DIBROME 2015

L'élément brome, Br, est un halogène, comme le chlore, le corps simple correspondant étant le dibrome, Br_2. A l'état naturel, il se rencontre à l'état réduit sous forme d'ion bromure, Br^-.

ETAT NATUREL :

La teneur de l'écorce terrestre en élément brome est de 0,4 ppm. Celle de l'eau de mer est de 65 ppm.
Sous forme d'ion bromure, des concentrations nettement plus élevées sont présentes dans l'eau de la Mer Morte, avec 10 000 ppm ou dans des saumures souterraines, exploitées depuis 1957, à 2 400 m de profondeur, dans l'Arkansas, aux États-Unis, avec de 5 000 à 6 000 ppm.

FABRICATION INDUSTRIELLE :

Principe : les ions bromure, contenus dans les saumures sont oxydés en dibrome à l'aide de dichlore selon la réaction :

$$2\ Br^- + Cl_2 = 2\ Cl^- + Br_2$$

Exemple du traitement des eaux de la Mer Morte : la saumure est chauffée à 100°C, afin de réaliser la réaction en phase vapeur et l'introduction de vapeur d'eau permet de maintenir une température supérieure à 100°C et d'entraîner le dibrome formé, en présence du dichlore résiduel et de vapeur d'eau dans un condenseur où par refroidissement, le dibrome à l'état liquide passe en solution aqueuse alors que le dichlore restant gazeux est recyclé. Dans un séparateur, il se forme deux couches de densités différentes, l'une, la plus dense, formée de dibrome, l'autre plus légère, constituée d'eau saturée en dibrome qui est recyclée. Le dibrome, liquide, renfermant comme impuretés du dichlore et de l'eau est distillé puis séché à l'aide d'acide sulfurique.

Le dibrome, en présence d'eau, étant corrosif, les matériaux utilisés lors de la fabrication du dibrome sont, en tantale, ou en acier recouvert de verre ou de polytétrafluoroéthylène (Teflon®).

Le dibrome est commercialisé sous forme liquide ou, principalement, à 70 %, transformé sur place en divers composés. Par exemple, les capacités de production de Jordan Bromine, à partir du dibrome produit, sont de :
- 25 500 t/an de tétrabromo bis-phénol-A (TBBP-A), retardateur de flamme,
- 40 000 t/an de bromure de calcium, destiné au forage pétrolier,
- 10 000 t/an de bromure de sodium destiné principalement à la photographie,
- 2 500 t/an de bromure d'hydrogène.

Conditionnement : des précautions sont prises du fait de la densité élevée du dibrome, du risque toxique et du pouvoir corrosif en présence de traces d'eau. Afin d'éviter le balourd lors du transport, aux États-Unis, les citernes doivent être remplies à plus de 92 %.

PRODUCTIONS : en 2015, la production mondiale, hors Etats-Unis, est de 390 000 t.

Israël	150 000 t	Chine	100 000 t
États-Unis, capacité	278 000 t/an	Japon	30 000 t
Jordanie	100 000 t	Ukraine	3 500 t

Source : USGS

En Chine, la production est réalisée dans la province de Shandong.
Aux Etats-Unis, la production étant réalisée par seulement deux sociétés, les données de production sont confidentielles.

Principaux producteurs : en 2015.

Israël Chemicals Ltd (ICL), premier producteur mondial, exploite les eaux de la Mer Morte, à Sodom, en Israël. La capacité de production est de 280 000 t/an et, en 2015, la production a été de 116 000 t de dibrome et de 156 000 t de composés bromés. La production de composés bromés est réalisée en Israël, à Sodom et Naot Hovav, aux Pays Bas, à Terneuzen et, en Chine, à Laing Yong Yang, Shan Dong et Jiangyin.

Albemarle Corporation, n°2 mondial, exploite des saumures souterraines à Magnolia et Satellite plants, dans l'Arkansas, aux États-Unis et les eaux de la Mer Morte, depuis 2002, au travers de Jordan Bromine, joint-venture 50/50 avec Arab Potash Company, à Safi, en Jordanie. Les capacités de production aux États-Unis sont de 148 000 t/an et en Jordanie de 50 000 t/an. En 2013, les capacités de production de Jordan Bromine ont été portées à 100 000 t/an.

Chemtura Corporation, n°3 mondial, exploite des saumures souterraines à El Dorado et Marysville, dans l'Arkansas, aux États-Unis, avec une capacité de production de 130 000 t/an.

Gulf Resources est le principal producteur chinois avec une part d'environ 20 % du marché chinois. La société exploite 4 000 puits d'extraction de saumure avec une capacité de production de 46 300 t/an.

Réserves :
La Mer Morte renferme 1 milliard de t de dibrome.
Les réserves des États-Unis, dans l'Arkansas, sont de 11 millions de t.

SITUATION FRANÇAISE : en 2015.

Dibrome :
- Exportations : confidentielles.
- Importations : 7 960 t à 74 % de Jordanie, 16 % des Pays Bas.

Bromure d'hydrogène :
- Exportations : 3 841 t à 76 % vers l'Allemagne, 12 % la Belgique.
- Importations : 882 t à 52 % de Jordanie, 33 % des Pays Bas.

UTILISATIONS :

Consommations : en 2012, 520 000 t.

Secteurs d'utilisation : en 2015.

Retardateur de flammes	41 %	Traitement de l'eau	6 %
Extraction du pétrole et de gaz naturel	19 %	Capture du mercure	3 %
Autres usages industriels	29 %	Pesticide	2 %

Source : ICL

Retardateur de flammes : il existe plus de 70 compositions chimiques à base de brome utilisées comme retardateurs de flammes. Les principales sont :
- le décabromodiphényléther (Deca-BDE),
- l'hexabromocyclododécane (HBCDD),
- le tétrabromobisphénolA (TBBPA).

Les retardateurs de flammes bromés sont particulièrement employés dans des matières plastiques en électricité et électronique. Par exemple, les cartes de circuits imprimés sont généralement en résine époxyde bromée à l'aide de tétrabromobisphénol-A (TBBPA). Ils sont également employés dans des textiles, des plastiques destinés à la construction de bâtiments, des mousses d'isolation thermique...

Forages pétroliers et gaziers : des solutions denses de bromures de calcium, de sodium ou de zinc sont employées dans cette application. Par exemple, une solution aqueuse à 53 % de bromure de calcium possède une densité de 1,70.

Traitements de l'eau : employé comme désinfectant en remplacement du dichlore ou de l'eau de Javel, en particulier pour l'eau de piscines.

Pesticides : utilisé lors de la croissance des fruits, le stockage des grains et des produits frais. Le bromure de méthyle ou bromométhane, CH_3Br, qui est la principale forme d'utilisation en fumigation est interdit par le Protocole de Montréal destiné à protéger la couche d'ozone. Toutefois des exceptions existent lorsque d'autres traitements ne sont pas efficaces. Par exemples, l'Agence Américaine de Protection de l'Environnement (EPA) a, en 2014, autorisé l'utilisation de 442 t de bromure de méthyle, soit 1,7 % du tonnage employé en 1991.

Capture du mercure : des bromures inorganiques, de calcium ou de sodium, sont employés, dans les centrales thermiques fonctionnant avec du charbon afin de fixer le mercure émis lors de la combustion du charbon. Ils sont mélangés avec le charbon ou introduits dans la chambre de combustion et lors de sa combustion, en présence de mercure, il se forme du bromure de mercure plus facile à capter dans les fumées que le chlorure de mercure formé habituellement. Ainsi, environ 90 % du mercure émis est capturé.

Catalyse : le bromure d'hydrogène, HBr, est employé comme catalyseur dans la production d'acide téréphtalique purifié destiné en particulier à la fabrication de polytéréphtalate d'éthylène (PET).