

DICHLORE 2010

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 (0,03 %) sous forme de sels (NaCl, KCl...).
- Il est également présent dans l'atmosphère sous forme de chlorure d'hydrogène (production mondiale de 0,5 à 11 millions de t/an par les éruptions volcaniques) et de chlorure de méthyle (5 millions de t/an provenant d'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 le chlorure de sodium, NaCl, solide (naturel ou recristallisé) ou en solution afin d'obtenir des saumures contenant environ 320 g.L^{-1} de NaCl. La consommation de NaCl est de 1,7 t/t de Cl_2 .

Énergie électrique : 3 358 kWh/t de dichlore, en moyenne, en 2010, en Europe, ce qui représente plus de 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, à Pomblière Saint Marcel (73), coproduit de la fabrication de Na, voir le chapitre consacré au sodium).

Du dichlore est produit, selon le procédé Deacon, à partir de HCl gazeux, lors de la fabrication de chlorure de vinyle (voir le chapitre PVC) mais il est immédiatement consommé. Du dichlore est également produit en Europe de l'ouest (environ 3 % de la production), à partir de HCl, sous-produit de chlorations organiques, par électrolyse de solutions aqueuses (capacité mondiale : 1,4 million de t de Cl_2 /an). Cette production, a exclusivement lieu en Allemagne par la société Bayer. Le procédé Uhde, utilisé depuis les années 70, utilise de l'acide à des concentrations comprises entre 15 et 22 % dans des cellules à diaphragme. Le procédé De Nora, en cours de développement industriel, basé sur la technologie ODC (Oxygen Depolarised Cathode), utilise une séparation par membrane. Cette technologie qui apporte de l'oxygène à la cathode permet, en formant de l'eau, d'éviter de produire du dihydrogène et ainsi diminue la surtension nécessaire (économie de 30 % d'électricité).

L'électrolyse, à partir de solutions saturées de NaCl, a lieu dans des cellules de 3 types :

	Monde (2005)	Etats-Unis (2005)	Europe (2011)	France (2005)
Mercure	18 %	8 %	31,8 %	51 %

Diaphragme	41 %	67 %	14,0 %	33 %
Membrane	35 %	25 %	51,2 %	14 %
Divers	6 %		3,0 %	2 %

La plus importante unité de production en Europe est installée chez Dow Chemical à Stade, Allemagne, avec une capacité de 555 kt Cl₂/an par électrolyse à membrane associée à une capacité de 1 030 kt Cl₂/an par électrolyse à diaphragme.

En général, dans les pays industrialisés, les nouvelles unités de production fonctionnent à l'aide de cellules à membranes.

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	8 - 13	3,9 - 4,2	3 360 à 10 kA/m ²	0	200
Diaphragme	0,9 - 2,6	2,9 - 3,5	2 720 à 1,7 kA/m ²	610	250
Membrane	5 - 7	3 - 3,6	2 500 à 5 kA/m ²	180	140

- Cellules à cathode de mercure : schéma de fonctionnement (sur le site eurochlor)

Elles utilisent, généralement, du sel cristallisé mis en solution saturée. Avant électrolyse, la saumure est traitée à l'aide de soude et de carbonate de sodium pour éliminer, par précipitation, les ions Mg²⁺ sous forme d'hydroxyde et les ions Ca²⁺ sous forme de carbonate. Les ions métalliques présents (fer, titane, nickel, chrome, vanadium et molybdène) précipitent également sous forme d'hydroxydes. Dans certains cas, un traitement au carbonate ou au chlorure de baryum est mis en œuvre pour éliminer les ions sulfates. Les saumures destinées aux cellules à diaphragme et mercure doivent avoir les teneurs suivantes : Ca²⁺ < 2mg/L, Mg²⁺ < 1mg/L, ions sulfate < 5 g/L.

Chaque cellule de 10 à 30 m² de surface sur 30 cm de hauteur peut contenir jusqu'à 250 plaques DSA (de 30x70 cm). Les anodes DSA (Dimensionally Stable Anodes) sont de fines grilles en titane recouvert d'oxydes de Ti et ruthénium, la durée de vie de ce recouvrement 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 l'ordre de 5 mm. L'électrolyse est effectuée à une température

de 85°C et le pH de la saumure se stabilise à environ 3,5. 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 solide, 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 ou des bacs d'acier remplies de morceaux de graphite imprégnés par un métal de transition (Fe, Ni ou Mo). Ce procédé donne, en général, de la soude exempte de NaCl, à une concentration de 50 %. H₂ formé est récupéré.

L'électrolyse au mercure est la technique industrielle la plus ancienne (elle date de 1888). Elle s'est surtout développée en Europe. 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 : schéma de fonctionnement (sur le site eurochlor)

Elles utilisent directement du sel de dissolution qui est purifié (voir la purification opérée pour les cellules à mercure) pour éliminer les ions Ca²⁺ et Mg²⁺ susceptibles de former, lors de l'électrolyse, des hydroxydes qui colmateront le diaphragme. Le diaphragme est composé de fibres ; celles-ci étaient initialement en amiante, mais ont été remplacées par du PTFE (polytétrafluoréthylène) dans de nombreuses installations, particulièrement en France où cela est obligatoire depuis 2002. Il est changé après quelques années. 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) provenant de la saumure partiellement épuisée. La solution doit être concentrée par évaporation de l'eau (ce qui est coûteux en investissement et en énergie) 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 ou à membrane. 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. L'électrolyse à diaphragme s'est surtout développée aux Etats-Unis. Les capacités de production des usines peuvent atteindre 360 000 t de dichlore/an.

- Cellules à membranes : schéma de fonctionnement (sur le site eurochlor)

Elles utilisent généralement 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. La cellule est alimentée en saumure côté anode et en eau côté cathode.

Le séparateur des compartiments anodiques et cathodiques est constitué de membranes cationiques (perméable aux cations Na⁺) 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'économie d'énergie est de l'ordre de 20 % par rapport aux cellules à mercure.

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.

Coproduits

- NaOH : 1,13 t/t Cl₂.

- H₂ : 28 kg/t Cl₂ (ce dihydrogène est de haute pureté). Il est, en 2010, à 90 % valorisé pour produire divers produits tels que le méthanol, le peroxyde d'hydrogène...ou utilisé comme combustible.

Remarques :

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).

Par mesure de sécurité, chaque unité d'électrolyse est équipée d'une installation capable d'absorber, en cas de nécessité, le chlore gazeux en le transformant en hypochlorite. Cette installation permet de recueillir, dans un réseau de canalisations en légère dépression, les dégazages divers contenant ou pouvant contenir du dichlore puis de fixer ce dichlore dans des solutions de soude caustique diluée ruisselant au sein d'une ou plusieurs tours en série.

Problèmes :

- Cellules à mercure : pollution par le mercure. Par exemple, en 2010, la quantité de mercure présente dans les produits (dichlore, NaOH et dihydrogène) fournis par les usines françaises, est comprise, selon les usines de production, entre 0,20 et 0,02 g/t de capacité de dichlore, entre 0,35 et 0,00 g/t de capacité de dichlore dans l'eau et entre 1,32 et 0,41 g/t de capacité de dichlore dans l'atmosphère. En Europe, en moyenne, les émissions totales de mercure (produits, eau et air) sont, en 2010, de 0,88 g de Hg/t de Cl₂, elles étaient de 2,60 g de Hg/t de Cl₂, en 1995. Il faut cependant noter que les émissions de l'industrie du chlore représentent moins de 1 % des émissions globales de mercure dans l'air.

Il n'y a plus de projet, dans le monde, de construction d'usine à cathode de Hg. L'abandon total de leur exploitation est prévu, en Europe, en 2020. Fin 2010, la quantité de mercure stocké dans ces installations d'électrolyse sont, en Europe, de 7 505 t dans 34 unités qui devront être progressivement démantelées. En 2010, les exportations européennes de ce métal sont interdites.

- Cellules à diaphragmes : 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 de plus en plus utilisés, particulièrement en Europe.

Conditionnement et transport :

A 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 une teneur résiduelle d'eau de moins de 20 ppm, avec de l'acide sulfurique concentré dans des tours à garnissage. Il est nécessaire 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.

Les réservoirs de stockage fixes (ainsi que les postes de chargement/déchargement) sont souvent équipés d'un réseau d'eau sous pression pouvant former, en cas de fuite de dichlore, un « rideau » d'eau autour de l'installation.

Le dichlore est comprimé et liquéfié pour le transport.

78 % de la production européenne est transformé et consommé sur place, 11 % est transporté par pipeline local vers les gros utilisateurs voisins et 7 % par chemin de fer à 80 % ou transport routier à 20 %.

RECYCLAGE :

Le dichlore sert à produire de très nombreux composés qui en fin de vie, en particulier après incinération, donnent du chlorure d'hydrogène qui est récupéré, en solution aqueuse sous forme d'acide chlorhydrique. HCl gaz peut, par le procédé Deacon ou par électrolyse de la solution, redonner du dichlore (voir début du chapitre fabrication industrielle).

PRODUCTIONS :

- **Production mondiale**, en 2006 : 44 millions de t. Depuis le démarrage, à la fin du 19^{ème} siècle, des premières électrolyses destinées à préparer le chlore, la production mondiale a été multipliée par mille. Le dichlore est fabriqué sur 650 sites de production, disséminés dans 85 pays.

- Capacités de productions mondiales, en milliers de t/an. Monde (2008) : 62 800, Union européenne (2010) : 12 334.

Chine (2008)	16 300	Inde (2004)	2 036
Etats-Unis (2006)	12 500	Russie (2004)	1 759
Allemagne (2010)	5 146	France (2010)	1 516
Japon (2004)	4 343		

- Capacités de production dans l'Union européenne, en 2010, en milliers de t : 12 334, dans 71 usines.

Allemagne	5 146	Espagne	744
France	1 516	Royaume Uni	684
Belgique	1 048	Pologne	412
Pays Bas	831	Roumanie	398

Source : Euro Chlor

- Production de l'Union européenne, en 2010, en milliers de t : total : 8 533, dont Allemagne : 4 029, France : 1 132, Espagne : 402, Italie : 293, Pologne : 279, Roumanie : 195, Portugal : 53, Finlande : 52. Les productions de Belgique, Pays Bas et Royaume Uni sont confidentielles.

Producteurs : capacités de productions, en 2009 ou 2010, en milliers de t/an.

<u>Dow Chemical</u> (Etats Unis)	5 400	<u>Ineos</u> (Royaume Uni)	1 386
<u>Oxy</u> (Etats Unis)	4 000	<u>Akzo Nobel</u> (Pays Bas)	1 200
<u>Olin</u> (Etats Unis)	1 950	<u>Tosoh</u> (Japon)	1 200

PPG (Etats Unis)	1 600	Formosa Plastics Group (Taiwan)	1 084
Bayer (Allemagne)	1 500	Solvay (Belgique)	1 000

Source : Dow Chemical et rapports des sociétés

Principaux producteurs européens, principaux sites et capacités de production : en 2010, en milliers de t/an de Cl₂ et () type de cellules utilisées. Hg : mercure, D : diaphragme, M : membranes, HCl : électrolyse de HCl.

Dow Chemical (1 835)	Stade (Allemagne)	1 585 (D-M)	Ineos Chlor (1 386)	Wilhelmshaven (Allemagne)	149 (Hg)
	Schkopau (Allemagne)	250 (M)		Tessenderlo (Belgique)	440 (Hg-M)
				Runcorn (Royaume-Uni)	677 (Hg-M)
				Stenungsund (Suède)	120 (Hg)
Bayer (1 260)	Dormagen (Allemagne)	480 (M-HCl)	Solvay (1 007)	Rheinberg (Allemagne)	195 (D-M)
	Leverkusen (Allemagne)	330 (M)		Tavaux (France)	360 (Hg-M)
	Uerdingen (Allemagne)	240 (Hg-M)		Rosignano et Bussi (Italie)	120 et 25 (M)
	Brunsbüttel (Allemagne)	210 (HCl)		Povoa (Portugal)	26 (M)
				Martorell et Torrelavega (Espagne)	218 et 63 (Hg)
Akzo Nobel (1 162)	Ibbenburen (Allemagne)	125 (Hg)	SolVin (608)		
	Bitterfeld (Allemagne)	88 (M)			
	Frankfurt (Allemagne)	167 (Hg)		Antwerp (Belgique)	434 (Hg-M)
	Botlek (Pays Bas)	633 (M)		Jemeppe (Belgique)	174 (M)
	Delzijl (Pays Bas)	109 (M)			
	Oulu (Finlande)	40 (Hg)			
Arkema (831)	voir situation française				

Source : Euro Chlor

- La société SolVin détenue à 75 % par Solvay et 25 % par BASF utilise le chlore pour produire du PVC.

SITUATION FRANÇAISE en 2010

Production de Chlore : 1 132 000 t.

- Exportations : 79 834 t, à 30 % vers l'Italie, 28 % la Suisse, 18 % l'Allemagne.

- Importations : 3 448 t, à 53 % d'Espagne, 22 % d'Italie.

Producteurs, sites et capacités : en kt/an et () type de cellules utilisées. Hg : mercure, D : diaphragme, M : membranes

- 10 usines productrices par 7 sociétés

<u>Perstorp</u>	Pont de Claix (38)	170 (D)
<u>Métaux spéciaux (MSSA)</u>	Plombières (73)	42 (Na)
<u>PPChemicals</u>	Thann (68)	72 (Hg)
<u>Arkema</u>	Jarrie (38)	170 (Hg)
	Lavera (13)	175 (D) 166 (Hg)
	Saint Auban (04)	20 (M)
	Fos (13)	150 (D) 150 (M)
<u>Produits chimiques Harbonnières (SPCH)</u>	Harbonnières (80)	23 (Hg)
<u>Produits chimiques de Loos (Tessengerlo)</u>	Loos (59)	18 (Hg)
<u>Solvay</u>	Tavaux (39)	240 (Hg) 120 (M)

Source : Euro Chlor

- En 2012, les cellules à mercure de l'usine de Tavaux de Solvay devraient être converties en cellules à membrane.

UTILISATIONS :

Consommations : Europe, en 2003 : 13 millions de t, France, en 2010 : 1 million de t

Secteurs d'utilisation :

- En Europe, en 2010 :

PVC	34,0 %	Chlorométhane (silicones, cosmétique)	5,4 %
Isocyanate - oxygénate (plastiques, pesticides,)	29,3 %	Epichlorhydrine (pesticides, résines époxy)	5,4 %
Produits inorganiques (désinfectants, traitement de l'eau,	13,5 %	Solvants chlorés	3,1 %

pigments)			
Autres produits organiques	9,2 %		

Source : Euro Chlor

- En France, en 2005 :

PVC	48 %
Dérivés chlorés organiques	37 %
Acide chlorhydrique	2 %
Hypochlorite de sodium	2 %
Autres	11 %

La chimie organique absorbe plus de 80 % du dichlore produit.

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

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

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

- Polymères contenant du chlore : le **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) ; le chlorure de polyvinylidène (CPVD), le polysulfure de phénylène, des élastomères synthétiques...

- Polymères exempts de chlore : de nombreux autres polymères ne contiennent pas de chlore mais utilisent pour leur synthèse des produits élaborés à partir du dichlore, ce qui correspond à 20-25 % des consommations de dichlore.

- 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 (polytétrafluoroéthylène (PTFE) connu sous le nom de marques déposées : Teflon, Hostaflon) utilisent du chloroforme,

- Réactifs pour la synthèse du titane, du silicium et de la méthylcellulose.

- Solvants chlorés : diminution importante de la consommation de chlore dans ce secteur (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 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.

SÉCURITÉ : 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.

L'exposition à ce gaz ne doit donc pas excéder 0,5 ppm (valeur moyenne limite d'exposition (VME)).