

2.2 Comment fabrique-t-on le chlore? Techniques d'électrolyse et co- produits

Le chlore est produit suivant trois méthodes différentes. Cette production cogène de la soude caustique et de l'hydrogène. L'industrie s'efforce de minimiser l'impact des processus de production sur l'environnement, la sécurité et la santé.

Le chlore est produit par électrolyse¹ de saumure purifiée et concentrée, une solution de chlorure de sodium (du sel de cuisine – NaCl dans de l'eau). Outre du chlore récupéré sous forme gazeuse, l'électrolyse produit de la soude caustique (ou lessive de soude - NaOH) et de l'hydrogène (H₂).

Sel	+	Eau	=	Chlore	+	Soude caustique	+	Hydrogène
58,5 g		18 g		35,5 g		40 g		1 g

Par mesure de sécurité, chaque électrolyse est équipée d'une installation capable de transformer le chlore hautement concentré en un hypochlorite de faible concentration.

Trois techniques différentes existent à ce jour:

- le procédé à l'amalgame de mercure, aussi appelé l'électrolyse à mercure;
- l'électrolyse à diaphragme;
- l'électrolyse à membrane.

2.2.1 L'électrolyse à mercure

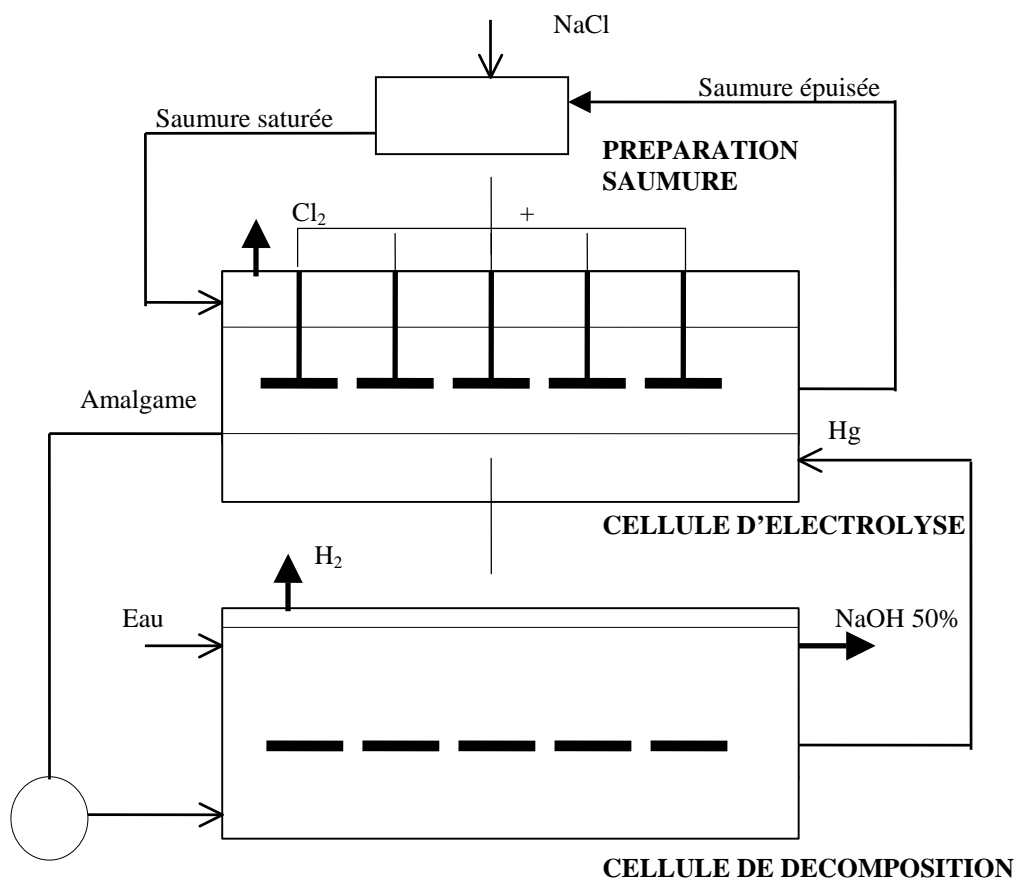
Il s'agit de la plus ancienne technique industrielle. La première électrolyse a été construite en 1888. Cette technique s'est surtout développée en Europe ; elle couvre 46% de la capacité de production de chlore actuelle.

Les étapes sont les suivantes:

¹ électrolyse : procédé de séparation utilisant le passage d'un courant électrique au travers d'un électrolyte {un composé chimique à l'état de solution comme p. ex. une solution de sel ordinaire (NaCl + H₂O)}, forçant les ions (ex. Cl⁻, Na⁺, OH⁻, H⁺) à migrer vers les électrodes (anode et cathode), séparant ainsi les éléments de base de la solution. Lors du processus industriel, on utilise une tension de 4 à 4,5 volts avec une intensité de courant égale à 250.000 ampères.

- la cellule à électrolyse comporte une anode en titane. Celle-ci est disposée au-dessus d'une cathode mobile de mercure coulant sur le fond de la cellule;
- sous l'effet du courant électrique continu dans une solution de chlorure de sodium (NaCl), du chlore gazeux (Cl_2) se dégage de l'anode. Ce gaz est très chaud ($93,3^\circ\text{C}$) et humide. C'est pourquoi il est refroidi, séché et ensuite liquéfié et réfrigéré. On obtient de la sorte du chlore que l'on peut stocker et transporter;
- du sodium métallique (Na) apparaît dans la cathode de mercure et s'y dissout pour former un amalgame. Un amalgame est un alliage de mercure avec un autre métal. Cet amalgame est extrait de la cellule et envoyé dans un réacteur séparé où il réagit avec de l'eau déminéralisée (H_2O) pour donner de l'hydrogène (H_2) et une solution de soude caustique (NaOH) à 50%. Ainsi, le mercure est régénéré et peut être renvoyé dans l'électrolyseur.
- La saumure épuisée, sortant de l'électrolyseur, est successivement déchlorée, concentrée, purifiée et à nouveau saturée en sel et recyclée.
- Cette réaction en deux phases permet d'obtenir des produits finis très purs.

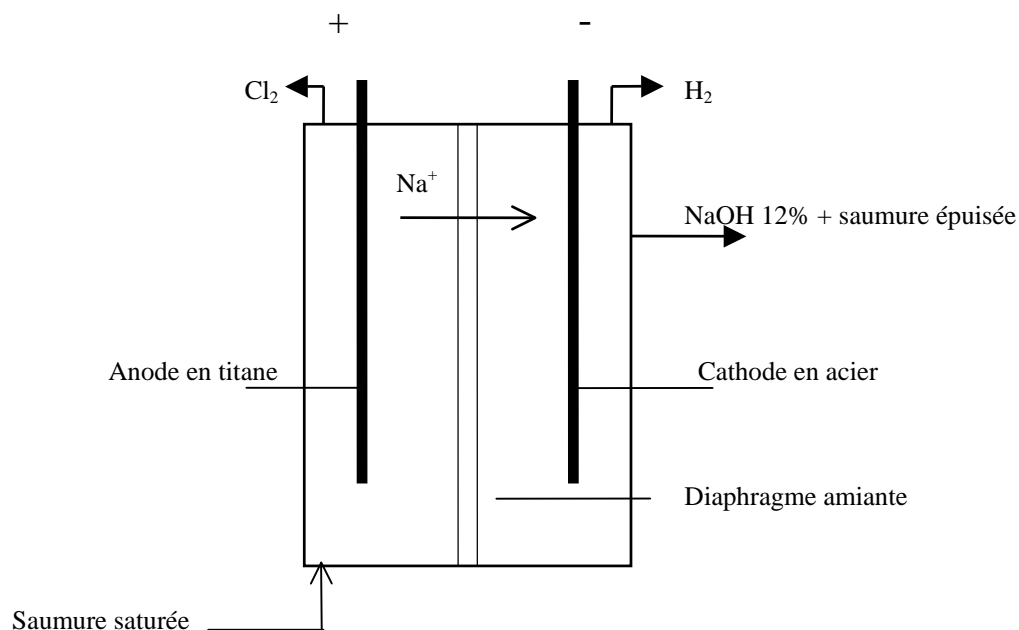
Vous trouverez au chapitre 2.3 de plus amples informations sur l'incidence de l'électrolyse à mercure sur l'environnement et la santé.



2.2.2 L'électrolyse à diaphragme

L'électrolyse à diaphragme s'est surtout développée aux Etats-Unis. En Europe, ce procédé couvre 18% de la production de chlore. Le procédé à diaphragme est pourvu d'une cellule comportant un diaphragme en amiante. Le diaphragme empêche le chlore de se mélanger à l'hydrogène et à la soude caustique. Il est placé sur un treillis en acier agissant telle une cathode. L'hydrogène se dégage dans le compartiment cathodique et de la soude caustique apparaît sous forme d'une solution de 10 à 12%, dans une saumure. Cette saumure contient encore de 10 à 15% de sel non transformé. Le désavantage est qu'il est nécessaire, pour obtenir une soude caustique de qualité suffisante, d'évaporer l'eau et de précipiter le sel. Ceci est très coûteux en investissement et en énergie et ne permet pas d'obtenir une soude caustique suffisamment pure pour toutes les applications. En effet, celle-ci contient encore environ 1% de sel.

Des études sont en cours pour remplacer le diaphragme en amiante par un diaphragme en matière synthétique.



2.2.3 L'électrolyse à membrane

Cette technique s'est développée dans les années '70, elle ressemble à l'électrolyse à diaphragme.

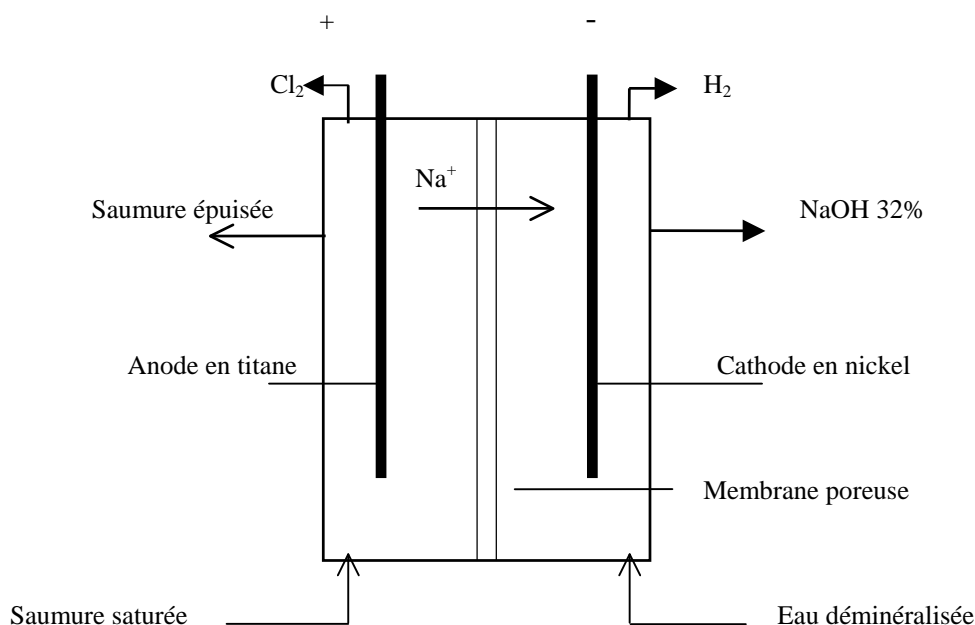
La cellule est divisée en deux compartiments par une membrane poreuse de très grande qualité. Le tout fonctionne comme un échangeur d'ions : la membrane consiste en un squelette de polymère perfluoré des deux côtés. La dessus sont greffés les deux groupes d'échangeurs de cations : le sulfonique à l'anode, le carboxylique à la cathode. Le compartiment anodique est alimenté par la saumure purifiée et saturée en chlorure de sodium. Le chlore se libère à l'anode,

l'hydrogène à la cathode. Les ions de sodium se déplacent au moyen de la membrane vers le compartiment cathodique et réagissent en présence de l'eau pour former la lessive de soude. Par évaporation, la concentration finale est augmentée et passe de 32% à 50%.

L'avantage du procédé à membrane est double :

- une consommation d'énergie basse voisine de celle des cellules à diaphragme;
- la production d'une soude caustique très pure.

Ce procédé est utilisé pour la production de 33% du chlore en Europe.



2.2.4 Cathodes dépolariées à l'oxygène

Des essais ont récemment été menés avec des cathodes dépolariées à l'oxygène. En réduisant l'oxygène au lieu de produire de l'hydrogène, on pourrait économiser 30% supplémentaires d'énergie. Cette technique prometteuse devrait pouvoir être appliquée sans trop de problèmes aux installations existantes. Pour l'heure, elle représente 3% de la production totale.

2.2.5 Qu'advient-il des co-produits de l'électrolyse?

Lors de la production de chlore, on obtient automatiquement aussi les co-produits: l'hydroxyde de sodium et l'hydrogène.

L'**hydroxyde de sodium** ou lessive de soude possède, tout comme le chlore, un large champ d'application. Elle intervient dans la fabrication de pâte à papier, savon et fibres textiles. Elle sert à la neutralisation des eaux acides dans les stations d'épuration, au nettoyage des bouteilles à boissons et des citernes, à l'élimination des colorants lors du recyclage du papier, au lavage des gaz de fumées des centrales thermiques, à la fabrication de l'aluminium, etc. (Pour plus d'informations, voir chapitre 2.5 : Soude caustique.)

Lors de la production de chlore, on obtient de l'**hydrogène**, lequel sera réutilisé comme combustible. On peut dire que l'hydrogène sera l'un des vecteurs énergétiques importants dans le futur, tout comme l'électricité à la fin du 19^{ème} siècle. Vecteur énergétique : oui, mais non source d'énergie puisqu'une autre source d'énergie est nécessaire à le produire.

Comment procède-t-on ?

Le principe de la pile à combustibles est simple : générer de l'électricité en convertissant l'énergie libérée lors de la réaction chimique entre l'oxygène (de l'air) et l'hydrogène. Une pile à combustion produit donc de l'électricité et ... de l'eau pure. La combustion de l'hydrogène ne produit aucun effet secondaire indésirable : aucun gaz acidifiant, aucun gaz à effet de serre, aucune fumée, aucune substance ... juste de la vapeur d'eau. En outre, l'hydrogène est une matière première inépuisable. Il pourrait bien devenir *le* combustible pour les moteurs des "véhicules propres" de demain et pour le chauffage. Les vaisseaux spatiaux américains marchent depuis pas mal de temps à l'hydrogène. Il existe déjà des autobus et des voitures qui utilisent l'hydrogène comme source d'énergie pour leurs moteurs électriques presque insonores et non-polluants. Ils peuvent faire le plein à des stations spécialement aménagées à cet effet et l'hydrogène doit être stocké dans des citernes sous une pression de 250 bars.

Les piles à combustions remplaceront à l'avenir les piles dans les PC portables, les GSM, les vidéos et autres appareils.

Outre son emploi comme combustible, l'hydrogène est aussi utilisé dans les industries alimentaire (margarine) et électronique ("puces"), dans l'industrie pétrolière (hydrogénation de produits intermédiaires importants, comme l'ammoniac) et dans de nombreuses applications de la chimie de synthèse (par exemple: peroxyde d'hydrogène, aniline, production de matières plastiques, etc.) ainsi que dans la fabrication du verre.