

DICHLORE 1996

ETAT NATUREL : l'élément chlore est présent dans l'[eau de mer](#) sous forme d'ion chlorure (19 g.L^{-1} soit $26 \cdot 10^{15} \text{ t}$ de Cl^-) et dans la croûte terrestre sous forme de chlorures ([NaCl](#), [KCl](#)...) à une teneur moyenne de 0,03 % (voir le chapitre NaCl). Il est également présent dans l'atmosphère sous forme d'[acide chlorhydrique](#) (la production annuelle mondiale de HCl par les volcans varie de 0,5 à 11 millions de t), de [chlorure de méthyle](#) (5 millions de t/an libérées par des algues marines)... Le corps humain contient 0,15 % de sa masse en ions chlorure (le sang à une teneur de 4,5 à 6 g.L^{-1} , la concentration des sucs gastriques est de $0,03 \text{ mol.L}^{-1}$ d'acide chlorhydrique).

MATIÈRES PREMIÈRES pour la fabrication du dichlore : principalement NaCl cristallisé ou du sel de dissolution afin d'obtenir des saumures contenant environ 320 g de NaCl/L. La consommation de NaCl est de 1,7 t/t de Cl_2 . Par exemple, en France, en 1993, pour une production de 1,4 million de t de Cl_2 , la consommation de sel de marais salants a été de 1 million de t, celle de sel de dissolution extrait par forage de 1,5 million de t.

Énergie électrique : 3 000 à 3 700 kWh/t de dichlore qui représente, en Europe, de 40 à 50 % du coût de production de Cl_2 . En France, la production de dichlore consomme environ 3 % de la production d'électricité d'[EDF](#).

FABRICATION INDUSTRIELLE : principalement par électrolyse.

A partir généralement de NaCl en solution, mais aussi à partir de KCl en solution et NaCl fondu (en France, par Métaux Spéciaux ([Pechiney](#)) à Pomblière Saint Marcel (73), sous produit de la fabrication de Na, voir le chapitre consacré au [sodium](#)).

Du dichlore est également produit en Europe (1 % de la production), à partir de [HCl](#), sous-produit de chlorations organiques, par électrolyse (capacité mondiale : 510 000 t de Cl_2 /an). En France, [Rhône-Poulenc](#) a exploité, jusqu'en 1993, une unité de 22 000 t/an à La Madeleine (Lille, 59).

Du dichlore est produit, selon le procédé Deacon, à partir de HCl, lors de la fabrication de chlorure de vinyle (voir le chapitre [PVC](#)) mais il est immédiatement consommé.

L'électrolyse a lieu dans des cellules de 3 types. Part des trois procédés, en 1996 :

	Monde	Europe de l'Ouest	Etats-Unis	Japon	France
Mercure	39 %	64 %	15 %	0	52 %
Diaphragme	45 %	24 %	70 %	24 %	32 %
Membrane	16 %	11 %	15 %	76 %	15 %
Divers	-	1 %	0	0	1 %

Dans le monde il y a 600 sites de production répartis dans 85 pays, les capacités annuelles variant entre 2 000 t et 1,6 million de t. En Europe de l'Ouest, 79 sites de production, qui en prenant en compte le secteur aval emploient 2 millions de personnes.

En général, dans les pays industrialisés, les nouvelles unités de production en construction fonctionneront à l'aide de cellules à membranes. En France, mise en service, par [Elf Atochem](#) à Fos-sur-Mer (13), en 1992, d'une unité de 120 000 t/an de Cl₂. Fin décembre 1991, démarrage de l'installation de [Solvay](#) à Tavaux (39) : 120 000 t/an de Cl₂.

Caractéristiques des différents procédés :

Procédé	Densité courant (kA/m ²)	Tension (V)	Consommation totale d'énergie (kWh/t Cl ₂)		
			Électrolyse	Concentration	Force motrice
Mercure	10 -15	4	3 200 - 3 500	0	200
Diaphragme	1 - 2,6	3 - 3,5	2 600 - 2 800	600	300
Membrane	3 - 5	3 - 3,5	2 800 - 3 000	200	100

Cellules à cathode de mercure : elles utilisent du sel cristallisé mis en solution saturée.

Avant électrolyse, la saumure est traitée à l'aide de carbonate ou de chlorure de baryum, pour éliminer les ions sulfates, puis à l'aide de [soude](#) et de [carbonate de sodium](#) pour éliminer, par précipitation des hydroxydes, les ions Ca²⁺, Mg²⁺ et des ions métalliques gênants tels que ceux de chrome, vanadium et molybdène.

Chaque cellule de 25 à 30 m² de surface sur 30 cm de hauteur contient, par exemple, 250 plaques DSA (de 30x70 cm). Les anodes DSA (Dimensionally Stable Anodes) sont en [titane](#) recouvert d'oxydes de Ti et ruthénium, leur durée de vie est de 5 à 8 ans. Elles sont disposées parallèlement à la surface du [mercure](#). Le mercure (3 à 4 t/cellule) jouant le rôle de cathode a une épaisseur de 3 mm et s'écoule à la vitesse de 1 m/s, la cuve étant inclinée. La distance entre les anodes et le mercure est de moins de 5 mm. L'électrolyse est effectuée à une température de 85°C et à pH = 4 afin d'éviter la dismutation du dichlore. Il se forme un amalgame avec le mercure qui contient de 0,2 à 0,5 % de [sodium](#).

Après électrolyse, la concentration de la saumure est d'environ 260 g de NaCl/L. Elle est à nouveau concentrée par ajout de NaCl cristallisé, l'électrolyse à cathode de mercure ne consommant pas d'eau dans la partie électrolyse.

L'amalgame est décomposé, en présence d'eau déminéralisée, dans des tours d'acier remplies de morceaux de [graphite](#) imprégnés par un métal de transition ([Fe](#) ou [Ni](#)). Ce procédé donne, en général, de la soude exempte de NaCl, à une concentration de 50 % qui peut être augmentée à 70 %. H₂ formé est récupéré.

Les rejets de mercure dans l'[eau](#) sont inférieurs à 0,25 g/t de Cl₂ et inférieurs à 2 g/t de Cl₂ dans l'air (ces rejets ont diminué de 90 % entre 1977 et 1992). Cela représente 0,1 % des émissions globales de mercure dans l'environnement.

Les capacités de production des usines sont de 50 000 à 300 000 t de dichlore/an. Une production de 250 000 t de Cl₂/an nécessite l'utilisation d'une centaine de cellules.

Cellules à diaphragmes : elles utilisent directement du sel de dissolution qui est purifié pour éliminer les ions Ca²⁺ et [Mg²⁺](#) susceptibles de former, lors de l'électrolyse, des hydroxydes qui colmatent le diaphragme.

Le diaphragme est en amiante imprégné de [PTFE](#) (polytétrafluoréthylène). Il est changé tous les ans. Les cathodes sont en grillage d'[acier](#) doux recouvert de [nickel](#). Leur durée de vie est de 15 à 20 ans. Après électrolyse, la solution de soude (140 g de NaOH/L) contient également du NaCl (160 g/L). La solution doit être concentrée par évaporation de l'eau au cours de laquelle NaCl cristallise, ce qui permet de le séparer de la solution et de le recycler. On obtient ainsi, une solution de NaOH à 50 % contenant de 1 à 2 g/L de NaCl. Le chlorure de sodium cristallisé récupéré peut être utilisé pour alimenter des cellules à cathode de mercure. Souvent, sur un même site de production, les procédés diaphragme et cathode de mercure (ou diaphragme et membrane) sont utilisés en synergie de production/consommation de sel.

Les capacités de production des usines peuvent atteindre 360 000 t de dichlore/an.

Des substituts à l'amiante sont en cours de tests par les principaux producteurs européens.

Cellules à membranes : elles utilisent du sel cristallisé mis en solution. La saumure doit être fortement purifiée (à l'aide de résines échangeuses d'ions). La concentration en Mg²⁺ et Ca²⁺ doit être < 20 ppb.

Le séparateur des compartiments anodiques et cathodiques est constitué de membranes cationiques (perméables aux cations) de 0,1 à 0,2 mm d'épaisseur. Ce sont des polymères perfluorosulfoniques ("Nafion" de Du Pont de Nemours) ou perfluorocarboxyliques ("Flemion" de Asahi Glass). Les cathodes sont en nickel, les anodes du type DSA.

L'usine [Solvay](#) de Tavaux utilise 68 cellules montées en série sous une intensité de 170 000 A. Chaque cellule comprend 26 membranes séparant autant de compartiments anodiques et cathodiques. Les membranes sont changées tous les 2 à 3 ans. L'économie d'énergie est de 20 % par rapport aux cellules à mercure.

La plus grosse unité mondiale de production (capacité : 622 000 t de Cl₂/an) a été mise en route en 1992, par la société Formosa Plastics, à Point Confort, Texas, Etats-Unis.

La conductivité des membranes est faible et leur sélectivité est limitée par la concentration en [NaOH](#). Actuellement la concentration maximale atteinte est de 30 à 35 % en NaOH, la soude ayant une teneur en NaCl < 50 ppm. Le but recherché est d'atteindre directement une concentration de 50 %.

Coproduits : NaOH : 1,13 t/t Cl₂.

[H₂](#) : 315 m³/t Cl₂ (ce dihydrogène est de haute pureté).

Remarque :

L'électrolyse de NaCl produit simultanément Cl₂ et NaOH. La production est, en général, commandée par la demande en Cl₂. NaOH est facile à stocker, exporter ou importer et peut être produit par d'autres voies (voir le chapitre [hydroxyde de sodium](#)).

Problèmes potentiels :

- Cellules à mercure : pollution par le [mercure](#). Presque toutes les cellules japonaises à mercure ont été remplacées. Plus de projet, dans le monde, d'usine à cathode de Hg.
- Cellules à diaphragme : principalement liés aux risques, pour la santé humaine, lors de la manipulation de l'amiante, pendant son extraction et ses transformations. Des diaphragmes sans amiante sont en cours de développement par exemple, par [Rhône-Poulenc](#), à Pont de Claix et [Elf Atochem](#) à Fos et Lavéra.

Conditionnement : à la sortie des cellules d'électrolyse, Cl₂ à 90°C est saturé en vapeur d'eau. Il est refroidi (condensation de la majeure partie de la vapeur d'eau) au-dessus de 12°C afin d'éviter la formation d'hydrate de chlore puis séché avec de l'[acide sulfurique](#) concentré dans des tours à garnissage. Il est préférable de sécher le dichlore le plus tôt possible afin de pouvoir manipuler le gaz dans des installations en [acier](#) courant. En effet, en présence de dichlore sec il se forme à la surface de l'acier une couche passive de chlorure de fer qui est très soluble dans l'eau.

- 80 % de la production est transformé sur le lieu de production (93 % de la production française d'Elf Atochem).
- Le dichlore est transporté sous forme liquéfiée, comprimé à 3,5 bar.

Recyclage : En Europe occidentale, sur une production, en 1992, de 8,2 millions de t de dichlore, 4,3 millions de t ont été recyclées, principalement sous forme d'[acide chlorhydrique](#). Le [PVC](#) peut par ailleurs être directement recyclé. Par exemple, en France, en 1992, 200 millions de bouteilles ont été recyclées.

PRODUCTIONS : capacités en 1995 en 10⁶ t/an. Monde : 44,2, Union européenne : 10,3.

États-Unis : 12	Russie : 1,7
Japon : 4,2	France : 1,6
Allemagne : 3,9	Brésil : 1,4
Chine : 3,7	Canada : 1,3

Productions, en 1996, en 10⁶ t avec () nombre d'usines. Monde (1994) : 40, Europe de l'Ouest (1995) : 9,1 (79).

États-Unis : 12,62	Canada : 1,12
Japon : 3,5 (1994)	Italie : 0,83 (10)
Allemagne : 3,09 (18)	Belgique : 0,7 (5)

(1995)

France : 1,47 (10)

PRODUCTEURS : en 1995, en 10⁶ t/an de capacité.

Dow Chemical : 5 225 (Etats-Unis) [Elf Atochem](#) : 1 385

Occidental Chemical : 3 050 (E-U) ICI (Royaume-Uni) : 1 385

[Solvay](#) (Europe) : 1 750 Bayer (Allemagne) : 1 010

[PPG](#) (Etats-Unis) : 1 400 Formosa Plastics : 965 (E-U)

Dans le monde, 500 sociétés produisent du dichlore dans 650 sites.

Solvay produit du dichlore dans 9 pays européens ainsi qu'en Thaïlande, au Brésil et en Argentine.

SITUATION FRANÇAISE : en 1996.

- Production : 1 469 968 t.

- Importations (1994) : 20 000 t.

- Exportations (1994) : 24 000 t.

- Cette industrie avec un chiffre d'affaires de 7 milliards de F emploie 200 000 personnes.

Sites et capacités de production : avec () type de cellules utilisées. Hg : mercure, D : diaphragme, M : membranes. Voir la carte dans ce chapitre.

Tavaux (Solvay) : 360 000 t (Hg- Jarrie (Elf : 150 000 t M) Atochem) (Hg)

Lavéra (Elf Atochem) : 320 000 t (Hg- Thann : 72 000 t D) (AlbemarlePPC) (Hg)

Fos-sur-Mer (Elf : 270 000 t (D- Harbonnières (P : 23 000 t Atochem) M) Chim) (Hg)

Pont de Claix (Rhône- : 240 000 t (D) Loos (EMC) : 18 000 t Poulenc) (Hg)

Saint Auban (Elf : 180 000 t (Hg) Pomblière : 15 000 t Atochem) (Pechiney)

[Rhône-Poulenc](#) envisage de céder la moitié de ses activités françaises de production de dichlore, hydroxyde de sodium et eau de Javel au groupe américain LaRoche Industries.

Producteurs français hors de France : Elf Atochem (Etats-Unis, Mexique), EMC (Belgique), Rhône-Poulenc (Royaume-Uni).

UTILISATIONS : en 1994.

Consommations : Etats-Unis (1996) : 13,4 millions de t, Europe : 8,4 millions de t, France (1995) : 1,436 million de t.

Secteurs d'utilisation :

	Monde	Etats-Unis	Europe		Monde	Etats-Unis	Europe
CVM-PVC	34 %	35 %	35 %	Chlorobenzène	2 %	1 %	2 %
Pâte à papier	9 %	9 %		Dioxyde de titane	1,8 %	3 %	0 %
Oxyde propylène	7 %	8 %	11 %	HCl		3 %	5 %
Phosgène	6 %	7 %	6 %	Epichlorhydrine		4 %	3 %
Solvants chlorés	6 %	5 %	7 %	Autres pr. orga		13 %	19 %
Traitement eau	5 %	5 %	4 %	Autres pr. minér		4 %	4 %
Hypochlorite	2,5 %	2 %	4 %				

La chimie organique absorbe plus de 80 % du dichlore produit. En France, en 1995, les utilisations sont les suivantes : PVC : 38 %, chlorométhanés : 14 %, solvants : 12 %, phosgène : 9 %, autres emplois organiques : 13 %, eau de Javel : 3 %, HCl : 3 %, chlorures métalliques : 3 %, chimie du brome : 1 %.

- Le dichlore est utilisé dans la fabrication de très nombreux produits chimiques et dans le commerce, on trouve plus de 15 000 produits chlorés.

- Près de 85 % des produits pharmaceutiques fabriqués dans le monde utilisent du dichlore ou contiennent l'élément chlore.

- 96 % des produits phytosanitaires contiennent l'élément chlore.

- [PVC](#) : 57 % de sa masse est constituée par l'élément chlore. Il est obtenu par polymérisation du chlorure de vinyle monomère (CVM). Les unités de CVM sont implantées, en général, sur des sites produisant Cl₂ et de l'[éthylène](#) (voir le chapitre PVC).

- [Polymères divers](#) : outre le PVC, de nombreux autres polymères utilisent pour leur synthèse des produits élaborés à partir du dichlore, ce qui correspond à 20-25 % des consommations de dichlore (24 % de la consommation en Europe de l'Ouest en 1995).

- les polyuréthanes sont préparés à l'aide d'oxyde de propylène et d'isocyanate obtenu à partir de phosgène,
 - les polycarbonates utilisent le phosgène,
 - les résines époxy emploient l'épichlorhydrine,
 - les polymères fluorés utilisent du [chloroforme](#),
 - le chlorure de polyvinylidène, le polysulfure de phénylène, des élastomères synthétiques...
- [Solvants chlorés](#) : diminution importante de la consommation de chlore dans ce secteur, 271 000 t de Cl₂ pour 338 000 t de solvants en 1995 en Europe de l'Ouest (voir ce chapitre).
- [Pâte à papier](#) : Cl₂ est utilisé, particulièrement aux Etats-Unis et au Canada, comme agent de blanchiment des pâtes chimiques. Il forme des chlorolignites solubles dans la soude. Il est de plus en plus concurrencé par le [chlorate de sodium](#), le [peroxyde d'hydrogène](#) et le [dioxygène](#).

En 1996, consommation dans ce secteur de 920 000 t de Cl₂ aux États-Unis soit 30 kg de Cl₂/t de pâte blanchie (66 kg/t en 1977) (voir le chapitre [chlorate de sodium](#)). En France, le dichlore n'est plus utilisé dans ce secteur depuis 1995.

- [Désinfection de l'eau potable](#) : la désinfection finale est effectuée à l'aide de Cl₂, à raison de 0,1 mg/L d'eau. Le traitement par le dichlore, au cours de traitement de l'eau, est, en général, effectué après élimination des composés organiques susceptibles de former des composés organochlorés (voir les chapitres [eau](#) et [eau de Javel](#)), sauf lors de traitements de choc en cas d'urgence. On estime que l'eau non purifiée est responsable de 25 000 morts par jour dans le monde.

Risques liés à l'inhalation du dichlore par voie respiratoire.

Employé comme gaz de combat lors de la 1^{ère} guerre mondiale (1^{ère} fois le 22 avril 1915).

Au contact de la muqueuse rhino-pharyngée, le dichlore provoque un réflexe inhibiteur cardiorespiratoire avec bradycardie (ralentissement du cœur) et arrêt respiratoire à glotte fermée si l'intoxication est massive. Par ailleurs, pour toute inhalation importante, un œdème aigu du poumon est à redouter.

Effets de diverses concentrations, en ppm en volume :

- 0,25 ppm : seuil de perception olfactif,
- 1 à 5 ppm : légère irritation du nez et des voies aériennes supérieures,
- 15 à 20 ppm : irritation grave des voies aériennes supérieures, toux intense et suffocation,
- au-dessus de 50 ppm : perte de conscience et décès.