

## SODIUM 2013

### MATIÈRES PREMIÈRES :

La teneur de l'écorce terrestre est, en moyenne, de 2,6 %.

Le sodium est présent dans de nombreuses roches sous forme de silicates et silicoaluminates (feldspath : par exemple, albite,  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  ; mica : par exemple, paragonite,  $\text{NaAl}_2(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  ; feldspathoïde : par exemple, néphéline,  $\text{NaAlSiO}_4$ ...) et dans des dépôts de sels : [carbonate de sodium naturel](#), [chlorure de sodium](#)... Ce dernier est, à l'état fondu, la seule matière première utilisée industriellement pour obtenir, par électrolyse, le sodium métal.

- NaCl doit être purifié, après dissolution, par précipitation des ions  $\text{SO}_4^{2-}$  (par  $\text{BaCl}_2$ ) et  $\text{Mg}^{2+}$  (par [NaOH](#)) puis cristallisé. Les teneurs limites acceptables pour les principales impuretés de NaCl sont les suivantes (en ppm) :

<a href="#">H<sub>2</sub>O</a>	400	<a href="#">Al<sup>3+</sup></a>	3
$\text{SO}_4^{2-}$	30	<a href="#">Mg<sup>2+</sup></a>	1

- NaCl fond à 801°C. Le mélange avec d'autres chlorures permet d'abaisser la température du bain d'électrolyse à environ 600°C. Composition du bain en % en masse et ( ) consommations pour une tonne de sodium produit :

NaCl : 28 % (2 600 kg)

CaCl<sub>2</sub> : 26 % (25 kg car il est partiellement électrolysé)

BaCl<sub>2</sub> : 46 % (6 kg par entraînement).

**FABRICATION INDUSTRIELLE** : par électrolyse de NaCl fondu qui donne du sodium et du dichlore.

L'électrolyse est effectuée dans des cellules de type Downs, mises au point en 1921 par J.C. Downs et utilisées par Du Pont de Nemours dans son usine de Niagara Falls.

Les cellules sont actuellement constituées par 4 anodes cylindriques en graphite entourées par 4 cathodes en [acier](#), séparées par un diaphragme constitué par une fine toile en acier. Chaque cellule contient 8 t de bain. Le sodium liquide se forme au sein du bain fondu (qui le protège de l'oxydation) et est évacué par un collecteur situé dans la partie supérieure de la cellule (Na est moins dense que NaCl). [Cl<sub>2</sub>](#) (1,5 kg/kg de Na) est évacué, par un collecteur en [nickel](#). Les cellules sont alimentées de façon continue en NaCl, la fusion est effectuée par effet Joule. Chaque cellule produit 800 kg de Na/jour.

- Une salle d'électrolyse comprend environ 50 cellules montées en série. Chaque cellule a une durée de vie de l'ordre de 2000 jours.

- Caractéristiques de fonctionnement d'une cellule :

Intensité	50 000 A	Consommation d'énergie	10 000 kWh/t
-----------	----------	------------------------	--------------

Tension	7 V	Température	600 °C
Puissance totale	350 kW		

- Le sodium obtenu contient de 0,5 à 1 % de calcium qui est éliminé en grande partie (teneur résiduelle : environ 300 ppm) par filtration vers 100°C car, à cette température, le sodium est liquide ( $t_f = 97,8^\circ\text{C}$ ) alors que le calcium reste solide. On obtient ainsi le sodium technique. Le sodium raffiné, utilisé par exemple dans les réacteurs nucléaires à neutrons rapides, doit renfermer des teneurs en calcium inférieures à 10 ppm. Celui-ci est éliminé par oxydation sélective puis filtration.

**Conditionnement** : coulé dans des fûts de 200 kg ou dans des citernes ou conteneurs munis de moyens de réchauffage et refroidissement par circuit d'huile afin de charger-décharger le sodium sous forme liquide et le transporter solide.

**PRODUCTION** : mondiale d'environ 80 000 t/an. En 1972, la production mondiale était de 202 000 t dont 13 000 t, en France.

**Producteurs** : en capacités de production.

- [Métaux Spéciaux SA](#) (France) : 28 000 t/an, seul producteur européen.

- [Chemours](#) (Etats-Unis), société issue du groupe [Du Pont](#) : de 24 à 26 000 t/an, seul producteur aux Etats-Unis, dans son usine de Niagara Falls, dans l'état de New-York.

- Des sociétés chinoises dont [Inner Mongolia Lantai Industrial](#), avec une capacité de production de 45 000 t/an, Wanji Holding Group qui possède une capacité de production de 22 500 t/an.

La société [Métaux Spéciaux](#) : elle est contrôlée, depuis fin 2011, par le groupe japonais [Nippon Soda](#).

Son usine, située à Pomblière-St Marcel (73) emploie environ 270 personnes pour produire principalement du sodium (80 % du chiffre d'affaires). Les capacités de dichlore associées à la production de sodium sont de 30 000 t/an. Selon le même procédé Métaux Spéciaux produit, en faible quantité, du potassium. Métaux Spéciaux produit également, à partir du sodium, de l'oxyde  $\text{Na}_2\text{O}$  et du peroxyde  $\text{Na}_2\text{O}_2$  et à partir du dichlore de l'hypochlorite de sodium et des chlorures et oxychlorures de vanadium ( $\text{VCl}_4$ ,  $\text{VCl}_3$  et  $\text{VOCl}_3$ ) destinés à la catalyse de la production de polyéthylène et de caoutchouc EPDM (éthylène-propylène-diène-monomère). La consommation d'électricité qui est de 200 à 250 GWh/an représente 30 % du prix de revient du sodium.

## **UTILISATIONS :**

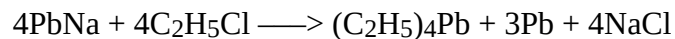
**Consommations annuelles** : dans le monde, environ 80 000 t/an.

Europe	25 %	Asie	50 %
Etats-Unis - Canada	25 %		

**Utilisations diverses :**

- [Plomb tétraéthyle](#) ou tétraméthyle : à longterm a été la principale utilisation du sodium (dans les années 70, elle représentait 83 % de la consommation de sodium aux Etats-Unis), mais est terminée avec le développement de la consommation de l'[essence sans plomb](#) (voir le chapitre consacré au

plomb). Le sodium avait pour rôle d'éliminer sous forme de NaCl le chlore du chlorure d'éthyle ou de méthyle lors de sa réaction avec l'alliage Pb-Na (90 % Pb - 10 % Na), selon la réaction :



- Fabrication du borohydrure de sodium ( $\text{NaBH}_4$ ) : devenue l'une des utilisations les plus importantes, destinée au blanchiment de la pâte à papier.
- Réduction des halogénures de Ti, Ta et K pour l'obtention des métaux.
- Affinage de Pb, Zn et Al.
- Fabrication d'amidure ( $\text{NaNH}_2$ ), d'azoture ( $\text{NaN}_3$ ) utilisé dans les sacs gonflables de protection contre les chocs (air-bag) dans des automobiles.
- Fabrication d'oxydes de sodium ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_2$ )...  $\text{Na}_2\text{O}$  est destiné au stockage de l'oxygène pour masques à oxygène,  $\text{Na}_2\text{O}_2$  est utilisé principalement comme réactif de laboratoire mais aussi dans le traitement des métaux précieux et dans la fabrication de détergents.
- Fabrication d'alcoolates, par exemple le méthanolate de sodium ( $\text{NaOCH}_3$ ) utilisé comme catalyseur dans les réactions de transestérification employées pour l'élaboration de biodiesel.
- Fabrication de l'indigo.
- Fabrication d'herbicides.
- Synthèses pharmaceutiques.
- Lampes à décharge au sodium à basse pression (monochromes jaunes, de longueur d'onde : 589 nm) ou à haute pression (présence, en plus, de raies de résonance notamment à 569 et 617 nm) qui sont les lampes les plus utilisées en éclairage extérieur. La consommation dans ce secteur est très faible, 10 t/an.
- Batteries sodium-soufre rechargeables : les électrodes sont liquides (anode en soufre, cathode en sodium) et l'électrolyte solide (aluminat de sodium). Elles fonctionnent vers 330°C.
- Fluide de refroidissement (caloporteur) des réacteurs à neutrons rapides (surgénérateurs). Exemple de Superphénix à Creys Malville (puissance : 1 200 MWe) couplé au réseau électrique le 4 janvier 1986 et définitivement arrêté en 1997. Le réacteur utilisait 5 600 t de sodium liquide.  
Avantages du sodium : ses températures de fusion (97,8°C) et d'ébullition (883°C) permettent, à 500°C, une utilisation à la pression atmosphérique. Il a une très bonne conductibilité thermique (100 fois celle de l'eau). Ses viscosité et densité sont, à 500°C, voisines de celles de l'eau à 20°C. Il est peu corrosif vis à vis des aciers et absorbe peu les neutrons.  
Inconvénients du sodium : il réagit violemment avec l'eau et s'enflamme spontanément à l'air à partir de 140°C. Réagit également, à chaud, avec l'eau de constitution des bétons. Il devient radioactif sous l'effet des neutrons en donnant  $^{24}\text{Na}$  (période 15 h) et  $^{22}\text{Na}$  (période 2,58 ans) qui émettent des rayons bêta et gamma.  
Afin d'éviter tout risque de contact entre le sodium radioactif et la vapeur d'eau sous pression alimentant le groupe turboalternateur, un circuit primaire de sodium (3 300 t de Na) extrayait la chaleur du réacteur (la température du sodium atteignait 545°C) qui, à l'aide d'un échangeur, était transmise à 4 circuits secondaires de sodium (1 460 t de Na) non radioactif qui à leur tour échangeaient leur énergie avec le circuit de vapeur d'eau. Le débit du sodium était de 3,3 t/s.

Le sodium est également employé comme fluide caloporteur pour refroidir des tiges de soupapes dans des moteurs d'avions et d'automobiles.

### **Les feux de sodium.**

Le sodium peut s'enflammer à l'état divisé, dans l'air, à la température ambiante. A l'état massif, il s'enflamme dans l'air dès que sa température dépasse 200°C. L'aérosol formé lors de la combustion, très dense, est constitué, principalement, de peroxyde  $\text{Na}_2\text{O}_2$ .

L'agent d'extinction utilisé dans les installations de Superphénix, appelé "Marcalina", était constitué d'un mélange de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  ;  $\text{LiCO}_3$  et de [graphite](#).

### **L'élimination du sodium**

L'eau étant proscrite, le procédé utilisé consiste à oxyder le sodium par l'alcool. La réaction n'est pas violente, comme avec l'eau, mais la formation de dihydrogène implique de prévenir les risques d'explosion ou d'inflammation du mélange dihydrogène-air, les limites d'explosivité, à la pression atmosphérique et à 25°C, étant comprises entre 4 et 75 % de dihydrogène dans l'air. Il y a eu 1 mort, à Cadarache, dans les installations du CEA, lors de l'élimination du sodium utilisé pour le réacteur expérimental Rapsodie.