 M en chrome VI ; 3 M en H₂SO₄). Les anodes en plomb recouvert de PbO₂, peu coûteuses, possèdent les propriétés requises. De plus, sur ce matériau, la surtension correspondant au dégagement d'oxygène est élevée, ce qui autorise un rendement faradique correct pour la conversion en défavorisant la réaction parasite de dégagement de O₂.

On notera que le rendement faradique passe de 0,95 pour les solutions molaires en Cr³⁺ à 0,30-0,50 pour les solutions cent fois plus diluées.

De nouvelles cellules bipolaires filtre-presses comportant des anodes en alliage de plomb, des cathodes en acier et une membrane en Nafion sont aujourd'hui disponibles, permettant d'opérer en continu.

5. Electro-étamage

L'utilisation principale de l'acier étamé concerne la fabrication de boîtes de conserves pour l'industrie alimentaire, mais d'autres applications ont été proposées : revêtement d'étain pour la visserie ou l'industrie électronique.

L'étamage électrolytique industriel a vu le jour en 1934 en Allemagne ; aujourd'hui, le procédé concerne environ 130 usines implantées dans 37 pays. Il existe quatre types d'électrolytes : sulfate stanneux, stannate alcalin, halogénure stanneux ou fluoroborate stanneux.

Par exemple, pour le procédé "Ferrositan", les conditions opératoires sont les suivantes :

Sn²⁺ : 30 g/l ; Sn⁴⁺ < 1 g/l ; H₂SO₄ : 20 g/l

Fe³⁺ : 4-8 g/l ; additifs : < 10 g/l

Température : 40-50 °C

Densité de courant : 30 à 35 A/dm²

III. ÉLECTROLYSE PRÉPARATIVE EN MILIEU IGNÉ

L'électrolyse en milieu igné, c'est-à-dire en présence d'un "sel fondu", permet l'obtention d'éléments très électropositifs (métaux alcalins, alcalino-terreux, aluminium) ou très électronégatifs (fluor) pour lesquels l'électrolyse en milieu aqueux est impossible (compte tenu des valeurs trop positives ou trop négatives des potentiels standard) et pour lesquels les procédés chimiques traditionnels tels que la métallothermie, la carbothermie, la sili-cothermie, présentent des inconvénients majeurs.

Dans ce chapitre, nous traiterons, par ordre d'importance décroissante, les principaux procédés d'électrolyse en milieu igné. Ces procédés présentent, par rapport aux procédés d'électrolyse en milieu aqueux, certaines particularités, que nous passerons rapidement en revue :

- Tout d'abord, les sels fondus possèdent un domaine d'électroactivité très différent qui autorise des réactions impossibles à effectuer en milieu aqueux.

- Le rendement faradique est quelquefois plus faible qu'en milieu aqueux à cause de la solubilité notable du métal produit cathodiquement dans le sel fondu (formation d'un "nuage métallique") ; le métal peut alors diffuser vers la surface de l'électrolyte, où il est oxydé par l'oxygène atmosphérique, ou diffuser vers l'anode et réagir avec les produits formés à cette électrode (souvent des halogènes) pour reformer le sel initial.

- Un phénomène particulier se produit parfois, appelé "effet d'anode", caractérisé par une augmentation considérable de la d.d.p. aux bornes de la cellule lorsque l'on applique un courant constant ; la mouillabilité de l'anode n'est alors plus assurée (le contact triphasique n'existe plus) et des arcs électriques sont observés à la surface de l'anode passivée. Ce phénomène, observé au cours de l'électrolyse de fluorures fondus avec des anodes de carbone, est dû à la formation à la surface de ces dernières d'une couche isolante de fluorure de graphite CF_x (voir les paragraphes "aluminium" et "fluor"). Il résulte de la surchauffe locale à l'interface une évaporation de l'électrolyte et une détérioration de l'électrode de carbone, avec émission de produits gazeux fluorés (HF, CF_4 , fluorocarbones divers).

- Enfin, des problèmes technologiques particuliers se posent, liés notamment à la haute température et à la corrosion, d'où un choix particulier de matériaux pour la construction des cellules et pour les électrodes.

"L'électrolyse en milieux de sels fondus, technologie moderne beaucoup plus développée que l'on ne le suppose habituellement (plus de 15 millions de tonnes de métal annuelles), reste encore bien souvent une solution "pointue", qui nécessite impérativement une approche de spécialiste, mais économiquement très compétitive, voire incontournable" (Y. Bertaud, Conférence présentée lors des Journées d'Etude des Sels Fondus 1990, Marseille).

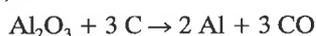
III A Aluminium

1. Introduction

L'aluminium est, après l'acier, le métal le plus utilisé. La production mondiale avoisine 2.10⁷ tonnes par an, ce qui place cette industrie électrochimique en seconde position, juste après le chlore-soude. Ceci est dû aux nombreuses utilisations de ce métal et à l'abondance relative du minerai (la bauxite). On notera que l'aluminium est le métal le plus abondant de la croûte terrestre ; toutefois, les gisements actuellement exploités ne sont situés ni en Europe ni aux USA.

Le minerai contient, outre de l'oxyde d'aluminium, de la silice et des oxydes métalliques tels que l'oxyde de fer. Attaqué par la soude sous pression, l'aluminium passe en solution sous forme d'aluminate. L'alumine pure est obtenue par précipitation et traitement thermique.

L'étude thermodynamique montre que la réduction de l'alumine par le carbone ne peut être réalisée qu'à des températures très élevées (2 000 °C) :



Cette réaction nécessite des fours spéciaux et conduit à un métal impur contenant jusqu'à 6 % de carbure d'aluminium. On préfère donc effectuer la réduction électrochimique de l'alumine.

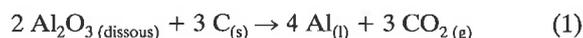
Compte tenu de l'électropositivité élevée du métal, l'électrolyse ne peut avoir lieu en milieu aqueux.

Le procédé actuel, basé sur l'électrolyse de l'alumine dissoute dans de la cryolithe (Na_3AlF_6) fondue, à des températures voisines de 1 000 °C, a fait l'objet, la même année (1886), d'un dépôt de brevet aux USA par Hall et en France par Héroult. De gros progrès technologiques ont été réalisés mais le principe de base est toujours le même.

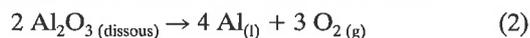
Le procédé Alcoa, basé sur l'électrolyse de solutions de chlorure d'aluminium en milieu igné, a été proposé plus récemment, mais n'a concerné qu'une petite unité de production aux USA, actuellement arrêtée.

2. Données thermodynamiques et cinétiques

Au cours de l'électrolyse de l'alumine, les ions complexés Al(III) se réduisent à la cathode pour engendrer le métal. La réaction anodique pourrait être le dégagement d'oxygène mais aucun matériau d'électrode adéquat n'a été découvert pour l'instant. En présence d'anodes en carbone, il se dégage principalement du CO_2 . La réaction électrochimique globale correspondant à la préparation de quatre moles d'aluminium consomme donc douze faradays :



La variation d'enthalpie libre qui lui est associée est égale à 1 440 kJ, à 960 °C. Cette réaction est énergétiquement plus favorable que celle correspondant au dégagement d'oxygène, dont la variation d'enthalpie libre associée est égale à 2 560 kJ :



La consommation des anodes de carbone selon la réaction (1) induit donc une tension de décomposition de 1,19 V alors que cette tension serait égale à 2,21 V si on devait considérer la réaction (2).

La décharge des ions Al(III) complexés a lieu sur la cathode d'aluminium, ce qui induit une surtension cathodique relativement faible (< 0,2 V) qui dépend de l'acidité R_c de l'électrolyte, définie comme le quotient du nombre de moles de NaF par le nombre de moles de AlF_3 . Les ions Na^+ assurent le transport du courant et se déchargent avec une cinétique lente, entraînant la formation concomitante d'une faible quantité de sodium, gazeux à cette température.

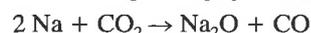
A l'anode, étant donné que les ions oxydes libres O^{2-} n'existent pas dans la solution, la réaction fait intervenir la décharge d'espèces complexées oxygénées. Thermodynamiquement, à des températures comprises entre 950 et 1 000 °C, l'intervention de l'équilibre de Boudouard (3) devrait impliquer la formation majoritaire de CO (99 %) :



En fait, des études cinétiques ont montré que CO_2 est le produit primaire, fruit d'une réaction à l'électrode complexe.

Ne connaissant pas la nature exacte de toutes les espèces oxygénées $[O^{-II}]$ présentes en solution, on pense qu'un complexe activé surfacique, formé sur l'anode, se transforme lentement en monoxyde de carbone adsorbé dont la désorption est lente, ou réagit de façon plus rapide que les ions $[O^{-II}]$ en solution pour aboutir au dioxyde de carbone qui se désorbe rapidement.

Les gaz anodiques contiennent néanmoins du monoxyde de carbone, par suite de l'intervention de l'équilibre de Boudouard (3) et des réactions chimiques parasites de réduction de CO_2 , principalement par l'aluminium :



En effet, l'aluminium possède une certaine solubilité dans le sel fondu et diffuse vers l'anode pour y réagir avec CO_2 , de même que les vapeurs de sodium formées en faible quantité à la cathode.

Lorsque la teneur en alumine dissoute est insuffisante (< 1,5 %), une polarisation de l'anode apparaît, appelée parfois

“effet d’anode” ; elle est caractérisée par une augmentation considérable de la différence de potentiel aux bornes de la cellule (elle peut dépasser 30 V) si l’on travaille à courant constant, ce qui est le cas en industrie. Des arcs électriques se produisent entre l’anode et l’électrolyte. Des dégagements gazeux abondants de CO, CF₄ (3 à 25 %) et d’autres composés fluorocarbonés gazeux sont également observés ; ils résultent notamment de la décomposition thermique des fluorures de graphite (CF_x)_n, composés solides isolants formés à la surface de l’anode aux potentiels élevés.

La surtension anodique est invariablement supérieure à 0,4 V. Aux concentrations élevées en alumine, la cinétique réactionnelle apporte la contribution majoritaire. Lorsque la concentration en alumine diminue, s’ajoute un terme de surtension de concentration. Quoique les dégagements gazeux à l’anode facilitent le transfert de masse, le phénomène se complique aux basses concentrations en alumine car la modification de la tension interfaciale induit un accroissement du diamètre des bulles.

La faible valeur du rendement faradique, comprise entre 0,85 et 0,95, est attribuable à deux raisons : la recombinaison partielle des produits de l’électrolyse d’une part, et, d’autre part, la formation de boucles d’oxydo-réduction dues à la présence d’un couple rédox dont les deux espèces Ox et Red sont solubles dans l’électrolyte (exemples d’impuretés : phosphore, vanadium).

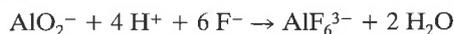
3. Description du procédé

Nous décrivons ci-dessous le procédé Hall-Héroult, qui est actuellement le seul utilisé ; le procédé Alcoa, de conception plus récente, sera traité en fin de chapitre.

3.1. Electrolyte

Le solvant dont les propriétés répondent le mieux aux spécifications requises (possédant une tension de décomposition supérieure à celle de Al₂O₃, bon conducteur et de faible tension de vapeur, ...) est la cryolithe Na₃AlF₆, dont la température de fusion est 1 010 °C. On électrolyse des solutions contenant 1 à 6 % d’alumine. Divers additifs permettent d’abaisser la température de travail ou d’accroître le rendement faradique : AlF₃ en excès (5 à 15 %), LiF (0 à 5 %), MgF₂ (0 à 5 %) et CaF₂ (1 à 2 %). La température de travail est comprise entre 940 et 980 °C.

La cryolithe naturelle du Groenland est aujourd’hui entièrement remplacée par de la cryolithe de synthèse, produite notamment par réaction de l’acide fluorhydrique sur une solution alcaline d’aluminate :



AlF₃ est un acide de Lewis et NaF une base de Lewis. L’acidité du bain, définie par le rapport $R_c = n(\text{NaF})/n(\text{AlF}_3)$, est égale à 3 pour la cryolithe pure. Cette valeur correspond à la “neutralité”. L’acidité doit être contrôlée pour assurer un fonctionnement correct des cellules. Le fluorure de lithium est une base de Lewis plus faible que NaF, tandis que MgF₂ et CaF₂ sont des acides de Lewis faibles.

La structure du bain fondu a donné lieu à de nombreux travaux. Il semble aujourd’hui établi que la cryolithe fondue est dissociée entièrement en ions Na⁺ et (AlF₆)³⁻, les ions hexafluoroaluminate eux-mêmes étant dissociés selon :



Lorsque l’on ajoute de l’alumine, de nouvelles espèces apparaissent, telles que (Al₂O₂F₄)²⁻ et (Al₂OF₆)²⁻

3.2. Electrodes

Les cellules comportent une anode consommable en carbone et une cathode liquide en aluminium, en contact avec une sole en carbone.

Pour les blocs de carbone cathodiques qui constituent les revêtements internes des cellules, en contact avec la cathode d’aluminium liquide, une grande pureté n’est pas exigée ; on peut utiliser de l’anthracite, du graphite ou du coke métallurgique. Les blocs sont jointoyés les uns aux autres à l’aide d’une pâte constituée d’un mélange de brai et de coke de granulométrie définie.

Les anodes précuites ont une résistivité électrique voisine de 5.10⁻³ Ω cm. Elles sont préparées à partir de coke de pétrole calciné ayant un très faible résidu en cendres (< 0,4 %), afin d’éviter une contamination de l’électrolyte en cours d’opération. On prépare une pâte en mélangeant le coke avec un liant à base de brai ; après mise en forme, la cuisson s’effectue à une température de l’ordre de 1 000 °C. Ces anodes supportent des densités de courant comprises entre 60 et 130 A/dm².

La photo III A 1 représente l’opération de changement d’anodes précuites en cours d’électrolyse.



Photographie III A 1 : Changement d’anodes dans une cuve de production d’aluminium - Documentation Aluminium Pechiney.

Un autre type d’anode a été utilisé : les anodes Söderberg sont des anodes “continues” constituées par une gaine métallique placée au-dessus de la cellule d’électrolyse et à l’intérieur de laquelle on introduit périodiquement la pâte carbonée. L’énergie dissipée par effet Joule, résultant du passage du courant électrique dans l’électrode elle-même et dans l’électrolyte, suffit à cuire la pâte carbonée, qui est progressivement rechargée pour compenser la consommation par la réaction électrochimique. Ces électrodes ont une résistivité électrique environ 30 % plus élevée que celle des anodes précuites. Plus économiques car elles ne nécessitent pas de mise en forme ni de cuisson, elles induisent néanmoins une consommation électrique plus importante et sont aujourd’hui quasiment abandonnées.

L'industrie de l'aluminium a de bonnes raisons de souhaiter trouver un nouveau matériau anodique : outre les problèmes liés à la protection de l'environnement et le coût du carbone consommé à raison de 0,5 tonne par tonne d'aluminium produit, le remplacement des anodes toutes les deux ou trois semaines est une opération délicate et coûteuse. D'autre part, la consommation continue de carbone au cours de l'électrolyse interdit d'envisager des cellules bipolaires.

Le matériau de substitution idéal devra posséder les caractéristiques suivantes :

- résistance chimique vis-à-vis de l'oxygène et de la cryolithe fondue à haute température (1 000 °C), de façon à avoir un niveau de contamination acceptable de l'aluminium produit,
- activité catalytique vis-à-vis du dégagement d'oxygène,
- faible résistivité électrique,
- bonne résistance aux chocs thermiques,
- coût raisonnable.

La société Moltech, du groupe de Nora, a été créée avec comme objectif spécifique le développement et l'amélioration de procédés industriels en milieu sel fondu et en particulier la mise au point d'électrodes non carbonées (anodes et cathodes) pour l'industrie de l'aluminium. Des progrès significatifs furent obtenus en 1984, suite à une observation de Duruz : l'addition de cérium dans la cryolithe fondue occasionne sur les anodes un dépôt conducteur d'oxyfluorure de cérium (appelé cerrox) qui possède les propriétés requises.

Certes, un dégagement d'oxygène sur une anode de type NCA ("Non-Consommable Anode") induirait une tension thermodynamique supérieure de un volt à celle calculée pour le procédé à anode consommable en carbone. Toutefois, ce désavantage pourrait être compensé par d'autres améliorations, par exemple une chute ohmique plus faible en raison de la diminution de l'espace entre l'anode et la cathode.

Plusieurs substrats ont été testés : céramique conductrice, métal... La société Moltech, en coopération avec Alcan, essaie présentement de développer les recherches dans cette voie prometteuse qui pourrait induire, à terme, une révolution technologique dans l'industrie électrochimique de l'aluminium semblable à celle qui a suivi l'introduction des DSA dans l'industrie du chlore-soude.

3.3. Cellule d'électrolyse

La capacité des cuves ne cesse d'augmenter grâce aux perfectionnements techniques apportés ces dernières années. A l'usine Pechiney de Saint-Jean-de-Maurienne (Savoie), on est passé de 130 kA à 180 kA en 1976 et enfin à 280 kA en 1986. La *photo III A 2* présente une cuve de 295 kA, destinée au futur site de Dunkerque (Nord).

La *figure 5* représente le schéma d'une cellule de production d'aluminium par le procédé Hall-Héroult.

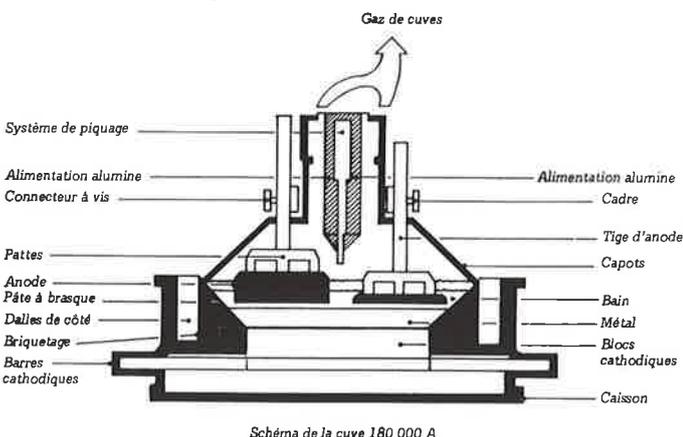


Schéma de la cuve 180 000 A

FIGURE 5. - Schéma d'un électrolyseur destiné à la production d'aluminium - Documentation Aluminium Pechiney.



Photographie III A 2 : Cuve 295 kA de production d'aluminium - Dunkerque (Nord) - Documentation Aluminium Pechiney.

Les dimensions des cellules sont le plus souvent comprises entre 9 et 12 m de long, 3 à 4 m de large et 1 à 1,5 m de haut. Les cathodes, disposées dans le fond de la cellule, sont constituées de carbone, matériau le plus résistant à l'agressivité de la cryolithe à 1 000 °C. En fait, elles ne sont jamais en contact direct avec le bain puisqu'elles sont en permanence recouvertes d'une nappe d'aluminium liquide. La décharge des ions Al(III) a donc lieu sur aluminium et non pas sur carbone, ce qui induit une faible sur-tension cathodique.

L'équilibre thermique de la cellule doit être soigneusement réalisé afin d'optimiser son fonctionnement. L'intensité du courant est réglée pour maintenir la masse de l'électrolyte en fusion grâce à l'effet Joule, à l'exception d'une mince couche d'électrolyte solidifié en surface et sur les parois latérales de la cellule. Cette couche d'électrolyte gelé permet d'éviter la corrosion des parois de la cellule.

L'intensité très élevée du courant continu dans la cellule engendre des champs électromagnétiques considérables qui génèrent des déformations de l'interface électrolyte fondu/nappe d'aluminium liquide ; afin d'éviter les courts-circuits entre la cathode liquide et les anodes fixes, celles-ci sont placées à une distance moyenne constante (5 cm) de la cathode. Elles sont réglables en hauteur, afin de compenser l'usure.

La d.d.p. aux bornes des cellules augmente de 4 à 4,5 V lorsque la concentration en alumine dissoute diminue de 6 à 2 %. Lorsque celle-ci devient inférieure à 1,5 %, l'effet d'anode commence. Il convient donc de réalimenter la cellule en alumine avant d'atteindre ce seuil, en brisant la croûte d'électrolyte solidifié présente au-dessus du bain.

Les cuves Pechiney sont équipées d'un système de régulation comportant un ordinateur central et un microprocesseur par cuve, afin d'ajuster la distance inter-électrodes et régler la teneur en Al_2O_3 et AlF_3 dans les bains.

La production d'une tonne d'aluminium génère 20 à 30 kg de rejets gazeux fluorés (principalement du HF), du SO_2 , du CO_2 et un peu de CO.

La protection de l'environnement exige le traitement des gaz issus des cellules d'électrolyse, et de gros efforts ont été entrepris. Le procédé le plus efficace est le traitement à sec qui consiste à injecter de l'alumine dans le courant gazeux, afin d'absorber le HF. 98,5 % des effluents fluorés sont ainsi traités ; le fluorure d'aluminium produit est recyclé dans les cellules. Certaines unités de production plus anciennes épurent les effluents gazeux au travers de laveurs à eau. Les rejets liquides sont

ensuite traités par la chaux, générant la formation de résidus solides de fluorine (CaF₂). Lorsque les eaux usées sont traitées par un mélange de soude et d'aluminium, la cryolithe ainsi formée est recyclable partiellement dans les cellules.

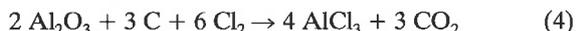
A ces problèmes d'environnement s'ajoutent ceux liés à la fabrication des anodes de carbone, qui s'opère généralement sur un site industriel différent.

3.4. Procédé Alcoa

Des efforts de recherche ont été menés depuis de nombreuses années pour développer un procédé en milieu de chlorures fondus. La très faible conductivité de AlCl₃ impose l'utilisation d'une solution de chlorure d'aluminium dans NaCl fondu ou d'un mélange de chlorures alcalins fondus.

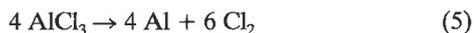
Dans le procédé Alcoa, qui est actuellement abandonné, il s'agit d'un bain NaCl-LiCl (60 %-40 %) dans lequel on dissout 2 à 15 % de AlCl₃. La température est de 700 °C, c'est-à-dire 300 °C au-dessous de celle exigée pour le procédé Hall-Héroult.

La préparation du chlorure d'aluminium à partir de l'alumine s'effectue en milieu parfaitement anhydre selon la réaction :



Ce procédé consomme donc du carbone au cours de cette étape chimique préalable à l'électrolyse.

Le chlore nécessaire à la réaction (4) provient de l'électrolyse de AlCl₃ selon :



Le bilan global résultant de la combinaison des réactions (4) et (5) est donc strictement identique à celui du procédé Hall-Héroult, qui a l'avantage de s'effectuer en une seule étape selon la réaction (1). Cependant, dans les cellules Alcoa, pour une densité de courant voisine de 100 A/dm², le rendement énergétique serait de 10 % supérieur à celui du procédé Hall-Héroult.

4. Électroraffinage et recyclage de l'aluminium

Le procédé Hall-Héroult permet de produire de l'aluminium dont la pureté peut atteindre 99,95 % si l'électrolyte et les anodes de carbone contiennent peu d'impuretés.

On peut obtenir de l'aluminium de très haute pureté (> 99,99 %) par électroraffinage (procédé "Gadeau 3 couches" utilisé par Pechiney), généralement en milieu de fluorures fondus, dans des cellules spéciales où l'anode et la cathode sont disposées horizontalement (anode au fond de la cuve).

La composition de l'électrolyte utilisé dans le procédé Pechiney initial (en 1932) était la suivante : NaF : 17 %, AlF₃ : 23 %, BaCl₂ : 60 %, pour une température de travail de 750 °C. Un électrolyte ne comportant que des fluorures fondus à la température de 750 °C a ensuite été proposé par la société Aluminium Industrie A.G. : NaF : 18 %, AlF₃ : 48 %, CaF₂ : 16 %, BaF₂ : 18 %.

Au cours de l'électroraffinage, le métal le moins noble (l'aluminium) passe en solution et se redépose à la cathode, exempt d'impuretés. L'alliage liquide à purifier, plus dense que l'électrolyte, constitue l'anode soluble ; l'aluminium raffiné, moins dense, se dépose à la cathode et surnage.

Dans certains cas, il est nécessaire d'éliminer de l'alliage à raffiner un (ou plusieurs) constituant(s) particulier(s) avant de procéder au raffinage électrolytique. Ainsi, si l'alliage initial contient du magnésium, métal moins noble que l'aluminium, on l'élimine sous forme de MgF₂ en le faisant réagir, dans un four, sur AlF₃.

Dans ce procédé d'électroraffinage, la d.d.p. aux bornes des cellules de 18 000 A est voisine de 5,5 V, la densité de courant de 150 A/dm² et la consommation énergétique de 23 kWh/kg. L'usine de Mercus (Ariège) appartenant à Aluminium Pechiney possède une capacité de 4 800 t/an.

Un procédé à plus basse température a été proposé plus récemment, utilisant un électrolyte à base de chloroaluminate et des anodes solubles solides et non pas liquides. La pureté de l'aluminium ainsi produit est inférieure à 99,9 % ; ce procédé ne semble pas utilisé à grande échelle industriellement. On notera également que de l'aluminium ultrapur (> 99,99 %) peut être préparé par cristallisation fractionnée.

Par ailleurs, le recyclage de l'aluminium permet d'économiser 90 % des dépenses d'énergie nécessaires à l'élaboration du métal de première fusion (par le procédé Hall-Héroult), ce qui rentabilise les opérations de collecte. En France, en 1989, la production d'aluminium "de deuxième fusion" (recyclé) s'élevait à 233 000 tonnes, soit 2/5 de la production totale.

5. Coût - Production - Utilisations

La consommation énergétique théorique pour la préparation d'aluminium selon le procédé Hall-Héroult est égale à 6,5 kWh/kg de métal ; en pratique, la valeur moyenne avoisine 14,5 kWh/kg. L'augmentation de la taille des cuves a néanmoins permis de passer en dessous du seuil de 13 kWh/kg (pour les cellules Pechiney à 280 kA).

L'énergie électrique nécessaire à la production d'un kilogramme d'aluminium est donc environ cinq fois plus élevée que celle nécessaire à la production d'un kilogramme de chlore. Ceci est dû à trois raisons : tout d'abord, la décharge des ions Al(III) implique 3 faradays, ensuite Al a une très faible masse atomique et, enfin, le rendement énergétique des cellules est relativement faible. En effet, ainsi que le montre le *tableau VII*, la tension thermodynamique ne représente que 27 % de la d.d.p. totale appliquée aux bornes d'une cellule. Cette dernière comporte deux autres composantes principales : la surtension anodique (12 %) et, essentiellement (60 %), la chute ohmique dans les électrodes - autant dans l'anode que dans la cathode -, dans les amenées de courant et dans l'électrolyte. Ce dernier terme, très important, est dû à l'espacement (environ 5 cm) entre l'anode et la cathode. Celui-ci permet d'éviter les courts-circuits entre l'anode et la nappe d'aluminium liquide en mouvement sous l'effet du champ magnétique ; il permet, en outre, de maintenir l'électrolyte à la température adéquate.

TABLEAU VII. - Décomposition de la différence de potentiel totale aux bornes d'une cellule industrielle de production d'aluminium, $j = 70 \text{ A/dm}^2$.

Tension thermodynamique	1,19
Surtension anodique	0,48
Surtension cathodique	0,05
Chute ohmique (électrolyte)	1,42
Chute ohmique (électrodes)	<u>1,17</u>
d.d.p. totale	4,31 V

Une unité de production classique peut contenir quelque 240 cellules de 180 kA montées en série. Une telle unité peut produire environ 120 kt d'aluminium par an.

Une série de 120 cuves de 280 kA a été mise en service par Pechiney à Saint-Jean-de-Maurienne (Savoie) en 1986 ; elle possède une capacité de production de 90 000 tonnes/an. Prochainement, Pechiney va construire une nouvelle unité de production d'aluminium ultramoderne, d'une capacité de 215 000 t/an, sur le site de Dunkerque (Nord), à proximité de la centrale nucléaire de Gravelines (Nord). La première cuve (295 kA) devait démarrer en décembre 1991.

Le coût de l'électricité constitue le facteur déterminant de la viabilité économique d'une usine d'aluminium dans un pays donné. L'augmentation substantielle des tonnages d'aluminium de première fusion produit depuis une quinzaine d'années ne concerne

que des pays qui disposent d'électricité à faible coût (Canada, Australie).

A titre d'exemple, peu après la crise pétrolière de 1973, les parts des USA et du Japon représentaient respectivement 28 % et 8 % de la production mondiale. En 1983, la production de ces deux pays a diminué en valeur absolue (d'un facteur 3 pour le Japon) et en valeur relative (leurs parts respectives devenant 23 % et 3 %). Aujourd'hui, la production japonaise (35 000 tonnes en 1989) ne représente plus que 0,19 % de la production mondiale, évaluée à plus de 18 millions de tonnes. Pendant cette même période, la production française a peu varié ; elle est aujourd'hui d'environ 335 000 tonnes. Ces données économiques sont résumées dans le *tableau VIII*.

TABLEAU VIII. - *Évolution de la production d'aluminium de première fusion (kt)*. (Source : European Aluminium Association, Düsseldorf, 1990).

	1975	1983	1989
Monde "occidental"	9 902	11 098	14 473
dont :			
France	383	361	335
RFA	678	743	742
Norvège	595	715	859
USA	3 518	3 353	4 030
Canada	880	1 091	1 557
Australie	214	478	1 241
Japon	1 013	256	35
Pays à économie dirigée	2 765	3 247	3 666
dont :			
Chine	180	400	720
URSS	2 100	2 400	2 450
Monde entier	12 667	14 345	18 139

Il convient toutefois de signaler que Pechiney est le troisième producteur mondial d'aluminium de première fusion (869 kt en 1989, soit 4,8 %), derrière Alcoa (2 046 kt) et Alcan (1 643 kt), mais que les 3/5 de sa production sont réalisés hors des frontières de l'Hexagone. La société Aluminium Pechiney possède un savoir-faire qui la place à la pointe de la technologie du procédé Hall-Héroult (mise au point des cellules 280 kA, notamment). Depuis 1980, une cuve sur deux construite dans le monde porte la signature Aluminium Pechiney ; en 1986, plus de 2 100 exemplaires de la cuve 180 kA avaient été vendus à travers le monde.

La hausse constante du prix des matières premières et le coût de l'énergie ont poussé les pays industrialisés à pratiquer le recyclage des déchets métalliques. Par exemple, l'aluminium recyclé représentait 54,6 % de la production de métal primaire aux USA en 1988.

Le prix actuel d'un kilogramme d'aluminium peut être évalué à 14 F.

En France, compte tenu de la production totale réalisée dans l'Hexagone, des importations, des exportations, de la variation des stocks et de la récupération à partir de déchets, la consommation apparente totale d'aluminium s'élevait à 1 000,5 kt en 1989, ainsi que le montre le *tableau IX*.

Les nombreuses applications de l'aluminium découlent de ses remarquables propriétés physiques (faible densité, conductivités thermique et électrique élevées) et chimiques (résistance à la corrosion). Il forme des alliages légers, solides et facilement usinables. Il est considéré comme un matériau stratégique en raison de ses applications dans le domaine militaire.

TABLEAU IX. - *Consommation d'aluminium en France en 1989 (kt)*. (Source : European Aluminium Association, Düsseldorf, 1990).

Production		568
dont :		
- aluminium de 1 ^{re} fusion	335	
- aluminium de 2 ^e fusion	233	
Importations		484
dont :		
- aluminium de 1 ^{re} fusion	430,5	
- aluminium de 2 ^e fusion	53,5	
Prélèvements sur stocks		3,5
Aluminium de récupération		65,5
		1 121
Exportations		- 120,5
Consommation totale apparente		1 000,5

Ses utilisations, classées par ordre d'importance décroissante, concernent les parts de marché suivantes (Europe, 1987 ; source : European Aluminium Association) :

- le transport terrestre, aérien et maritime (28 %) : pièces moulées pour automobiles, citernes, wagons, avions (Airbus, Rafale, ...), hélicoptères, fusées (Ariane), bateaux ;
- la construction (20 %) : profilés d'aluminium anodisé pour l'architecture, portes et fenêtres, tôles, toitures ;
- l'emballage (11 %) : les emballages rigides (boîtes, capsules), semi-rigides (tubes) ou souples (feuilles) en aluminium sont en concurrence avec le fer blanc et les plastiques ;
- l'industrie électrique (10 %) : l'aluminium ou ses alliages concurrencent le cuivre dans le domaine du transport et de la distribution de l'énergie électrique ;
- autres utilisations (31 %) : ustensiles de cuisine, de bureau, ...

Conclusion

Ainsi qu'il ressort des propos précédents, la production d'aluminium est coûteuse en énergie. La mise en service de cellules d'électrolyse de grande capacité permet, certes, de faire des économies d'énergie mais il semble que des progrès décisifs ne seront obtenus que grâce à une modification importante du procédé électrolytique. L'électrolyse du chlorure d'aluminium selon le procédé Alcoa n'ayant pu, jusqu'à présent, supplanter le procédé Héroult, on peut penser que l'électrolyse de l'alumine en milieu cryolithe fondue a encore de beaux jours devant elle. La mise au point d'anodes de type "NCA" constituerait vraisemblablement une révolution technologique qui permettrait de réaliser des économies et d'ouvrir ainsi de nouveaux débouchés à l'aluminium. Pour le moment, les applications sont concentrées sur des marchés ciblés, ceux précisément où les propriétés spécifiques de ce métal apportent des avantages inégalables. Les articles en aluminium peuvent être recyclés facilement, à moindre coût. Le développement du recyclage sera un élément déterminant de l'avenir de ce métal.

Bibliographie spécifique

- K. Grjotheim et B.J. Welch, "Aluminium Smelter Technology", 2^e édition, Aluminium Verlag, Düsseldorf, 1988.
Matériaux et Techniques, numéro spécial "Aluminium", 1986, n° 5-6.

La Technique Moderne, numéro spécial "1886-1986 ; cent ans d'aluminium", 1986, n° 5-6.

Rapport statistique annuel de l'European Aluminium Association, Düsseldorf, 1990.

V. De Nora, in "Performance of Electrodes for Industrial Electrochemical Processes", F. Hine, B.V. Tilak, J.M. Fenton, et J.D. Lisius eds., The Electrochemical Society, Pennington NJ, USA, 1989, p. 1.

III B Fluor

1. Introduction

Le fluor occupe une place privilégiée dans le tableau périodique des éléments : premier de la série des halogènes, c'est l'élément le plus électronégatif ; sa réaction sur l'eau est très exothermique. La quasi-impossibilité de préparer le fluor élémentaire par l'action d'un oxydant sur les ions fluorures F^- entraîne la nécessité d'utiliser un procédé électrolytique, en milieu non aqueux. Ainsi, Moissan prépara pour la première fois le fluor par électrolyse d'une solution peu concentrée de KF en solvant HF anhydre. Resté longtemps une curiosité de laboratoire en raison des difficultés technologiques liées à sa préparation et à sa maintenance, et de son coût élevé, le fluor est devenu un élément stratégique depuis la deuxième guerre mondiale : il est, en effet, nécessaire à la préparation de l'hexafluorure d'uranium, composé gazeux qui permet la séparation par diffusion gazeuse des isotopes de ce métal, faisant ainsi entrer le fluor dans le cycle du combustible nucléaire.

De nos jours, le fluor est préparé industriellement par électrolyse du sel fondu KF-2HF à une température avoisinant 100 °C ; la différence de potentiel appliquée aux bornes des cellules (de l'ordre de 10 V) est considérable pour un procédé industriel d'électrochimie préparative. Les très faibles rendements énergétiques qui en résultent induisent un coût élevé qui n'est acceptable que parce que le fluor est irremplaçable pour certaines de ses applications, détaillées ci-après.

Néanmoins, depuis quelques années, on assiste à une recrudescence de la recherche fondamentale et appliquée visant à une meilleure compréhension de la cinétique réactionnelle afin d'en déduire des améliorations du procédé de préparation actuel, ce qui pourrait ouvrir de nouveaux débouchés.

2. Données thermodynamiques et cinétiques

Quel que soit l'électrolyte utilisé (KF-nHF, avec $n = 1$ ou 2), les réactions aux électrodes sont :

- à la cathode : dégagement d'hydrogène ;
- à l'anode : dégagement de fluor.

Malgré les nombreuses divergences observées dans la littérature quant à la valeur de la tension thermodynamique de décomposition, il est aujourd'hui établi que celle-ci est toujours voisine de 2,9 V. Son calcul fait intervenir l'activité de HF en solution, ou, ce qui revient au même, la pression de vapeur de HF en équilibre avec la phase liquide.

Le potentiel d'équilibre du couple F_2/F^- n'est pas mesurable car tous les matériaux anodiques sont oxydés dans ce milieu à l'état de fluorures avant le dégagement de fluor. D'un point de vue pratique, le seul matériau anodique industriellement utilisable est le carbone. La tension de décomposition de HF correspondant à la formation de H_2 à la cathode et de fluorure de graphite solide $(CF_x)_n$ à l'anode est égale à 1,45 V.

La cinétique de la réaction de dégagement de fluor à l'anode est intéressante à considérer du point de vue fondamental car elle est caractérisée par une pente de Tafel b particulièrement élevée. Les courbes courant-tension, qui dépendent considérablement du matériau d'électrode (degré de graphitisation du carbone,

porosité, ...), présentent souvent deux parties linéaires distinctes dont les pentes sont respectivement 0,3 à 0,4 V (densités de courant $< 0,1$ A/dm²) et 0,7 à 0,9 V en régime de production de fluor à haut potentiel. Il en résulte un coefficient de transfert anodique très faible ($\beta < 0,1$). La constante de vitesse standard pour la réaction est évaluée à $k^0 = 2 \cdot 10^{-8}$ cm/s.

Les surtensions très élevées ont été attribuées à plusieurs raisons : effet de bulles, surtension ohmique mais surtout inhibition du transfert électronique à l'interface liée à la présence d'une couche passivante de fluorure de graphite solide très peu conductrice.

L'interface carbone/ CF_x /KF-nHF est un exemple particulier de structure MIE (Métal/Isolant/Électrolyte) décrite par le modèle de Gurney-Gerischer et pour laquelle le courant s'écoule par effet tunnel. La probabilité de franchissement de la barrière énergétique par les électrons (et donc l'intensité du courant) dépend du matériau d'électrode, de la composition de l'électrolyte et du potentiel appliqué. Dans les conditions habituelles d'électrolyse industrielle, la surtension anodique avoisine 3 V, ce qui est considérable.

3. Description du procédé

3.1. L'électrolyte

Préparé à partir du sel de Frémy KF-HF par addition de HF, il a pour composition KF-2HF et fond à environ 75 °C. La température d'utilisation est voisine de 100 °C. Le réajustement de l'acidité à cette composition en cours d'électrolyse est indispensable car un bain trop peu acide entraîne la "polarisation" des anodes (élévation de la d.d.p. aux bornes de la cellule, pour un courant constant imposé) tandis qu'un milieu trop acide engendre la corrosion des pièces métalliques des cellules, la polarisation des anodes et de fortes tensions de vapeur de HF dans les gaz produits.

La préélectrolyse du sel fondu a pour but d'éliminer diverses impuretés, notamment les traces d'eau. Elle est effectuée dans une cellule annexe, comportant des anodes en nickel qui se corrodent au cours de cette opération. Le sel purifié est ensuite transvasé dans la cellule de production de fluor, après ajout de fluorure de lithium (1 à 2 %). Des études récentes ont en effet montré qu'en présence de fluorure de lithium le composé surfacique formé sur les anodes au cours de l'électrolyse avait pour composition CF_xLi_y . La formation de ce composé d'intercalation plus conducteur que CF_x abaisse la surtension anodique et améliore la mouillabilité des anodes par le sel fondu.

3.2. Les électrodes

L'acier, porté à un potentiel négatif, n'est pas corrodé dans l'électrolyte KF-2HF et constitue un matériau cathodique économique. Les anodes sont en carbone non graphité, tous les autres matériaux étant soit corrodés, soit passivés ou même complètement détruits (délitement du graphite, par exemple). Il a été dit plus haut que les surtensions sont essentiellement de nature anodique. En plus de la cinétique très lente de dégagement du fluor sur le carbone, d'autres problèmes sont rencontrés industriellement, en particulier la fragilité des connexions avec le dispositif d'alimentation électrique, la fissuration de certaines électrodes ou leur polarisation. L'"effet d'anode", abondamment décrit dans la littérature antérieure à 1980, semble avoir quasiment disparu grâce à un effort de recherche portant sur l'optimisation des techniques de fabrication des électrodes en carbone.

Le polissage des électrodes a été proposé pour améliorer leurs performances ; une étude récente a montré que, lors du polissage, des particules d'agent polissant (Al_2O_3 , MgO, ...) s'inséraient mécaniquement à la surface des échantillons et que, au cours de l'électrolyse, la fluoration des oxydes métalliques engendrait des composés CF_xM_y ($M = Al, Mg, \dots$) plus conducteurs que CF_x , améliorant ainsi la cinétique de dégagement du fluor.

Dans les cellules classiques, la "polarisation" des anodes de carbone ou leur détérioration nécessitent leur remplacement, opération de maintenance délicate et coûteuse qui entraîne l'arrêt de la cellule et, le plus souvent, le démontage du couvercle supérieur.

3.3. La cellule

La cellule française Comurhex comporte un corps de cellule en acier recouvert intérieurement d'un revêtement en Monel. Le bilan énergétique montre que la grande quantité de chaleur libérée par effet Joule ne peut pas être évacuée uniquement par rayonnement et convection avec l'atmosphère ambiante ; il est nécessaire d'adjoindre des serpentins de refroidissement dans lesquels on injecte de l'eau froide. Notons qu'une injection de vapeur dans ces mêmes serpentins permet de maintenir la cellule en température en dehors des périodes d'électrolyse. En effet, la cristallisation du sel pourrait entraîner une fissuration des électrodes de carbone. Dans certaines cellules, on préfère faire circuler l'électrolyte pour le maintenir à la température requise.

Les cellules comportent des jupes métalliques (ou des diaphragmes) qui séparent les compartiments anodique et cathodique ; en effet, l'introduction accidentelle d'hydrogène dans le compartiment anodique ou de fluor dans le compartiment cathodique entraînerait une recombinaison immédiate, quelquefois explosive, qui induirait une chute du rendement faradique. Afin d'éviter ce phénomène, la distance qui sépare les anodes des cathodes est plus importante que dans la plupart des autres procédés électrolytiques.

La présence d'un séparateur et l'espacement important des électrodes engendrent des chutes ohmiques très importantes, estimées à 3 V pour une intensité de 6 000 A et une densité de courant de 12 A/dm².

Enfin, les cellules sont pourvues d'un dispositif d'alimentation en HF gazeux afin de compenser les pertes en HF par électrolyse et par évaporation, et maintenir ainsi un "titre HF" aussi voisin que possible de 40 % en poids (c'est-à-dire pour que la composition de l'électrolyte soit KF-2HF).

Il existe d'autres types de cellules utilisées à l'étranger (Union Carbide, ICI, Montecatini) qui diffèrent assez peu du type Comurhex, et qui sont décrits dans la littérature. Leurs capacités de production, très voisines, sont de 3 à 4 kg de fluor par heure. Au Japon, où la préparation d'UF₆ n'est pas un débouché, des tonnages faibles suffisent pour les besoins de l'industrie. Des cellules plus petites, rarement décrites dans la littérature, sont alors utilisées. Enfin, des cellules d'un type nouveau ont été conçues aux USA. Pourvues d'anodes cylindriques avec évacuation du fluor par l'intérieur de l'électrode, elles devraient permettre des économies d'énergie grâce à la réduction du terme de chute ohmique dans le bilan énergétique ; le coût élevé de ces cellules (en particulier celui des anodes) est un frein à leur développement.

4. Coût - Production - Utilisations

Si on décompose la d.d.p. aux bornes d'une cellule industrielle fonctionnant sous une densité de courant de 12 A/dm² (voir tableau X), on constate qu'environ le tiers est dû à la tension thermodynamique de décomposition de HF (2,9 V) ; le deuxième tiers est attribué à la surtension anodique (cinétique lente) et le troisième tiers à la chute ohmique.

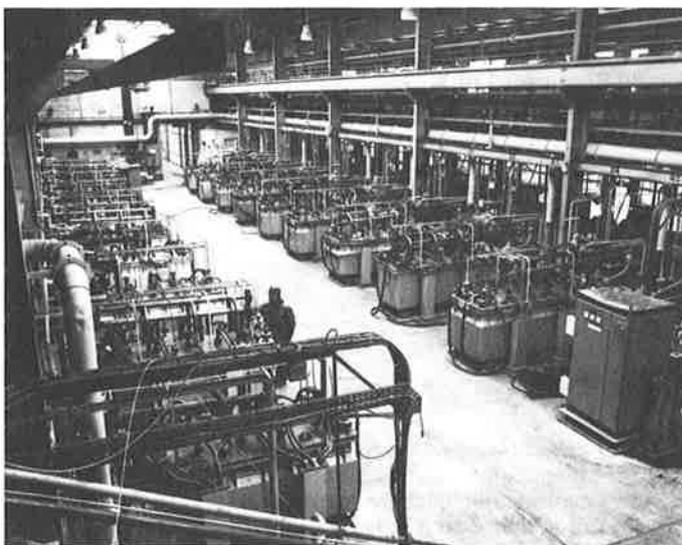
Il en résulte un rendement énergétique très faible, voisin de 30 %. La consommation énergétique est de l'ordre de 15 kWh par kg de fluor. L'énergie considérable dissipée par effet Joule nécessite la présence de serpentins de refroidissement pour éviter l'échauffement de l'électrolyte à des températures supérieures à 100 °C, qui induirait des tensions de vapeur de HF élevées et par conséquent la nécessité d'une purification plus importante du fluor produit.

TABLEAU X. - Décomposition de la différence de potentiel totale aux bornes d'une cellule industrielle de production de fluor Comurhex, I = 6 kA.

Tension thermodynamique	2,9
Surtension anodique	3,0
Surtension cathodique	0,2
Chute ohmique (électrolyte)	3,0
Chute ohmique (électrodes)	0,5
d.d.p. totale	9,6 V

Le coût du fluor, difficile à connaître pour cet élément stratégique, est évalué à 5-8 \$/kg. Le coût des matières premières (principalement HF) intervient pour environ 30 % et l'électricité seulement pour 11 %. Ce dernier chiffre permet de comprendre le peu d'empressement de l'industrie à financer des études coûteuses pour tenter de réduire la consommation énergétique liée à la production de fluor ! Notons toutefois que l'amélioration du procédé diminuerait aussi les coûts de maintenance.

Les principaux pays producteurs d'UF₆ et donc de fluor sont les USA, la France (Société Comurhex, du groupe Pechiney), la Grande-Bretagne et le Canada. En France, le fluor est produit sur le site de Pierrelatte (Drôme) - Voir photo III B 1. D'autres pays, qui ne possèdent pas de centrales nucléaires, produisent des tonnages plus faibles, destinés à des applications particulières.



Photographie III B 1 : Salle d'électrolyse de Pierrelatte (Drôme) - Cellules de production de fluor - Documentation Comurhex.

En 1984, la production globale des USA, de l'Europe et du Japon était estimée à 12 000 tonnes (capacité installée : 16 000 tonnes), dont 55 % pour la préparation d'UF₆, destiné à la séparation des isotopes de l'uranium, et 41 % pour la préparation de SF₆, gaz inerte possédant des propriétés diélectriques remarquables. La production d'UF₆ dépend beaucoup de la conjoncture internationale, en particulier du prix du pétrole ; celle de SF₆ est stable.

La tendance actuelle est une augmentation des autres utilisations du fluor, notamment pour la synthèse de fluorures de graphite (matériau cathodique de piles au lithium à haute densité d'énergie) et la préparation de "vecteurs de fluor", composés solides (CoF₃, sels de perfluoroammonium), liquides (IF₃) ou gazeux (NF₃). Ces composés, dont la manipulation et le stockage sont moins dangereux que ceux du fluor, se décomposent thermiquement pour engendrer ce gaz.

5. Conclusion. Perspectives

Le coût élevé du fluor et surtout les problèmes liés à sa manipulation, son transport et son stockage, destinent cet halogène à des applications très particulières pour lesquelles il n'existe pas de produit de substitution. Une alternative intéressante consiste à préparer, à l'aide de fluor élémentaire, des "vecteurs de fluor" solides, liquides ou gazeux, facilement transportables, stockables et manipulables. Leur utilisation, en toute sécurité, serait notamment envisageable dans des petites unités industrielles de fluoration de molécules organiques à haute valeur ajoutée.

Il est certain que les retombées des études fondamentales menées depuis quelques années dans tous les pays producteurs permettront d'abaisser les coûts de production. En particulier, la préparation d'anodes en carbone "dopé" semble une voie prometteuse, le but à atteindre étant la formation à l'interface électrode/sel fondu d'un composé ternaire conducteur stable du type CF_xM_y , dans lequel M est un métal.

Des électrolytes de composition NH_4F-nHF , dont la température de fusion est voisine de la température ambiante, ont été proposés pour remplacer $KF-2HF$; toutefois, les énormes problèmes de corrosion rencontrés dans ces bains et la difficulté de trouver un matériau anodique performant n'ont pas permis de les utiliser industriellement pour produire du fluor. Notons qu'un procédé nouveau à haute température, basé sur l'électrolyse de la fluorine (CaF_2) en solution dans un bain à base de tétrafluoroborates et de fluorures alcalins, a été décrit dans la littérature.

Bibliographie spécifique

T. Nakajima, T. Ogawa et N. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.*, **1987**, *134*, 8.

P.T. Hough et D.M. Novak-Antoniou, Brevet US 4 602 985 (El-dorado Resources Ltd.), **1986**.

D. Devilliers, B. Teisseyre, M. Vogler et M. Chemla, *J. Appl. Electrochem.*, **1990**, *20*, 91.

D. Devilliers, H. Groult et M. Vogler, *L'Actualité Chimique*, mars-avril **1990**, 81.

G. Mamantov, T.M. Laher, *J. Electrochem. Soc.*, **1989**, *136* (3), 673.

III C Sodium - Magnésium - Lithium

Ces trois métaux sont produits par électrolyse d'un mélange de chlorures métalliques fondus. La production mondiale des deux premiers avoisine quelques centaines de milliers de tonnes ; elle est cent fois moindre pour le lithium.

1. Sodium

1.1. Procédé

Le procédé basé sur l'électrolyse de l'hydroxyde de sodium fondu est aujourd'hui quasiment abandonné au profit de l'électrolyse du chlorure de sodium raffiné.

Pour ce faire, le procédé Downs utilise l'électrolyte $NaCl$ (40 % en poids) - $CaCl_2$ (60 %) à 600 °C. Il est également possible d'utiliser le mélange ternaire $NaCl$ (28 %) - $CaCl_2$ (26 %) - $BaCl_2$ (46 %). Le chlorure de baryum n'est pas électrolysé en même temps que $NaCl$, contrairement à $CaCl_2$ dont la consommation est d'environ 25 kg par tonne de sodium produite.

À l'anode de graphite se dégage du chlore, tandis que les ions Na^+ se déchargent à la cathode en fer ou en cuivre. Le sodium formé, moins dense que l'électrolyte, surnage et est collecté. La présence d'un diaphragme évite le contact entre les produits formés.

La tension thermodynamique de décomposition de $NaCl$ à cette température est égale à 3,45 V ; la d.d.p. aux bornes de la cellule s'élève à 7 V pour une densité de courant voisine de 100 A/dm². La chute ohmique considérable est responsable de cette valeur élevée de la d.d.p. ; en effet, les surtensions sont très faibles dans les conditions opératoires précitées.

Le rendement faradique est relativement faible (0,80 à 0,90), indiquant l'existence de réactions parasites de recombinaison. On notera ainsi que la présence de traces d'eau ou d'ions oxyde dans l'électrolyte induit une oxydation de l'anode en graphite, avec dégagement de CO_2 et CO .

Au potentiel de la cathode, une petite quantité d'ions Ca^{2+} se décharge simultanément aux ions Na^+ ; le calcium formé, plus dense que l'électrolyte, s'écoule dans le fond de la cellule, et donne lieu à l'équilibre :



Grâce à cet équilibre, la quantité de calcium dans la cellule reste faible (0,5 à 1 %) ; le sodium produit doit être purifié, notamment pour certaines applications spéciales qui nécessitent une teneur en calcium inférieure à 10 ppm (refroidissement des réacteurs nucléaires).

Une salle d'électrolyse comporte environ 50 cellules ; la durée de vie d'une cellule est de l'ordre de 2 000 jours. Les paramètres moyens de fonctionnement sont : $I = 50$ kA pour une tension aux bornes de 7 V.

La consommation énergétique pour ce procédé est d'environ 10 kWh par kg de sodium.

1.2. Production - Coût - Utilisations

La production mondiale de sodium est évaluée à 110 000 t/an, pour une capacité installée de 140 000 t (en 1989). La tendance actuelle n'est pas au développement du marché. Le sodium est produit essentiellement aux USA (Du Pont de Nemours et R.M.I. totalisent plus de 50 % de la production mondiale), au Japon (Nippon Soda) et en Europe (40 000 tonnes, dont : Royaume-Uni : Associated Octel ; R.F.A. : Degussa ; France : Métaux Spéciaux S.A. du Groupe Pechiney). La capacité annuelle de l'usine française de Pomblière-Saint-Marcel (Savoie) s'élève à 13 000 tonnes.

La demande en sodium métallique a diminué notablement au cours des dix dernières années. Selon la pureté du métal, son prix peut varier de 12 à 100 F/kg.

Les principales utilisations du sodium sont les suivantes :

- Préparation d'additifs anti-détonants pour les essences tels que le plomb tétraéthyle ou le plomb tétraméthyle selon la réaction :



avec $R = C_2H_5$ ou CH_3 .

On notera toutefois que la tendance actuelle est de diminuer la teneur en plomb des essences, voire même de l'éliminer complètement car l'essence "plombée" est incompatible avec l'emploi de pots d'échappement catalytiques.

- Fluide de refroidissement des réacteurs nucléaires à neutrons rapides (type Phénix, Superphénix en France ; Monju au Japon).

- Métallurgie : réduction des halogénures de titane, tantale.

- Chimie fine : c'est un réactif utilisé en synthèse organique, à l'état métallique ou sous forme d'alcooates, d'amidure, d'hydruure, de borohydruure, etc., les intermédiaires étant tous préparés à partir de sodium métallique.

- Matériau anodique des batteries sodium-soufre à haute densité d'énergie destinées aux véhicules à traction électrique.

2. Magnésium

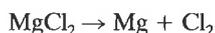
Ce métal est obtenu par électrolyse du chlorure de magnésium anhydre. Deux types de cellules existent sur le marché : la cellule

développée par Dow Chemical Company et la cellule I.G. Farben-industrie.

L'électrolyte est un mélange de $MgCl_2$ (20-30 %), $NaCl$ (50-60 %) et $CaCl_2$ (environ 15 %), à une température comprise entre 720 et 780 °C. Les cathodes sont en fer et les anodes en graphite ; ces dernières sont le siège d'un dégagement de chlore, les ions Mg^{2+} se déchargeant à la cathode.

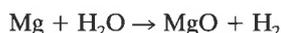
Le magnésium fondu surnage ; il est collecté, comme le chlore, par le haut de la cellule.

On utilise également, de nos jours, l'électrolyte $NaCl-KCl-CaCl_2-MgCl_2$. Les cellules possèdent des anodes verticales en graphite et des cathodes en acier. La réaction est :



La tendance actuelle est d'accroître la capacité des cellules (passer de 40 à 400 kA), et d'abaisser le coût énergétique (le ramener de 17 à 10 kWh par kg de magnésium). Des cellules bipolaires ont été proposées récemment.

Le chlorure de magnésium "anhydre" nécessaire à l'alimentation de la cellule contient rarement moins de 1 % d'eau ; cette eau est partiellement éliminée de la cellule par évaporation lors du chargement, ou par électrolyse. Elle peut aussi réagir avec le magnésium déjà formé selon la réaction :



Cette réaction est particulièrement gênante car l'oxyde de magnésium formé ne peut plus être électrolysé.

Dans le meilleur des cas, le rendement faradique est voisin de 0,90 et le métal obtenu, très pur, renferme jusqu'à 99,9 % de magnésium. Dans la pratique courante, le rendement faradique, très dépendant de la teneur en eau de l'électrolyte, est compris entre 0,75 et 0,85.

La tension de décomposition de $MgCl_2$ est voisine de 2,5 V ; la tension appliquée à la cellule (Dow) est comprise entre 6 et 7 V. La densité de courant anodique (500 à 1 000 A/dm²) est très supérieure à la densité de courant cathodique (100 A/dm²). La consommation énergétique est de l'ordre de 17 à 20 kWh/kg.

Le magnésium est principalement utilisé pour la préparation d'alliages, notamment avec l'aluminium, et pour la désulfuration dans l'industrie du fer.

La production mondiale totale, par les procédés chimique et électrochimique, était estimée à plus de 330 000 tonnes en 1988, dont 140 000 tonnes pour les USA (Dow Chemical), 41 000 tonnes pour la Norvège (Norsk Hydro) et 13 600 tonnes pour la France (Pechiney). En ce qui concerne notre pays, la voie électrolytique a été abandonnée il y a environ 20 ans, au profit de la silicothermie. La production est localisée sur le site de Marignac (Haute-Garonne), dont la capacité s'élève à 17 000 t (production en 1990 : 14 600 t).

3. Lithium

Ce métal se prépare par électrolyse du chlorure de lithium ; les cellules sont semblables à celles utilisées pour préparer le sodium, avec des anodes en carbone et des cathodes en acier, séparées par un diaphragme en acier pour éviter la recombinaison des produits.

On préfère souvent l'eutectique $LiCl-KCl$ à $LiCl$ fondu car ce dernier sel est très corrosif ; de plus, cela permet d'abaisser la température de travail.

Le lithium fondu et le chlore sont évacués par le haut de la cellule. Leur pureté est supérieure à 99 %, mais il faut que les produits de départ soient très purs ($LiCl > 99,6$ %, $KCl > 98,9$ %).

La d.d.p. est de 6,8 V, l'intensité de 1,42 kA et la température de 450 °C. Le rendement faradique est de 0,80 et la consommation énergétique avoisine 36 kWh par kg de lithium.

Le lithium métallique trouve ses principales applications dans la préparation d'alliages très performants destinés à l'industrie élec-

tronique, électrotechnique, nucléaire et aéronautique. Les piles à haute densité d'énergie (Li/MnO_2 ; Li/CF_x) ne représentaient que 1 % du lithium consommé en 1985 mais ce marché est en rapide progression.

Le lithium est fabriqué en France par la société Métaux Spéciaux, du groupe Pechiney, sur le site de Pomblière-Saint-Marcel actuellement au stade pilote semi-industriel. Un "joint venture" entre Pechiney et la société britannique Alcan est sur le point d'être créé pour la fourniture de lithium à l'industrie aéronautique. Airbus Industrie envisage en effet d'alléger les avions d'environ une tonne par l'utilisation d'alliages Al-Li.

La production mondiale avoisinait 8 000 tonnes en 1985 et devrait atteindre 12 000 tonnes en l'an 2000.

Des métaux alcalins ou alcalino-terreux tels que le potassium, le calcium et le baryum étaient produits auparavant par électrolyse mais cette méthode est aujourd'hui abandonnée.

III D Autres procédés en milieu igné

Dans ce court paragraphe, nous nous bornerons à détailler la préparation électrochimique du hafnium, qui fait l'objet d'un développement industriel en France. Enfin, nous traiterons des perspectives envisagées à court ou moyen terme pour d'autres métaux : titane, niobium, tantale, difficiles à préparer par voie chimique.

1. Hafnium

Ce métal peut être élaboré à partir du tétrachlorure par différents procédés, selon le degré de pureté requis par les utilisateurs. Par exemple, l'éponge de hafnium peut être produite suivant un procédé Kroll, identique à celui mis en œuvre pour le zirconium. La société Cezus, du groupe Pechiney, a développé un procédé original conduisant à un produit de plus grande pureté (99,97 %), basé sur l'électrolyse du chlorure de hafnium, dans un bain de chlorures fondus à 800 °C. Ce procédé constitue désormais la méthode de production de base de ce métal sur le site de Jarrie (Isère), avec une capacité installée de 25 tonnes par an.

Pour certaines applications qui nécessitent une qualité ultrapure (élaboration de superalliages), une purification ultérieure par le procédé van Arkel est mise en œuvre. Il consiste à transformer le hafnium à purifier en iodure de hafnium gazeux et à décomposer thermiquement ce dernier.

2. Titane

Ce métal constitue un matériau de choix pour l'industrie aéronautique et spatiale (50 % du marché) et l'industrie chimique (électrodes, réacteurs, canalisations). Sa production, voisine de 60 000 tonnes en 1985, est actuellement en progression constante.

Pour sa préparation, le procédé chimique Kroll est le plus répandu. Il consiste en une carbochloruration de l'oxyde TiO_2 vers 1 000 °C pour obtenir le tétrachlorure gazeux, que l'on réduit ensuite par le magnésium vers 1 000 °C. Le procédé Hunter, variante du précédent, utilise du sodium à la place du magnésium.

Depuis les années 1950, plusieurs procédés de réduction électrochimique de $TiCl_4$ en milieu sels fondus ont été proposés et développés au stade pilote car on estime que cette méthode de préparation devrait consommer deux fois moins d'énergie que le procédé chimique (compte tenu de l'énergie requise pour la préparation du magnésium ou du sodium). Les électrolytes le plus souvent envisagés sont le $NaCl$ fondu ou l'eutectique $LiCl-KCl-NaCl$.

Une cellule d'un type nouveau a été mise au point par Howmet, filiale américaine du groupe Pechiney, qui dispose ainsi d'une unité pilote de fabrication de titane électrolytique. D'autre part, la société américaine R.M.I. envisage de construire une usine de production de titane par électrolyse en Amérique du Nord, selon le procédé développé par la société italienne Elettrochimica Marco Ginatta.

3. Perspectives

L'électrochimie en milieu sels fondus a été envisagée pour la pré-

paration d'autres métaux tels que le niobium et le tantale. En effet, aux températures élevées correspondent des cinétiques réactionnelles plus favorables qu'à température ordinaire.

Une Action de Recherche Concertée (C.N.R.S.) sur le thème "Procédés de métallurgie extractive utilisant les sels fondus" a ainsi été menée depuis quelques années. Les études à caractère fondamental, réalisées dans des électrolytes à base de chlorures ou fluorures alcalins ou alcalino-terreux, présentent des perspectives d'application au développement d'un procédé.

XVth International Carbohydrate Symposium

Palais des Congrès de Paris

5-10 juillet 1992

Le XVI^e Congrès International sur les Hydrates de Carbone, sous les auspices de l'IUPAC, aura lieu du 5 au 10 juillet 1992 au Palais des Congrès de Paris.

Ce Symposium comportera des conférences plénières, des conférences sur thèmes et des communications orales et par affiches.

Le programme du Symposium couvrira tous les aspects de la Chimie et de la Biochimie des Hydrates de Carbone.

Les différentes contributions au Symposium seront regroupées selon les rubriques : Structure, Synthèse, Biochimie, aspects Appliqués et Industriels.

Les personnalités scientifiques suivantes ont accepté de présenter des conférences plénières : J.P. Carver (Canada), H.E. Conrad (USA), A. Eschenmoser (Suisse), B.O. Fraser-Reid (USA), Y. Kishi (USA), T. Ogawa (Japon), J.C. Paulson (USA), W. Saenger (Allemagne), A. Vasella (Suisse), C.H. Wong (USA).

Président du Congrès : Pierre Sinay, École Normale Supérieure, Laboratoire de Chimie, UA 1110, 24 rue Lhomond, 75231 Paris Cedex 05, France. Fax : 33/1/47.07.68.56.

Pour plus d'information et pour recevoir la deuxième circulaire contacter : Jean-Claude Depezay, Secrétaire général XVI^e ICS, Laboratoire de Chimie, URA 400, Université René Descartes, 45 rue des Saint-Pères, 75270 Paris Cedex 06, France. Fax : 33/1/42.86.04.02.

Deux Pré-Symposiums sont organisés :

- **International Workshop on Conformational Studies of Oligosaccharides, Polysaccharides and Glycoconjugates** (Président S. Perez, INRA, BP 527, F-44026 Nantes, France. Fax : 33/40.67.50.05). Le Croisic, France, 29 juin-2 juillet 1992.
- **Carbohydrates as Organic Raw Materials (International Workshop II)** (Président G. Descotes, Université Lyon I, 43 bd du 11-novembre-1918, F-69622 Villeurbanne, France. Fax : 33/78.89.89.14). Lyon, France, 2-3 juillet 1992.