

CHLORATE DE SODIUM 2012

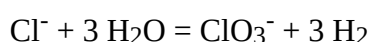
FABRICATION INDUSTRIELLE : la formation d'ions ClO_3^- (dans lesquels le chlore possède un nombre d'oxydation de +5) peut être réalisée par :

- dismutation des ions hypochlorite ClO^- (de nombre d'oxydation de +1) en phase homogène, vers 60-80°C et à pH compris entre 6,0 et 6,5.



- 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 saturée de chlorure de sodium [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 3,60 V, les densités de courant de 15 à 25 A/dm². La consommation électrique qui représente de 70 à 85 % du coût de fabrication est de 5 000 à 6 000 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](#). Avant électrolyse, la saumure est purifiée afin d'éliminer, par précipitation et filtration, les ions calcium, magnésium, sulfate..., à l'aide d'hydroxyde de sodium, carbonate de sodium, chlorure de calcium ou de baryum, ces derniers pour éliminer les ions sulfate.

NaClO_3 cristallisé, à 99,5 % de pureté, est obtenu par évaporation de l'eau, sous vide, puis séchage, généralement en lit fluidisé, par de l'air, à 150°C.

Du dihydrogène, 60 kg/t de chlorate de sodium, est coproduit.

- Consommations : pour 1 t de NaClO_3 .

NaCl	550 à 580 kg	NaOH	15 à 30 kg
HCl à 100 %	15 à 30 kg	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	0,01 à 0,15 kg

- Souvent, la production de chlorate de sodium est effectuée sur les lieux d'élaboration de la pâte à papier, principaux consommateurs de ce produit.

PRODUCTIONS :

Les capacités mondiales de production sont estimées, en 2012, à environ 4 millions de t/an avec :

Canada, Etats-Unis	1 700 000 t	Chine	550 000 t
Europe	650 000 t	Japon	200 000 t
Amérique du sud et centrale	600 000 t	Autre pays asiatiques	400 000 t

Source : IHS Chemical

Dans l'Union européenne, en 2011, la production est de 585 289 t dont :

Finlande	251 777 t	Suède (estimation)	100 000 t
France	126 188 t	Espagne	49 540 t

Source : Eurostat

Principaux producteurs : en 2012.

- Eka, filiale d'AkzoNobel, n°1 mondial avec 26 % du marché, possède une capacité de production de 900 000 t/an, aux Etats-Unis, 200 000 t/an, à Columbus, dans l'état du Mississippi et 63 000 t/an à Moses Lake dans l'état de Washington, au Canada, dans la province de Québec, 118 000 t/an, à Valleyfield et 150 000 t/an, à Magog, en France, 70 000 t/an, à Ambès (33), en Suède, à Alby, 72 000 t/an, et Stockvik, en Finlande, à Oulu, au Brésil, à Jundiai et Bahia, au Chili, à Talcahuano.
- Erco Worldwide, division du groupe Superior Plus, n°2 mondial avec 14 % du marché, possède 502 000 t/an de capacité de production, avec des usines au Canada, à Buckingham (125 000 t/an), au Québec, Hargrave (40 000 t/an) au Manitoba, Vancouver (92 000 t/an), en Colombie Britannique, Grande Prairie (50 000 t/an) en Alberta et Saskatoon (40 000 t/an) au Saskatchewan, aux Etats-Unis, à Valdosta (100 000 t/an) en Géorgie, au Chili, à Mininco (55 000 t/an).
- Kemira, n°3 mondial avec 12 % du marché, possède des unités de production en Finlande (235 000 t/an), à Joutseno et Sastamala, aux Etats-Unis, à Augusta (132 000 t/an) en Georgie et Eastover (82 000 t/an) en Caroline du Sud et en Uruguay, à Fray Bentos.
- Canexus, n°4 mondial avec 12 % du marché, a vendu, en 2011, 434 000 t. Les capacités de production sont de 375 000 t/an au Canada avec les usines de Brandon (306 000 t/an) dans le Manitoba, Beauharnois (45 000 t/an) au Québec, Nanaimo (24 000 t/an) en Colombie Britannique et de 66 000 t/an, à Espirito Santo au Brésil.
- Tronox, possède 140 000 t/an de capacité de production, aux Etats-Unis, à Hamilton, dans le Mississippi.
- Autres producteurs : HHH (Chine) avec 120 000 t/an, Arkema (France) avec 85 000 t/an, Ercros (Espagne), à Sabiñánigo, province de Huesca, avec 46 000 t/an.

SITUATION FRANÇAISE : en 2011.

Production : 126 188 t.

Exportations : confidentielles

Importations : 10 048 t à 96 % d'Espagne.

Producteurs :

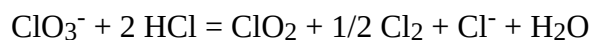
- Arkema produit 85 000 t/an à Jarrie (38).
- Eka, filiale d'AkzoNobel, produit 70 000 t/an à Ambès (33).

UTILISATIONS :

Consommations : monde, en 2011 : 3,2 millions de t, dont 1,6 million de t en Amérique du Nord.

Secteurs d'utilisation : en Amérique du Nord et en Europe, en 2012, 98 % de la production est destinée au blanchiment de la pâte à papier. Ce taux était de 84 %, en 2008, au Japon.

Industrie de la pâte à papier : NaClO_3 donne in situ, en milieu acide, du dioxyde de chlore (ClO_2 , gaz explosif ne pouvant être ni stocké ni transporté) utilisé dans le blanchiment des pâtes chimiques (pâtes kraft et pâtes au bisulfite). On obtient ainsi les pâtes ECF (**Elemental Chlorine Free**).



La consommation moyenne de NaClO_3 est de 20 kg par tonne de pâte, il représente 5 % du coût de fabrication de la pâte à papier.

La production mondiale de pâtes chimiques a été, en 2010, de 130 millions de t dont 97,4 millions de t ont été blanchies avec 87,9 millions de t pour les pâtes ECF (Elemental Chlorine Free), 4,8 millions de t pour les pâtes TCF (Totally Chlorine Free) traitées par l'ozone ou l'eau oxygénée et 4,7 millions de t pour les pâtes utilisant le dichlore. L'utilisation du dichlore a été fortement réduite afin d'éviter la formation de composés organochlorés et en particulier de dioxines.

Évolution mondiale de la production de la pâte à papier chimique en fonction du mode de blanchiment, en millions de t :

	1990	2000	2005	2010
Total	68,6	83,1	91,5	97,4
<u>Dichlore</u>	64,0	21,2	10,0	4,7
ECF	4,4	53,9	75,6	87,9
TCF	0,2	6,0	5,9	4,8

Source : Alliance for Environmental Technology

Production de pâte à papier, en 2010, en Amérique du Nord et en Scandinavie en fonction du mode de blanchiment, en millions de t :

	Amérique du Nord	Scandinavie
Total	31,48	12,82
<u>Dichlore</u>	0,40	0,00
ECF	31,39	10,02
TCF	0,09	2,80

Source : Alliance for Environmental Technology

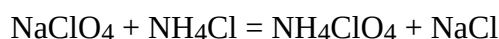
Elaboration de dérivés chimiques :

- [Chlorate de potassium](#) (KClO₃) destiné principalement à la fabrication des allumettes, voir ci-dessous.

- Perchlorates dont :

- perchlorate de sodium (NaClO₄) : obtenu par oxydation électrolytique d'une solution de NaClO₃. En France, production par [Arkema](#) à Jarrie (38) avec une capacité de 8 000 t/an. Aux États-Unis, la production est assurée par [Western Electrochemical Company \(WECCO\)](#), société du groupe [American Pacific Corporation \(AMPAC\)](#), à Cedar City dans l'Utah. Il est utilisé dans la fabrication de bouillies explosives et comme intermédiaire dans la fabrication du perchlorate d'ammonium.

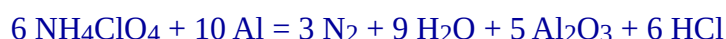
- perchlorate d'ammonium (NH₄ClO₄): il est obtenu à partir du perchlorate de sodium, en présence de chlorure d'ammonium, par double décomposition, selon la réaction suivante :



[Herakles](#), société du groupe [Safran](#), n°2 mondial, est le seul producteur européen avec une capacité de 4 000 t/an à Toulouse (31). Le n°1 mondial est [Western Electrochemical Company \(WECCO\)](#), société du groupe [American Pacific Corporation \(AMPAC\)](#), seule société productrice aux États-Unis, à Iron County dans l'Utah, avec 13 600 t/an de capacité de production.

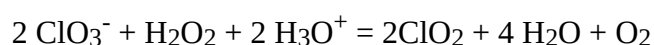
La consommation française est d'environ 3 000 t/an en particulier pour les "boosters" d'Ariane 5, les missiles M45 des sous-marins nucléaires lanceurs d'engins et les systèmes de déclenchement des "airbags".

Le perchlorate d'ammonium (NH₄ClO₄) entre à 68 % dans les 237 t de propergol solide (poudre), en présence de polybutadiène (14 %) et de poudre d'[aluminium](#) (18 %), utilisées dans les "boosters" d'Ariane 5. La combustion doit durer 123 s et assurer 92 % de la poussée du lanceur au décollage. Chaque seconde, expulsion de 1,9 t de gaz à 3000 K provenant, en partie, de la réaction suivante :

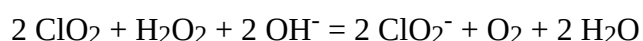


- perchlorate de potassium (KClO₄), utilisé en pyrotechnie civile dans les feux d'artifice. La production du groupe chinois [HHH](#) est de 10 000 t/an.

- Chlorite de sodium (NaClO₂) : il est obtenu par réduction à l'aide de [SO₂](#), [HCl](#), [H₂O₂](#) ou de [méthanol](#), de solutions de NaClO₃. Le procédé d'[Arkema](#) 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 :

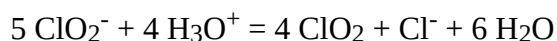


Ensuite, les gaz sont lavés puis ClO₂ est réduit dans des colonnes d'absorption en présence de [soude](#) :



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 ClO_2^- en ClO_2 est réalisée par HCl ou [\$\text{Cl}_2\$](#) .



Il est utilisé également dans la synthèse de colorants, le traitement de surface...

[Minerai d'uranium](#) : NaClO_3 est utilisé dans le traitement acide du minerai (1 à 2 kg/t de minerai). Dans cette application il est concurrencé par d'autres oxydants : [pyrolusite](#) (MnO_2), [\$\text{HNO}_3\$](#) (voir le chapitre consacré à l'uranium).

[Agriculture](#) : il est utilisé comme herbicide total. Mais, en France, du fait de nombreux accidents survenus avec ce produit d'accès facile qui donne avec d'autres produits d'accès faciles des [mélanges explosifs](#), il est retiré de la vente depuis le 31 décembre 2009.

Le rôle des ions ClO_3^- dans le désherbage est lié à leur structure, analogue à celle des ions NO_3^- utilisés comme [engrais](#). Ces derniers sont assimilés par les racines des plantes puis réduits en ions nitrite (NO_2^-), 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 (ClO_2^-) ce qui a pour effet de tuer les cellules dans lesquelles s'effectuent cette réaction.