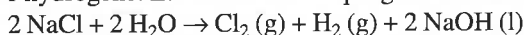


Chlore-soude

Cl₂-NaOH

L'électrolyse en courant continu de solutions aqueuses de chlorure de sodium permet d'obtenir du chlore, de la soude et de l'hydrogène. La réaction chimique globale est la suivante :



Il y a trois procédés d'électrolyse différents actuellement exploités. Ces procédés électrochimiques représentent plus de 90 % de la production de chlore.

Parmi les autres procédés d'obtention de chlore, il faut citer l'électrolyse de solutions d'acide chlorhydrique qui est exploitée industriellement, ainsi que les tentatives mettant en œuvre des versions améliorées de l'oxydation catalytique d'HCl gazeux.

Procédé "mercure"

Principe du procédé (figure 1)

A l'anode a lieu la production de chlore.

A la cathode, il y a formation de l'amalgame de sodium dans le mercure à une teneur voisine de 0,2 % en masse. Cet amalgame réagit avec de l'eau dans un réacteur appelé décomposeur avec coproduction d'hydrogène et de soude à 50 % en masse ; le mercure régénéré est recyclé au niveau des cellules.

Matières premières

Le chlorure de sodium peut avoir plusieurs origines :

- sel marin,
- sel gemme,
- sel ex-saline (évaporation à partir d'une saumure),
- sel dit "pêché" (sel récupéré dans une section de concentration de soude d'une unité chlore-soude par le procédé "diaphragme").

Du fait de la présence d'une boucle de recirculation sans consommation d'eau liée au procédé, du sel solide est nécessaire pour l'étape de resaturation. Une alimentation directe à partir d'une saumure n'est pas économiquement envisageable.

Pour la production de 1 t de chlore et de 1,13 t de NaOH (exprimées en 100 % en masse), il faut environ 1,7 t de sel

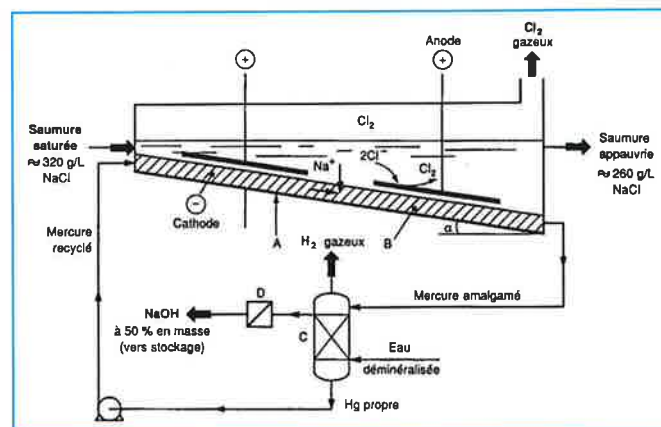


Figure 1 - Schéma de principe du procédé «mercure».

A. plaque de fond cathodique amenant le courant. B. film de mercure, formant l'amalgame Na-Hg. C. décomposeur vertical à garnissage en graphite. D. filtre.

NaCl et quelques kilogrammes (selon la qualité du sel) de réactifs d'épuration de la saumure : Na₂CO₃, NaOH et BaCO₃ ou BaCl₂.

Description de l'installation

Traitement de la saumure

L'appauvrissement de la saumure lors du passage en électrolyse (320 g/l à environ 260 g/l) est compensé par l'apport de sel solide. Après déchloration (récupération du chlore dissous dont une des étapes consiste en une mise sous vide), la saumure resaturée est purifiée via des réactions chimiques mettant en œuvre de la soude, du carbonate de sodium et, généralement, des sels de baryum, couplées à une filtration, qui permettent d'éliminer principalement les impuretés suivantes : Ca, Mg, Cr, V, Mo. Ces trois derniers métaux sont à même de générer, dans la cellule, de l'hydrogène qui, mélangé au chlore, présente de grands risques d'explosion.

Par ailleurs, les sulfates associés au sel NaCl sont généralement éliminés de la boucle anodique par un traitement aux sels de baryum.

Salle d'électrolyse

Les cellules "chlore mercure" sont légèrement inclinées (figure 1) pour favoriser l'écoulement naturel du mercure ; elles ont une surface unitaire comprise entre 15 et 30 m². Il faut environ 60 cellules (250 kA) pour produire 150 kt de chlore par an.

- La cathode est constituée d'une amenée de courant formée par le fond de la cellule en acier, légèrement incliné, sur lequel coule le film mince de mercure, siège de la réaction de réduction des ions sodium en amalgame de sodium dans le mercure.

Cette fiche pédagogique a été rédigée par la rédaction de *L'Actualité Chimique*. Elle reprend de larges extraits de l'article de D. Ravier (Elf Atochem), publié par *Les Techniques de l'Ingénieur* (juin 1993, J6215), 21, rue

Cassette, 75006 Paris.

Tél. : (1) 42.22.35.50.

Fax : (1) 45.49.35.22.

L'Actualité Chimique remercie *Les Techniques de l'Ingénieur* pour leur aimable autorisation.

• Quant aux anodes, elles ont subi une évolution technologique ; en effet, le matériau anodique doit remplir plusieurs critères :

- tenue chimique vis-à-vis du milieu très oxydant et acide (pH 4 à 5),
- tenue électrochimique sous polarisation anodique,
- conductivité électrique acceptable,
- durée de vie compatible avec une exploitation industrielle,
- faible surtension anodique vis-à-vis de la réaction de dégagement de chlore,
- forte surtension anodique vis-à-vis de la réaction de dégagement d'oxygène.

Le graphite sous forme de plaques a rempli ce rôle pendant environ 70 ans. A partir des années soixante-dix, il y a eu le passage aux anodes dites *métalliques* ou encore *dimensionnellement stables*. Celles-ci sont constituées d'un substrat inerte conducteur du courant (le titane) et d'un électrocatalyseur à base d'oxydes de titane et de ruthénium. D'un point de vue technique, cette nouvelle technologie permet une plus faible consommation énergétique d'environ 10 % et une durée d'exploitation sans intervention pendant quelques années.

Quand les anodes sont désactivées, le substrat en titane est récupéré et reçoit un nouveau dépôt d'électrocatalyseurs.

L'ensemble anodique est constitué de nappes perforées parallèles au film de mercure et réalisées à partir de titane activé. Des améliorations technologiques ont été mises au point pour favoriser l'évacuation du chlore et une meilleure circulation de l'électrolyte au niveau de l'anode proprement dite.

Enfin, certains dispositifs de régulation motorisés permettent d'optimiser la distance interpolaire et donc la consommation énergétique.

Avant l'emploi, l'hydrogène est lavé à l'eau et refroidi. Un équipement spécial permet de le débarrasser des traces de mercure.

Sécurité et environnement

Toutes les sources de chlore, pouvant être générées soit à la suite d'un incident (déclenchement électrique, fuite de stockage, dysfonctionnement des gardes hydrauliques...), soit en marche normale (événements), sont collectées et abattues à la soude dans une unité spécifique.

Depuis 15 ans environ, l'importance du procédé "mercure" décroît pour des raisons liées avant tout à l'environnement. Le Japon a fini de convertir, en 1988, tous ses sites utilisant du mercure. En Europe et aux États-Unis, les compagnies ont déployé de grands efforts pour limiter à des valeurs très faibles les pertes de mercure.

Conditions opératoires

Le procédé mercure est exploité sous pression atmosphérique et la température de l'électrolyte est voisine de 85 °C.

L'intensité traversant toutes les cellules montées en série électrique peut atteindre 450 kA ; la densité de courant maximale est de 15 kA/m².

Par tonne de chlore, le procédé "mercure" nécessite :

- 1,7 t environ de sel,
- une consommation énergétique voisine de 3 500 kWh.

Le procédé "mercure" ne consomme pas de vapeur.

Procédé "diaphragme"

Principe du procédé (figure 2)

La saumure, après avoir traversé l'anolyte où a lieu le dégagement de chlore, percole à travers un diaphragme avant de subir la réaction cathodique. Il sort de la cellule une solution aqueuse contenant un mélange de soude et de sel non transformé. Un traitement ultérieur permet d'obtenir de la soude de qualité commerciale.

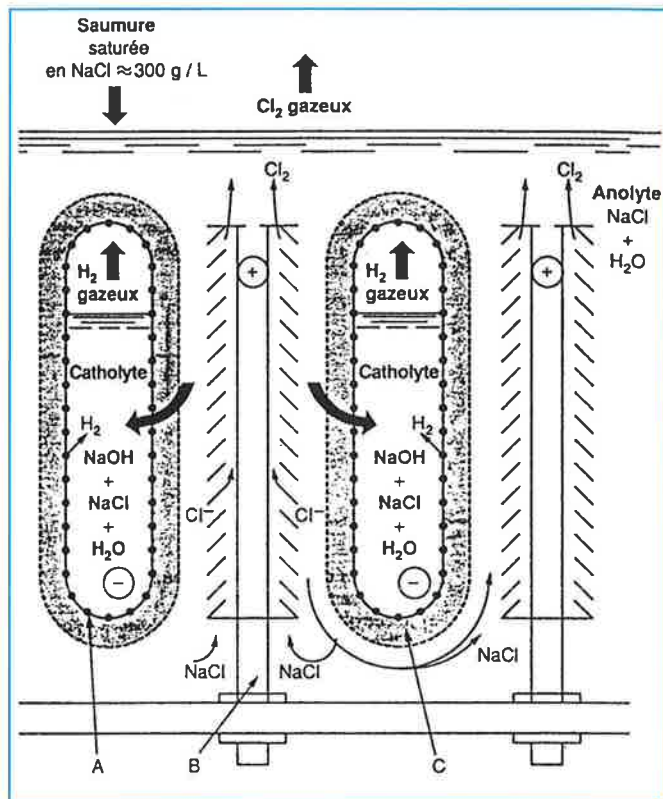


Figure 2 - Schéma de principe du procédé «diaphragme».

A. grillage cathodique. B. amenée de courant à l'anode. C. diaphragme percolant.

Description de l'installation

Traitement de la saumure

En plus de l'énumération des matières premières du procédé mercure, il faut ajouter la possibilité d'utiliser directement de la saumure saturée en NaCl.

La saumure saturée est purifiée par voie chimique (NaOH + Na₂CO₃) pour éliminer les ions Ca⁺⁺ et Mg⁺⁺ à même de colmater le diaphragme par précipitation sous forme d'hydroxydes.

Il n'y a pas de traitement spécifique d'élimination des ions sulfates.

La durée de vie d'un diaphragme peut atteindre un an.

Salle d'électrolyse

En technologie monopolaire, l'intensité maximale est de 150 kA. Dans ce cas, il faut un peu plus de 100 cellules pour produire 150 kt de chlore par an. Le diaphragme déposé sur la cathode est à base d'amiante et contient généralement un agent

modifiant permettant, moyennant un traitement thermique après sa dépose, de conserver l'épaisseur du diaphragme en exploitation.

En ce qui concerne les électrodes, la cathode est constituée d'un grillage en acier doux, matériau offrant un bon compromis entre son faible coût et sa durée de vie de plusieurs années. Les essais de mise au point de revêtement électrocatalytique permettant de minimiser la surtension cathodique n'ont pas connu de succès au niveau industriel.

Les anodes sont constituées de nappes verticales parallèles à la surface cathodique. Ces nappes sont en titane déposé et activé et elles permettent de coupler une conduction électrique acceptable avec un dégagement gazeux de chlore n'altérant pas la tension aux bornes de l'électrolyseur. La technologie de ces anodes a suivi la même évolution que pour le procédé "mercure" ; leur durée de vie avant réactivation atteint 10 ans.

Obtention de la soude à 50 % de masse

De la soude commerciale à 50 % contenant environ 1 % de sel est obtenue à partir de la solution cathodique issue de la salle d'électrolyse titrant environ 140 g/l de NaOH et 160 g/l de NaCl au moyen d'une série d'évaporateurs couplée à un ensemble d'essoreuses et de décanteurs. Le sel récupéré à ce niveau, dit "sel de pêche", peut être recyclé comme matière première.

Sécurité et environnement

Une unité de chlore par le procédé "diaphragme" intègre un système de traitement des effluents chlorés identique à celui évoqué pour le procédé "mercure".

En partie sous la pression des contraintes liées à l'environnement, un nouveau diaphragme percolant, sans amiante, à base d'oxyde de zirconium et de polytétrafluoroéthylène a été développé. Son industrialisation est en cours.

Conditions opératoires

Le procédé "diaphragme" est exploité sous pression atmosphérique et la température des cellules est voisine de 85 °C.

En technologie monopolaire, l'intensité traversant la série d'électrolyseurs peut atteindre 150 kA, sa densité de courant maximale est de 2,75 kA/m².

Par tonnes de chlore produit, le procédé "diaphragme" nécessite :

- environ 1,7 t de sel NaCl,
- une consommation énergétique voisine de 3 000 kh,
- une consommation de vapeur comprise entre 2,5 et 3 t.

Procédé "membrane"

Principe du procédé (figure 3)

Le séparateur entre les chambres anodique et cathodique est sélectif et laisse passer, sous l'action du champ électrique, exclusivement les ions Na⁺ associés à des molécules d'eau (solvatation et électro-osmose). Cette membrane est constituée d'un squelette perfluoré sur lequel ont été greffés des groupes échangeurs de cations comme, par exemple, - SO₃⁻ ou - COO⁻.

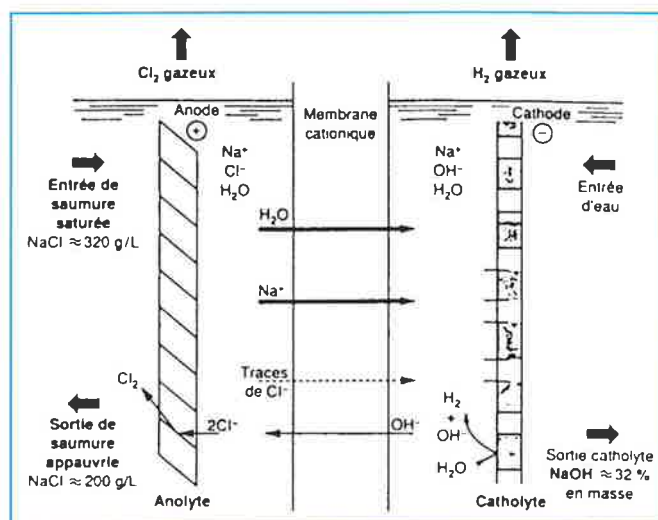


Figure 3 - Schéma de principe du procédé «membrane».

A. grillage cathodique. B. amenée de courant à l'anode. C. diaphragme percolant.

Description de l'installation

Traitement de la saumure

Du fait de l'existence d'une boucle anodique et du transfert limité d'eau à travers la membrane, cette technologie privilégie une alimentation en sel solide au détriment d'une alimentation en saumure.

Pour éviter la dégradation rapide des performances de la membrane, la saumure saturée en NaCl subit non seulement une épuration chimique (NaOH + Na₂CO₃) pour abaisser la teneur en Ca + Mg entre 1 et 5 ppm, mais aussi, après une filtration poussée, un traitement sur résines échangeuses d'ions permettant d'atteindre la valeur de 0,02 ppm pour Ca + Mg. De plus, il faut que la qualité de la saumure respecte d'autres spécifications généralement moins sévères, concernant en particulier les constituants suivants : Al, Fe, SiO₂, iode, sulfates, chlorates, Ba, Sr. Dans ces conditions, la durée de vie des membranes peut atteindre 3 ans. La saumure épuisée (à teneur supérieure à 200 g/l en NaCl en accord avec la spécification des fournisseurs de membranes) est déchlorée avant d'être resaturée avec du sel.

Salle d'électrolyse

En technologie monopolaire, l'intensité maximale dépasse légèrement 200 kA. Dans ce cas, il faut environ 75 électrolyseurs pour produire 150 kt de chlore par an.

La technologie bipolaire est d'un emploi courant. Un électrolyseur bipolaire peut être constitué d'au moins cent cellules unitaires.

Les deux technologies sont du type filtre-pressé. La surface des cellules élémentaires constituant un électrolyseur s'étend, suivant les fournisseurs actuels, entre 0,21 m² et plus de 5 m².

En ce qui concerne les électrodes, les anodes sont constituées, comme dans le cas du procédé diaphragme, par des nappes verticales de titane perforées, revêtues d'électrocatalyseurs à base généralement d'oxydes de titane et de ruthénium.

Pour la cathode, compte tenu de la concentration de la soude directement produite (30 % à 35 %), le matériau retenu est généralement le nickel.

Par ailleurs, certaines sociétés proposent un revêtement électrocatalytique sur le nickel permettant de diminuer la consommation énergétique d'environ 150 kWh/t de Cl_2 ; l'intérêt de ce type de revêtement dépend bien évidemment du prix du courant consommé sur le site d'électrolyse.

Obtention de la soude

L'emploi des membranes permet d'obtenir généralement de la soude ayant une concentration déjà comprise entre 30 et 35 % en masse. Du fait de la perméabilité de la membrane, la teneur en sel est très faible (< 50 ppm dans la soude en sortie de catholyte). On obtient de la soude commerciale à 50 % par évaporation classique de l'eau en excès. Les fournisseurs de membranes étudient actuellement des membranes capables de fournir directement de la soude à 50 %.

Sécurité et environnement

De même que les autres procédés, une unité de chlore par le procédé "membrane" possède un système de traitement des effluents chlorés identique à celui décrit pour le procédé mercure.

Non seulement l'emploi de la technologie "membrane" permet de s'affranchir des risques liés à l'emploi du mercure et de l'amiante, mais de plus elle ne génère aucun risque spécifique et supplémentaire concernant l'environnement.

Conditions opératoires

Le procédé "membrane" est exploité également sous pression atmosphérique et la température des cellules est voisine de 85 °C.

La densité de courant traversant la membrane est généralement comprise entre 3 et 4,5 kA/m².

Par tonne de chlore produite, le procédé "membrane" nécessite :

- environ 1,7 t de sel,
- une consommation énergétique voisine de 2 800 kWh,
- une consommation de vapeur inférieure à une tonne.

Comparaison des trois procédés d'électrolyse

Comparaison du point de vue procédé

Le tableau I résume les principales caractéristiques des trois procédés industriels précédemment décrits.

Tableau I - Comparaison des trois procédés chlore-soude par électrolyse de solutions aqueuses de NaCl.

Procédé	Avantages	Inconvénients
Mercure	Obtention directe de soude à 50 % en masse sans sel Pas de consommation de vapeur Forte densité de courant	Emploi de mercure et coût de protection de l'environnement. Forte consommation d'énergie électrique Emploi de sel solide
Diaphragme	Emploi de saumure Sel solide généré au niveau de la section de concentration de soude	Emploi d'amiante Forte consommation de vapeur Qualité de soude affectée par la présence de sel (1 %) Faible densité de courant
Membrane	Haute qualité de soude Faible consommation énergétique Flexibilité opératoire	Emploi de sel solide Nécessité d'une saumure ultrapure Coût des membranes Sensibilité des membranes aux conditions d'exploitation

Quel que soit le procédé, le chlore sort humide et chaud des cellules. Il est refroidi puis est généralement séché au contact d'acide sulfurique dans des tours à garnissage.

Le chlore gazeux sec est soit utilisé tel quel, soit liquéfié.

Comparaison économique

D'un point de vue coût d'exploitation, les trois procédés sont très voisins.

Quant à l'investissement, le procédé "membrane" présente un léger avantage : il faut retenir, pour une unité de plus de 100 kt de chlore par an, un investissement de 5 kF (1992) par tonne de capacité en chlore installée.

Contrairement à la soude qui peut être fabriquée indépendamment du chlore par d'autres procédés (par exemple, caustification : traitement chimique de minerai naturel de carbonate de sodium), la quasi-totalité du chlore est produite par les voies électrochimiques précédemment décrites.

Installations en service

En 1994, la capacité mondiale était de l'ordre de 40 Mt de Cl_2 par an, dont :

- 12 Mt aux États-Unis et 10 Mt en Europe occidentale dont 3,5 en Allemagne et 1,6 en France
- 7,5 Mt en Asie au Sud-Est dont 4 au Japon.

Ces chiffres n'ont pas beaucoup varié depuis 1991.

Les principales compagnies américaines productrices de chlore et soude sont Dow et Oxychem ; les principales compagnies européennes sont : Solvay, ICI, Akzo Nobel, Elf Atochem, Dow, Bayer, Hoechst et Enichem.

Au Japon, les principaux producteurs sont Asahi Glass et Asahi Chemical.

En 1993, la répartition mondiale de capacité entre les différents procédés était la suivante :

- procédé "mercure" : 35 %
- procédé "diaphragme" : 50 %
- procédé "membrane" : 15 %.

Pour l'Europe, les chiffres 1994 sont les suivants :

- procédé "mercure" : 64 %.
- procédé "diaphragme" : 23 %
- procédé "membrane" : 11 %.

Fiche produit chlore

Propriétés physico-chimiques

Dans les conditions normales de température et de pression, le chlore est un gaz jaune-verdâtre, à odeur irritante, et toxique. De numéro atomique $Z = 17$, il occupe la case voisine de l'argon dans la classification périodique où il est le deuxième des halogènes sous le fluor.

Il fut mis en évidence en 1774 par C.W. Scheele lors de l'étude de l'attaque de la pyrolusite (MnO_2) par de l'acide chlorhydrique.

La masse molaire du chlore est de 35,453. Son enthalpie de dissociation est de 239,44 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Les données thermodynamiques du chlore sont les suivantes :

- enthalpie massique de fusion : 90,33 $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$.
- enthalpie massique de vaporisation : 287,1 $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$,
- entropie (à l'état standard) du gaz : 5,1171 $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
- capacité thermique massique du gaz (à l'état standard) : 0,48 $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Les principales propriétés du chlore sont rassemblées dans le *tableau I*

Propriétés chimiques. Réactivité

Toutes les propriétés chimiques de la molécule de chlore découlent de son caractère très oxydant.

La mise en commun de 1 à 7 électrons de son orbitale extérieure permet à l'atome de chlore d'avoir les degrés d'oxydation - III (trifluorure de chlore), - I (chlorure), 0 (chlore), + I (hypochlorite ClO^-), + III (chlorite ClO_2^-), + IV (dioxyde de chlore ClO_2), + V (chlorate ClO_3^-), + VII (perchlorate ClO_4^-). Le chlore est très réactif, se combinant directement avec la plupart des éléments, mais indirectement avec l'azote, l'oxygène et le carbone.

Tableau I - Principales propriétés physiques du chlore.

Température de fusion	172,17 K (- 100,98 °C)
Température d'ébullition	239,10 K (- 34,05 °C)
Température critique	415,15 K (144 °C)
Pression critique	7,71083 MPa
Masse volumique critique	573 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
Masse volumique*	3,123 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
Densité relative par rapport à l'air	2,44
Potentiel d'oxydo-réduction	1,359 V**
Viscosité du gaz*	0,013 MPa.s
Conductivité thermique du gaz*	0,00882 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

Pressions partielles de vapeur en fonction de la température

t (°C)	p(MPa)
- 30	0,1212
0	0,3689
20	0,6731
40	1,13

* A l'état standard : 25 °C et 1,013 x 10⁵Pa.

** Par rapport à l'électrode normale à hydrogène.

Sous l'action de la lumière ou à température supérieure à 250 °C, le mélange $\text{Cl}_2 + \text{H}_2$ explose avec formation d' HCl .

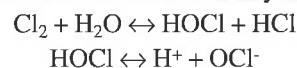
Cl_2 réagit violemment avec NH_3 pour former NH_4Cl .

Cl_2 réagit également avec NO , CO et SO_2 .

La réaction du chlore sur le phosphore donne PCl_3 et PCl_5 .

En dehors du tantale et du titane, le chlore humide attaque tous les métaux. Excepté le tantale, les métaux, au-dessus d'une température spécifique, brûlent dans le chlore sec.

Le chlore gazeux se dissout dans l'eau pour former de l'acide hypochloreux et de l'acide chlorhydrique :



Dans les composés organiques, la liaison Cl-C est de type covalent.

Avec les hydrocarbures, le chlore donne des réactions de substitution ou d'addition. Dans le cas d'hydrocarbures non saturés, la double ou triple liaison est détruite avec quelquefois décomposition.

Industriellement, la cinétique de chloration est améliorée par l'emploi de catalyseur, de la lumière (photochloration) et l'augmentation de la température est généralement bénéfique.

Précautions d'emploi

Cl_2 , par sa grande réactivité, peut être à l'origine d'explosions et d'incendies.

Le chlore est un gaz vésicant, irritant et suffocant.

Inhalé à forte dose, le chlore peut provoquer des intoxications suraiguës immédiatement mortelles. Plus souvent, des intoxications moindres provoquent une irritation oculaire et rhino-pharyngée accompagnée de toux quinteuse et d'une sensation de constriction thoracique. En France, la valeur limite d'exposition admissible dans les locaux de travail correspond à une concentration de 3 mg/m^3 d'air.

En conséquence, les diverses réglementations concernant l'hygiène, la sécurité du travail, la protection du voisinage et le transport doivent être strictement respectées.

Les stockages de chlore doivent s'effectuer dans des locaux séparés, bien ventilés, secs et frais. En cas de fuite de chlore, une ventilation puissante permettra d'évacuer le chlore dans une unité de neutralisation par absorption.

Principaux usages du chlore

Les principales utilisations du chlore dans le monde sont approximativement les suivantes :

- synthèse du chlorure de vinyle et du PVC : 33 %
- obtention de solvants : 10 %
- synthèse des chlorométhanes : 10 %
- source de chlore élémentaire : 10 %
- synthèse de composés minéraux et organiques divers : 37 %.