

L'unité chlore-soude à membrane de Fos

Une bonne intégration

Jacques Dugua* ingénieur, Angelo Ottaviani** ingénieur

Elf Atochem est le premier producteur français de chlore et le troisième en Europe avec une capacité proche de 1 million de tonnes de chlore sur ses quatre sites français. Afin de fournir la matière première nécessaire à l'extension de capacité de l'atelier chlorure de vinyle monomère de son site de Fos-sur-Mer, Elf Atochem a construit, puis démarré en mai 1992, une unité de 120 kt/an de chlore par le procédé membrane. Elf Atochem avait implanté, dès 1976, une unité de chlore par le procédé diaphragme sur le site de Fos puis une unité de CVM. En 1980 la capacité de l'unité chlore diaphragme a été doublée et des unités de PCl_3 puis P_4S_{10} ont été successivement démarrées.

Le chlore est pour la chimie une matière première incontournable et sa production témoigne de la vitalité industrielle et économique d'un pays.

Ceci est démontré par le niveau économique des pays producteurs et par la progression des capacités de production sur le plan mondial qui sont passées de 30 kt/an au début du siècle à près de 44 millions de tonnes par an de nos jours.

Aujourd'hui, près de 50 % du chiffre d'affaires, plus de 30 % des investissements et environ 25 % des emplois de l'industrie chimique mondiale reposent sur les activités chlore, soude et dérivés.

Trois procédés sont utilisés pour obtenir du chlore et son produit associé la soude à partir de chlorure de sodium, matière première disponible dans la nature en quantités quasi illimitées.

Le plus ancien de ces procédés, l'électrolyse à cathode de mercure représente près de 70 % des capacités installées en Europe, mais le procédé à diaphragme est de loin le procédé le plus utilisé dans le monde, surtout aux États-Unis. L'électrolyse à membrane, mise au point dans les années 1970 et développée dans les années 1980, est le fruit de l'évolution des technologies notamment avec l'apparition des membranes perfluorées.

Elf Atochem utilise à ce jour les trois procédés dans ses quatre sites français :

- Jarrie : 155 kt/an (procédé mercure),
- Saint-Auban : 180 kt/an (procédé mercure),
- Lavéra : 320 kt/an dont 170 kt/an (procédé mercure) et 150 kt/an (procédé diaphragme),
- Fos : 270 kt/an dont 150 kt/an (procédé diaphragme) et 120 kt/an (procédé membrane).

Choix de la technologie membrane

Actuellement dans le monde, la technologie qui se développe pour les nouvelles installations est la technologie membrane. Dans le cadre de l'extension de capacité de l'unité chlore-soude de Fos et avec la facilité d'accès au sel due au couplage diaphragme-membrane, il

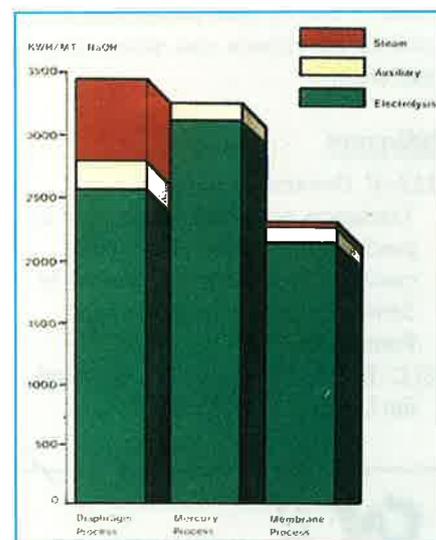


Figure 1 - Comparaison de la consommation énergétique (en kWh/t NaOH) des trois procédés de production de chlore. 1 tonne de vapeur : 250 kWh). Procédé diaphragme, procédé mercure, procédé membrane, vapeur, énergie électrique hors électrolyse, énergie électrolyse.

était important d'utiliser le procédé membrane qui, de plus, permet d'obtenir :

- un gain énergétique par rapport aux deux autres procédés (figure 1),
- des produits très purs, soude et chlore.

Elf Atochem se devait d'étudier, puis de développer cette technologie afin d'assurer sa compétitivité.

Depuis 1984, Elf Atochem a effectué des essais au stade pilote pour tester les électrolyseurs proposés par différents bailleurs de technologie et étudier la purification secondaire de la saumure permettant d'obtenir la saumure de très grande pureté nécessaire au procédé membrane.

A l'issue de ces essais, la technologie membrane monopolaire De Nora Permelec (DNP) a été retenue et une unité de 120 kt/an de Cl_2 comprenant 52 électrolyseurs monopolaires du type 34 DD 175

* Centre technique d'Elf Atochem, Direction technique, chemin de la Lône, BP 32 (CTL), 69310 Pierre Bénite.
Tél. : 72.39.66.16. Fax : 72.39.65.10.

** De Nora Permelec, via Bistolfi 35, 20134 Milan, Italie.
Tél. : +39 (2) 21291. Fax : +39 (2) 215 49 53.

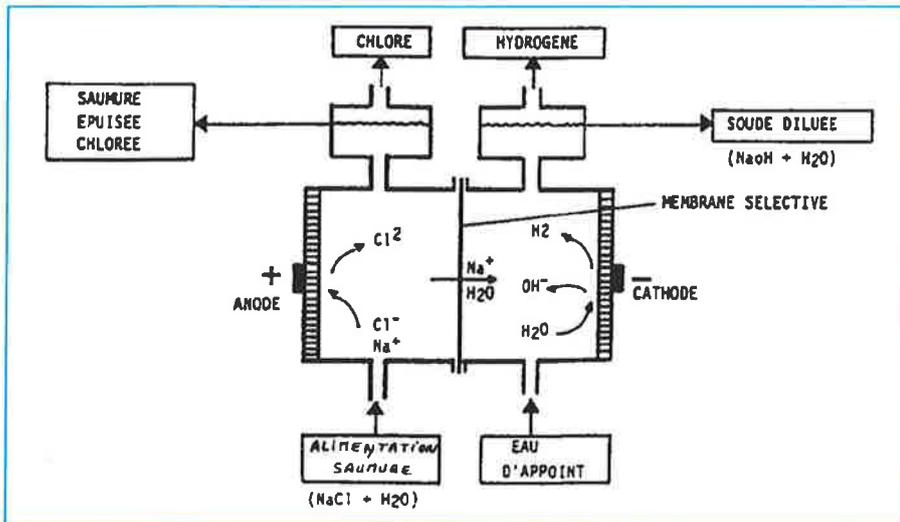


Figure 2 - Schéma du procédé à membrane.

a été construite sur le site de Fos et démarrée en mai 1992.

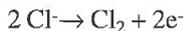
La société De Nora Permelec a une très grande expérience dans le génie électrochimique et particulièrement dans le chlore soude depuis 1923 (voir encadré).

Principe de la technologie chlore-soude membrane

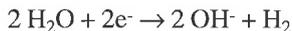
Dans le procédé à membrane, la cellule élémentaire d'électrolyse est composée d'un compartiment anodique et d'un compartiment cathodique séparés par une membrane.

L'application d'une différence de potentiel suffisante entre anode et cathode provoque :

– à l'anode :



– à la cathode :



– le passage des ions Na^+ hydratés du compartiment anodique vers le compartiment cathodique à travers la membrane (figure 2).

Constitution de la membrane

Elle est constituée d'un polymère perfluoré à deux couches sur lequel ont été greffés des groupes échangeurs de cations : sulfoniques ($-\text{SO}_3^-$) côté anodique et carboxyliques ($-\text{COO}^-$) côté cathodique (figure 3).

Lors de l'électrolyse, à l'intérieur de la membrane se forment des microcanaux recouverts de charges négatives fixes ($-\text{SO}_3^-$ et $-\text{COO}^-$) qui facilitent le transfert des ions Na^+ hydratés vers la

cathode et empêchent le passage des ions OH^- vers l'anode.

En effet, tout passage de OH^- du compartiment cathodique vers le compartiment anodique contribue à une perte de rendement Faraday due aux réactions parasites conduisant à la formation d'oxygène dans le chlore et de chlorate de sodium dans l'anolyte.

Ces membranes bicouches sélectives échangeuses de cations permettent de produire de la soude 30 à 35 % (contrôlée par introduction d'eau dans le compartiment cathodique) avec des rendements initiaux supérieurs à 96 %. Les conditions optimales d'exploitation sont les suivantes :

- concentration anolyte : 200 à 230 g/l en NaCl,
- concentration catholyte : 31 à 34 % en NaOH,
- température : 83 à 88 °C,
- densité de courant : 3 à 4 kA/m².

La technologie membrane exige une

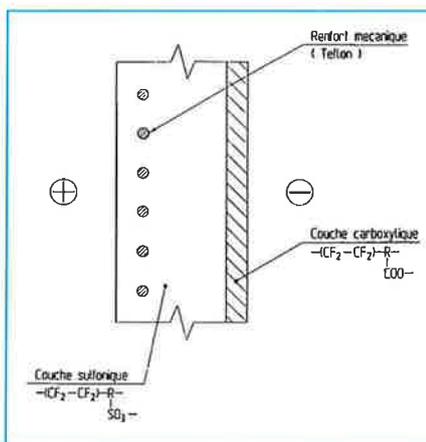


Figure 3 - Structure de la membrane (vue en coupe).

purification très poussée de la saumure d'alimentation contenant, par exemple, moins de 20 ppb en Ca et Mg. Cette exigence est nécessaire pour maintenir les performances de la membrane dans le temps (durée de vie de l'ordre de deux à trois ans).

Gap défini et gap zéro

Un avantage important de la technologie De Nora Permelec est de pouvoir opérer en gap zéro. Cela signifie que la distance interpolaire est minimale, la membrane est plaquée contre l'anode au moyen d'un matelas souple en nickel en contact avec la cathode activée (figure 4).

Cette technique (brevet DNP) permet d'abaisser sensiblement la tension des cellules : gain de 120 à 150 mV soit environ 120 kWh/t de Cl_2 en gap zéro par rapport à un gap défini.

Description d'un électrolyseur à membrane monopolaire DNP modèle 34DD 175

La technique monopolaire signifie que les cellules élémentaires constituant l'électrolyseur sont alimentées électriquement en parallèle. Ainsi la charge se répartit entre chaque cellule et la tension aux bornes de l'électrolyseur est la même que celle de chaque cellule élémentaire.

L'électrolyseur modèle 34 DD 175 est l'électrolyseur monopolaire le plus grand jamais réalisé au monde. Il est constitué d'un assemblage type filtre-press, maintenu par dix tirants extérieurs munis de ressorts de compression qui comporte :

- 16 éléments cathodiques intermédiaires,
- 2 éléments cathodiques terminaux,
- 17 éléments anodiques intermédiaires,
- 34 membranes de 1,75 m² soit environ 60 m² au total.

La figure 5 montre une vue éclatée et la figure 6 un électrolyseur installé dans la salle d'électrolyse.

Cet assemblage est surmonté par deux réservoirs de dégazage, deux collecteurs de recirculation et quatre collecteurs de distribution et de collecte.

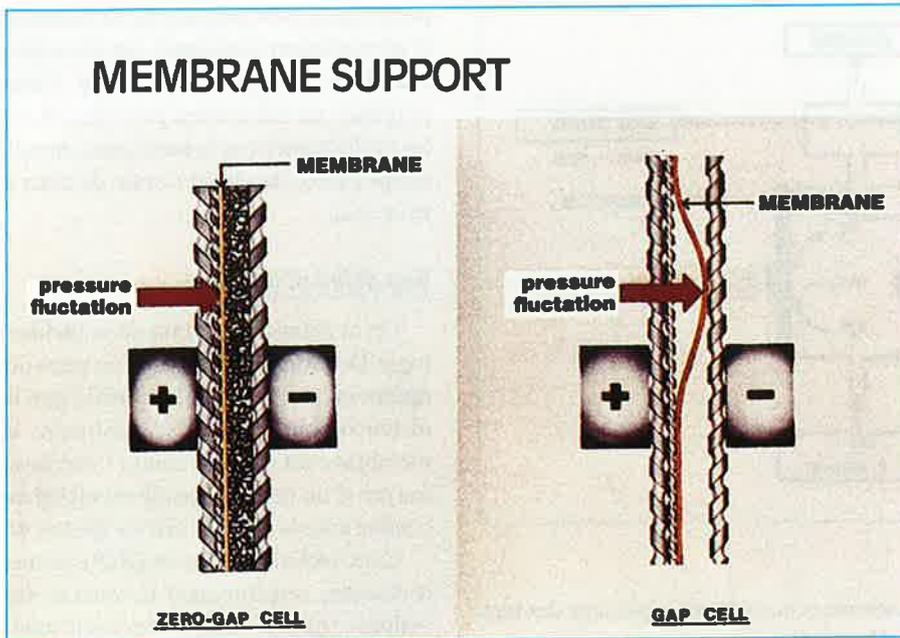


Figure 4 - Support de membrane. Variation de pression. Cellule avec gap zéro. Cellule avec gap défini.

Eléments anodiques

Le corps central en acier joue à la fois le rôle de support et de distributeur de courant. Il se prolonge vers l'extérieur par deux «oreilles» acier recouvertes de cuivre pour la liaison électrique avec le jeu de barres par clinquants en cuivre.

Cette plaque d'acier est équipée de plots acier disposés régulièrement. C'est par ces plots que le courant est distribué au porte-anodes.

De part et d'autre du corps central, une cloison sous forme d'une plaque gaufree en titane assure l'étanchéité. Elle est fixée par soudure aux plots.

Sur cette plaque titane, au droit des plots est soudé le porte-anodes, c'est une plaque en titane déployé à larges mailles. Chaque élément anodique représente donc deux compartiments anodiques adjacents disposés dos à dos.

Sur cet ensemble, toujours par soudure, est fixée l'anode en titane déployé à fines mailles, revêtu DSA (Duplex Anode). Cette anode est facilement remplaçable.

Aux extrémités haute et basse de l'élément anodique, une manchette titane intégrée de manière étanche dans le corps acier permet d'alimenter et d'évacuer l'anolyte.

En point haut des compartiments, un évent de dégazage rejoignant la manchette de sortie évite la stagnation de poche de gaz.

Eléments cathodiques

Intermédiaire

Il est très similaire à l'élément anodique, le titane est remplacé par du nickel, la cathode en nickel activée est l'équivalent du porte anodes.

Dans la géométrie à gap zéro, un matelas en nickel plaque la cathode activée sur la surface cathodique de la membrane (figure 4).

Terminal

Il est identique à l'élément ci-dessus mais ne comporte qu'un seul compartiment.

Séparateurs et liaisons

Un séparateur cathodique en nickel et un séparateur anodique en titane reçoivent les manchettes sorties compartiments cathodique et anodique par l'intermédiaire de flexibles en Teflon.

Ce sont deux réservoirs parallèles équipés chacun de :

- une sortie gaz en point haut,
- une sortie électrolyte par surverse à mi-hauteur,
- une sortie en point bas pour le recyclage de l'électrolyte.

Le séparateur anodique est de plus équipé d'un piquage pour l'injection d'acide chlorhydrique, lequel permet d'abaisser la teneur en O₂ dans Cl₂.

Le séparateur cathodique est situé plus haut que l'anodique maintenant ainsi une différence de charge, donc de pression entre les deux compartiments d'une cellule élémentaire pour maintenir la membrane plaquée sur l'anode.

Le volume de ces séparateurs est dimensionné de manière à assurer le recouvrement total de la membrane, en cas d'arrêt de l'électrolyseur.

Un collecteur de recyclage relie chaque séparateur aux manchettes d'alimentation des compartiments. La liaison est assurée par une «clarinette» équipée de flexible Teflon. Sur chacun de ces collecteurs de recyclage, un piquage permet l'alimentation en saumure ou en eau déminéralisée et une vanne manuelle est utilisée en phase de démarrage.

L'électrolyseur est monté entre deux cadres acier soutenant les tirants.

Chaque élément appuie sur la structure de support, isolé par une couche de PVDF, par des isolateurs en porcelaine.

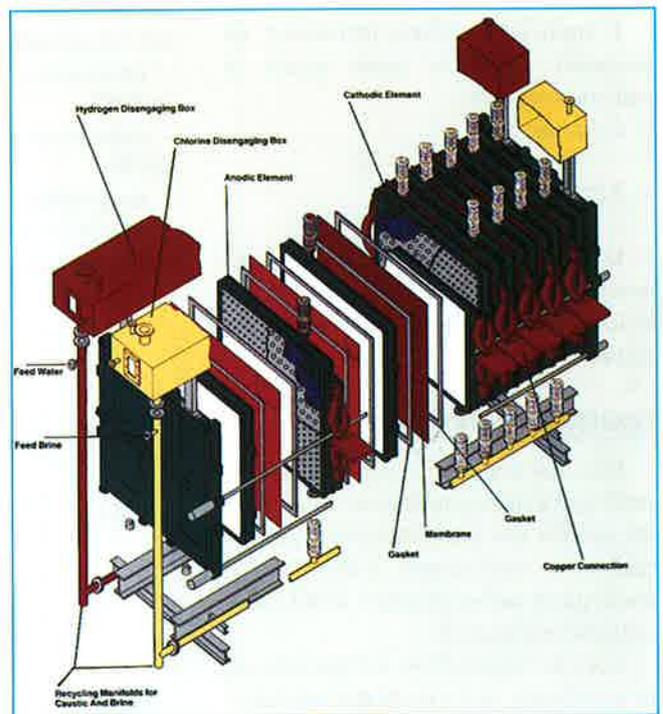


Figure 5 - Vue éclatée d'un électrolyseur DNP. Élément cathodique. Élément anodique. Boîte sortie Cl₂. Boîte sortie H₂. Alimentation eau. Alimentation saumure. Manifolds pour récupération soude et saumure épuisée.



Figure 6 - Vue d'un électrolyseur.

Le support repose sur quatre isolateurs fixés sur le béton de fondation.

Un isolement électrique à trois barrières en série est ainsi réalisé entre l'électrolyseur et le sol.

Caractéristiques techniques spécifiques à la technologie DNP

Caractéristiques électrochimiques et de procédé

- Le corps central en acier des éléments assure une distribution homogène de courant sur toute la surface active, et cette homogénéité optimise les performances de la membrane.
- La géométrie gap zéro soutient mécaniquement la membrane et réduit les chutes ohmiques et donc la tension des cellules.
- Le renouvellement de la partie active des électrodes (anodes et cathodes) est facile et peut être effectué sur le site utilisateur par simple échange standard.
- La recirculation naturelle de l'anolyte et du catholyte, réalisée par «gas lift» à un débit de dix à vingt fois l'alimentation saumure, complète l'optimisation de l'homogénéité de fonctionnement de la membrane sur toute la surface active.
- De plus, cette recirculation permet d'alimenter chaque électrolyseurs individuellement avec de l'acide chlorhydrique, en réalisant un contrôle constant de la teneur en oxygène dans le chlore, en respectant les conditions opératoires optimales de la membrane (pH anolyte > 2).
- Cette caractéristique permet de contrôler avec précision la teneur en

oxygène du chlore produit et éventuellement d'éviter d'autres méthodes de purification du chlore plus coûteuses en investissement.

Sécurité de fonctionnement

L'ensemble de la salle électrolyse (ainsi que toutes les annexes) est automatisé et piloté par SNCC (Système Numérique de Contrôle Commande) Honeywell 3000 et par un automate de sécurité Triconex. Les électrolyseurs sont équipés de systèmes de sécurité qui évitent tout incident entraînant des arrêts tels que :

- le système Ecasys permet de détecter en temps réel les défauts de l'alimentation saumure sur chaque électrolyseur,
- la tension de chaque électrolyseur est contrôlée en continu par DCS avec alarmes et asservissements,
- le débranchement électrique d'un électrolyseur pour entretien est effectué au moyen d'un court-circuiteur spécialement conçu par DNP sans modifier la charge électrique donc la production des autres électrolyseurs,
- le système Melis permet de repérer et de changer les membranes défectueuses sans démontage complet de l'électrolyseur.

Intégration de l'unité membrane avec l'unité diaphragme existante

Le schéma de la *figure 7* permet de comprendre comment l'intégration de l'unité membrane a été effectuée avec l'unité diaphragme à Fos.

Saumure Vauvert

De la saumure à 300 g/l est extraite de plusieurs puits sur le site de Vauvert, au nord-ouest d'Arles. Elle alimente les sites chloriers de Fos et de Lavéra.

Épuration de la saumure

Précipitation des ions Ca^{++} et Mg^{++} par addition de NaOH et Na_2CO_3 (sous forme de $\text{CO}_2 + \text{NaOH}$).

Le strontium est précipité sous forme de carbonate et les autres métaux Fe, Al, Zn, Ni, etc. sous forme d'hydroxyde. La saumure subit ensuite une filtration suivie d'un passage sur résine échangeuse d'ions pour éliminer les métaux tels que Ca, Mg, Sr, etc. Les spécifications exigées sont de l'ordre de quelques ppb de ces éléments dans la

Groupe Oronzio De Nora

Fondé en 1923 par Oronzio De Nora, le groupe De Nora est devenu un des leaders mondiaux de l'ingénierie et de la fourniture d'installations pour l'industrie électrochimique et électrometallurgique.

De Nora Permelec (DNP), dont le siège est à Milan, est la société la plus importante du groupe De Nora qui possède des filiales au Brésil, Allemagne, France, Inde, Chine, Japon et Singapour.

Ces sociétés opèrent dans les secteurs suivants :

- chlore, soude caustique (potasse) par électrolyse de la saumure avec technologie à amalgame, diaphragme et membrane,
- chlorate de sodium et potassium,
- production, sur place, d'une solution de chlore actif en utilisant eau de mer ou saumure (Seaclor(E) - Mac(TM)),
- hydrogène et oxygène de haute pureté par électrolyse de l'eau,
- électrolyseurs à membrane «Hydrina» pour sels sodiques sans chlorure,
- pile à combustible type SPFC,
- protection cathodique des structures métalliques.

Le groupe Oronzio De Nora est également leader dans les revêtements d'électrodes et matériaux support anodes DSA (dimensionally stable anode) (cf. *L'Actualité Chimique*, janvier-février 1992, 1,9).

Actuellement le groupe a installé dans le monde : 250 installations chlore-soude (30 avec technologie à membrane), 160 installations Seaclor(R), 70 installations pour l'électrolyse de l'eau, 420,000 m² d'électrodes.

saumure alimentant la salle membrane.

Exemples :

Ca + Mg < 20 ppb	SO_4^- < 5 g/l
I_2 < 1 ppm	SiO_2 < 15 ppm
Sr < 0,1 ppm	Ba < 0,05 ppm

Une salle membrane a besoin de sel solide pour reconcentrer l'anolyte. Le couplage d'un procédé diaphragme avec un procédé membrane présente les avantages suivants :

- La saumure appauvrie en sortie d'une salle membrane est resaturée par du «sel de pêche» provenant de la concentration soude alimentée en liqueur cathodique de la salle chlore diaphragme.
- Saumure de bonne qualité alimentant la salle diaphragme.

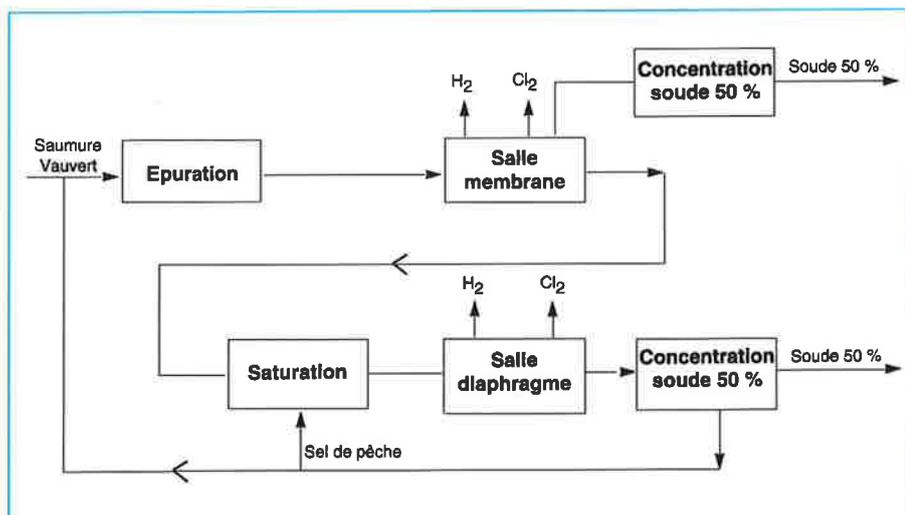


Figure 7 - Intégration de l'unité membrane avec l'unité diaphragme.

– Intérêt économique, le sel de la saumure Vauvert ayant un coût nettement inférieur au sel marin.

Utilisation du Cl₂ et du H₂

– Le chlore est utilisé dans les unités chlorure de vinyle monomère, PCI₃ et synthèse d'HCl, une faible part est expédiée par wagons.

– L'hydrogène est valorisé à près de 80 % aux chaudières pour la production de vapeur, le reste étant vendu à la société L'Air Liquide.

Performance de la salle

La salle membrane a été équipée de membranes fournies par les deux princi-

aux producteurs mondiaux Du Pont et Asahi Glass. Le démarrage a eu lieu en mai 1992, la production nominale prévue de 215 kA (3,6 kA/m²) correspondant à 115 kt/an de chlore a été atteinte en quelques jours.

Conclusion

Le procédé membrane, économique d'un point de vue consommation énergétique est, par ailleurs, plus exigeant au niveau de sa conduite. Il exige en particulier une saumure de très haute pureté, un soin particulier pour la réfection des électrolyseurs (manipulation des membranes) et un strict respect des conditions opératoires en régime stable et en régime transitoire. La qualité des produits obtenus, la soude en particulier, et le couplage avec un procédé diaphragme pour l'obtention d'un sel solide sont des atouts majeurs.

UN DOCUMENT DE
RÉFÉRENCE

Le numéro de décembre 1994 de L'Actualité Chimique sera accompagné d'un supplément de 210 pages consacré à

LA PHOTOCHEMIE

Ce document constitue une synthèse des connaissances et réalisations industrielles établie par le club Photochimie de l'EDF et le groupe Photochimie de la Société Française de Chimie

Sommaire

- Bases élémentaires de la photochimie
- Nouvelles voies photochimiques en synthèse organique
- Photochimie préparative industrielle
- Photochimie et environnement
- Photochimie et matériaux moléculaires d'hier et d'aujourd'hui
- Évolution photochimique des macro-molécules organiques et synthétiques
- Systèmes photochimiques supramoléculaires

Un nombre limité d'exemplaires de ce numéro spécial de L'Actualité Chimique est disponible à la **vente au prix exceptionnel de 380 FTTC..**

Société Française de Chimie, 250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris. Tél. : (1) 43.25.20.78, Fax : (1) 43.25.87.63.