

# Bulletin de l'Union des Physiciens

Association de professeurs de Physique et de Chimie

---

---

## Électrolyses " chlore-soude "

### EVOLUTION CONTEMPORAINE DES PROCÉDES

par Jean SARRAZIN et André TALLEC,  
*Laboratoire d'Electrochimie*  
Université de Rennes.

---

Le chlorure de sodium est l'une des matières premières importantes de l'industrie chimique lourde, tant organique qu'inorganique. Certains gisements de chlorure de sodium solide (sel gemme) sont exploités industriellement, mais la source la plus répandue est l'eau de mer qui contient du sel dans des proportions variant de 25 à 35 g/l. Les principaux produits élaborés à partir du chlorure de sodium sont :

- en ce qui concerne l'élément sodium : la soude, le carbonate de sodium et le sodium métallique ; les productions mondiales en 1984, se sont situées respectivement aux alentours de 35, 8,3 et 0,24 millions de tonnes [1] pour ces produits ;
- pour ce qui est de l'élément chlore : le chlore  $\text{Cl}_2$  et le chlorate de sodium dont les productions pour la même année sont estimées respectivement à environ 30 et 1,5 millions de tonnes.

Ces quelques données économiques récentes montrent que les produits tels que le chlore et la soude ne se rangent pas très loin derrière l'acide sulfurique et l'ammoniac du point de vue des chiffres d'affaires concernés. D'autre part, leurs utilisations sont très diverses et de nombreux produits de consommation courante font appel à un moment ou un autre de leur élaboration, à l'industrie « chlore-soude ». Le tableau 1 donne quelques indications sur le marché des utilisateurs du chlore et de la soude.

Le chlore et la soude sont de nos jours préparés simultanément par électrolyse de solutions aqueuses de chlorure de

TABLEAU 1 :

Utilisations du chlore et de la soude en 1984 (d'après [1])

chlore	%	soude	%
solvants chlorés (C <sub>1</sub> + C <sub>2</sub> )	26	industrie inorganique	38
polychlorure de vinyle	20	pâtes et papiers	20
pâtes et papiers	14	chimie inorganique	11
chimie inorganique	12	savons et détergents	5
oxyde de propylène	8	textiles	5
traitement eaux	4	aluminium	4
autres	16	autres	17

sodium. Le commencement de l'exploitation industrielle de cette technique remonte au début du vingtième siècle. Celle-ci s'est progressivement imposée et vers le milieu du siècle, les procédés antérieurement utilisés (caustification de la chaux pour obtenir de la soude et procédé Deacon d'oxydation du chlorure d'hydrogène en chlore) avaient pratiquement disparu [2]. En outre, les deux dernières décades ont vu la production de chlore multipliée par un facteur supérieur à deux comme en témoigne le tableau 2. L'industrie chlore-soude est donc une industrie de production de fort tonnage qui est l'un des plus gros consommateurs d'énergie électrique (après la préparation électrolytique de l'aluminium).

TABLEAU 2 :

Production annuelle mondiale de chlore (millions de tonnes)  
(d'après [1, 4])

année	1965	1970	1974	1975	1984
production	13,9	21,3	26,5	21,5	30

Le tableau 2 indique également comment l'industrie du chlore a été affectée par le « choc pétrolier » de 1974 : l'année 1975 a vu une décroissance nette de la production de chlore. Cependant, les capacités de production ont continué à croître, dans une période de cherté de l'énergie. Aussi, bien que doté aujourd'hui d'une surcapacité de production (production à 75 % des possibilités en 1984, la capacité de production mondiale de chlore étant estimée à 40 millions de tonnes), ce secteur voit encore ses procédés évoluer au fur et à mesure que se développent des techniques susceptibles d'apporter un gain énergétique non négligeable. Il convient cependant de noter que l'étape d'électrolyse

ne doit pas être prise en compte isolément pour cette estimation, mais que les opérations nécessaires à l'obtention d'une soude de qualité requise par les utilisateurs (pureté suffisante et concentration de l'ordre de 50 %) interviennent pour une part dans la facture.

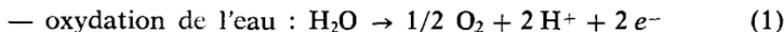
Enfin, les problèmes de pollution (par le mercure) sont de ceux qui ont également eu une importance capitale sur l'évolution des procédés depuis un peu plus d'une décennie.

Trois procédés sont de nos jours en exploitation à travers le monde [3] : le procédé à diaphragme, celui à cathode de mercure et, plus récemment apparu, celui à membrane. La suite de cet article se propose de présenter les caractéristiques principales de ces trois procédés et de montrer comment leur importance relative est liée à l'évolution des techniques mises en œuvre [5-8].

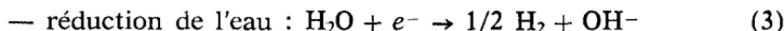
## I. GENERALITES PHYSICOCHIMIQUES SUR L'ELECTROLYSE DES SOLUTIONS AQUEUSES DE CHLORURE DE SODIUM.

Les réactions d'électrode envisageables, lors de l'électrolyse d'une solution aqueuse de chlorure de sodium, sont les suivantes :

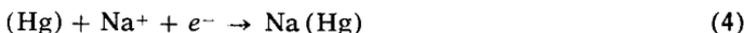
à l'anode :



à la cathode :



— réduction des ions sodium : celle-ci n'intervient (vide infra) que sur cathode de mercure et peut être schématisée par :



Selon les conditions opératoires, des réactions secondaires des produits formés aux électrodes sont à envisager ; nous reviendrons ultérieurement sur ce problème.

### I.1. Données thermodynamiques.

Nous les considérerons à la température de 25 °C, pour des pressions gazeuses de l'ordre d'une atmosphère, dans les conditions habituelles de fonctionnement des cellules industrielles : concentration en NaCl variant de 260 à 320 g/l ; pH du compartiment anodique voisin de 4 (pour éviter la dismutation du chlore) ; pH du compartiment cathodique de l'ordre de 14 pour les cellules à diaphragme et à membrane ; pH voisin de 4 pour l'ensemble de la solution dans le procédé à cathode de mercure.

*Réactions anodiques.*

La loi de Nernst indique les potentiels d'équilibre suivants (potentiels à courant nul) :

— pour l'oxydation de l'eau :

$$E_1(V) = 1,23 - 0,06 \text{ pH} = 0,99 \text{ V (à pH} = 4)$$

— pour l'oxydation des chlorures :

$$E_2(V) = 1,36 - 0,06 \lg a(\text{Cl}^-) = 1,32 \text{ V}$$

l'activité  $a(\text{Cl}^-)$  de l'ion chlorure est de l'ordre de 4).

Il apparaît donc que l'oxydation de l'eau est thermodynamiquement plus facile que celle des ions chlorure ; c'est donc pour des raisons cinétiques que le chlore est le produit formé majoritairement à l'anode.

*Réactions cathodiques.*

Le potentiel d'équilibre de réduction de l'eau est donné par :

$$E_3(V) = -0,06 \text{ pH} = -0,84 \text{ V (à pH} = 14).$$

Alors que le potentiel normal du couple  $\text{Na}^+/\text{Na}$  est de l'ordre de  $-2,7 \text{ V}$ , la formation d'amalgame augmente le potentiel de réduction de l'ion sodium :

$$E_4 = -2,7 + 0,06 \lg a(\text{Na}^+) - 0,06 \lg a(\text{Na}).$$

Dans les conditions usuelles de fonctionnement du procédé à cathode de mercure (amalgame à 0,5 % en sodium), le potentiel d'équilibre est :

$$E_4 = -1,76 \text{ V}.$$

*Tension thermodynamique d'électrolyse.*

A l'aide des données précédentes, on constate que la tension minimum  $E^{\text{TH}}$  à appliquer pour réaliser l'électrolyse est :

— dans le procédé à diaphragme ou à membrane (obtention du chlore à l'anode et d'hydrogène à la cathode),

$$E^{\text{TH}} = 1,32 - (-0,84) = 2,16 \text{ V},$$

— dans le procédé à cathode de mercure (obtention de chlore à l'anode, formation d'amalgame de sodium à la cathode),

$$E^{\text{TH}} = 1,32 - (-1,76) = 3,08 \text{ V}.$$

Nous verrons qu'à ce terme d'origine thermodynamique, il convient d'ajouter les surtensions (d'origines cinétiques) et les termes de chute ohmique.

## 1.2. Aspects cinétiques.

### *Notion de surtension.*

C'est un fait d'observation courante qu'il est nécessaire d'appliquer entre deux électrodes une tension supérieure à la valeur thermodynamique  $E^{\text{TH}}$  pour observer un courant d'électrolyse (environ 2 V pour une cellule à électrodes de platine dans laquelle on réalise l'électrolyse de l'eau alors que dans ce cas  $E^{\text{TH}} = 1,23$  V).

Ce supplément d'énergie à fournir est d'origine cinétique : l'obtention d'une vitesse notable d'oxydation à l'anode, c'est-à-dire d'un courant important, nécessite que celle-ci soit portée à un potentiel  $E_A$  supérieur au potentiel thermodynamique d'équilibre  $E_A^{\text{TH}}$  ; la différence  $\eta_A$  est appelée surtension anodique :

$$E_A = E_A^{\text{TH}} + \eta_A.$$

De la même façon, la cathode doit être portée à un potentiel inférieur à son potentiel d'équilibre ; la surtension cathodique  $\eta_C$  est négative :

$$E_C = E_C^{\text{TH}} + \eta_C.$$

Bien entendu, les surtensions à appliquer sont d'autant plus importantes que la densité de courant souhaitée à l'électrode est plus élevée. En l'absence de limitation par la diffusion de l'espèce électroactive, la surtension  $\eta$  est reliée à la densité de courant  $j$  par l'équation de Tafel :

$$\eta = a + b \lg |j|.$$

On définit la densité du courant d'échange  $j_0$ , correspondant à  $\eta = 0$ , par :

$$\lg j_0 = -a/b.$$

L'équation de Tafel peut donc s'écrire :

$$\eta = b (\lg j - \lg j_0).$$

On remarquera que, toutes choses égales par ailleurs, la surtension nécessaire pour obtenir une certaine densité de courant  $j$  est d'autant plus faible que  $j_0$  est plus élevée : une réaction électrochimique est d'autant plus rapide que la densité du courant d'échange est plus grande.

Par ailleurs, l'équation de Tafel rend compte de l'allure exponentielle des courbes de polarisation (courbes intensité-potentiel) d'une électrode, lorsque la cinétique globale n'est pas limitée par la diffusion de l'espèce électroactive.

Les cinétiques des réactions électrochimiques (par les termes  $j_0$  et  $b$ ) dépendent étroitement de leurs mécanismes (en par-

ticulier lorsque la réaction globale d'électrode fait intervenir à la fois des transferts électroniques et des étapes purement chimiques). C'est pourquoi les surtensions sont fonction, non seulement du couple redox considéré, mais aussi de l'électrode utilisée (qui intervient par sa nature, l'état de sa surface...).

Il en résulte que le choix du matériau constituant l'électrode est un paramètre déterminant lorsque l'on souhaite moduler la vitesse d'une réaction électrochimique. Ainsi, lorsque sont réalisées les conditions de potentiel requises par la thermodynamique pour que deux réactions concurrentes puissent se produire, le choix de certain matériau peut conduire à l'obtention quasi-sélective de l'une des réactions. C'est ce phénomène qui est mis à profit pour obtenir du chlore pratiquement exempt d'oxygène par oxydation anodique des solutions aqueuses de chlorure de sodium.

#### *Cinétique des réactions anodiques.*

Nous ne les envisagerons pour l'instant que sur l'électrode de graphite. L'oxydation de l'eau est alors très lente tandis que l'oxydation des chlorures est rapide. Les courbes intensité-potentiel correspondantes, qui donnent la densité de courant  $j$  en fonction du potentiel appliqué  $E_A$ , ont alors la disposition indiquée sur la fig. 1 : la courbe d'oxydation de l'eau est, pour des raisons cinétiques, déplacée vers les potentiels positifs ; pour un potentiel  $E_A$ , on observera essentiellement l'oxydation des chlorures.

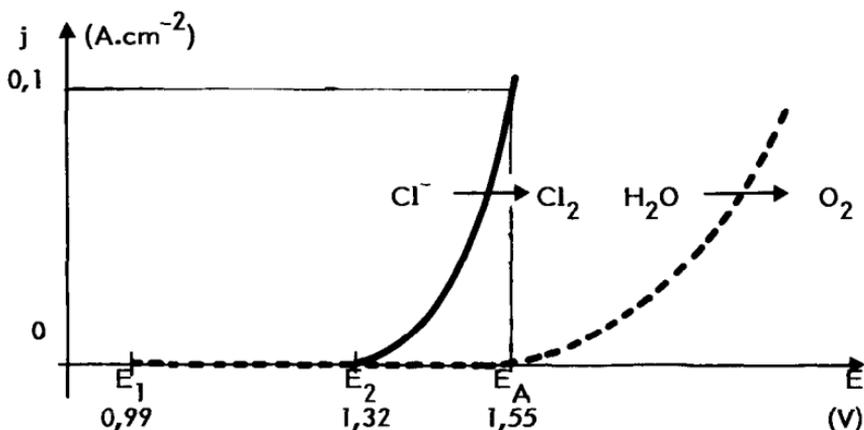


Fig. 1

Fig. 1. — Courbes intensité-potentiel : oxydation d'une solution aqueuse de chlorure de sodium sur graphite.

**Remarque :**

La surtension d'oxydation  $\eta_A$  des ions chlorure (en volts) est correctement reliée à la densité de courant  $j$  (en  $\text{A. cm}^{-2}$ ) par l'équation :

$$\eta_A = 0,35 + 0,12 \lg j.$$

La courbe de polarisation correspondante obéit alors à la relation :

$$E_A = 1,32 + 0,35 + 0,12 \lg j = 1,67 + 0,12 \lg j.$$

Pour observer une densité de courant de  $0,1 \text{ A. cm}^{-2}$  ( $1 \text{ kA. m}^{-2}$ ), il faut porter l'anode de graphite au potentiel :

$$E_A = 1,67 - 0,12 = 1,55 \text{ V.}$$

A ce potentiel, la densité de courant d'oxydation de l'eau est de l'ordre de  $3 \text{ mA. cm}^{-2}$ .

*Cinétique des réactions cathodiques.*

La vitesse de la réduction électrochimique de l'eau dépend beaucoup de la nature de la cathode : la réaction est rapide sur platine ; elle s'effectue à vitesse moyenne sur des métaux comme le nickel, le fer ou le cuivre ; elle est très lente sur mercure.

Les courbes de polarisation, relatives à la formation d'hydrogène sur cathodes de fer ou de mercure, sont représentées sur la fig. 2 ; sur la même figure, nous avons tracé la courbe correspondant à la formation d'amalgame de sodium par réduction des ions  $\text{Na}^+$  sur mercure (système rapide).

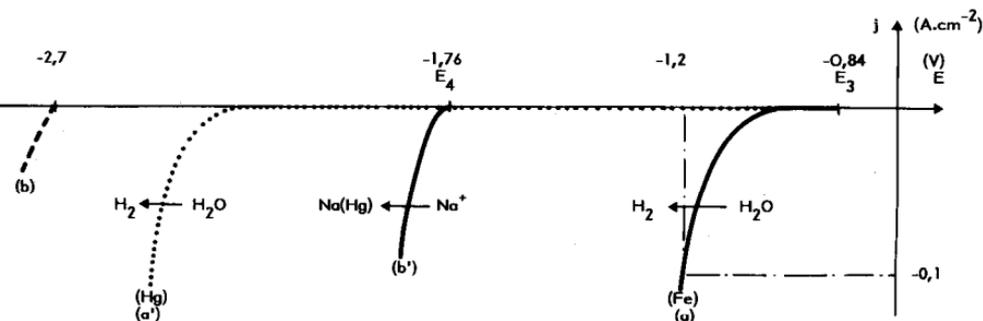


Fig. 2

Fig. 2. — Courbes intensité-potential : réduction d'une solution aqueuse de chlorure de sodium en milieu basique :

- a) dégagement de  $\text{H}_2$  sur fer,
- b) obtention hypothétique de sodium sur fer,
- a') dégagement de  $\text{H}_2$  sur mercure,
- b') obtention de sodium amalgamé.

On constate, à la lecture de cette fig. 2, que l'utilisation d'une cathode de fer conduit à un dégagement d'hydrogène. En revanche, l'emploi d'une cathode de mercure permet la formation quasi-exclusive d'amalgame de sodium, accompagnée d'un très faible dégagement d'hydrogène.

**Remarques :**

— Sur une cathode d'acier, la surtension de formation d'hydrogène est donnée, à 25 °C par :

$$\eta_c = -0,48 - 0,12 \lg |j|.$$

La surtension à appliquer pour observer une densité de courant égale à 0,1 A. cm<sup>-2</sup> (1 kA. m<sup>-2</sup>) est  $\eta_c = -0,36$  V ; la cathode doit alors être portée à :

$$E_c = -0,84 - 0,36 = -1,20 \text{ V.}$$

Cette surtension diminue lorsque la température augmente.

— La réduction de l'eau est très lente sur mercure : à 25 °C, la surtension est :

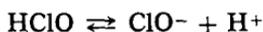
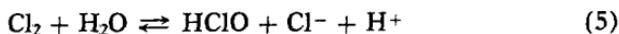
$$\eta_c = -1,74 - 0,12 \lg |j|.$$

Pour observer une densité de courant de 1 mA. cm<sup>-2</sup>, il faut :

$$\eta_c = -1,48 \text{ V.}$$

**1.3. Réactions secondaires éventuelles .**

Le chlore dégagé à l'anode, partiellement soluble dans l'eau, peut se dismuter selon :



(la dismutation du chlore est favorisée par les milieux basiques).

L'ion hypochlorite peut être oxydé à l'anode en chlorate, et l'acide hypochloreux est susceptible de se dismuter selon :



Les conditions opératoires d'électrolyse dépendent de l'espèce que l'on souhaite obtenir majoritairement.

L'obtention de chlore nécessite d'empêcher sa dismutation. L'équation (5) montre qu'il est nécessaire, lorsque l'on utilise une cathode de fer, d'une part de partager la cellule en deux compartiments pour limiter la migration des ions OH<sup>-</sup> vers l'anode et d'autre part de réguler le pH de l'anolyte.

C'est également dans la perspective de minimiser ces réactions secondaires que l'on fait appel à des solutions concentrées en sel : utiliser une forte concentration de chlorure présente le double avantage d'éviter la dismutation du chlore, comme il ressort de l'équation (5), et de diminuer l'importance relative de l'oxydation électrochimique d'autres espèces.

Notons enfin qu'une température élevée favorise la solubilité du sel et diminue celle du chlore.

#### 1.4. Tension de cellule et rendements.

La tension d'électrolyse  $U$  comprend la tension thermodynamique  $E^{TH}$ , les surtensions anodique et cathodique, ainsi que les chutes ohmiques dans les différents conducteurs.

$$U = E^{TH} + \eta_A + |\eta_C| + \Sigma Ri.$$

Le terme ohmique comprend plusieurs composantes. La plus importante, pour les cellules à compartiments séparés, est la chute ohmique dans le séparateur. Vient ensuite la contribution de la résistance électrique de la solution d'électrolyse. Diminuer l'épaisseur de la colonne d'électrolyte, c'est-à-dire rapprocher les deux électrodes l'une de l'autre sera, *a priori*, avantageux. Il en va de même de l'utilisation de solutions concentrées, dont la conductivité est donc élevée. Mais d'autres facteurs sont d'importance ; notons le rôle de la présence des bulles gazeuses résultant des réactions aux électrodes. Un régime de fonctionnement hydrodynamique convenable est susceptible de minimiser la résistance de la couche biphasique gaz dispersé - électrolyte.

Enfin, bien que les plus importantes soient celles dues aux phases à conduction ionique, on ne peut négliger, étant donné les hautes valeurs des intensités industrielles, les chutes ohmiques dans les conducteurs métalliques.

Les performances des réacteurs électrochimiques peuvent être évaluées quantitativement. Cette évaluation s'exprime par des grandeurs telles que les taux de conversion, rendements chimiques... caractéristiques du fonctionnement de tout réacteur, qu'il soit chimique ou électrochimique, et également par certains rendements qui sont spécifiques des cellules d'électrolyse.

Le *rendement en courant*  $q_I$  (ou rendement faradique) est le rapport de la quantité de matière  $N$  effectivement produite, à la quantité théorique  $N^{TH}$  attendue, déterminée par la loi de Faraday d'après la quantité d'électricité  $Q$  qui a traversé la cellule. Ainsi, pour la réaction :

$$\text{Réactif} \rightarrow x \text{ Produit} + z e^-$$

$$\eta_1 = \frac{N}{N^{\text{TH}}} = \frac{N \cdot z \cdot F}{Q \cdot x} = \frac{Q^{\text{TH}}}{Q}$$

$Q^{\text{TH}}$  représente la quantité d'électricité théorique nécessaire à la formation de la quantité  $N$  du produit.

Un rendement en courant de 96 % pour la production de chlore signifie que la circulation d'une mole d'électrons permet l'obtention de 0,96/2 mole de dichlore  $\text{Cl}_2$ .

Le rendement en courant rend compte de l'existence de réactions secondaires.

Le *rendement énergétique*  $\eta_w$  est le rapport de l'énergie minimale  $W^{\text{TH}}$  (prévue par la thermodynamique) pour l'obtention d'une quantité de matière  $N$  de produit, à l'énergie  $W$  effectivement consommée par l'électrolyseur à cette fin :

$$\left\{ \begin{array}{l} W^{\text{TH}} = \frac{N \cdot z \cdot F \cdot E^{\text{TH}}}{x} = Q^{\text{TH}} \cdot E^{\text{TH}} \\ W = U \cdot Q \end{array} \right.$$

$$\text{d'où : } \eta_w = \frac{E^{\text{TH}}}{U} \cdot \eta_1.$$

Le rendement énergétique prend donc en considération les réactions secondaires (par  $\eta_1$ ) ainsi que les termes cinétiques (surtensions) et ohmique de la tension d'alimentation  $U$  de l'électrolyseur.

Le *rendement en tension*, qui est le rapport  $E^{\text{TH}}/U$  est moins utilisé.

Enfin, la *consommation spécifique d'énergie* exprime la consommation d'énergie électrique rapportée à une unité de masse du produit. Il s'agit d'une grandeur courante de la terminologie de l'industrie. Elle se rapporte généralement à l'ensemble d'une unité de production et pas seulement à un électrolyseur. Elle dépend donc du rendement énergétique défini précédemment, mais également d'installations électriques de l'unité de production autres que les électrolyseurs, telles par exemple que le redresseur qui convertit l'alimentation électrique alternative de l'usine en tension continue pour les électrolyseurs.. .

## II. CELLULES A CATHODE DE MERCURE.

Le procédé à cathode de mercure met en jeu des cellules comportant deux réacteurs distincts : l'électrolyseur et le décom-

poseur. Le principe de fonctionnement de la cellule est représenté sur la fig. 3.

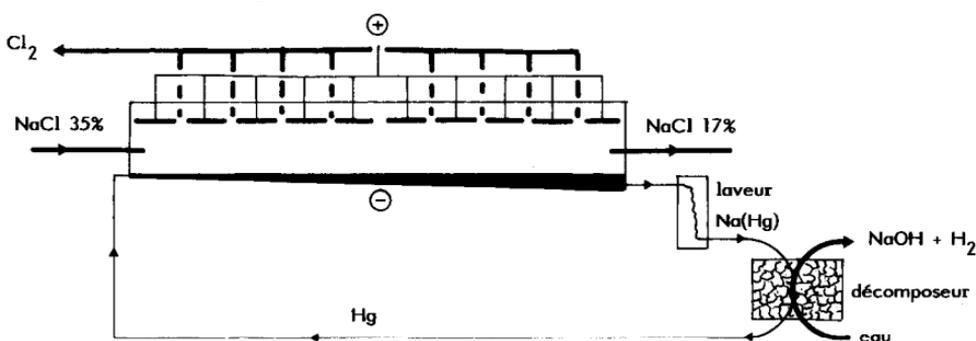


Fig. 3. — Principe de fonctionnement du procédé à cathode de mercure.

### 11.1. L'électrolyseur.

Du chlore est produit à l'anode et du sodium amalgamé à la cathode de mercure selon la réaction :

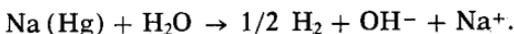


La tension minimale d'électrolyse  $E^{\text{H}}$  est proche de 3,1 V comme cela a été indiqué précédemment. La présence d'un séparateur est inutile et la disposition géométrique des éléments de la cellule est imposée par les matériaux mis en œuvre. La cathode étant liquide et le chlore produit à l'anode gazeux, les électrodes sont disposées pratiquement horizontalement, la cathode en dessous. L'anode est positionnée au-dessus et doit être munie d'orifices permettant le dégagement du chlore : elle est en fait constituée d'un pavage d'environ 250 plaques DSA (cf. III.2) de dimensions approximatives 30 cm  $\times$  30 cm. L'espacement entre l'anode et la cathode est de l'ordre de 1 cm ; cette distance ne peut être trop diminuée à cause des risques de court-circuit liés à la fluidité du mercure. Un électrolyseur se présente donc sous la forme d'une cuve de 25 à 30 m<sup>2</sup> de surface et d'une trentaine de centimètres d'épaisseur. Le fond de la cuve est légèrement incliné, ce qui permet la circulation du mercure.

L'électrolyseur est alimenté par une solution aqueuse purifiée (nécessité de maintenir une forte surtension d'hydrogène sur la cathode) contenant environ 35 % de chlorure de sodium, et fonctionne aux alentours de 60 °C. A la sortie, la solution ne contient plus que 17 à 20 % de sel ; elle est concentrée à nouveau puis recyclée. Le chlore est recueilli dans la partie supérieure de la cellule. La teneur en sodium dans l'amalgame est limitée à 0,5 % ; celle-ci est régulée, en fonction de l'intensité de l'électrolyse, par le débit sous lequel l'amalgame est envoyé dans le décomposeur.

## II.2. Le décomposeur.

La réaction de décomposition de l'amalgame est la réduction de l'eau selon :



Le décomposeur est donc alimenté par l'amalgame constituant la cathode de l'électrolyseur et par de l'eau. Il fournit de l'hydrogène et de la soude dont la concentration est réglée par les débits relatifs d'amalgame et d'eau à l'entrée. Le mercure est renvoyé à l'aide de pompes à l'entrée de l'électrolyseur.

Le décomposeur est une tour d'acier remplie d'un empilement de morceaux de graphite de tailles irrégulières ; il fonctionne comme une pile court-circuitée dans laquelle l'amalgame serait l'anode et le graphite la cathode à la surface de laquelle se produit la réduction de l'eau en hydrogène. La fig. 4 montre

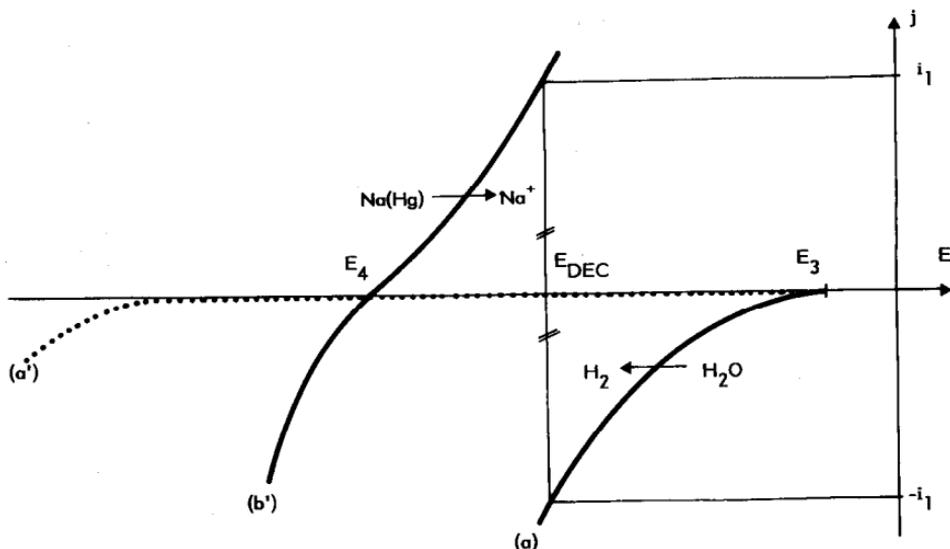


Fig. 4. — Fonctionnement du décomposeur ; courbes intensité-potential :  
*a*) dégagement de  $\text{H}_2$  sur graphite ou sur acier,  
*a'*) dégagement de  $\text{H}_2$  sur mercure,  
*b'*) couple  $\text{Na}^+/\text{Na(Hg)}$ .

la disposition des courbes intensité - potentiel. Les positions relatives des branches cathodiques des courbes (a), (a') et (b') sont les mêmes que sur la fig. 2. La branche anodique de la courbe (b') est dans une position telle que le graphite et le mercure en contact sont au potentiel  $E_{DEC}$  ; l'oxydation du sodium à la surface du mercure et la réduction de l'eau à la surface du graphite s'effectuent avec une vitesse proportionnelle à  $i_1$ .

### II.3. Performances.

Le tableau 3 indique les caractéristiques précises de quelques électrolyseurs industriels à cathode de mercure.

**TABLEAU 3 :**

**Caractéristiques de quelques cellules à mercure (d'après [4])**

Marque	Uhde	De Nora	Olin-Math.
Type	300-100	21 M2	E 812
surface cathode (m <sup>2</sup> )	30	24	28,8
dimensions (m)	12,5 x 2,4	11,4 x 2,1	14,8 x 1,9
inclinaison fond cellule (mm/m)	15	15	15
j (kA/m <sup>2</sup> )	10	12,5	10
mercure tonnes/cellule	3,5	2,65	3,8
tension (V) de cellule pour j = 10 kA/m <sup>2</sup>	4,55	4,45	4,3

Ces données montrent que les tensions électriques utilisées dans l'électrolyseur sont de l'ordre de 4,3 à 4,6 V ; le rendement énergétique est donc voisin de 70 %. La tension d'alimentation est répartie approximativement de la façon suivante :

$E^{TH}$	$\eta_A$	$\eta_C$	Ri (solution)	Ri (circuit)	Total
3,1	0,1	—0,1	0,7	0,3	4,3 V

Les surtensions sont donc faibles ; en revanche, le terme thermodynamique  $E^{TH}$  est assez élevé : l'obtention d'amalgame de sodium nécessite davantage d'énergie que l'obtention directe d'hydrogène et de soude. L'écart énergétique est recouvré dans le décomposeur, mais n'est pas exploité : il est dissipé en chaleur dans les opérations de refroidissement du décomposeur.

Ainsi, chaque cellule est alimentée sous une tension de l'ordre de 4,5 V et la densité de courant est alors de 10 kA.m<sup>-2</sup> ; une cellule de 25 m<sup>2</sup> de surface est donc parcourue par un courant de 250 kA. Pour une unité de production alimentée sous 480 V, on comptera donc 106 électrolyseurs branchés en série. La puissance consommée par une telle installation est donc de 120 MW. Pour comparaison, on notera que la puissance électrique délivrée par une centrale électrique telle que l'usine marémotrice de la Rance est de 240 MW.

La pureté du chlore produit est de 99 % environ et celle de l'hydrogène de 99,9 %. Le débit d'eau à l'entrée du décomposeur est généralement réglé pour l'obtention de soude à 50 %, mais

on peut envisager des concentrations allant jusqu'à 70 %. La soude ne contient pratiquement pas de chlorure de sodium et est donc utilisable sans autre traitement.

Parmi les inconvénients de ce procédé, il faut noter l'importance du capital financier immobilisé dans la masse de mercure nécessaire à chaque cellule. Cependant, le plus grave est le rejet de mercure qui a conduit à des catastrophes écologiques telles que celle de Minamata. Aussi, bien que les efforts entrepris aient permis de ramener de 200 g à 5 g le rejet de mercure par tonne de chlore produit, l'utilisation de ce procédé qui était majoritaire (60 % du chlore produit en 1972) il y a quelques années est actuellement en régression. A cela deux raisons principales : des considérations écologiques (le gouvernement japonais a décidé en 1972 de convertir toutes les unités de production japonaise au mercure en procédé au diaphragme), et l'évolution récente de la technologie des diaphragmes.

### III. PROCEDE A DIAPHRAGME.

#### III.1. Les cellules à anodes de graphite (anciennes).

Le schéma de principe d'une cellule à diaphragme est représenté sur la fig. 5. La cellule est alimentée par une saumure contenant 320 g/l de chlorure de sodium et le pH du compartiment anodique est maintenu à 4 pour éviter la dismutation du

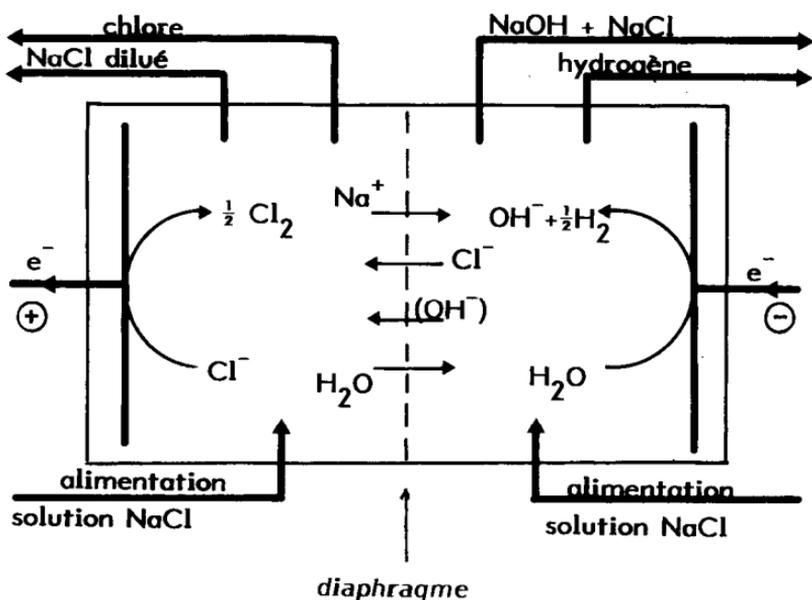


Fig. 5. — Principe de fonctionnement du procédé à diaphragme.

chlore. Une pression plus élevée est également appliquée dans le compartiment anodique pour minimiser le passage d'ions  $\text{OH}^-$  vers ce compartiment.

Le diaphragme est en amiante, parfois imprégné d'une charge. L'anode est en graphite et la cathode en acier. La température de fonctionnement est de 80 à 90 °C, et la cellule est maintenue à cette température uniquement par effet Joule.

Ces conditions permettent l'obtention de chlore dans lequel le dioxyde de carbone est la principale impureté (1,6 %) et d'hydrogène de pureté 99,8 %. L'électrolyse n'est pas menée à son terme : on n'effectue qu'une électrolyse partielle de la solution. Rappelons en effet l'intérêt de maintenir à une valeur suffisante la concentration des ions chlorure dans le compartiment anodique (§ I.3). De plus, si le diaphragme s'oppose à la diffusion des ions  $\text{OH}^-$  vers le compartiment anodique, il ne peut empêcher leur migration sous l'action du champ électrique ; or, les ions  $\text{OH}^-$  sont environ 2,5 fois plus mobiles que les ions chlorure. Il est donc nécessaire de limiter la concentration en soude dans le compartiment cathodique ; dans la pratique, la solution cathodique extraite contient environ 160 g de sel et 140 g de soude par litre ; il est ensuite nécessaire de concentrer par évaporation de l'eau et de précipiter  $\text{NaCl}$  ; on obtient ainsi de la soude à 50 % contenant 1 à 2 g/l de chlorure de sodium.

La cellule doit être démontée une fois par an environ pour le remplacement de l'anode de graphite et celui du diaphragme. Le rendement en courant pour la production du chlore est de l'ordre de 96 % et les tensions appliquées valent de 3,5 à 4,5 V selon les dispositifs, ce qui correspond à des rendements énergétiques de 50 à 65 %.

### III.2. Les améliorations récentes.

La technologie des cellules industrielles est restée à peu près inchangée pendant quarante ans, jusqu'aux années 60. Néanmoins, tant les électrodes que le séparateur faisaient l'objet d'études susceptibles de conduire à une baisse des pertes énergétiques.

En particulier, les anodes de graphite, fonctionnant en atmosphère très oxydante et soumises à des turbulences mécaniques intenses, étaient souvent l'un des facteurs limitant la durée de fonctionnement des cellules. On cherchait notamment à éviter l'obtention de dérivés chlorés du carbone dans la solution, ainsi que le colmatage du diaphragme par les particules de graphite, et à minimiser les variations de tensions électriques dans la cellule provoquées par l'écartement progressif et irrégulier des électrodes résultant de la corrosion de l'anode. Parmi

les différentes approches de cette question, l'une s'est révélée particulièrement fructueuse au milieu des années 60. Des anodes ont été fabriquées en titane recouvert d'une couche d'oxydes de titane et de ruthénium ( $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$ ). Ces électrodes sont très stables dans les conditions d'utilisation, et sont aujourd'hui connues sous le nom de DSA (Dimensionnally Stable Anodes). Le revêtement  $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$  assure en outre une très faible surtension de dégagement de chlore : du point de vue électrique, le remplacement d'une anode de graphite par une DSA permet de réduire de 0,3 V la tension d'alimentation de la cellule comme on peut le constater dans le tableau 4, ce qui entraîne un gain d'énergie de 7 % environ.

**TABEAU 4 :**

**Influence, sur la tension d'alimentation  
des modifications apportées à la technologie des cellules à diaphragme**

( $j = 2,5 \text{ KA/m}^2$ ) ;  $E^{\text{TH}} = 2,16 \text{ V}$

anode	graphite	DSA	DSA	DSA
diaphragme	amiante	amiante	PTFE	PTFE
cathode	acier	acier	acier	acier, Ni
surtension anodique $\eta_a$ (V)	0,30	0,03	0,03	0,03
surtension cathodique $\eta_c$ (V)	0,30	0,30	0,30	0,17
Ri solution (V)	0,53	0,53	0,27	0,27
Ri diaphr. (V)	0,71	0,71	0,46	0,46
Ri circuit (V)	0,27	0,27	0,27	0,27
U cellule (V)	4,27	4,00	3,49	3,36

Les brevets de fabrication de ce type de matériaux furent déposés à partir de 1968 et le remplacement par les DSA des anodes de carbone dans les cellules de production était réalisé à 50 % dès 1975 et pratiquement achevé vers 1980.

La mise en place de telles anodes permet alors d'une part de réduire l'écartement entre les électrodes et d'autre part d'envisager des séparateurs plus minces que les diaphragmes traditionnels d'amiante. On utilise de nos jours des diaphragmes à base de polytétrafluoroéthylène (PTFE). Dans ces conditions, la chute ohmique dans l'électrolyte et dans le diaphragme peut être abaissée de 0,5 V environ (tableau 4).

Enfin, la dernière en date des améliorations apportées à la technologie des cellules à diaphragme est relative à la cathode : celle-ci est en acier recouvert de nickel, métal qui présente de meilleures propriétés électrocatalytiques que le fer pour le dégagement d'hydrogène. La surtension cathodique est abaissée de 0,1 V environ (tableau 4). Cette modification a été introduite à la suite du renchérissement de l'énergie au milieu des années 70.

Au bilan, ces améliorations technologiques permettent une diminution de la tension électrique d'alimentation des cellules de l'ordre de 0,9 V, c'est-à-dire près du quart de la valeur appliquée aux cellules traditionnelles à anode de graphite. Il en résulte une économie de l'ordre de 25 % sur les frais d'énergie d'électrolyse. Elles sont donc mises à profit de nos jours dans la plupart des cellules industrielles à diaphragme. Quelques caractéristiques de fonctionnement sont indiquées dans le tableau 5.

TABLEAU 5 :

## Caractéristiques de quelques cellules à diaphragme (d'après [7])

Marque	Diamond		Hooker	PPG
Type	MDC-29		H-4	V-1144
j (KA/m <sup>2</sup> )	1,21	2,76	2,32	1,97
Tension (V)	2,9	3,6	3,47	3,55
Surface anode (m <sup>2</sup> )	29		64,5	36,5
Cl <sub>2</sub> quotidien (tonnes)	1,05	2,41	4,55	2,2

Les durées de vie des DSA et des cathodes nickelées sont estimées respectivement à 5-8 ans et 15-20 ans. Malgré l'accroissement de la durée de vie des diaphragmes, celui-ci reste le point faible de l'ensemble puisqu'il doit encore être changé pratiquement annuellement.

D'autre part, même si les résultats obtenus présentent un intérêt du point de vue de l'énergie d'électrolyse, il n'en demeure pas moins que la soude ainsi préparée doit être débarrassée de l'importante quantité de sel qu'elle contient.

Les travaux effectués sur les séparateurs pour améliorer les performances des cellules ont conduit à la mise en œuvre de

matériaux permsélectifs. Ils ont débouché sur la conception d'un type de cellule suffisamment différent dans son fonctionnement et sa technologie pour que l'on considère qu'il relève d'un autre type de procédé, dit procédé à membrane.

#### IV. CELLULES A MEMBRANE (échangeuse d'ions).

Le principe de fonctionnement de cette cellule est donné sur la fig. 6.

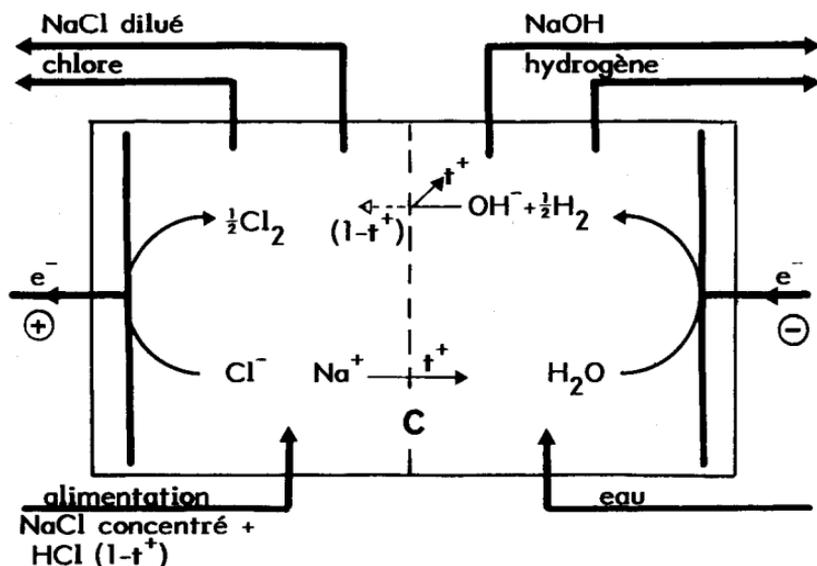
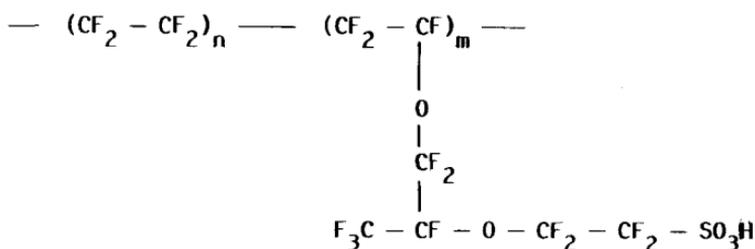


Fig. 6. — Principe de fonctionnement du procédé à membrane.

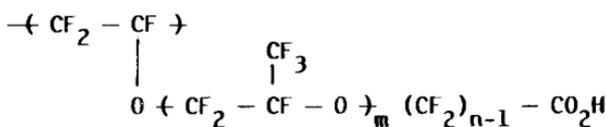
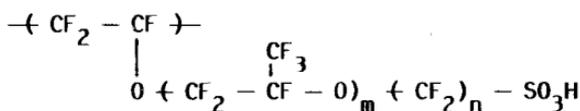
C : membrane cationique.

Les réactions aux électrodes sont les mêmes que dans les cellules à diaphragme ; les anodes utilisées sont des DSA. Le séparateur est une membrane perméable aux cations. De telles membranes sont préparées par copolymérisation de tétrafluoroéthylène et de monomères porteurs de groupements ionophores [9]. La fig. 7 indique les motifs présents dans les membranes utilisées industriellement. Il s'agit de polymères perfluorosulfoniques (acide fort) ou perfluorocarboxyliques (acide faible). La conduction électrique dans le polymère immergé dans l'électrolyte est assurée par les cations mobiles (Na<sup>+</sup>). De tels matériaux sont permsélectifs : ils s'opposent à la migration des anions OH<sup>-</sup> vers le compartiment anodique et à la diffusion des anions Cl<sup>-</sup> vers le compartiment cathodique. Leur efficacité est fonction du nombre de transport  $t^+$  du cation dans la membrane. Le passage de 1 Faraday produit une demi-mole de chlore à l'anode,

et consomme  $t^+$  mole de chlorure de sodium et  $(1-t^+)$  mole d'acide chlorhydrique ; à la cathode, il se forme dans le même temps une demi-mole d'hydrogène et  $t^+$  mole de soude. Pour certaines membranes multicouches carboxylique/sulfonique,  $t^+$  peut être supérieur à 0,95.



a)



b)

Fig. 7. — Membranes cationsélectives pour la synthèse électrolytique du chlore :

- a) NAFION du Pont de Nemours,  
b) Asahi Chemical Company.

Les membranes carboxyliques empêchent plus efficacement la migration des ions  $\text{OH}^-$  que les membranes sulfoniques, mais la résistance électrique de la membrane est alors plus élevée. Par ailleurs, la sélectivité de la membrane est fonction du milieu dans lequel elle est immergée, et elle est responsable de la teneur maximale en soude qu'il est économiquement intéressant de préparer : avec des membranes sulfoniques, la migration des ions  $\text{OH}^-$  devient gênante lorsque la concentration de la soude atteint une valeur de 10 à 15 % alors que des membranes carboxyliques permettent de concentrer la soude jusqu'à 30-35 %. La confection de membranes multicouches permettant une optimisation est à l'étude.

Le tableau 6 indique les caractéristiques de quelques cellules à membrane.

TABLEAU 6 :

Caractéristiques de quelques cellules à membranes (d'après [7])

Type	Hooker MX	Diamond DM 14	Asahi Chemical
j (KA/m <sup>2</sup> )	3	3,1	4
rend. faradique(%)	80-95	89	93
tension (V)	-	3,9	3,75
conc. NaOH (%)	17-30	28	22
Membrane	Nafion	Nafion	Asahi Chemical
surface élec- trode (m <sup>2</sup> )	2,7	1,4	2,7

La soude obtenue par ce procédé contient peu d'ions chlore et elle est concentrée à 50 % par simple évaporation de l'eau.

#### V. COMPARAISON DES DIFFERENTS PROCEDES.

Le tableau 7 regroupe des données moyennes pour les trois procédés d'électrolyse « chlore-soude » [6].

TABLEAU 7 :

Comparaison des procédés

	Mercure	Diaphragme	Membrane
Tension de cellule (V)	4,4	3,4	3,5
courant j(KA/m <sup>2</sup> )	10	2	4
rendement faradique pour Cl <sub>2</sub> (%)	97	96	93
pureté de Cl <sub>2</sub>	99,2	98	99,3
pureté de H <sub>2</sub>	99,9	99,9	99,9
% NaCl dans NaOH à 50%	0,003	1,2	0,005
consommation énergie (kWh / tonne de NaOH)			
électrolyse seule	3150	2550	2700
électrolyse + concentration	3150	3260	2920

En ce qui concerne la qualité du chlore et celle de l'hydrogène, il y a peu de différence. Les points de comparaison principaux sont la qualité de la soude et l'énergie nécessaire pour l'obtention d'une soude concentrée à 50 %.

Les tensions électriques d'électrolyse sont plus faibles pour les cellules à membrane et à diaphragme : malgré la perte

ohmique dans le séparateur, il n'y a pas à fournir l'énergie nécessaire à la formation de l'amalgame qui n'est d'ailleurs pas récupérée lors de sa décomposition.

Ainsi, la consommation énergétique du procédé à mercure est attribuable uniquement à l'électrolyse puisque de la soude à 50 % est directement obtenue dans le décomposeur.

Le procédé à diaphragme présente le prix de revient d'électrolyse le plus faible, mais cette dernière doit être suivie d'une étape de concentration et de purification. De plus, cette élimination du chlorure de sodium n'est que partielle, et la concentration finale du sel est assez élevée.

Comparativement, l'électrolyse par le procédé à membrane est plus onéreux, mais la dernière étape est limitée à la concentration de la soude qui est obtenue pratiquement exempte de sel. Au bilan, on note que les consommations énergétiques des trois méthodes ne sont pas fondamentalement différentes, mais le procédé à membrane semble le mieux placé.

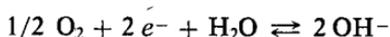
Cet aspect n'est pas le seul à prendre en compte d'un point de vue économique ; il faut également inclure l'investissement (terrain, usine...) et les autres frais de fonctionnement. Ainsi, la densité de courant d'électrolyse a son importance : l'augmenter permet de produire autant en moins de temps ou sur une surface plus faible. De même, accroître la longévité du séparateur permet de réduire la fréquence de démontage des cellules ; un effort important est consacré à cet aspect dans le but d'atteindre une durée de vie d'une dizaine d'années.

#### **PERSPECTIVES.**

Pour les années à venir, la priorité devrait être donnée à deux aspects : la limitation des dépenses énergétiques et la protection de l'environnement. Ceci doit se traduire par la régression du procédé au mercure et par la conversion progressive au procédé à membrane de toutes les unités de production. Cette orientation est déjà perceptible puisque le tiers de la production japonaise serait actuellement obtenue au moyen de ce procédé et que sur les quelques trente millions de tonnes produites en 1984 dans le monde, un million résulterait du procédé à membrane.

A plus long terme, l'une des évolutions possibles pourrait être la mise en œuvre de « cathodes à air », selon une technologie dérivée de celle actuellement mise en jeu dans des piles à combustible utilisant des dispositifs à « s.p.e. » (solid polymer electrolyte) [9]. Dans un tel procédé, la réaction cathodique ne

serait plus la réduction de l'eau ( $E_3 = -0,84$  V à pH = 14), mais la réduction de l'oxygène selon :



correspondant à  $E = 1,23 - 0,06 \text{ pH} = 0,39$  V.

L'obtention de chlore et de soude (sans formation d'hydrogène) impliquerait alors une tension thermodynamique d'électrolyse :

$$E^{\text{TH}} = 1,32 - 0,39 = 0,93 \text{ V}$$

nettement inférieure à celle des procédés actuels. Cependant, la technologie de ce type de réacteur n'a pas encore atteint un stade de développement suffisamment avancé pour que son impact soit prévisible ; en particulier, la recherche d'un matériau d'électrode présentant une faible surtension de réduction de l'oxygène est toujours d'actualité.

---

#### BIBLIOGRAPHIE

---

- [1] D.E. HALLE et E. SPORE, *J. Electrochem. Soc.*, 1985, 132, 252 C.
  - [2] R.N. SHREVE, J.A. BRINK JR, *Chemical Process Industriels*, Mc Graw Hill Book Company, 1977.
  - [3] S. VENKATESH, B.V. TILAK, *J. Chem. Ed*, 1983, 60, 276.
  - [4] K. HASS, P. SCHMITTINGER, *Electrochim. Acta*, 1976, 21, 1115.
  - [5] G. MILAZZO, *Electrochimie*, vol. 2, *Applications Industrielles*, Dunod, Paris, 1969.
  - [6] D. PLETCHER, *Industrial electrochemistry*, Chapman and Hall, London, 1982.
  - [7] D.L. CALDWELL, *Production of chlorine, in Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, J. O'M. Bockris et al ed., Vol 2 Electrochemical Processing, Plenum Press, New York, 1981.
  - [8] M. SEKO, *Recent Developpements in Electrochemical Engineering for Application of Ion Exchange Membranes*, International Society of Electrochemistry 34 th Meeting, Erlangen, 1983.
  - [9] J. SARRAZIN, B.U.P. n° 688, p. 1427.
-