L'électrolyse à mercure

Jacques Y. Van Diest* *Ingénieur civil électricien-mécanicien A. Ir. Br.*

Le chlore, découvert par Scheele en 1774, est produit par voie électrolytique depuis les dernières années du XIXe siècle. La production s'est accrue rapidement, surtout depuis la fin de la seconde Guerre mondiale. La *figure 1* montre l'évolution de la production dans le monde et en Europe occidentale.

Cette expansion s'explique par le rôle essentiel que joue le chlore dans la chimie. Au moins 50 % de toute l'industrie chimique est basée sur le chlore. Il est utilisé pour la fabrication de quelques 15 000 produits différents, que le chlore soit élément constitutif de la molécule finale ou qu'il ait été utilisé au cours des étapes de la fabrication.

La capacité installée s'élève aujourd'hui à 44 millions de tonnes de chlore par an dont 11 millions environ en Europe occidentale. Les procédés de fabrication sont essentiellement électrolytiques. Ils comprennent :

- l'électrolyse de saumure : procédé à diaphragme, procédé au mercure, procédé à membrane ;
- l'électrolyse d'acide chlorhydrique ;
- l'électrolyse de sels fondus.

L'électrolyse de saumure est de loin la plus utilisée. Elle produit simultanément du chlore, une solution (ou lessive) de soude caustique et de l'hydrogène.

L'électrolyse d'acide chlorhydrique est un procédé de recyclage de chlore qui produit du chlore et de l'hydrogène.

L'électrolyse de bains de sels fondus à haute température (500 °C) est utilisée pour la production de sodium et de calcium métalliques. Le chlore est le coproduit obligé.

Les cellules à mercure se sont surtout développées en Europe et les cellules à diaphragme aux États-Unis. De mise au point récente, les cellules à membrane sont sans doute appelées à remplacer progressivement les autres types de cellules.

La *figure 2* montre l'évolution mondiale dans le temps de l'utilisation des trois procédés et la *figure 3* compare les utilisations dans le monde et en Europe.

Utilisations des produits de l'électrolyse

Les usages des trois coproduits de l'électrolyse de la saumure sont tellement répandus qu'il n'est possible d'en citer ici que quelques-uns parmi les principaux :

A. Chlore

- chlore élémentaire
- chloration des C1 : silicones, fluoropolymères (Teflon), fluides frigorigènes, polyuréthanes, polycarbonates
- chloration des C2 : chlorure de polyvinyle (PVC), solvants (tri, per,...)
- chloration des C3 : épichlorhydrine, glycérine
- composés inorganiques : hypochlorite de soude (eau de Javel), chlorure ferrique, acide chlorhydrique, bioxyde de titane, silicium.

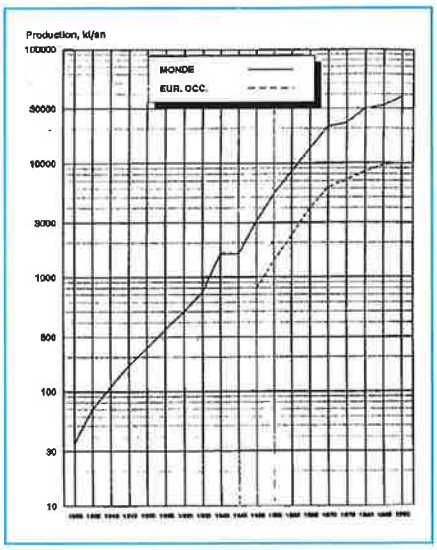

Figure 1 - **Évolution de la production de chlore.**

B. Soude caustique

Pâte à papier, fibres textiles, savon, aluminium,

C. Hydrogène

Eau oxygénée, traitement des huiles (margarine), électronique (fabrication des puces).

Les domaines d'utilisation sont multiples : industrie, santé, cosmétiques, produits d'entretien, télécommunications, transports en commun, aviation, loisirs, habitation, agriculture, alimentation, ameublement, traitement des eaux, vacances, automobiles, habillement.

Aperçu théorique de l'électrolyse à mercure

Le schéma de principe du procédé à cathode de mercure est donné à la *figure 4*.

* Euro Chlor Technical and Safety Consultant, 52 C, rue du Dragon, 1640 Rhode Saint-Genèse, Belgique.
Tél. : +32 (2) 358.47.00.
Fax : +32 (2) 358.47.00.

La cellule d'électrolyse moderne est un bac allongé, qui comporte des anodes en titane et une cathode mobile de mercure s'écoulant sur le fond de la cellule, et dans lequel circule une saumure concentrée. Sous l'effet du courant électrique continu, le chlore se dégage à l'anode et le sodium se dissout dans la cathode de mercure pour former un amalgame. L'amalgame s'écoule dans un réacteur séparé appelé pile où il réagit avec de l'eau pour donner de l'hydrogène et une solution de soude caustique à 50 %. Le mercure régénéré est renvoyé par pompe dans l'électrolyseur.

Les réactions sont simples.

Le sel est en solution sous forme de saumure ionisée :

$$NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$$

Le chlore se dégage à l'anode :

$$2\,Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e$$

Le sodium s'amalgame à la cathode

$$2Na^+ + 2e + Hg_x \rightarrow 2NaHg_x$$

L'amalgame est décomposé dans la pile :

$$2NaHg_x + 2H_2O \rightarrow$$
$$2\,NaOH + H_2 + 2Hg_x$$

La pile est en réalité une pile en court-circuit, du graphite en constitue la cathode et l'amalgame, l'anode.

Les piles modernes ont généralement la forme d'un cylindre vertical rempli de billes ou d'éléments en graphite.

La quantité produite est donnée par la loi de Faraday :

1 faraday = 96 487 coulombs décharge 1 équivalent-gramme de chlore = 35,457 g.

Le rendement n'étant malheureusement pas de 100 %, la production journalière, en tonnes/jour, d'une salle d'électrolyse est donnée par la relation :

$$P = 0{,}03174\ N.R_c.I$$

où N est le nombre de cellules dans la salle; R_c, le rendement du courant, rapport entre les quantités produites et les quantités calculées par la loi de Faraday I, l'intensité du courant, en kA.

Les rendements de courant anodique (en chlore) et cathodique (en NaOH) sont légèrement différents, les réactions secondaires affectant différemment ces deux postes.

La perte essentielle de rendement est due à la réduction cathodique du chlore produit et dissous dans la saumure. Cette perte est pratiquement indépendante de l'allure de marche mais fonction du pH, de la température et de la concentration en NaCl. La perte anodique supplémentaire est due au dégagement d'oxygène à l'anode. La perte cathodique supplémentaire est due à la formation d'hydrogène à la cathode.

En négligeant en première approximation les pertes supplémentaires, on peut écrire :

$$R_c = 1 - c/D \text{ avec } D = I/S$$

où c est une constante ; S, la surface cathodique en m^2 ; D, la densité de courant en kA/m^2.

On voit que le rendement augmente avec l'allure de marche.

La consommation d'énergie électrique d'une cellule vaut UI, U étant la tension aux bornes d'une cellule.

Pour une salle, la consommation est de 24 UNI/R_t kWh haute tension par jour.

R_t est le rendement de transformation du courant depuis la haute tension alternative jusqu'au courant continu basse tension.

La consommation spécifique, C en kWh/t Cl_2 est donc donnée par :

$$C = 756\ U/R_cR_t$$

La tension aux bornes d'une cellule peut se représenter par :

$$U = U_o + kD \text{ (volts)}$$

U_o, somme des tensions réversibles anodique et cathodique, vaut environ 3,1 V.

En pratique, les cellules sont généralement exploitées dans la gamme de D = 4 à 14 kA/m^2.

Comme ordre de grandeur, admettons k = 0,1 $m\Omega\ m^2$.

k, mesure de la résistance électrique de la cellule, dépend :

– de la géométrie de la cellule,

– de la qualité des contacts électriques,

– et, surtout, de la résistance de la saumure, c'est-à-dire de la distance entre électrodes.

Les salles modernes comptent 100 à 150 cellules et peuvent produire jusqu'à 300 000 tonnes de chlore par an.

La consommation ne dépasse pas 3 300 kWh par tonne de chlore et peut même être inférieure à 3 000 kWh (en courant continu).

Les coproduits sont en proportion stoechiométrique.

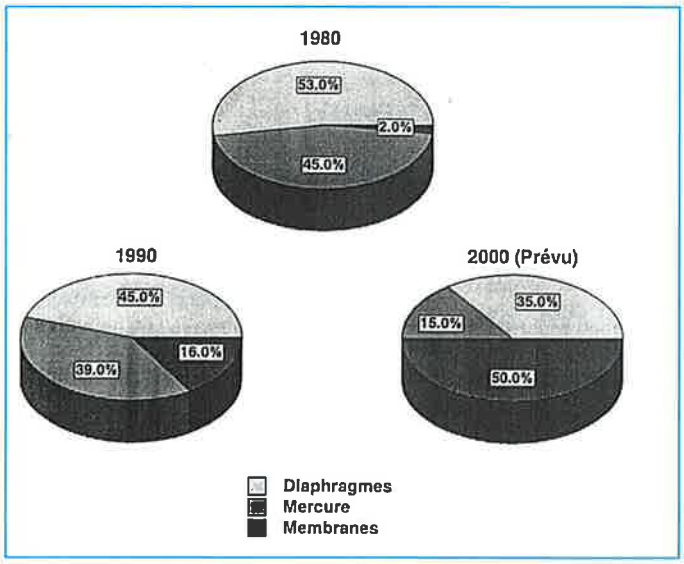

Figure 2 - **Évolution de l'utilisation des trois procédés d'électrolyse dans le monde. Source : Chloralcali Symposium 1990, Washington.**

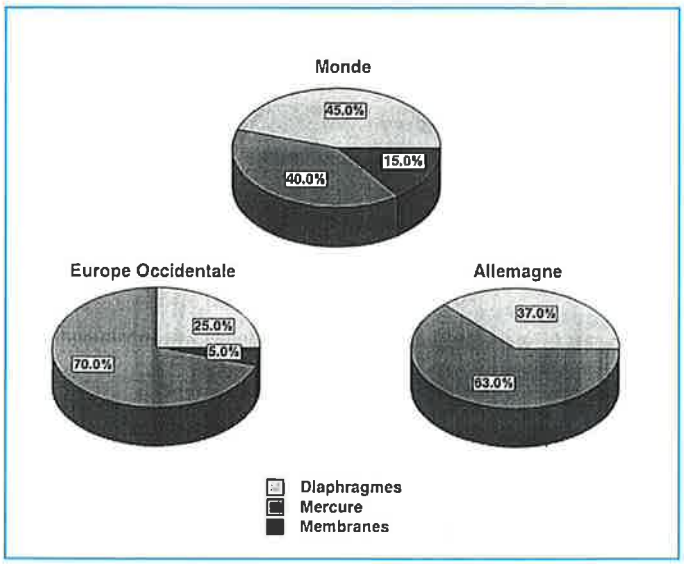

Figure 3 - **Comparaison entre l'utilisation des trois procédés d'électrolyse en 1989 (par région). Source : Information chimie, 1989, n° 310.**

Avec 1 000 kg de chlore, on obtient 1 130 kg NaOH (en 100 %) et 28 kg d'hydrogène.

L'usine électrolytique

La *figure 5* donne un schéma d'ensemble de l'usine.

Principales matières premières

Alimentation en énergie électrique

Les usines sont alimentées en haute ou moyenne tension alternative et utilisent des transformateurs pour abaisser la tension vers 300 à 500 volts et des redresseurs pour fournir un courant continu. Des ponts de barre en cuivre ou en aluminium asurent le transport du courant aux cellules disposées électriquement en série.

Saumure

Les électrolyses à mercure peuvent être alimentées en sel pur, sel impur ou saumure. La saumure appauvrie peut être rejetée à la mer après traitement de démercurisation.

Le sel est utilisé pour resaturer la saumure sortant des cellules d'électrolyse. Le sel impur est meilleur marché mais son épuration nécessite des investissements importants et des frais d'exploitation appréciables. Il faut surtout limiter les teneurs en calcium, magnésium, sulfate et fer. La présence d'insolubles et de métaux lourds doit également être évitée.

Le traitement de la saumure implique dans tous les cas une épuration analogue mais c'est la quantité soumise à épuration qui varie.

La saumure sortant des cellules est appauvrie en sel et acide, et est chlorée. Elle est successivement :

– déchlorée à l'air dans un scrubber. Une faible teneur résiduelle en chlore actif maintient le mercure sous forme soluble et évite l'accumulation de mercure dans les boues ;

– neutralisée par ajout de NaOH. Le pH doit rester inférieur à 8,5 pour éviter la précipitation d'hydroxyde de magnésium dans le saturateur ;

– resaturée en NaCl dans un saturateur ;

– épurée dans une série de digesteurs ;

– décantée pour éliminer les impuretés précipitées, avec addition d'un adjuvant de décantation ;

- filtrée sur filtre à sable pour parfaire la décantation ;

– acifiée à pH = 3 ;

– éventuellement réchauffée avant introduction dans les cellules.

L'épuration procède par étapes successives :

– dans un premier digesteur, le magnésium et le fer sont précipités sous forme de $Mg(OH)_2$ et $Fe(OH)_3$ par addition de NaOH ;

– dans le deuxième digesteur, le calcium est précipité sous forme de $CaCO_3$ par addition de Na_2CO_3 ;

– dans le troisième digesteur, où ne passe en général qu'une fraction du débit, le sulfate est précipité sous forme de $BaSO_4$ par addition de chlorure de baryum.

Les teneurs en impuretés métalliques de la saumure doivent être faibles. En effet, les alcalino-terreux, Mg et Ca, s'amalgament sous forme d'un composé dissous dans le mercure et s'oxydent à l'interface alcalin avec la saumure. Ils empêchent la décharge des ions sodium et forment des croûtes sur lesquelles se dégage de l'hydrogène. Les teneurs en Fe, Ni, Cr, Mo, Ti, V doivent être limitées non à cause d'une perte de rendement due à l'intensité du courant de réduction, qui est négligeable, mais parce que cette réduction peut provoquer un dégagement sensible d'hydrogène.

Eau d'alimentation des piles

L'eau doit être déminéralisée et exempte de matières organiques.

Les cellules d'électrolyse

Les cellules modernes sont assez semblables entre elles. Les principaux constructeurs sont Uhde, De Nora, Krebs, Olin-Mathieson et Solvay.

Les cellules ont 10 à 15 m de longueur et 1,6 à 2,1 m de largeur. La pente est de 1,5 à 2 %. La sole est épaisse et rigide pour garantir l'horizontalité transversale. Des pièces d'extrémité permettent, d'un côté, l'entrée de saumure et de mercure et les sorties de chlore, de l'autre côté, les sorties d'amalgame et de saumure pauvre. Des gardes séparent les compartiments.

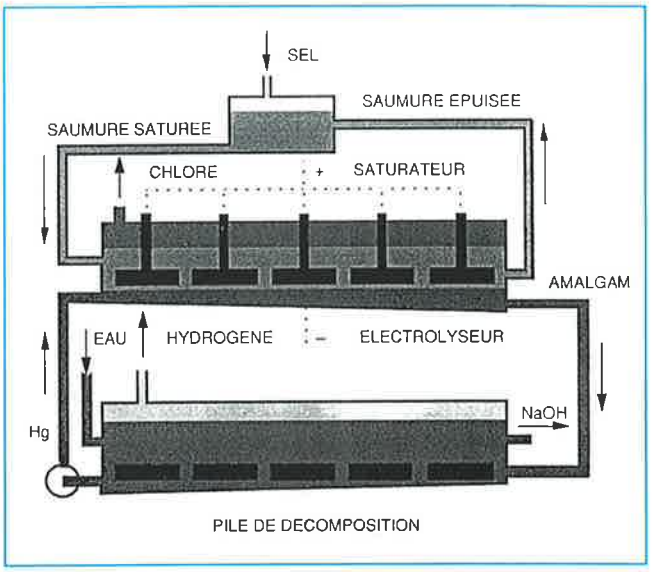

Figure 4 - **L'électrolyse à mercure.**

Des pieds-droits supportent les ensembles anodiques. Les anodes, autrefois en graphite, sont maintenant en titane revêtu d'une couche d'oxyde de métaux rares. Ces anodes ont permis de réduire la tension et d'améliorer le rendement en réduisant les réactions parasites.

A titre d'exemple, la *figure 6* montre une vue d'une salle de cellules Solvay.

La distance anode-cathode est ajustée automatiquement pour la maintenir à la valeur optimale et minimiser la consommation énergétique.

Chaque cellule est munie de court-circuiteurs manuels ou automatiques qui permettent de la by-passer électriquement pour les opérations d'entretien.

Le traitement des produits

Soude caustique

La soude est produite directement à la concentration commerciale de 50 %. Il suffit de la refroidir, de la démercuriser par filtration sur charbon actif et de dégazer l'hydrogène qu'elle contient. Très pure, elle ne contient que des traces de sel.

Hydrogène

L'hydrogène est refroidi individuellement à la sortie de chaque pile. Il est comprimé pour être distribué aux utilisateurs. Avant cela, il est encore refroidi et

Tableau I - **Comparaison entre les trois procédés d'électrolyse.**

Procédé	Avantages	Inconvénients
Mercure	Obtention directe NaOH 50 % très pure Cl_2 et H_2 très purs Purification de saumure simple	Emploi de mercure Emploi de sel solide ou épuration poussée Exploitation et protection de l'environnement relativement coûteuses
Diaphragme	Emploi de saumure de sondage	Emploi d'amiante Obtention de NaOH impure et diluée, à concentrer Teneur assez élevée en O_2 dans Cl_2
Membrane	Faible consommation d'énergie Faibles coûts globaux	En général, emploi de sel solide Purification très poussée de saumure Concentration de lessive 32 % Teneur élevée en O_2 dans Cl_2 Coût des membranes Élimination des membranes usagées

démercurisé. Il est d'une très grande pureté.

Chlore

Le chlore sortant de la salle d'électrolyse est refroidi, filtré, séché jusqu'à moins de 20 mg H_2O par kg Cl_2 et comprimé pour envoi aux utilisateurs.

Il a la composition suivante, en pourcentage volumique :

Cl_2	98-99 %
H_2	0,1-0,5
O_2	0,1-0,3
N_2	0,2-0,5
CO_2	0,2-0,5

Une partie du chlore est liquéfiée pour permettre son stockage et son transport et aussi pour l'épurer en gaz légers, ce qui est indispensable pour certaines utilisations. La liquéfaction se fait par combinaison de compression et refroidissement. La température de liquéfaction du chlore à la pression atmosphérique est de - 34 °C.

La sécurité et la protection de l'environnement

Procédures et consignes

L'exploitation de l'usine doit garantir la sécurité du personnel, des installations et de la production - tant en quantité qu'en qualité - tout en optimisant le prix de revient.

Quelques éléments sont importants pour assurer cette sécurité :

– le maintien des cellules en faible dépression ou, sinon, la surveillance permanente de l'étanchéité des circuits du chlore ;

– le maintien des piles en légère surpression, pour éviter toute entrée d'air et, donc, le risque d'explosion ;

– le contrôle permanent de la teneur en hydrogène dans le chlore (un mélange de 4 % d'hydrogène dans le chlore est déjà explosif) ;

– des mesures systématiques et des alarmes sur tous les paramètres du fonctionnement des cellules (circulation mercure, pH saumure...).

La formation permanente du personnel à l'exploitation, au respect des consignes de sécurité, à l'utilisation des équipements de protection mis à sa disposition, est essentiel.

L'unité d'absorption

L'unité d'absorption est généralement constituée de 2 scrubbers arrosés par une navette de lessive caustique diluée à 20 %. Des ventilateurs aspirent, à travers ces colonnes, tous les gaz résiduaires, tous les évents, tous les dégazages chlorés de l'usine. Cette unité doit empêcher aussi, même en cas de défaillance de la ligne de fabrication, toute émission de chlore dans l'air. Elle doit donc avoir une disponibilité et une fiabilité totale, ce qui est garanti par le soin apporté à sa réalisation et par des redondances. Elle constitue l'indispensable poumon de sécurité de l'usine.

En variante, des cuves équipées d'éjecteurs à soude sont aussi utilisées.

Effluents et émissions

Les émissions de mercure dans l'air, dans l'eau et dans les produits ont déjà été réduites à des valeurs négligeables par rapport aux autres sources, naturelles ou anthropogéniques.

Par rapport à 1977, les émissions ont été réduites de 83 % dans l'air, 97 % dans l'eau et 91 % dans les produits.

Les résidus solides sont soit distillés pour recycler le mercure, soit mis en décharge contrôlée sans aucun effet possible sur l'environnement.

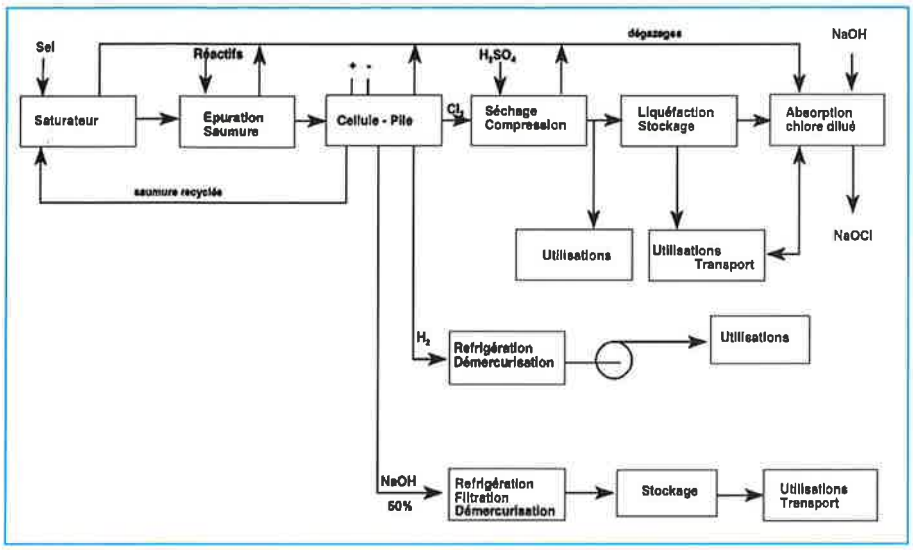

Figure 5 - **L'usine électrolytique.**

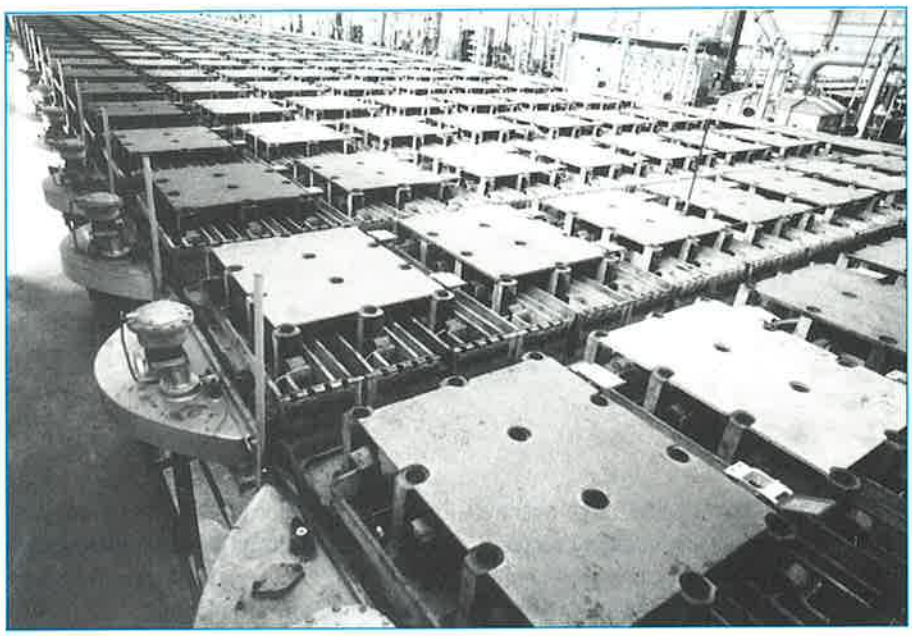

Figure 6 - **Salle de cellules Solvay Mat.17 à Anvers.**

Dans la mesure du possible, les effluents gazeux chlorés sont récupérés pour la fabrication d'hypochlorite de soude vendable, les effluents liquides sont recyclés dans la navette de saumure.

L'acide sulfurique est recyclé après reconcentration ou utilisé pour la fabrication d'engrais.

Les effluents non recyclés sont traités avant rejet : déchloration complète, neutralisation l'un par l'autre des excès d'acides HCl, H_2SO_4 ou d'alcali NaOH.

Conclusions

Une technique mise au point depuis 100 ans et qui n'a cessé de se développer et de progresser peut certainement être considéréee comme en pleine maturité.

Des progrès énormes ont été réalisés et de nouvelles améliorations sont déjà envisagées.

L'utilisation des nouvelles matières plastiques et surtout du titane a largement contribué à ces progrès. Dès maintenant, l'hygiène du travail, la protection de l'environnement et la sécurité du personnel sont remarquablement assurés.

Les oiseaux nichent dans les salles de cellules, des lapins creusent leur terrier à l'entour. Nulle odeur de chlore ne peut être perçue (limite olfactive 0,3 ppm). Les accidents graves sont rarissimes. L'industrie du chlore a un niveau de sécurité parmi les plus élevés de l'ensemble des industries.

Les effluents sont réduits en-deçà des limites réglementaires les plus sévères.

La consommation d'énergie est de plus en plus réduite.

Il est permis de croire que l'électrolyse à mercure aura encore un bel avenir devant elle. En effet, le remplacement des cellules à mercure par des cellules à membrane ne peut se justifier, ni sur le plan économique, ni sur le plan de l'amélioration de la sécurité, de l'hygiène de travail et de la protection de l'environnement.

Grâce à ses exigences moins strictes en matière de pureté de saumure, l'électrolyse à mercure pourrait notamment permettre le recyclage de saumures produites lors du traitement des fumées d'incinérateurs.

Université Paris Sud XI
Centre Scientifique d'Orsay
Formation Permanente

Stages 95

6 - 10 mars 1995

• **Spectroscopie infrarouge par Transformée de Fourier (TF)**

20 - 24 mars 1995

• **Pharmacologie et toxicologie moléculaires (Module 1)**

3 - 7 avril 1995

• **Formation à la vulgarisation scientifique**

15 - 19 mai 1995

• **Pharmacologie et toxicologie moléculaires (Module 2)**

29 mai - 2 juin 1995

• **Modélisation moléculaire (Module 2)**

12 - 16 juin 1995

• **Représentation des molécules - Stéréochimie**
• **Synthèses organiques dans des conditions non classiques**

19 - 23 juin 1995

• **Spectrométrie de masse en chimie et en biologie**

Renseignements et inscriptions :
Formation Permanente
Centre Scientifique d'Orsay
Les Algorithmes, Bât Euripide,
91405 Orsay Cedex.
Tél. : 69.35.60.00.