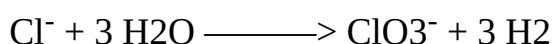


CHLORATE DE SODIUM 1992

FABRICATION INDUSTRIELLE : la formation d'ions ClO_3^- peut être réalisée par :

- dismutation des ions ClO^- en phase homogène, vers 70-80°C et à $6,1 < \text{pH} < 6,6$,
- oxydation électrochimique des ions ClO^- .

Dans tous les cas, on part d'hypochlorite de sodium formé par électrolyse, dans des cellules sans séparateur, d'une solution de NaCl. La réaction globale est la suivante :



Actuellement, de plus en plus, la formation des ions ClO_3^- est effectuée par dismutation des ions ClO^- , dans un réacteur couplé à la cellule d'électrolyse de NaCl. Les cathodes sont en acier, les anodes de type DSA, la distance séparant les électrodes est de 3 à 5 mm. Un ajout de dichromate de sodium (1 à 5 g/l) permet d'éviter une réduction partielle de ClO^- et ClO_3^- . La tension est de 2,75 à 3,10 V, les densités de courant de 15 à 25 A/dm^2 , la consommation énergétique de 4 600 à 4 900 kWh/t de chlorate de sodium. L'électrolyte circule rapidement (1 m/s) dans la cellule jusqu'à ce que la concentration en chlorate atteigne 625 g/l. Le pH est maintenu par ajout de HCl.

NaClO_3 cristallisé, à 99,5 % de pureté, est obtenu par évaporation sous vide.

- Consommations : pour 1 t de NaClO_3 .

NaCl	550 kg	BaCl_2	2 kg
HCl à 100 %	10 kg	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	0,3 kg

- En 1987, environ 20 % de la production mondiale de NaClO_3 était effectuée sur les lieux d'élaboration de la pâte à papier.

- Le dihydrogène co-produit par l'usine Elf Atochem de Jarrie (38) est utilisé pour la fabrication de peroxyde d'hydrogène dans l'usine voisine d'Oxysynthèse (50 % Atochem, 50 % Air Liquide).

PRODUCTIONS : en 1992, en milliers de t de capacités annuelles de production.

Monde (hors ex URSS et Chine) : 2 530

Amérique du Nord	1 650	Asie	165
Europe	670		

Productions, en 1992 : Canada : 633 000 t, États-Unis : 556 000 t.

Producteurs mondiaux : en 1992, en milliers de t de capacités de production.

Eka Nobel	790	Finchem (Finlande)	140
Albright et Wilson (Canada)	320	Elf Atochem (France)	75
Occidental (États-Unis, Canada)	320		

Le groupe Eka Nobel possède 13 sites de production en : Suède, États-Unis, Canada, Chili, Brésil, France.

SITUATION FRANÇAISE : en 1992.

Elf Atochem produit 75 000 t/an à Jarrie (38), la capacité de production doit être portée à 90 000 t/an. Elf Atochem possède également des unités de production aux États-Unis, à Portland (Oregon) et Tacoma (Washington), 75 000 t/an chacune.

Une unité de 50 000 t/an exploitée par Eka Nobel a été mise en service en 1992, à Ambès (33).

UTILISATIONS :

Consommations (hors ex URSS et Chine) : en 1991, Monde : 1 660 000 t.

Amérique du Nord	60 %	Asie	3 %
Europe	10 %		

- La France avec 47 000 t consommées en 1991 (3 % de la consommation mondiale) est le 1er consommateur de l'Union Européenne.

Secteurs d'utilisation, dans le Monde (hors ex URSS et Chine) et () en France :

Pâte à papier	88 % (55 %)	Désherbage	2 % (10 %)
Chimie	8 % (32 %)	Minerai d'uranium	2 % (3 %)

Pâte à papier : NaClO₃ donne in situ, le dioxyde de chlore (ClO₂, gaz explosif ne pouvant être ni stocké ni transporté) utilisé dans le blanchiment des pâtes chimiques (pâtes kraft et pâtes au bisulfite).



La production mondiale de ces pâtes (hors ex URSS et Chine) a été en 1991 de 70 millions de t. ClO₂ remplace Cl₂ mais est concurrencé dans la fabrication des pâtes au bisulfite par l'oxygène et l'eau oxygénée. La consommation moyenne mondiale de NaClO₃ est de 20 kg par t de pâte (25,6 kg/t en Scandinavie). Dans le cas des pâtes au sulfates (pâtes kraft) qui représentent 85 % de la production mondiale, l'utilisation

de Cl₂ ou ClO₂ reste indispensable.

Évolution de la consommation des divers agents de blanchiment aux États-Unis et au Canada :

	1985	1991
Dichlore	2 152 000 t	1 828 000 t
Chlorate de sodium	680 000 t	1 157 000 t
Oxygène et autres	110 000 t	250 000 t
Peroxyde d'hydrogène	61 000 t	158 000 t
Hydrogénosulfite de sodium	35 000 t	45 000 t

Chimie : dans le monde en 1991 : consommation de 133 000 t destinée à 85 % à la production de dérivés chimiques : () consommations de chlorate de sodium pour leur fabrication.

- Dérivés chimiques :

- Chlorate de potassium (38 500 t) destiné à la fabrication des allumettes, voir ci-dessous.

- Perchlorates dont :

- perchlorate de sodium : obtenu par oxydation électrolytique d'une solution de NaClO₃. En France, production par Elf Atochem (n°1 européen, n°3 mondial) à Jarrie (38), capacité de 8 000 t/an et à Chedde (74). Autres producteurs, aux États-Unis : Kerr McGee et Pepcon. Il est utilisé dans la fabrication de bouillies explosives et comme intermédiaire dans la fabrication du perchlorate d'ammonium.

- perchlorate d'ammonium (34 500 t) utilisé essentiellement pour la propulsion de missiles militaires et civils (navettes américaines, fusées Ariane). Les capacités de production de l'usine Eupera (66 % SNPE) de Toulouse sont de 5 500 t/an. Le perchlorate d'ammonium (NH₄ClO₄) entre à 70 % dans les 237 t de propergol solide (poudre), en présence de polyuréthanes (15 %) et de poudre d'aluminium (15 %), utilisées dans les "boosters" d'Ariane 5. Chaque seconde, expulsion de 1,9 t de gaz provenant, en partie, de la réaction suivante :

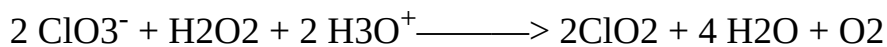


- perchlorate de lithium, utilisé dans la fabrication de piles bouton.

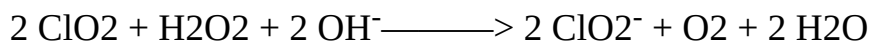
- perchlorate de potassium, utilisé en pyrotechnie civile.

- Chlorite de sodium (33 000 t) : NaClO₂ est obtenu par réduction à l'aide de SO₂,

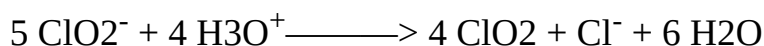
HCl, H₂O₂ ou de méthanol, de solutions de NaClO₃. Le procédé d'Elf Atochem (n°1 mondial) à Pierre Bénite (69), utilise une réduction par H₂O₂, en deux étapes. Dans un premier temps, en présence d'acide sulfurique et d'air pour diluer ClO₂ et ainsi éviter les risques d'explosion, du dioxyde de chlore est formé :



Ensuite, les gaz sont lavés puis ClO₂ est réduit dans des colonnes d'absorption en présence de soude :



En général, le chlorite de sodium est obtenu et commercialisé en solution concentrée. Le chlorite de sodium est principalement utilisé pour former, in situ, du dioxyde de chlore employé pour la purification de l'eau, dans des installations de faible capacité, ou le blanchiment des textiles. La média-mutation de ClO₂⁻ en ClO₂ est réalisée par HCl ou Cl₂.



Utilisé également comme agent oxydant dans le blanchiment des tripolyphosphates (lessives), la synthèse de colorants, le traitement de surface...

Minerai d'uranium : NaClO₃ est utilisé dans le traitement acide du minerai (1 à 2 kg/t de minerai). Concurrencé par d'autres oxydants : pyrolusite (MnO₂), HNO₃ (voir le chapitre consacré à l'uranium).

Désherbage : place importante de NaClO₃, en France, dans le désherbage domestique : 30 % des ventes de désherbant. Mais cette consommation est en déclin.

Le rôle des ions ClO₃⁻ dans le désherbage est lié à leur structure, analogue à celle des ions NO₃⁻ utilisés comme engrais. Ces derniers sont assimilés par les racines des plantes puis réduits en ions nitrite (NO₂⁻), cette réduction étant catalysée par une enzyme, la nitrate réductase. Dans le cas des ions chlorates, la réduction par la nitrate réductase donne des ions chlorite (ClO₂⁻) ce qui a pour effet de tuer les cellules dans lesquelles s'effectuent cette réaction.