

Chapitre V.
**Production électrochimique du chlore et de la
soude**

1. Bases Théorique

La réaction primaire se produisant, en présence d'une cathode constituée d'un autre matériau que le mercure, correspond :

Dans une solution de NaCl, les espèces ioniques Na^+ et H^+ , Cl^- et OH^- existent toujours

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ = 0.00\text{V}/\text{ENH} \quad \text{en milieu neutre} \quad E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ = -0.41\text{V}/\text{ENH}$$

$$E_{\text{Na}^+/\text{Na}}^\circ = -2.71\text{V}/\text{ENH}$$

Donc pour décharger simultanément les ions H^+ et Na^+ cette relation doit être satisfaite.

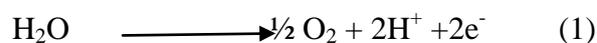
$$-0.41 = -2.71 + 0.059 \text{Log}[\text{Na}^+]$$

$$[\text{Na}^+] = 10^{39} \text{mol/L} \quad \text{absurdement élevée.}$$

Il s'ensuit que, même en tenant compte de la surtension de dégagement d'hydrogène sur le fer dont est formée ordinairement la cathode utilisée dans ce procédé, le sodium ne se dépose jamais à l'état de métal en milieu aqueux.

En revanche, si la cathode est en mercure, la tension de la décharge des ions Na^+ devient plus positive à cause de l'effet dépolarisant dû à la formation d'amalgame.

Dans le compartiment Anodique : deux réactions en compétition



$$E_{\text{OH}^-/\text{O}_2}^\circ = 0.40\text{V}/\text{ENH} \quad \text{en milieu neutre} \quad E_{\text{OH}^-/\text{O}_2}^\circ = 0.81\text{V}/\text{ENH}$$

$$E_{\text{Cl}^-/\text{Cl}_2}^\circ = 1.36\text{V}/\text{ENH}$$

$$\text{A pH}=7 ; \quad 0.81 = 1.36 + 0.059 \text{Log} \frac{1}{[\text{Cl}^-]}$$

$$[\text{Cl}^-] = 10^9 \text{mol/L.}$$

Donc la thermodynamique prévoit que le dégagement de l'oxygène est favorisé. Toutefois la cinétique de O_2 est lente sur beaucoup de matériaux (charbon graphite), en particulier sur $Ti/TiO_2/RuO_2$, matériaux électro-catalytique vis-à-vis du dégagement de chlore.

2. Production de la soude

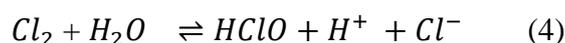
Si la cathode est un matériau métallique solide



Chaque Equivalent de H_2 libéré, 1equivalent de OH^- se libère dans la solution provenant de la dissociation de l'eau qui va se combiner avec le cation Na^+ qui à migre vers la cathode en donnant $NaOH$.

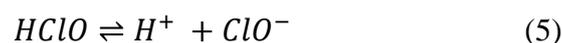
Sous l'influence de E et le gradient de concentration les ions OH^- dont la concentration augmente graduellement dans la région cathodique tendent à migrer vers l'anode et qui donne naissance à plusieurs réactions primaire et secondaires .Il fait éviter autant que possible cette migration puisqu'elle diminue le rendement production de soude caustique et du chlore .

Pour le chlore : le Cl_2 dégagé par la réaction anodique se dissout, en partie dans l'eau et réagit selon la réaction



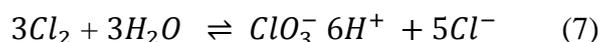
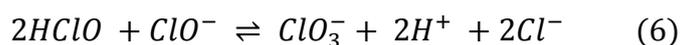
A $25^\circ C$
$$K_1 = \frac{[HClO][H^+][Cl^-]}{[Cl_2]_{dissou}} = 4.84.10^{-4}$$

L'acide hypochloreux : ($HClO$ acide faible)



A $25^\circ C$
$$K_2 = \frac{[H^+][ClO^-]}{[HClO]} = 4.4.10^{-8}$$

$HClO$ et ClO^- (les ions hypochlorite) provenant de (4) et (5) réagit chimiquement pour former le chlorate :



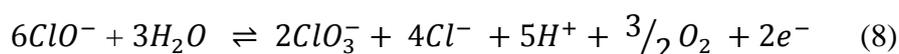
$$\text{A } 25^\circ\text{C} \quad K_3 = \frac{[H^+]^6 [Cl^-]^5 [ClO^-]}{[Cl_2]^3} = 5.7510^{-12}$$

La production de ClO_3^- dépend de $[ClO^-]$ et du pH de la solution de saumure.

Les chlorates (ClO_3^-) n'est pas souhaitable car il entraîne une diminution du rendement pratique du courant en ce qui concerne Cl_2

Comme il diminue également le rendement du courant mis en jeu dans le processus cathodique ; ClO_3^- peut être réduit à la cathode.

Les ClO_3^- peut aussi se former par voie électrochimique à l'anode, c'est-à-dire, selon une réaction



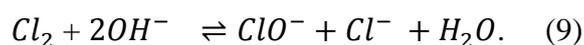
Cette réaction dépend essentiellement du pH (favorisée par la diminution de l'acidité de l'anolyte).

Dans les cellules moderne utilisées pour la production du chlore, la réaction 8 joue un rôle négligeable et la formation du chlorate résulte essentiellement de la réaction 5.

La deuxième cause responsable de la chute rendement du courant se manifeste lorsque les ions OH^- migrent vers l'anode :

1-réaction primaire correspondant à l'oxydation de OH^- en oxygène ce qui diminue le rendement faradique de la production du chlore ainsi que sa pureté.

2-réaction secondaire avec le chlore dissous selon la réaction suivante :



$$K_2 = \frac{[Cl^-][ClO^-]}{[Cl_2][OH^-]^2} = 2.1 \cdot 10^{17}.$$

3. Les conditions optimales de l'électrolyse de NaCl

On déduit de ce qui précède les conditions permettant d'obtenir un rendement élevé, ce sont :

1- la concentration de saumure doit être maintenue au voisinage de la saturation. Ce qui facilite leur décharge préférentiellement à celle des autres espèces anioniques qui se trouvent inhibées.

2- la densité de courant à l'anode doit être maintenue aussi élevée que possible pour accroître, en faveur Cl^- , les surtensions des autres espèces anioniques.

3- En opérant à température élevée, la solubilité du chlorure de sodium est accrue tandis que celle de Cl_2 est diminuée, ce qui favorise les conditions optimales indiquées en 1 tout en améliorant la conductance de l'électrolyte.

4- Il faut empêcher, par un moyen convenable ; la migration de OH^- , formés à la cathode, vers la région anodique.

Lorsque la cathode est constituée par une plaque métallique en fer, en interposant un diaphragme entre le compartiment anodique et le compartiment cathodique ainsi que l'entraînement de la solution de l'anode vers la cathode (méthode à contre courant).

4. Le procédé à diaphragme, qui utilise une cathode en fer

Le procédé des cellules à diaphragme Le procédé à diaphragme a été mis au point dans les années 1880 aux États-Unis et a été le premier procédé commercial utilisé pour produire du chlore et de la soude caustique à partir de saumure. En Amérique du Nord, les cellules à diaphragme sont encore la technique de base et elles représentent environ 70 % de toute la production des USA. La différence entre ce procédé et celui des cellules à mercure réside dans le fait que toutes les réactions se font dans une seule cellule et que, à la sortie, l'effluent de la cellule contient à la fois du sel et de la soude caustique. On utilise un diaphragme pour séparer le chlore qui se dégage à l'anode, et l'hydrogène et la soude caustique obtenus directement à la cathode. Sans ce

diaphragme qui les isole, l'hydrogène et le chlore s'enflammeraient spontanément et la soude caustique et le chlore réagiraient pour donner de l'hypochlorite de sodium (avec une réaction ultérieure produisant du chlorate de sodium (NaClO_3))

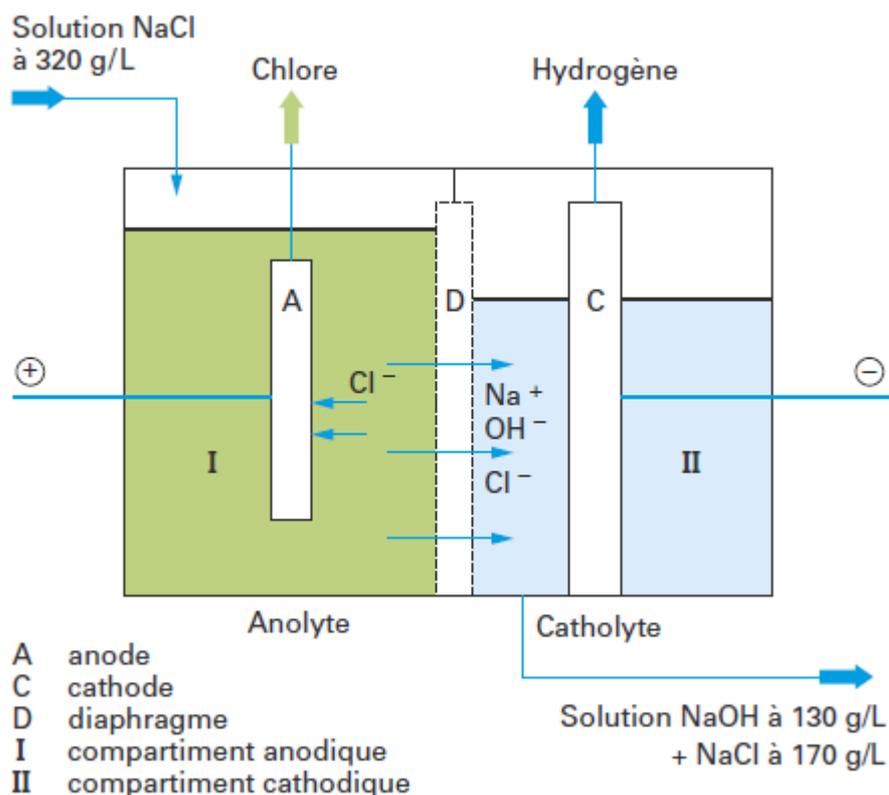


Figure 3 – Schéma de principe d'une cellule à diaphragme de production de chlore

Le diaphragme est habituellement réalisé en amiante et sépare la saumure en entrée (anolyte) du catholyte contenant la soude caustique. La saumure purifiée pénètre dans le compartiment des anodes et traverse lentement le diaphragme pour arriver dans la chambre à cathode. La vitesse de percolation est contrôlée en maintenant un niveau de liquide supérieur dans le compartiment des anodes de façon à réaliser une différence de niveau hydrostatique positive et soigneusement contrôlée.

Cette vitesse de percolation est calculée de manière à constituer un compromis entre une vitesse faible qui donnerait une concentration élevée souhaitable de soude caustique dans le catholyte et une vitesse élevée pour limiter la migration en retour

des ions hydroxydes du catholyte vers l'anolyte, ce qui fait baisser le rendement du courant de la cathode .

- Dans la cellule à diaphragme, la saumure saturée (environ 25 % de NaCl) est décomposée à approximativement 50 % de sa concentration initiale lors de son passage dans l'électrolyseur contre une décomposition à 16 % du sel lors d'un passage dans des cellules à mercure.
- La chaleur générée par le passage du courant à travers la cellule à diaphragme entraîne une élévation de la température de service de l'électrolyte de 80 à 99 %. Lorsqu'on utilisait des anodes en graphite, le diaphragme devenait inutilisable au bout de 90 à 100 jours en raison de son obstruction par des particules de graphites.
- Aujourd'hui, toutes les installations utilisent des anodes en métal et la durée de vie du diaphragme est supérieure à une année. Leur vie utile a également augmenté parce qu'on a modifié leur composition.
- Initialement, les diaphragmes étaient réalisés tout en amiante et ils étaient rapidement bouchés par les ions de calcium et de magnésium provenant de la saumure. On avait choisit l'amiante à cause de sa bonne stabilité chimique et aussi parce que ce matériau était relativement peu coûteux et abondant.

Toutes les cellules à diaphragme produisent une liqueur contenant env. 11 % de soude caustique et 18 % de chlorure de sodium. On fait évaporer cette solution jusqu'à obtenir 50% de NaOH en poids, car à ce point tout le sel, à l'exception de quelque 1,0 à 1,5 % résiduel en poids, se sépare par précipitation. Le sel ainsi obtenu est très pur et est réutilisé typiquement pour produire plus de saumure. Ce chlorure de sodium de haute qualité est quelquefois utilisé en tant que matière première pour un procédé à amalgame ou à membrane.

Les faibles concentrations d'oxygène dans le chlore proviennent de la décomposition électrolytique de l'eau et de l'acide hypochloreux (résultant de la réaction du chlore avec l'eau). La précipitation des hydroxydes de magnésium et de calcium du côté catholyte du diaphragme peut aussi soulever des problèmes d'obstruction. On ajoute souvent de l'acide chlorhydrique à la saumure pour éliminer le CO₂ ; on peut également en ajouter à la saumure à son entrée dans le compartiment des anodes pour réduire la migration en retour des ions hydroxydes et empêcher la formation d'acide hypochloreux.

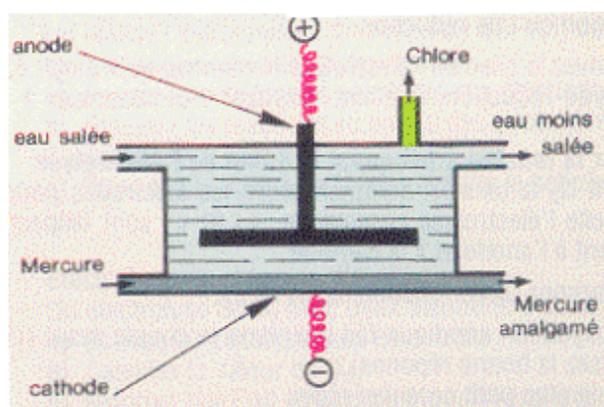
4.1. Avantage des cellules à diaphragme

Les cellules à diaphragme présentent l'avantage : - de fonctionner avec une tension inférieure à celle des cellules à mercure - de fonctionner avec une saumure moins pure que celle requise par les cellules à membrane Si l'on utilise des diaphragmes en amiante, on observe alors des émissions d'amiante dans l'environnement, inhérentes au procédé à diaphragme.

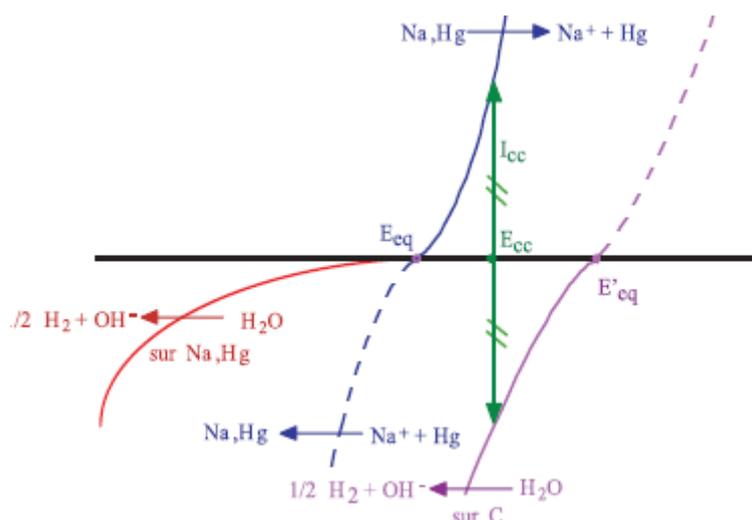
5. Le procédé à cathode de mercure

Les cellules au diaphragme furent remplacés à partir de 1957 par des cellules à cathode de mercure, plus performantes. A cette époque les besoins en chlore deviennent plus importants avec le développement des matières plastiques.

La cellule à électrolyse est constituée par une cuve métallique peu profonde, légèrement inclinée sur le fond de laquelle coule par gravité un mince film de mercure formant la cathode. Des anodes en titane sont fixées en file, au couvercle de la cuve. En tête de la cellule pénètre une solution saturée de chlorure de sodium (NaCl) (315g/l environ) qui s'écoule dans le même sens que le mercure.



5.1 La tension thermodynamique de la cellule



Pour les cellules à cathode d'acier (à membrane ou à

$$\Delta E_{th} = E_{eq}(Cl_2/Cl^-) - E_{eq}(H_2O/H_2) = 1,31 - (-0,84) = 2,15 \text{ V.}$$

La tension thermodynamique de cellule s'écrit :

pour les cellules à cathode de mercure, et :

$$\Delta E_{th} = E_{eq}(Cl_2/Cl^-) - E_{eq}(Na^+/Na,nHg) = 1,31 - (-1,85) = 3,16 \text{ V}$$

-à l'anode :

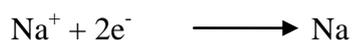
Il y a dégagement de dichlore gazeux



- à la cathode :

Deux couples oxydant/réducteur sont susceptibles d'intervenir : le couple Na^+/Na et le couple H^+/H_2 . Si l'on utilise une cathode en fer, et en raison du potentiel plus élevé du couple H^+/H_2 , c'est ce dernier qui intervient : on obtient alors un dégagement de dihydrogène H_2 . Il n'en est pas de même lorsque la cathode est en mercure.

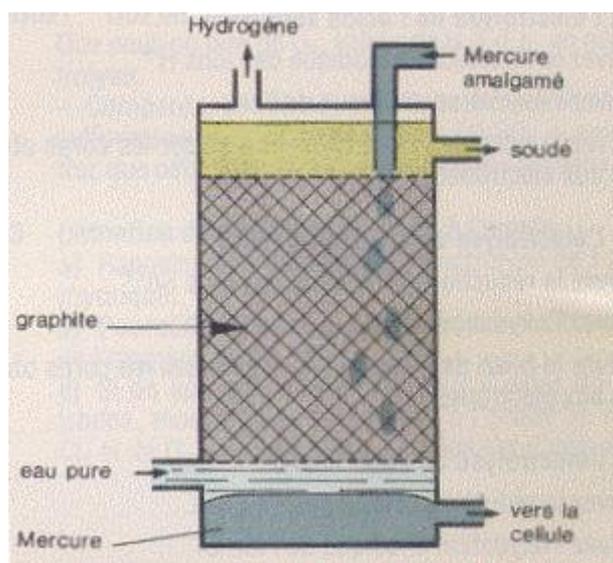
Par suite de phénomènes de surtension sur mercure, c'est le couple Na^+/Na qui entre alors en jeu. La réaction qui se produit à la cathode est donc :



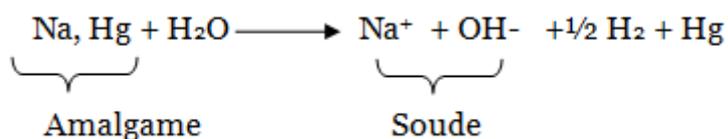
Le sodium Na ainsi libéré par l'électrolyse s'amalgame au mercure. A l'extrémité de la cellule sortent :

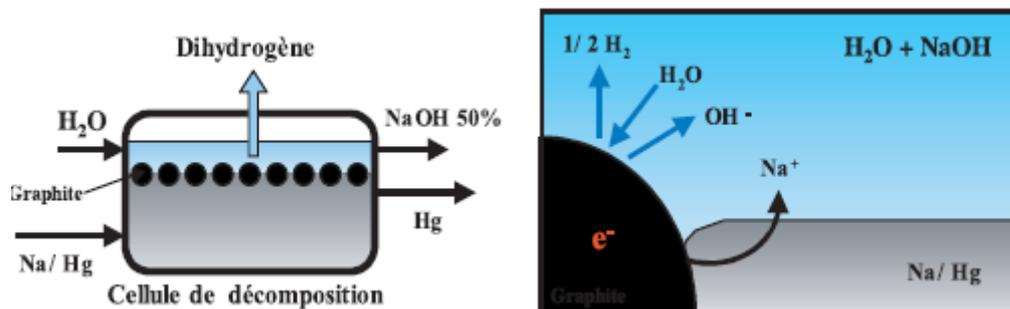
la solution de chlorure de sodium NaCl qui devra être alors de nouveau saturée en sel le mercure Hg chargé de sodium Na .

Le mercure amalgamé est envoyé au sommet d'un décomposeur constitué par une cuve cylindrique verticale remplie de graphite



Au bas du décomposeur, on introduit de l'eau pure qui, au contact du graphite et de l'amalgame, réagit suivant l'équation :





Dans l'ancien procédé, la soude sortait de la cellule avec une saumure de sel appauvrie. IL fallait donc séparer la soude du sel en la concentrant dans des évaporateurs. Dans le nouveau système, la soude sortie directement des décomposeurs de l'amalgame mercure-sodium avec une concentration de 48%, est filtrée puis stockée avant expédition.

5.3.l'avantage du procédé au mercure

Le procédé au mercure présente l'avantage, par rapport aux cellules à diaphragme ou à membrane, de produire un gaz chloré pratiquement exempt d'oxygène, et une solution de soude caustique à 50 %. Cela dit, les cellules à mercure fonctionnent avec une tension supérieure à celle des cellules à diaphragme ou à membrane et, par conséquent, elles consomment plus d'énergie (à l'exclusion de la concentration de soude caustique). Ce procédé demande en outre une solution de saumure pure, avec pas ou peu de contaminants métalliques pour éviter le risque d'explosion dû à la génération d'hydrogène dans la cellule. Le procédé des cellules à amalgame entraîne des dégagements de mercure dans l'environnement, inhérents à sa nature même.