



Environnement
Canada

Environment
Canada

Service de la
protection de
l'environnement

Environmental
Protection
Service

156 469

Pollution atmosphérique et techniques antipollution dans l'industrie du chlore

TD
182
R46
3/AP/15/
6F
ex.1

analyse économique et technique
EPS 3-AP-75-6-F
générale de la lutte
pollution atmosphérique
3

RAPPORTS DU SERVICE DE LA PROTECTION DE L'ENVIRONNEMENT

Les rapports d'analyse économique et technique ont trait à l'état actuel des connaissances, aux études bibliographiques, aux inventaires industriels et aux recommandations qui s'y rattachent lorsque cela n'exige aucun travail expérimental. Ces rapports sont préparés soit par un organisme externe, soit par le personnel du Service de la protection de l'environnement.

Le Service compte parmi ses publications d'autres catégories de rapports dont : règlements codes et méthodes d'analyse, politiques et planification, développement technologique, rapports de surveillance, exposés et mémoires soumis à des enquêtes publiques, rapports sur les impacts environnementaux.

Prière d'envoyer toute demande de renseignements au sujet des rapports publiés par le Service à l'adresse suivante : Service de la protection de l'environnement, Pêches et Environnement Canada, Ottawa (Ontario), Canada K1A 0H3.

ENVIRONMENTAL PROTECTION SERVICE REPORT SERIES

Economic and Technical Review Reports relate to state-of-the-art reviews, library surveys, industrial inventories, and their associated recommendations where no experimental work is involved. These reports will either be undertaken by an outside agency or by the staff of the Environmental Protection Service.

Other categories in the EPS series include such groups as Regulations, Codes, and Protocols; Policy and Planning; Technology Development; Surveillance; Briefs and Submissions to Public Inquiries; and Environmental Impact and Assessment.

Inquiries pertaining to Environmental Protection Service Reports should be directed to the Environmental Protection Service, Department of the Environment, Ottawa K1A 0H3, Ontario, Canada.

TD 182
R46
3/AP/15/6F
p.1

I#156469

Pollution atmosphérique et techniques antipollution dans l'industrie du chlore

par P.L. Marsh et W.H. Sullivan

Division des procédés chimiques
Direction de la dépollution et du contrôle
Direction générale de la lutte contre
la pollution atmosphérique

Rapport EPS 3-AP-75-6-F
Mars 1976

Publication distribuée par
le ministère des Pêches et de l'Environnement
Ottawa
K1A 0H3

Édition française de
Air pollution emissions and control technology.
Chlor-alkali industry

préparée par le Module d'édition française
du ministère des Pêches et de l'Environnement

©

Ministre des Approvisionnements et Services
1978

ISBN 0-662-01450-2
Catalogue n° EN-42-3/75-6F

ERRATUM

June 11, 1979

Report EPS 3-AP-75-6 Rapport

Air Pollution Emissions and Control
Technology: Chlor-Alkali Industry

Air Pollution Control Directorate
March 1976

On page 3, Table 2, under the section
"Mercury Cell Plants", please add,
after Dryden Chemical Ltd., the
line:

En page 3, tableau 2, sous la
section intitulée "Mercury Cell
Plants", s.v.p. placez, après
Dryden Chemical Ltd., la ligne:

Shawinigan Chemicals Ltd., Shawinigan, Que. 1958 1968 50 56

RÉSUMÉ

Le présent rapport traite de l'industrie canadienne du chlore et évalue ses émissions de mercure dans l'atmosphère, de même que des techniques disponibles pour les restreindre.

Le remplacement des électrolyseurs au mercure par des cellules à diaphragme ou à membrane est le moyen le plus radical d'éliminer ces émissions de mercure. Des comparaisons détaillées des trois procédés, autant du point de vue technique qu'économique seront donc fournies. On étudiera également les mesures palliatives actuellement disponibles pour contrer la pollution provenant des électrolyseurs au mercure.

ABSTRACT

The Canadian chlor-alkali industry is examined and the atmospheric mercury emissions from the industry are evaluated together with the technology available to control these emissions.

Mercury emissions from the mercury cell process can be eliminated by conversion to either the diaphragm or membrane cell process. The technical and economic aspects of all three processes are discussed in detail. Currently available techniques to contain mercury emissions from plants using the mercury cell process are also examined.

Page iv, vide dans original.

TABLE DES MATIÈRES

	RÉSUMÉ/ABSTRACT	III
	LISTE DES TABLEAUX	VI
	LISTE DES FIGURES	VII
1	INTRODUCTION	1
1.1	Objet	1
1.2	But	1
1.3	Source des renseignements	1
2	DESCRIPTION DE L'INDUSTRIE DU CHLORE	3
2.1	Historique et croissance	3
2.2	Marchés	3
3	PROCÉDÉS DE L'INDUSTRIE DU CHLORE	7
3.1	Généralités	7
3.2	Les cellules au mercure	9
3.3	Les cellules à diaphragme	9
3.4	Les cellules à membrane	13
3.5	Comparaison des procédés	15
4	REJETS DANS L'ATMOSPHÈRE	19
5	SOURCES DES ÉMISSIONS DE MERCURE	21
5.1	Origine et importance des émissions	21
5.2	Sources diverses d'émissions de mercure	23
6	DÉPOLLUTION	25
6.1	Émissions de la salle d'électrolyse	25
6.2	Hydrogène et gaz des collecteurs	25
6.3	Suppression du mercure par changement de procédé	29
6.4	Sommaire des techniques d'élimination du mercure	29
6.5	Coûts de la lutte contre la pollution	32
7	SONDAGE AUPRÈS DES FABRIQUES CANADIENNES UTILISANT DES ÉLECTROLYSEURS AU MERCURE	34
7.1	Généralités	34
7.2	L'hydrogène	34
7.3	Les gaz des collecteurs	35
7.4	La salle d'électrolyse	35
8	LES MEILLEURES TECHNIQUES DISPONIBLES	36
	RÉFÉRENCES	37
	ANNEXE : MESURES PRÉVENTIVES RECOMMANDÉES	39
	BIBLIOGRAPHIE	43

LISTE DES TABLEAUX

1	Les fabriques de chlore au Canada, 1975	2
2	Les anciennes fabriques de chlore au Canada	2
3	Consommation de chlore et de soude caustique au Canada, 1971	6
4	Qualité relative des produits	16
5	Consommation d'énergie par tonne de chlore produite	18
6	Coûts de production	18
7	Teneur des gaz en mercure après désembuage*	26
8	Coûts de l'épuration de l'hydrogène et des gaz des collecteurs dans une fabrique type utilisant des électrolyseurs au mercure.	32
9	Méthodes actuelles d'épuration des émissions de mercure dans les fabriques canadiennes de chlore	34
10	Émissions réalisables par l'emploi des meilleures techniques disponibles	36

* *demisting*

LISTE DES FIGURES

1	Fabriques canadiennes de chlore, 1975	4
2	La production canadienne de chlore	5
3	Électrolyseur	7
4	Schéma du procédé utilisant des électrolyseurs à cathode de mercure	10
5	Cellule à cathode de mercure	11
6	Cellule à diaphragme	12
7	Schéma du procédé d'électrolyse avec diaphragme	14
8	Pertes de mercure déclarées par les fabriques de chlore	20
9	Concentration de mercure à l'équilibre en fonction de la température	24
10	Le système Purasiv	28
11	Le procédé au calomel	30
12	Concentrations à l'équilibre du calomel	31

1 INTRODUCTION

1.1 Objet

Le présent rapport traite du contrôle de la pollution atmosphérique due aux procédés de fabrication du chlore et des hydroxydes de sodium ou de potassium. Il donnera des indications de l'importance et de la croissance de cette industrie que l'on désigne sous le terme générique "industrie du chlore", et exposera, mettant l'accent sur leurs facteurs d'émission atmosphérique, diverses transformations qui y sont opérées. Les techniques antipollution y seront pour leur part évaluées en fonction de leur efficacité et de leur coût.

Le compte rendu se limite à la situation prévalant au moment de la rédaction, les critères régissant les émissions devant refléter un état de fait. Pour cette raison, les taux d'émission et les coûts présentés sont, autant que possible, ceux qui prévalent.

1.2 But

Ce document a été préparé essentiellement dans le but de fournir l'information technique nécessaire à l'élaboration d'une réglementation efficace, à l'échelle nationale, des émissions atmosphériques de mercure provenant de l'industrie du chlore. À cette fin, une usine de chlore est définie comme une "source fixe", visée par les lignes directrices et règlements nationaux, contre les émissions atmosphériques, que peut publier le Gouverneur en conseil en vertu de la Loi sur la lutte contre la pollution atmosphérique de 1971.

1.3 Source des renseignements

Les renseignements ont été recueillis au terme d'une vaste étude bibliographique notamment des publications de l'Environmental Protection Agency des États-Unis, qui ont permis l'élaboration d'un règlement pour l'industrie américaine du chlore. L'Association canadienne des fabricants de produits chimiques fournit également des renseignements provenant de ses membres opérant dans l'industrie du chlore, de même que les fabricants de matériel et produits anti-pollution et les sociétés qui conçoivent et mettent au point les électrolyseurs et la machinerie utilisés dans l'industrie du chlore. Enfin, mentionnons les renseignements utiles tirés des rapports mensuels déposés à la Direction générale de la pollution des eaux d'Environnement Canada par les fabriques utilisant des électrolyseurs au mercure, et des réponses aux questionnaires, sur les rejets à l'atmosphère, des fabriques canadiennes de chlore en 1974.

TABLEAU 1 LES FABRIQUES DE CHLORE AU CANADA, 1975 (3)

Société	Emplacement	1 ^{re} année d'exploitation	Capacité théorique de production (tonnes par jour)	
			chlore	soude caustique
Fabriques à électrolyseurs au mercure				
Aluminum Company of Canada	Arvida, Qué.	1947	79	89
American Can of Canada Ltd.	Marathon, Ont.	1952	36	40
Canadian Industries Ltd.	Dalhousie, N.-B.	1963	88	99
Canadian Industries Ltd.	Cornwall, Ont.	1935	110	123
Canadian Industries Ltd.	Shawinigan, Qué.	1936	85	96
Canso Chemicals Ltd.	Pt. Abercrombie, N:É.	1970	68	77
Domtar Chemicals Ltd.	Lac Quévillon, Qué.	1961	88	99
FMC Chemicals Ltd.	Squamish, C.-B.	1965	99	111
Prince Albert Pulp Co. Ltd.	Saskatoon, Sask.	1964	96	108
Standard Chemical Ltd.	Beauharnois, Qué.	1949	342	386
Reed Paper Ltd. ⁺	Dryden, Ont.	1962	33	37
Capacité théorique totale			1124	1265
Fabriques à électrolyseurs à diaphragme				
Dow Chemical of Canada Ltd.	Fort Sask., Alb.	1966	614	692
Dow Chemical of Canada Ltd.	Sarnia, Ont. (N ^o 1)	1958	403	454
Dow Chemical of Canada Ltd.	Sarnia, Ont. (N ^o 2)	1973	556	626
Hooker Chemicals*	Vancouver, C.-B.	1957	282	318
Hooker Chemicals*	Nanaimo, C.-B.	1964	86	96
Hooker Chemicals*	Brandon, Man.	1968	99	112
Canadian Industries Ltd.	Bécancour, Qué.	1975	383	431
Capacité théorique totale			2423	2729

* Division de Canadian Occidental Petroleum Ltd.

+ Conversion aux électrolyseurs à membrane en 1975

TABLEAU 2 LES ANCIENNES FABRIQUES DE CHLORE AU CANADA *

Société	Emplacement	1 ^{re} année d'exploitation	Dernière année d'exploitation	Capacité théorique de production (tonnes par jour)	
				chlore	soude caustique
Canadian Industries Ltd.	Hamilton, Ont.	1965	1973	93	105
Dow Chemical of Canada Ltd.	Thunder Bay, Ont.	1966	1973	88	99
Dow Chemical of Canada Ltd.	Sarnia, Ont.	1948	1973	164	185
Dow Chemical of Canada Ltd.	Sarnia, Ont.	1970	1973	300	338
Dryden Chemical Ltd.	Dryden, Ont.	1961	1975	35	38
Fabriques à électrolyseurs à diaphragme (depuis 1911)					
Canadian International Paper	Temiskamang, Ont.	1920	1967	10	11,2
Canadian Salt Co.	Windsor, Ont.	1911	1954	100	11,2
Domtar Chemicals Ltd.	Cornwall, Ont.	1922	1971	10	11,2
Eddy Forest Products Ltd.	Espanola, Ont.	1947	1971	20	22,4
Riordon Co. Ltd.	Merritton, Ont.	1916 (environ)	1925	inconnue	inconnue

* Nous remercions les nombreuses personnes qui nous ont fourni des renseignements sur les sociétés qui ont abandonné leurs activités. Certains renseignements ont aussi été tirés de la Référence n^o 1.

2 DESCRIPTION DE L'INDUSTRIE DU CHLORE

2.1 Historique et croissance

Dans les années 1890, l'Ontario People's Salt and Soda Company (1), inaugura à Kincardine (Ontario) la première usine de chlore au Canada. La Canadian Electro-Chemical Company, Limited (1) de Sault-Sainte-Marie devait l'imiter en 1901. Ce furent là, cependant, des entreprises de courte durée. Ce n'est qu'en 1911 que la Canadian Salt Company près de Windsor (Ontario) entreprit la fabrication régulière de chlore et de soude caustique (2). La Riordon Company de Merritton (Ontario) emboîta le pas en 1916 avec 36 cellules Allen Moore pour fournir les produits chimiques nécessaires au blanchiment de sa pâte de bois (1). Jusqu'en 1935, toutes les usines allaient utiliser les électrolyseurs à diaphragme.

La plus vieille fabrique encore en activité est l'usine de chlore à électrolyseurs au mercure de la Canadian Industries Limited, de Cornwall (Ontario), exploitée depuis 1935. La fabrique Hooker à Vancouver (Colombie-Britannique), mise en opération en 1957, est la plus vieille fabrique canadienne à électrolyseurs à diaphragme. Aujourd'hui, l'industrie comprend 18 fabriques, dont 10 utilisent des électrolyseurs au mercure, et les autres, des électrolyseurs à diaphragme. Elles produisent ensemble 3500 tonnes de chlore par jour. Le tableau 1 en donne l'âge, l'emplacement et la capacité de production. Le tableau 2 présente les mêmes données pour les fabriques qui ont cessé leurs activités. La répartition géographique des fabriques canadiennes de chlore est exposée à la figure 1.

La courbe de croissance de l'industrie, depuis 1911, est donnée à la figure 2. Il est à remarquer qu'aujourd'hui, tandis que la capacité totale des fabriques utilisant les électrolyseurs à diaphragme augmente constamment, celle des fabriques utilisant les électrolyseurs au mercure a atteint son apogée et subit actuellement une baisse. La Dow Chemical a converti toutes ses installations au procédé à diaphragme et la Canadian Industries Limited a fermé les portes de sa fabrique à électrolyseurs au mercure, à Hamilton pour entreprendre la production du chlore par électrolyseurs à diaphragme dans sa nouvelle fabrique de Bécancour (Québec), en septembre 1975. La Reed Paper Limited termina, pour sa part, sa conversion aux électrolyseurs à membrane à la fin de 1975. L'apparition récente de ces électrolyseurs à membrane aura, croit-on, une grande influence sur l'avenir de l'industrie du chlore.

2.2 Marchés

À l'heure actuelle, l'industrie des pâtes et papiers constitue le plus grand utilisateur de chlore et de soude caustique. De grandes quantités des deux produits sont nécessaires aux multiples étapes du blanchiment tandis que la soude caustique trouve aussi son utilité dans la préparation des pâtes chimiques. En 1971, cette industrie consommait environ la moitié du chlore et de la soude caustique produits au Canada.

L'industrie chimique du chlorure de vinyle et des solvants chlorés, par exemple, consomme également de grandes quantités de chlore et de soude caustique. En 1971, elle a absorbé 47 p. cent du chlore et 35 p. cent de la soude caustique produits.

Le reste du chlore et de la soude caustique va aux secteurs comme l'industrie de l'extraction, de la fonte et de l'affinage des métaux, celle des savons et des détergents, aux aqueducs municipaux de même qu'à la teinture et au finissage des textiles. Le tableau 3 résume la consommation et les usages du chlore et de la soude caustique (4).

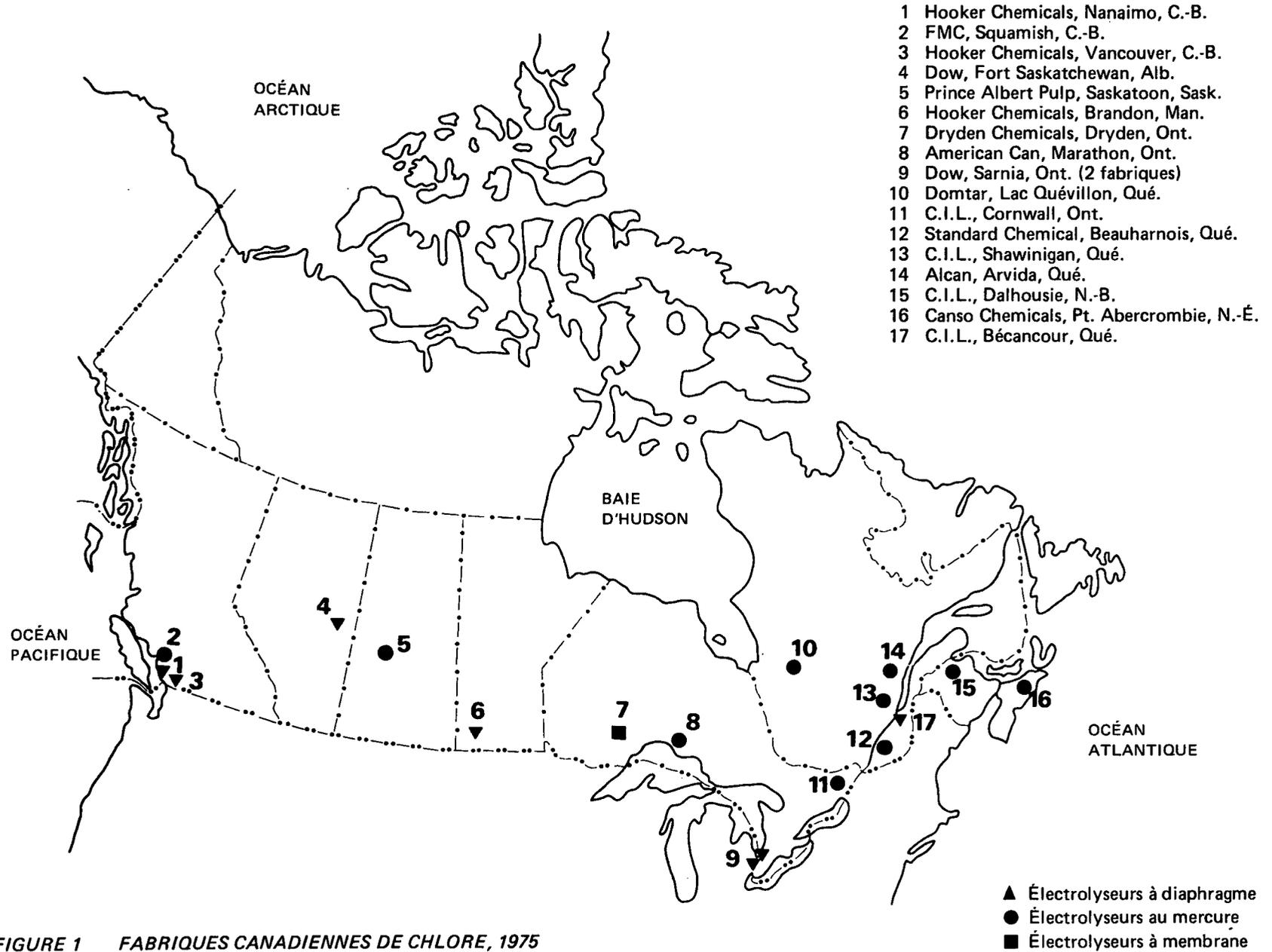


FIGURE 1 FABRIQUES CANADIENNES DE CHLORE, 1975

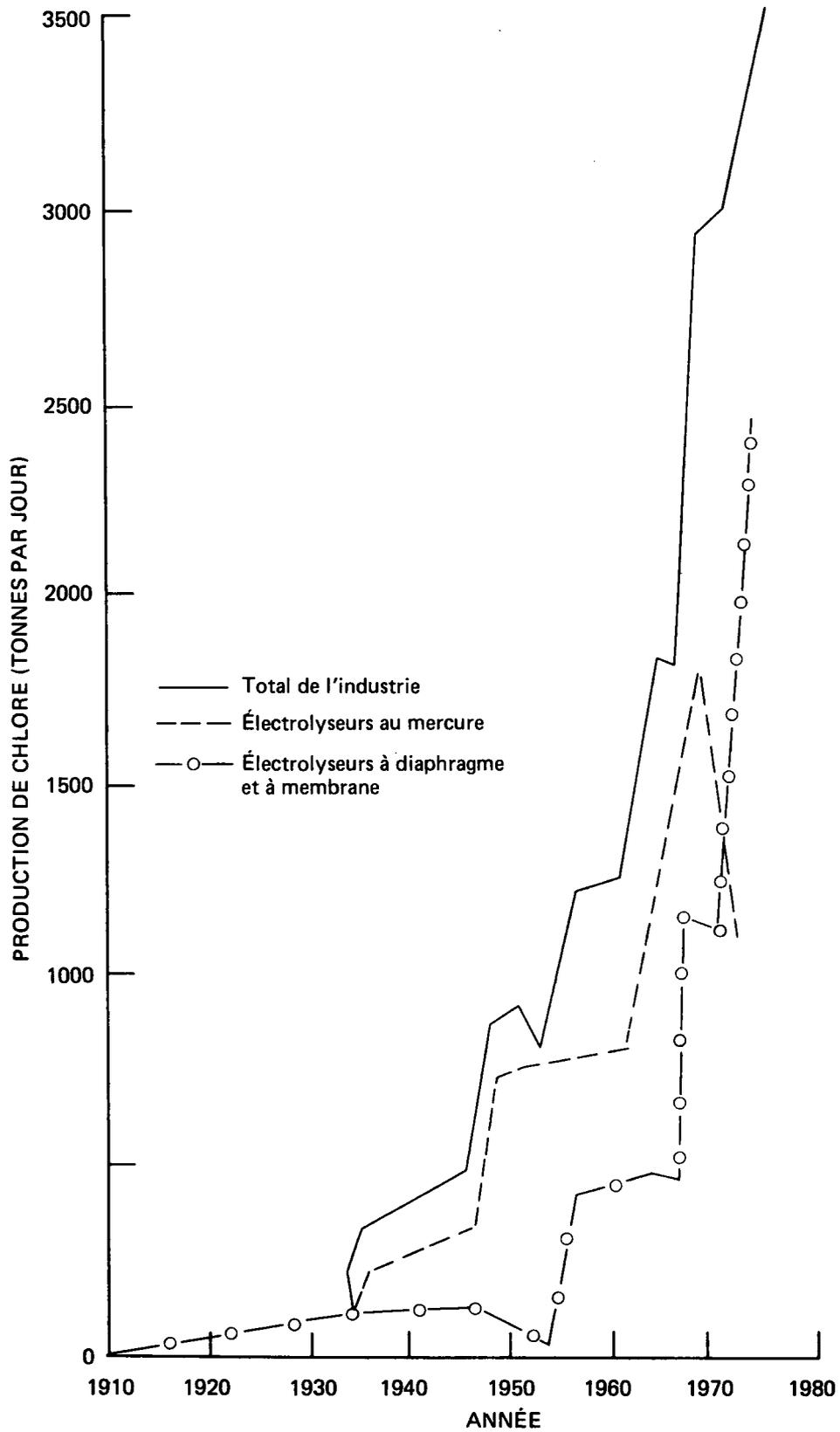


FIGURE 2 LA PRODUCTION CANADIENNE DE CHLORE

TABLEAU 3

CONSOMMATION DE CHLORE ET DE SOUDE CAUSTIQUE AU CANADA, 1971 (5)

Industrie	Chlore		Soude caustique	
	tonnes/année	% de la consommation totale	tonnes/année	% de la consommation totale
Pâtes et papiers	420 005	50,3	548 640	50,8
Industrie chimique	393 285	47,1	378 000	35,0
Mines, fonderies et affinage des métaux	6 680	0,8	14 040	1,3
Savons et détergents	10 020	1,2	48 600	4,5
Aqueducs municipaux	4 175	0,5		
Raffinage du pétrole	néant	néant	16 200	1,5
Plastiques et résines synthétiques	néant	néant	20 520	1,9
Divers	835	0,1	54 000	5,0
TOTAL	835 000*		1 080 000⁺	

* Y compris une importation nette de 1000 tonnes par année

+ Y compris des importations de 137 000 tonnes par année

3 PROCÉDÉS DE L'INDUSTRIE DU CHLORE

3.1 Généralités

Lorsque deux électrodes sont immergées dans une solution électrolytique comme de la saumure, et qu'un courant électrique est établi entre elles, l'électrolyte est décomposé. Ce procédé est connu sous le nom d'électrolyse, et l'ensemble des électrodes, de la solution et du récipient constitue la cellule électrolytique ou l'électrolyseur. Si la saumure est une solution de chlorure de sodium, les produits de l'électrolyse sont le chlore et la soude caustique (l'hydroxyde de sodium). Si le chlorure de potassium est utilisé à la place du chlorure de sodium, on obtient du chlore et de la potasse. La matière première de l'industrie canadienne du chlore est surtout le chlorure de sodium*.

La figure 3 montre une simple cellule électrolytique. Dans cette dernière, l'anode, à charge positive, et la cathode, à charge négative, sont en suspension dans une solution de saumure. Un courant électrique est établi entre les deux, et la saumure est décomposée en ses éléments constitutifs, le sodium et le chlore :



(chlorure de sodium)

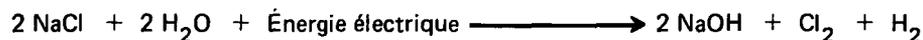
(sodium) (chlore)



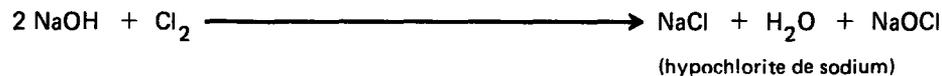
(sodium) (eau)

(soude caustique) (hydrogène)

La réaction globale est donc :



Dans un électrolyseur aussi simple il se peut que les produits se mélangent et réagissent l'un avec l'autre. Par exemple, le chlore et la soude caustique peuvent réagir pour former de l'hypochlorite de sodium.



Le sodium très réactif, formé à la cathode, réagit immédiatement avec l'eau pour donner de la soude caustique et de l'hydrogène :

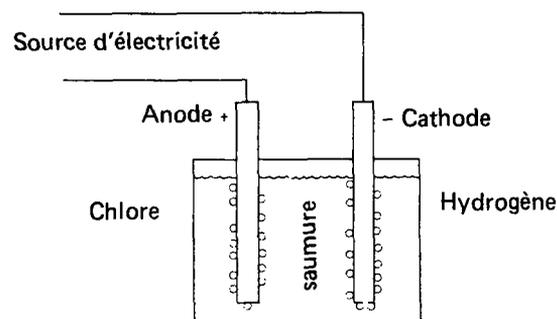
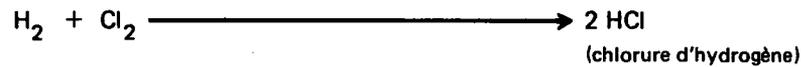


FIGURE 3 ÉLECTROLYSEUR

* Dans le présent rapport, on ne tient compte que du chlorure de sodium comme matière première. On peut appliquer les mêmes données au chlorure de potassium.

Le chlore et l'hydrogène peuvent réagir avec une violence explosive pour former du chlorure d'hydrogène :



Pour assurer l'obtention des produits voulus, soit le chlore et la soude caustique, on a mis au point des électrolyseurs qui empêchent le mélange. La différence essentielle entre les divers procédés industriels de fabrication de la soude caustique et du chlore à partir de saumures réside dans la manière dont les électrolyseurs sont utilisés pour empêcher ce mélange; tous assurent l'extraction constante du produit et une alimentation constante en saumure ou en sel.

Les types les plus utilisés sont l'électrolyseur à cathode de mercure et l'électrolyseur à diaphragme. Dans le premier, la cathode est constituée par une nappe de mercure en mouvement immergée au fond du bac. Le sodium formé à la cathode réagit avec le mercure pour former un amalgame de sodium. Cet amalgame est retiré de la cellule et empêche le sodium de réagir avec le chlore libéré à l'anode; il est ensuite mis en contact avec de l'eau pour former de la soude caustique et de l'hydrogène. Dans un électrolyseur à diaphragme, un diaphragme perméable sépare l'anode de la cathode, empêchant par le fait même le chlore d'entrer en contact avec la soude caustique ou l'hydrogène.

On a mis au point dernièrement un troisième type d'électrolyseur, l'électrolyseur à membrane, dans lequel la séparation du chlore et de la soude caustique est obtenue par une membrane échangeuse d'ions, perméable aux ions sodium à l'exclusion de tous les autres ions et molécules présents. Ces trois types d'électrolyseurs sont décrits de façon plus détaillée un peu plus loin.

Jusqu'à tout récemment, on ne pouvait choisir qu'entre les électrolyseurs au mercure ou à diaphragme. L'option pour l'une ou l'autre technique obéit toujours aux considérations suivantes :

- **la pureté de la soude caustique.** La soude caustique produite par l'électrolyseur au mercure est pure et concentrée, tandis que dans l'électrolyseur à diaphragme, elle est diluée et contient encore une quantité notable de résidus salins. Si cette solution caustique est concentrée par évaporation, la plus grande partie du sel est précipitée, mais la solution finale en contient encore environ 1 p. 100. Pour la plupart des utilisations de la soude, cette teneur ne pose aucun problème. Si une soude plus pure est nécessaire, il existe des moyens d'en extraire le sel, mais le coût du traitement augmente d'autant;
- **la consommation d'énergie.** À capacité de production égale, l'électrolyseur à diaphragme consomme moins d'énergie électrique que l'électrolyseur au mercure, mais cet avantage peut être annulé par l'énergie supplémentaire nécessaire à la concentration de la soude, moins pure que celle de l'électrolyseur au mercure. Le coût total de l'énergie dépensée par chaque procédé dépendra des coûts de l'électricité et de la vapeur, et varie selon les circonstances;
- **les coûts d'investissement.** En général, pour une petite fabrique ils sont moindres si l'on utilise des électrolyseurs au mercure plutôt que des électrolyseurs à diaphragme. Ils sont équivalents pour les deux types de procédés dans la gamme des 200 à 400 tonnes de chlore par jour.
- **le coût de la lutte contre la pollution par le mercure.** Cela est devenu un facteur très important dans le choix de la méthode d'électrolyse.
- **la disponibilité du sel.** La disponibilité, de préférence à peu de frais, de sel solide pour saturer la saumure est une exigence de l'électrolyse au mercure.

L'électrolyseur à membrane est un procédé trop récent pour vérifier les avantages qu'on lui attribue; il faudra attendre qu'il ait été éprouvé avec succès dans l'industrie. Les derniers rapports semblent toutefois indiquer qu'il puisse produire de la soude caustique d'une pureté comparable à celle de l'électrolyseur au mercure et d'une plus grande concentration que celle de l'électrolyseur à diaphragme.

3.2

Les cellules au mercure

Tous les procédés utilisant des cellules à mercure en usage dans l'industrie canadienne du chlore sont de conceptions fort semblables. Les différences ne sont dues qu'à des facteurs exogènes tels que le climat et les variations de qualité de la matière première. Si, au fil des ans, les progrès techniques et l'expérience ont entraîné certaines modifications dans la construction des cellules, le principe des procédés n'a pas changé. La figure 4 schématise ce procédé de l'électrolyse au mercure dont la cellule type est représentée à la figure 5.

La matière première est le sel de table (chlorure de sodium) introduit dans une cuve de dissolution renfermant déjà une solution faiblement saumâtre, recyclée de l'électrolyseur. On obtient ainsi une saumure saturée dont les impuretés insolubles sont alors éliminées par décantation et filtration subséquente de l'effluent. Au sortir de la cuve, le pH de la saumure est élevé entre 2,5 et 5 par l'addition d'acide chlorhydrique. La saumure est ensuite chauffée à 50 °C avant d'être introduite dans l'électrolyseur. Le traitement de la saumure à ce niveau permet aussi d'en supprimer les contaminants comme le vanadium, le chrome, le molybdène, le fer et le magnésium. La nature et le degré de ce traitement seront fonction de la qualité du sel d'alimentation.

Passant ensuite dans l'électrolyseur, le sel est décomposé en sodium et en chlore, réduisant à environ 14 p. 100 la concentration de la solution. À la sortie, cette saumure épuisée sera réacidifiée et le chlore dissous en sera éliminé par le barbotage de bulles d'air (ou encore épuré à vide). Elle est ensuite neutralisée avec de la soude caustique et remise en circulation.

Le chlore libéré dans la cellule à mercure est pur à environ 99 p. cent (mesuré à sec, sur base volumétrique). Il contient encore de l'hydrogène et, lorsque les anodes sont en carbone, de l'anhydride carbonique, comme impuretés principales. Ce chlore est séché par refroidissement, passage au desembueur* et lessivage à l'acide sulfurique concentré puis liquéfié par réfrigération et compression. Avant d'être rejetées dans l'atmosphère, les impuretés gazeuses résiduelles traversent un laveur de gaz de queue, où le contact avec une solution de soude caustique enlève le chlore non condensé qui restait.

Le sodium dégagé dans l'électrolyseur se combine au mercure de la cathode pour former un amalgame de sodium qui se déverse dans le décomposeur où, réagissant avec l'eau, il donnera de la soude caustique, de l'hydrogène et du mercure. Le débit d'eau vers le décomposeur est réglé pour donner une solution de soude caustique à 50 p. cent. Cette solution est filtrée, refroidie et emmagasinée dans des réservoirs. Le mercure de l'amalgame est retourné à l'électrolyseur.

L'hydrogène sortant du décomposeur est contaminé par du mercure qu'on condense par refroidissement, d'abord avec de l'eau, puis avec un réfrigérant, après quoi les gouttelettes de mercure sont enlevées par un desembueur. Une élimination plus poussée peut être réalisée par adsorption sur un tamis moléculaire ou sur du charbon activé.

3.3

Les cellules à diaphragme

Il existe actuellement de nombreux modèles de cellules à diaphragme, tous ont en commun trois caractéristiques de base : un compartiment anodique, un compartiment cathodique et un diaphragme poreux qui les sépare et empêche les produits de l'électrolyse d'entrer en contact et de réagir entre eux. La plupart des diaphragmes sont constitués de fibres d'amiante déposées sur des cathodes d'acier. Les cathodes sont généralement faites d'une toile métallique ou d'une tôle perforée, et le diaphragme recouvre la surface de la cathode la plus rapprochée de l'anode. Les anodes en graphite traditionnellement en usage, sont maintenant de plus en plus remplacées par celles en métal, qui ont une vie utile pouvant atteindre sept ans (6), tandis que les anodes en graphite s'usent rapidement et doivent être remplacées après quelques mois.

La figure 6 représente une coupe d'un électrolyseur Hooker. Les anodes de ce type de cellule sont encastrées dans un lit de plomb fixé au bac de béton formant le fond de la cuve. La surface de plomb entre les anodes est à son tour recouverte d'un mastic qui scelle et isole électriquement. La cathode en dents de peigne saille de la double paroi de

* demister

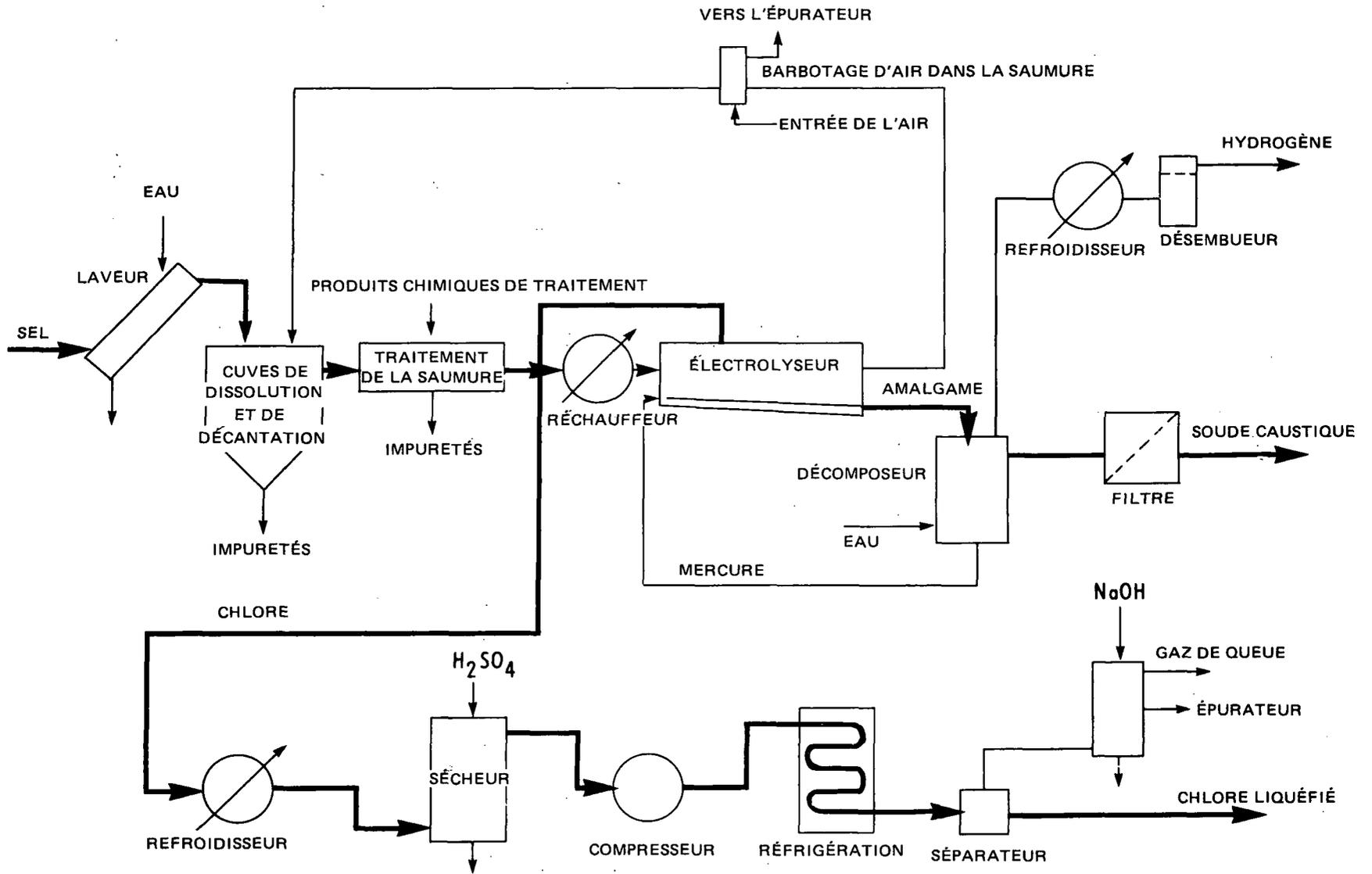
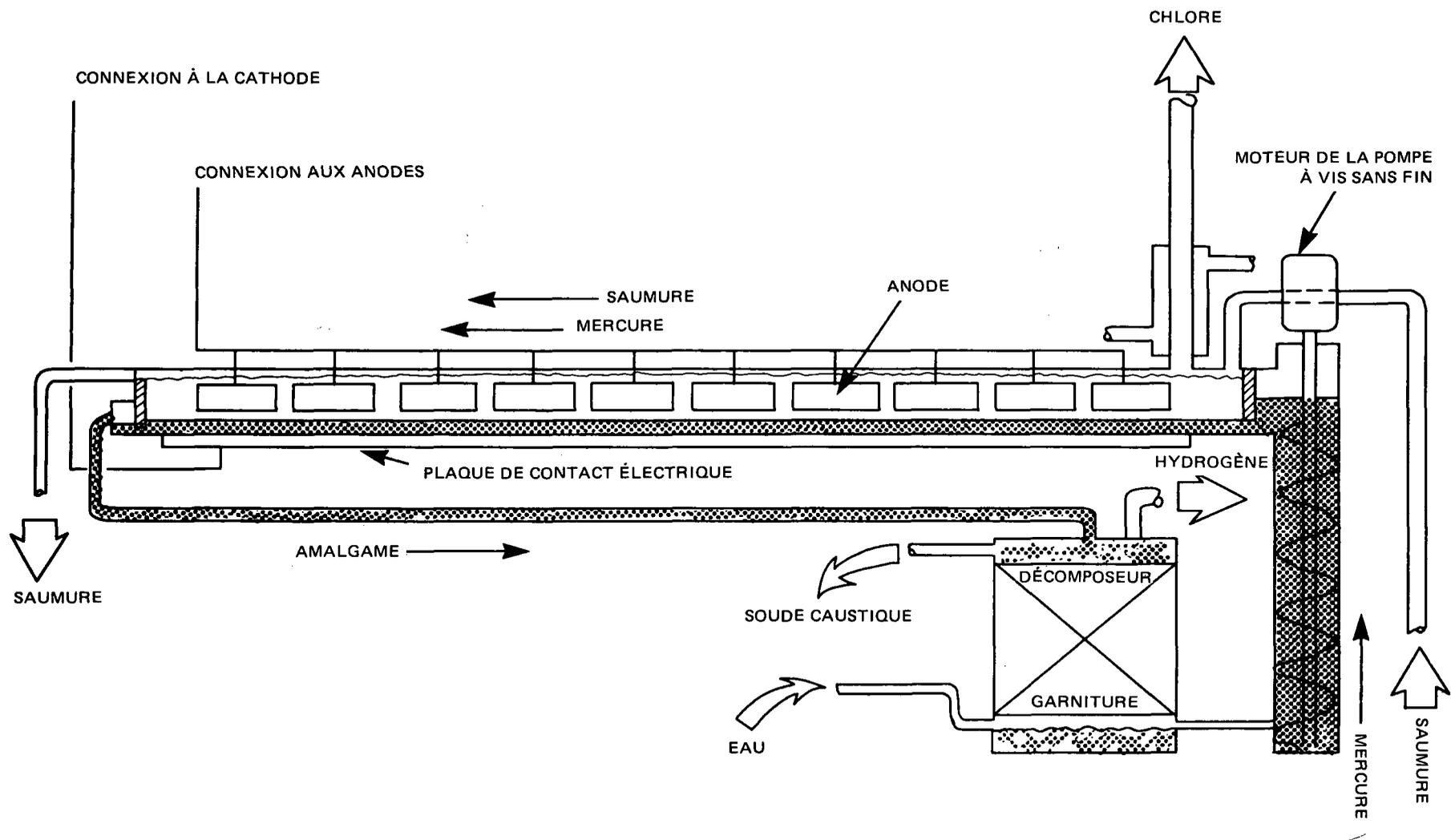


FIGURE 4 SCHÉMA DU PROCÉDÉ UTILISANT DES ÉLECTROLYSEURS À CATHODE DE MERCURE



22 **FIGURE 5** CELLULE À CATHODE DE MERCURE

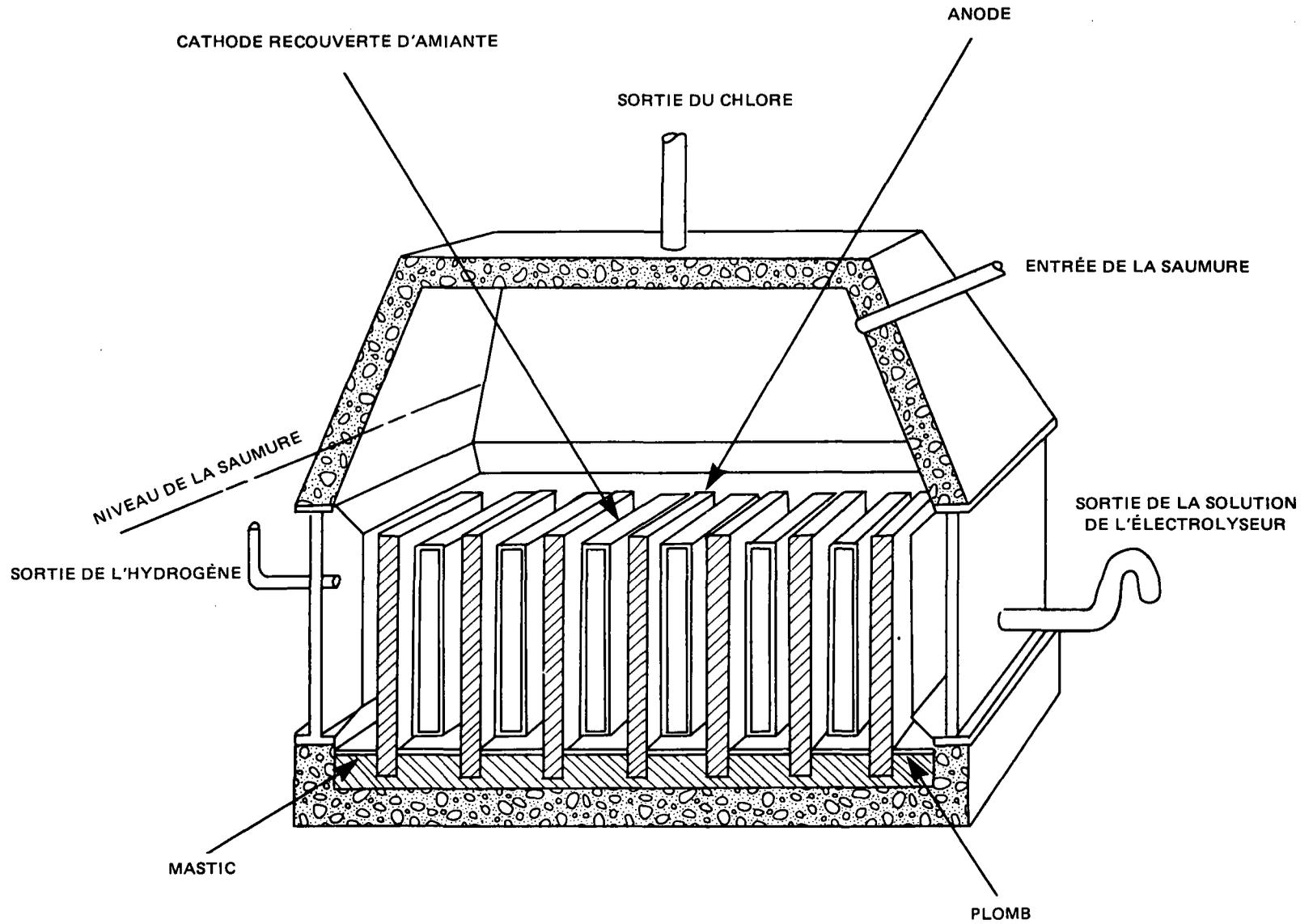


FIGURE 6 CELLULE À DIAPHRAGME

l'électrolyseur. Ces dents, vides en leur centre, sont formées d'une armature en toile métallique, enveloppée par le diaphragme en amiante poreux. Les cavités de ces dents communiquent avec celle de la double paroi et forment ainsi le compartiment cathodique de l'électrolyseur. La solution dans le compartiment cathodique est maintenue à un niveau inférieur à celui de la solution dans le compartiment anodique, au moyen d'un conduit d'écoulement en forme de U renversé. Un chapeau en béton recouvre l'électrolyseur, la sortie du chlore est située à son sommet et l'alimentation en saumure sur le côté en pente. La sortie d'hydrogène traverse la paroi latérale de l'électrolyseur pour permettre à ce gaz de quitter le compartiment cathodique.

La figure 7 donne le schéma du procédé de l'électrolyse à diaphragme. La saumure entre dans le compartiment anodique, où (comme expliqué plus haut) elle sera maintenue à un niveau plus élevé que dans le compartiment cathodique, provoquant ainsi une lente circulation de la solution du compartiment anodique vers le compartiment cathodique, à travers le diaphragme. Cette circulation empêche la migration des ions hydroxyles vers le compartiment anodique, prévenant de ce fait toute réaction entre le chlore et la soude caustique. L'écoulement de la saumure vers le compartiment cathodique provoque toutefois une dilution de la solution de soude caustique qui y est produite.

Normalement la solution qui sort de l'électrolyseur contient environ 12 p. cent d'hydroxyde de sodium et 16 p. cent de chlorure de sodium, ainsi que de petites quantités d'autres impuretés. Pour certaines utilisations sur place, la solution peut être utilisée sans autre traitement, mais dans la plupart des cas, la forte teneur en sel et la faible concentration de soude caustique ne peuvent être tolérées; on lui fait donc traverser un évaporateur à triple effet pour obtenir une concentration d'hydroxyde de sodium à 50 p. cent. Au cours de cette opération de concentration, la plus grande partie du sel se cristallise et est enlevée par un séparateur; la concentration du sel restant dans la soude caustique à 50 p. cent sera d'environ 1 p. cent et pourra, le cas échéant, être encore réduite. La méthode de purification la plus utilisée est l'extraction liquide-liquide de la soude caustique à l'aide d'ammoniac anhydre, ce qui réduit la teneur en sel à des valeurs aussi faibles que 0,05 p. cent.

L'hydrogène provenant des électrolyseurs à diaphragme n'est pas contaminé par le mercure et peut être rejeté ou utilisé sans autre traitement. Le chlore est traité de la même façon que dans le procédé à cathode de mercure. Il ressort donc que l'électrolyseur à diaphragme a certains désavantages intrinsèques :

- la saumure circulant du compartiment anodique au compartiment cathodique à travers le diaphragme, la soude caustique formée dans le compartiment cathodique est appauvrie et chargée de chlorure de sodium;
- le diaphragme d'un électrolyseur se détériore à l'usage, et son remplacement exige l'interruption des opérations.

3.4 Les cellules à membrane

Dans les cellules à membrane, une membrane échangeuse d'ions remplace le diaphragme d'amiante; elle permet aux ions sodium de passer du compartiment anodique au compartiment cathodique, mais reste pratiquement imperméable aux ions chlorures et hydroxyles. Les ions chlorures ne pouvant passer du compartiment anodique au compartiment cathodique et le liquide ne traversant pas la membrane, la solution de soude caustique formée dans le compartiment cathodique ne contient que peu de sel. La vie utile des membranes n'a pas encore été mesurée dans les conditions normales de l'industrie, mais on la croit de l'ordre de plusieurs années. Les faits tendent à montrer que l'électrolyseur à membrane est exempt des principaux inconvénients de la cellule à diaphragme.

Au cours des dernières années, la firme DuPont a mis au point toute une gamme de membranes échangeuses d'ions perfluorées qui sont actuellement disponibles sous la marque de commerce "Nafion"*. Certaines d'entre elles ont les propriétés requises pour l'utilisation dans les électrolyseurs des fabriques de chlore. Le matériau utilisé possède l'excellente inertie chimique de son cousin le polytétrafluoroéthylène (PTFE). Les caractéristiques des Nafion ont été décrites par Grot, Munn et Walmsley de E.I. DuPont de Nemours and Company (7).

* marque déposée

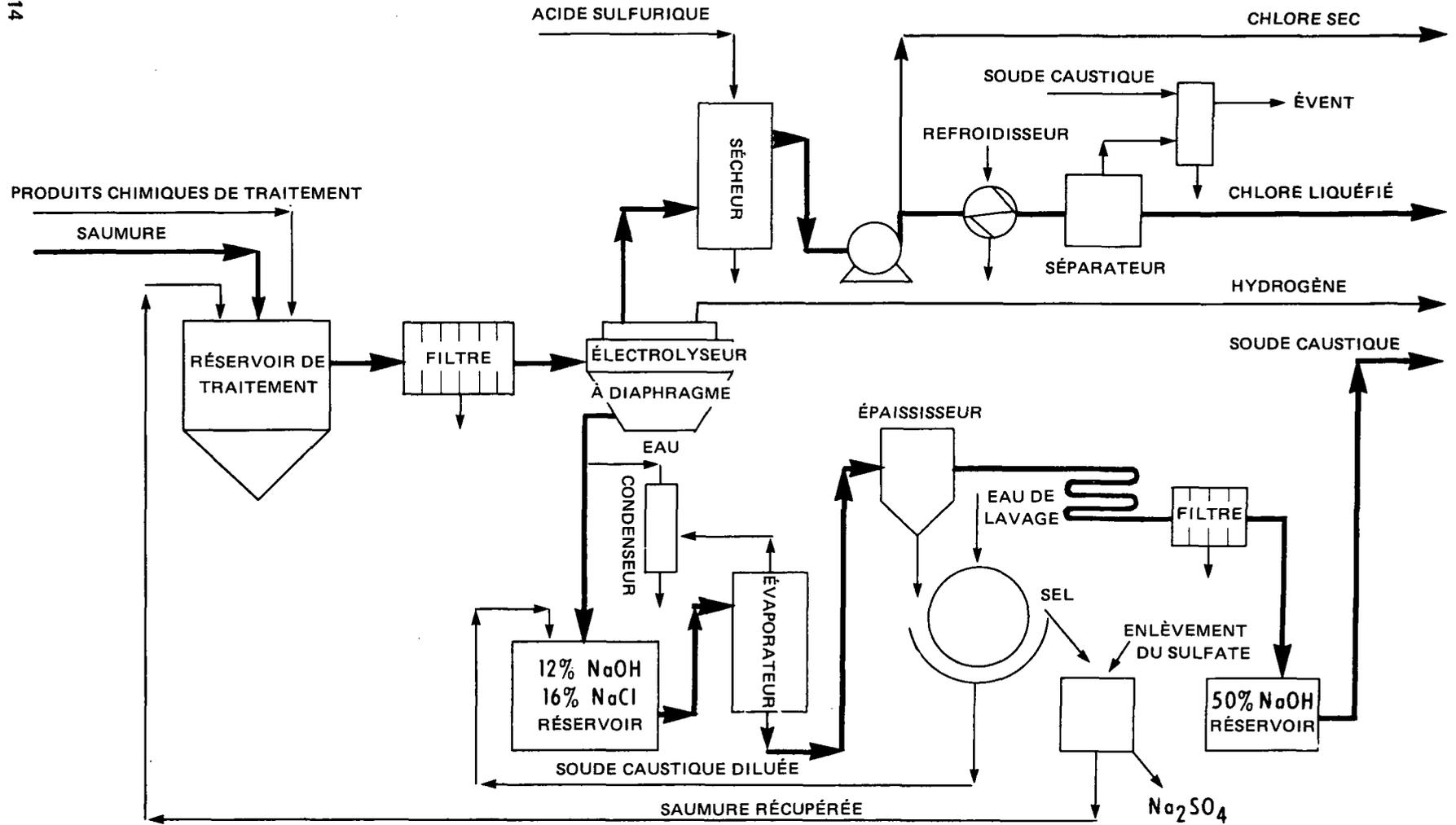


FIGURE 7 SCHÉMA DU PROCÉDÉ D'ÉLECTROLYSE AVEC DIAPHRAGME

Il existe actuellement sur le marché des modèles d'électrolyseurs à membrane pour des usines ayant des capacités de production de 300 tonnes de chlore par jour. Les industries Hooker qui lancèrent les électrolyseurs à membrane sur le marché, préparent pour eux-mêmes une usine équipée d'électrolyseurs à membrane (8), d'une capacité de 250 tonnes par jour. Ils furent fournisseurs de la Reed Paper Limited lors du remplacement des électrolyseurs à cathode de mercure de sa fabrique de Dryden (Ontario). Les électrolyseurs Hooker(MX) à membrane sont actuellement en mesure de produire un hydroxyde de sodium à 12 p. cent, pauvre en chlorure de sodium. Lorsqu'il est évaporé à une concentration de 50 p. cent, l'hydroxyde de sodium contient environ 0,2 p. cent de sel, exempt de chlorate. Un tel degré de pureté est considéré comme convenable pour la fabrication de la rayonne.

La saumure saturée s'écoule dans le compartiment anodique de l'électrolyseur. L'électrolyse l'appauvrit jusqu'à 10 ou 15 p. cent avant sa sortie. Elle est ensuite resaturée à l'aide de sel solide et retournée à l'électrolyseur. L'eau est amenée au compartiment cathodique à un débit tel que la concentration de la solution de soude caustique qui en sort se maintient à environ 12 p. cent. Toute tentative d'augmenter cette concentration a pour résultat de renforcer la tendance des ions hydroxydes à traverser la membrane vers le compartiment anodique. Les électrolyseurs actuellement disponibles ne peuvent pas produire de soude caustique plus riche que 12 p. cent, mais il est probable que les perfectionnements des électrolyseurs et des membranes permettront de dépasser ce seuil.

Par leur construction et leur structure, les électrolyseurs à membrane ressemblent aux électrolyseurs à diaphragme, à cette différence près que les membranes sont en feuilles et doivent être soutenues par des moyens différents de ceux qui sont utilisés pour les diaphragmes d'amiante. Les électrolyseurs à membrane utilisent des anodes métalliques et des cathodes d'acier.

3.5 Comparaison des procédés

3.5.1 Conception et perfectionnement des électrolyseurs

Si l'on veut comparer entre eux les divers procédés de fabrication du chlore, il importe de se rappeler que l'industrie connaît des progrès techniques très rapides. Les comparaisons qui peuvent paraître actuellement valables auraient pu ne pas l'être il y a quelques années et pourraient être désuètes dans un avenir rapproché.

Dans tous les types d'électrolyseurs, on a pu tirer parti de nouveaux matériaux comme les plastiques et le titane, qui peuvent résister aux milieux chimiques très corrosifs du chlore en solution et de la saumure chlorée. Le développement des semi-conducteurs rectificateurs a amélioré le rendement électrique de l'électrolyse et permis l'utilisation d'électrolyseurs à plus forte capacité de production sans pousser la tension électrique de la salle d'électrolyse à des niveaux indésirables. Tous les types d'électrolyseurs peuvent profiter de l'emploi des anodes métalliques de dimensions stables, qui viennent d'être mises au point.

Les électrolyseurs au mercure sont maintenant très perfectionnés et ne peuvent plus être améliorés autant que les électrolyseurs à diaphragme et à membrane. En outre, la pollution qu'ils engendrent constitue un obstacle à leur développement. Jusqu'à tout dernièrement, les perfectionnements des électrolyseurs à diaphragme furent très lents. Il est probable que le rythme rapide des progrès récents dans ce domaine se maintiendra, et qu'on obtiendra des électrolyseurs d'un rendement supérieur et des diaphragmes encore plus résistants. L'électrolyseur à membrane vient tout juste de faire son apparition dans l'industrie; il est raisonnable de supposer que les améliorations de ce côté permettront de produire de la soude caustique plus concentrée et à un rendement électrique supérieur.

3.5.2 Produits

L'hydrogène produit par les trois types d'électrolyseurs est pur à plus de 99,8 p. cent. La seule différence est que l'hydrogène produit par les électrolyseurs au mercure contient un peu de mercure.

C'est l'électrolyseur au mercure qui donne le chlore le plus pur; le chlore produit par les deux autres électrolyseurs contient de 1 à 2 p. cent d'oxygène, le chlore produit par la cellule au mercure en est pratiquement exempt. Il y a, en revanche, peu de différence dans la qualité du chlore quand il est liquéfié, puisque tout l'oxygène en est éliminé dans

TABLEAU 4 QUALITÉ RELATIVE DES PRODUITS (9)

	Technique						
	Électrolyseur au mercure 1974	Électrolyseur à diaphragme		Électrolyseur à membrane			
		sans purification à la soude caustique	avec purification à la soude caustique	1974	avenir	composition	
Soude caustique produite par l'électrolyseur	50	12	—	12	20	NaOH	% masse
	0,01	16	—	0,07	0,01	NaCl	% masse
Soude caustique après concentration à 50 %	50	50	50	50	50	NaOH	% masse
	30	10 000	1 000	3 000	500	NaCl	p.p.m.
	200	1 200	1 200	1 200	1 200	Na ₂ CO ₃	p.p.m.
	1	800	5	800	800	NaClO ₃	p.p.m.
	10	100	100	100	100	Na ₂ SO ₄	p.p.m.
	0,1	—	—	—	—	Hg	p.p.m. masse
Hydrogène	99,9	98,9-99,9		99,8-99,9			% vol.
	0,01	—		—		Hg	p.p.m.
Chlore mesuré à sec sur base volumétrique	99-99,4	97-97,5		97-97,5		Cl ₂	% vol.
	0,1	1-2		1-2		O ₂	% vol.
	0,1-0,4	0,1-0,4		0,1-0,4		H ₂	% vol.
	0,2-0,5	0,2		0,2		CO ₂	% vol.
	0,2	0,2		0,2		N ₂	% vol.

les gaz de queue. La différence majeure entre les produits des divers électrolyseurs réside dans la teneur en soude caustique. L'électrolyseur à mercure donne une soude caustique à 50 p. cent, tandis que l'électrolyseur à diaphragme donne une soude peu concentrée contenant des impuretés salines considérables. La pureté peut en être améliorée par une extraction liquide-liquide à l'aide d'ammoniac anhydre. La soude caustique produite par les électrolyseurs à membrane est relativement pauvre et moins pure que celle des électrolyseurs à mercure; elle est toutefois suffisamment pure pour répondre à presque tous les besoins actuels.

Le tableau 4 résume la qualité des produits des trois types d'électrolyseurs. La colonne "Avenir" du tableau expose les résultats maximaux que l'on prévoit obtenir au moyen des électrolyseurs à membrane.

3.5.3 Consommation d'énergie

La tension minimale théorique nécessaire à l'électrolyse de la saumure est de 2,3 volts. En pratique, la tension optimale obtenue est de 4,4 volts pour les électrolyseurs à mercure et de 3,8 volts pour les électrolyseurs à diaphragme. Les principales pertes de puissance sont attribuables à des réactions irréversibles qui se produisent à la surface des électrodes et à la résistance ohmique de l'électrolyte et des conducteurs du courant (9); pour toutes ces raisons, le rendement électrique d'une installation d'électrolyse est d'environ 50 p. cent. Pour produire de la soude caustique à 50 p. cent, les électrolyseurs à diaphragme et à membrane ont besoin d'énergie supplémentaire, sous forme de vapeur, pour l'évaporation de la solution de soude caustique. Le tableau 5 présente une ventilation de la consommation d'énergie par les divers types d'électrolyseurs. Il est à noter que la consommation d'électricité par les électrolyseurs à membrane et à diaphragme est de loin inférieure à celle des électrolyseurs à mercure, mais que, pour l'obtention de soude caustique à 50 p. cent, le total de l'énergie absorbée, sous toutes ses formes, par la cellule à mercure est nettement plus bas.

3.5.4 Matières premières

La forme la moins coûteuse de chlorure de sodium est de la saumure, qu'elle soit obtenue par dissolution de gisements ou de sources salines naturelles. L'électrolyseur à diaphragme accepte plus facilement que les autres la saumure sans apprêt. Pour les électrolyseurs au mercure et à membrane, la saumure épuisée doit absolument être remise en circuit et resaturée par un apport de sel solide. Lorsque la saumure utilisée dans un électrolyseur à mercure provient directement d'un gisement souterrain, la saumure épuisée est retournée à la caverne de sel. Les établissements équipés d'électrolyseurs à diaphragme sont normalement situés près d'une source de saumure, comme un puits salé. L'emplacement des usines à électrolyseurs au mercure est, en général, déterminé par les conditions du marché ou l'utilisation du produit puisque le sel solide peut être expédié n'importe où. Du strict point de vue de la matière première, les électrolyseurs à diaphragme sont plus souples puisque le sel utilisé peut être aussi bien en solution qu'à l'état solide.

3.5.5 Coûts de la production

Les coûts de la production du chlore et de la soude caustique peuvent être répartis en quatre postes principaux : matières premières, énergie et services, entretien, et amortissement du capital investi. Le coût unitaire de l'énergie électrique, de la vapeur et des matières premières varie considérablement, selon des facteurs comme la localisation et la capacité de production. Il est donc difficile d'obtenir une comparaison valable des coûts de production pour chaque type d'électrolyseur. Une communication présentée lors du Chlorine Bicentennial Symposium (9) comportait toutefois une analyse des coûts de production dans une fabrique produisant 500 tonnes de chlore par jour. Les chiffres en sont donnés au tableau 6. Les données de 1974 montrent comment, du point de vue économique, l'avantage relatif peut passer d'un procédé à l'autre. Par exemple, si la soude caustique à 50 p. cent de qualité ordinaire produite par un électrolyseur à diaphragme coûte moins cher que la soude équivalente produite par un électrolyseur au mercure, il appert cependant que si l'on a besoin d'une soude à très faible teneur en sel, l'électrolyseur au mercure revient moins cher.

On constate également que le coût de la production du chlore par les trois procédés est en général équivalent, bien qu'en certaines circonstances, l'un ou l'autre puisse s'avérer plus économique. Les coûts de production sont donc suffisamment semblables pour que le choix du procédé se fonde souvent sur d'autres facteurs.

TABEAU 5 CONSOMMATION D'ÉNERGIE PAR TONNE DE CHLORE PRODUITE

Paramètres de l'électrolyseur	Unité	Type d'électrolyseur				
		à mercure		à diaphragme		à membrane
		1974	1974	avenir	1974	avenir
Tension optimale d'électrolyse	V	4,4	3,8	3,5	4,1	3,8
Rendement électrique	%	96	96	96	95	96
Consommation d'énergie électrique	kW·h	3450	3000	2750	3250	3000
Énergie tirée de la vapeur	kW·h	—	2100	1750	2800	1100
Énergie totale consommée	kW·h	3450	5100	4500	6050	4100

TABEAU 6 COÛTS DE PRODUCTION (EN DOLLARS PAR TONNE DE CHLORE PRODUITE, POUR UNE USINE DE 500 TONNES PAR JOUR)

Paramètres des procédés	Procédés						
	Électrolyseur au mercure 1974	Électrolyseur à diaphragme sans purification de la soude caustique		Électrolyseur à diaphragme avec purification de la soude caustique		Électrolyseur à membrane	
		1974	1974	avenir	1974	avenir	1974 soude caustique à 10 %
MATIÈRES PREMIÈRES							
Sel	24	14	14	14	14	24	24
Produits chimiques	5	3	2	5	5	3	3
Sous-total	29	17	16	19	19	27	27
Énergie électrique et services	45	37	34	37	34	38	37
Vapeur	—	12	10	16	14	16	6
Eau	2	3	3	3	3	3	2
Sous-total	47	52	47	56	51	57	45
Entretien	8	8	7	9	9	8	7
Coût en capital	32	32	32	37	37	33	30
Coût total	116	109	102	121	116	125	109

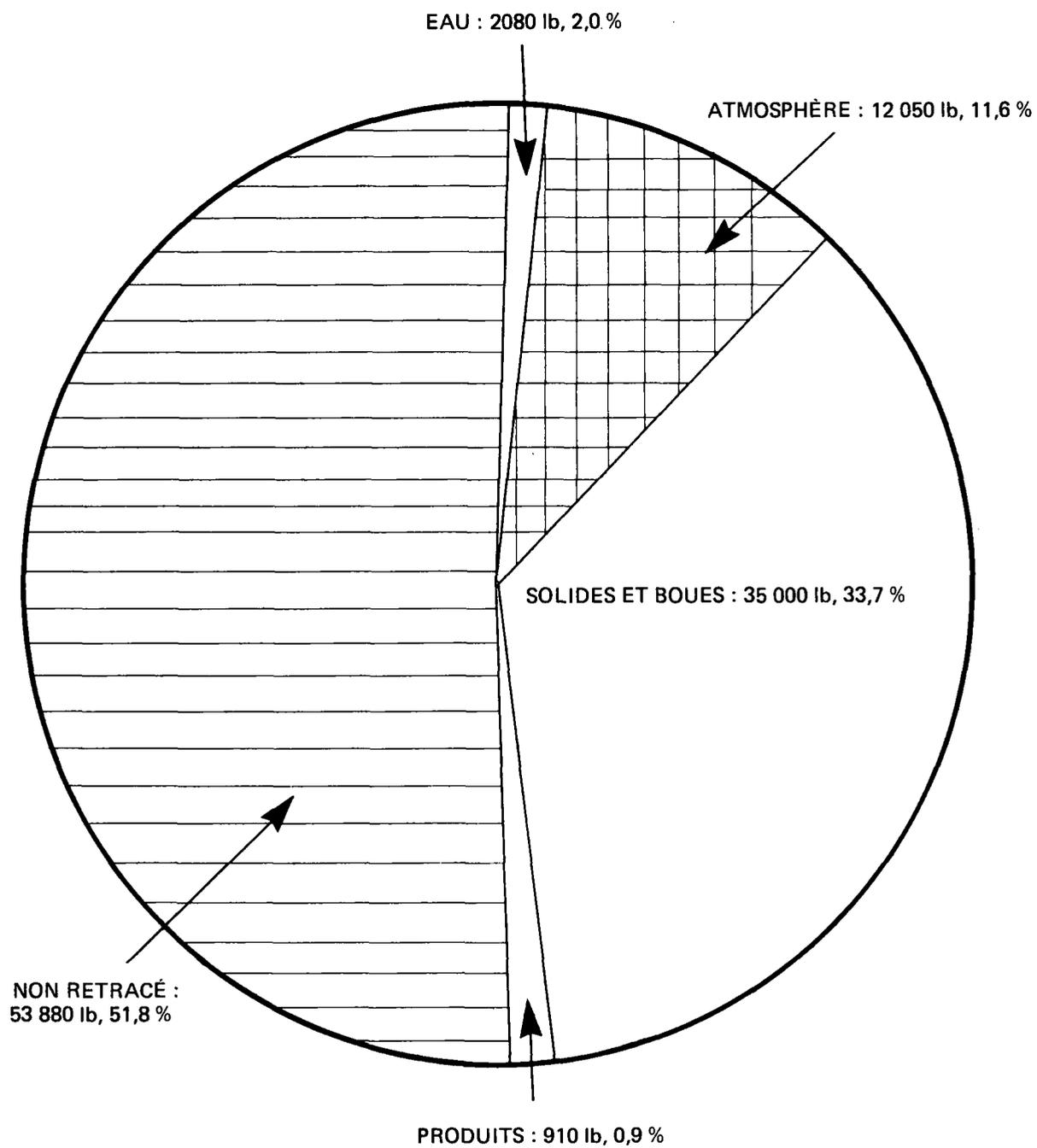
Coûts unitaires supposés :

Énergie électrique	@ 1.2 ¢ le kW·h
Vapeur	@ \$4.00 la tonne
Saumure	@ \$8.00 la tonne de NaCl
Sel	@ \$14.00 la tonne de NaCl

Les électrolyseurs au mercure et à diaphragme produisent à peu près les mêmes types d'émissions (chlore, hydrogène, dioxyde et monoxyde de carbone). Le contrôle des émissions de chlore, ainsi que de dioxyde ou de monoxyde de carbone est chose aisée. Les dangers du chlore sont bien connus et toutes les précautions nécessaires sont prises pour empêcher l'accumulation en concentrations nocives. Le dioxyde et le monoxyde de carbone sont présents en si faible quantité que leur rejet ne constitue pas une menace. L'hydrogène des électrolyseurs à diaphragme peut être rejeté sans traitement; celui des électrolyseurs à mercure est saturé de mercure qui doit être éliminé.

L'émission de mercure est particulière aux cellules du même nom, et constitue la principale cause de pollution atmosphérique de l'industrie du chlore. Cette pollution provient du circuit de l'hydrogène, des conduits d'aération du collecteur, de la salle d'électrolyse et des vapeurs des réservoirs. Il est possible d'éliminer le mercure de la plupart de ces sources; à l'exception des gaz d'aération de la salle d'électrolyse qui, en raison de leur fort volume sont difficilement traitables. On ne peut prévenir les émissions de cette source que par l'application de mesures visant à empêcher le mercure d'entrer dans l'atmosphère de la salle d'électrolyse.

Seuls les électrolyseurs à diaphragme utilisent de l'amiante, dangereux pour la santé. Ce danger a été reconnu, et les conditions de travail organisées de façon à protéger la santé des travailleurs. Les émissions dans l'atmosphère peuvent être réduites au minimum par le traitement des gaz contaminés par l'amiante, avant leur rejet définitif.



PÉRIODE DE DOUZE MOIS SE TERMINANT EN JUILLET/AOÛT 1973

CHLORE PRODUIT : 425 000 tonnes
 PERTES TOTALES DE Hg : 104 000 lb

FIGURE 8 PERTES DE MERCURE DÉCLARÉES PAR LES FABRIQUES DE CHLORE

5 SOURCES DES ÉMISSIONS DE MERCURE

5.1 Origine et importance des émissions

5.1.1 Généralités

Le mercure de la cellule du même nom agit à la fois comme cathode et véhicule du sodium jusqu'au décomposeur. Le mercure n'étant pas consommé, le bilan de cet élément dans la cellule ne devrait accuser aucun déficit. En pratique, toutefois, on enregistre des pertes sous les formes suivantes:

- impuretés dans les produits;
- émissions atmosphériques;
- effluents;
- déchets solides.

L'infiltration dans la structure des bâtisses de même que les vols ont également été avancés comme origine de pertes. Toutes ces pertes sont périodiquement compensées par du mercure d'appoint et, globalement, elles devraient être égales à cet appoint pour que le bilan des électrolyseurs soit équilibré.

En 1973, les producteurs canadiens coopérèrent avec Environnement Canada pour comparer les pertes mesurées et la consommation de mercure par les fabriques. Les résultats de ce travail, pour la période de 12 mois se terminant en août 1974, ont été communiqués lors d'un séminaire sur l'industrie chimique et l'environnement (10) et sont résumés à la figure 8. Des 104 000 lb consommées durant cette période, plus de la moitié n'a pu être retracée. Les derniers rapports de l'industrie indiquent que la situation ne s'est pas améliorée. Ces pertes non expliquées doivent être gardées à l'esprit pour juger de la valeur des rapports sur les pertes vers l'atmosphère.

L'air évacué de la salle d'électrolyse, les émissions du collecteur de même que l'hydrogène libéré constituent, croit-on, les principales sources des dégagements de mercure dans l'atmosphère. Dans l'étude effectuée par Environnement Canada en septembre 1974, on identifiait l'air évacué de la salle d'électrolyse comme la principale source d'émissions de mercure, celle-ci comptant pour 5600 lb par année. Les émissions véhiculées par l'hydrogène et le collecteur étaient respectivement de 1270 et 735 lb par année; et diverses autres sources étaient à l'origine d'une perte signalée de 800 lb de mercure par an. Au total, ces 8400 lb de mercure par année constituaient une amélioration sensible sur les 12 050 lb enregistrées en 1973 (fig. 8).

Des études sur la qualité de l'air ambiant de quatre usines à électrolyseurs au mercure, ont été réalisées par Environnement Canada (11). Des échantillons de 10 minutes ont été prélevés sous le vent le long des limites du terrain des fabriques. Les concentrations moyennes de mercure mesurées allaient de 0,25 à 2,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. La plus forte concentration enregistrée fut de 10,8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Les niveaux de fond normaux sont inférieurs à 0,01 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Les émissions se produisant à la hauteur relativement faible du toit des bâtiments abritant les salles d'électrolyse, il est impossible de calculer avec précision le débit des émissions à partir de ces mesures de la concentration ambiante. Les études démontrent cependant que ces émissions sont suffisantes pour créer, à la limite du terrain des fabriques, des concentrations de mercure dangereuses pour la santé publique.

5.1.2 Émissions provenant des salles d'électrolyse

Dans toutes les fabriques canadiennes de chlore sauf une, les électrolyseurs sont situés dans un immeuble dit "salle d'électrolyse" qui est aéré à la fois pour y maintenir le mercure en-deçà de la limite de 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ et la température à un niveau tolérable. Le volume d'air nécessaire à cette aération connaît des variations saisonnières, fonction de la

situation géographique, du modèle d'électrolyseur et de l'âge de la fabrique. L'air vicié ainsi rejeté de la salle d'électrolyse est la cause la plus importante des émissions de mercure dans l'atmosphère (5600 lb par an).

Le mercure pénètre dans l'atmosphère de la salle d'électrolyse à la faveur d'un certain nombre d'opérations ou de conditions telles que :

- l'échantillonnage dans les collecteurs;
- le retrait des boues de mercure des collecteurs;
- les fuites dans les électrolyseurs et les pompes à mercure;
- les fuites d'hydrogène chaud;
- l'entretien et la réparation des électrolyseurs;
- les autres travaux d'entretien qui exposent à l'air l'intérieur de la tuyauterie et du matériel;
- les déversements accidentels de mercure;
- les défaillances des électrolyseurs et autres circonstances particulières.

L'air expulsé de la salle est difficile à traiter parce que son débit volumique est considérable. Il semble n'exister sur le marché aucun procédé technique satisfaisant. On peut cependant minimiser les émissions par une bonne exploitation et un entretien suivi.

5.1.3 L'hydrogène

La décomposition par l'eau de l'amalgame de sodium formé dans l'électrolyseur, produit au sortir du décomposeur une solution de soude caustique ainsi que de l'hydrogène.

Pour chaque mole de chlore il y a aussi une mole d'hydrogène produite.



À 0 °C, cela représente 286 m³ d'hydrogène par tonne de chlore.

L'hydrogène qui sort du décomposeur est saturé de mercure à environ 100 °C. Si ce gaz était rejeté sans traitement, les émissions atmosphériques de mercure seraient d'au moins 140 lb pour 100 tonnes de chlore produites. C'est donc, en puissance, la plus importante source d'émission. Précisons toutefois, que toutes les usines canadiennes font subir un traitement à l'hydrogène, et que les émissions réelles sont très inférieures à ce maximum théorique.

5.1.4 Collecteurs

Un électrolyseur est normalement doté d'un collecteur de mercure en amont et d'un collecteur d'amalgame en aval. Le plus souvent l'électrolyseur est conçu pour qu'une succion soit appliquée à ces collecteurs, — seulement trois des onze usines canadiennes n'utilisent pas ce principe. Le circuit d'aération du collecteur, comme son nom l'indique, y trouve sa source.

La fonction du collecteur se conçoit mieux si l'on parcourt le circuit du mercure de sa sortie jusqu'à sa rentrée dans l'électrolyseur. Le mercure quitte l'électrolyseur sous forme d'amalgame de sodium pour entrer dans une boîte à poussière où le mercure est séparé de la boue. C'est là qu'on recueille à chaque changement d'équipe, les saletés flottantes comme le carbone ou la boue de mercure, à l'aide d'un tamis. L'amalgame pénètre ensuite dans le collecteur qui sert de point d'échantillonnage et d'inspection, et aussi de dispositif d'étanchéité contre les fuites d'hydrogène du décomposeur. Une succion y est appliquée pour enlever l'hydrogène qui a pu s'y échapper, afin d'éviter les concentrations présentant des risques d'explosion.

Après son passage dans le décomposeur, le mercure pénètre dans le collecteur de mercure qui sert de point d'inspection et qui, selon le modèle de l'électrolyseur, peut servir également de point d'insertion des grilles de graphite et comme point de secouement des grilles. Ici encore on applique une certaine succion pour enlever l'hydrogène qui a pu pénétrer dans le collecteur.

Le courant d'aération de ce collecteur va se joindre à celui du collecteur d'amalgame pour être traité avec lui.

5.2 Sources diverses d'émissions de mercure

5.2.1 Événement du réservoir de soude caustique

La soude caustique est normalement transférée du décomposeur à un réservoir destiné à cette fin. Le mercure s'échappe vers l'atmosphère par évaporation à la surface de la soude caustique. Une fabrique estime que les émissions de ce genre représentent 0,6 lb par jour et par 100 tonnes de chlore produites.

5.2.2 Événement du récupérateur de mercure

Le mercure récupéré peut être purifié par distillation sur place et retourné aux électrolyseurs. Les pertes dépendront de la conception et des conditions d'exploitation du récupérateur. On ne dispose d'aucune donnée sur leur ampleur.

5.2.3 Aération de la saumure épuisée

Le chlore est séparé de la saumure appauvrie au passage de cette dernière dans une tour de lavage à garnitures où l'on souffle de l'air à contre-courant. Avant sa sortie, l'air est nettoyé avec de la soude caustique pour en récupérer le chlore. Au cours de cette opération, l'air peut s'être chargé du mercure de la saumure et l'entraîner dans l'atmosphère.

5.2.4 Sources d'émissions fugaces

5.2.4.1 Le vestiaire

Chaque jour, les travailleurs entrent en contact avec du mercure dont une certaine quantité est amenée au vestiaire sur les chaussures et les vêtements et, par évaporation, devient une source d'émission.

5.2.4.2 Filtration de la soude caustique

La soude caustique est filtrée pour en enlever le mercure en suspension. Le revêtement du filtre même et le matériel qui l'entoure sont donc contaminés. Pendant la filtration et le nettoyage ce matériel contaminé de mercure est exposé à l'air et donne naissance à des émissions.

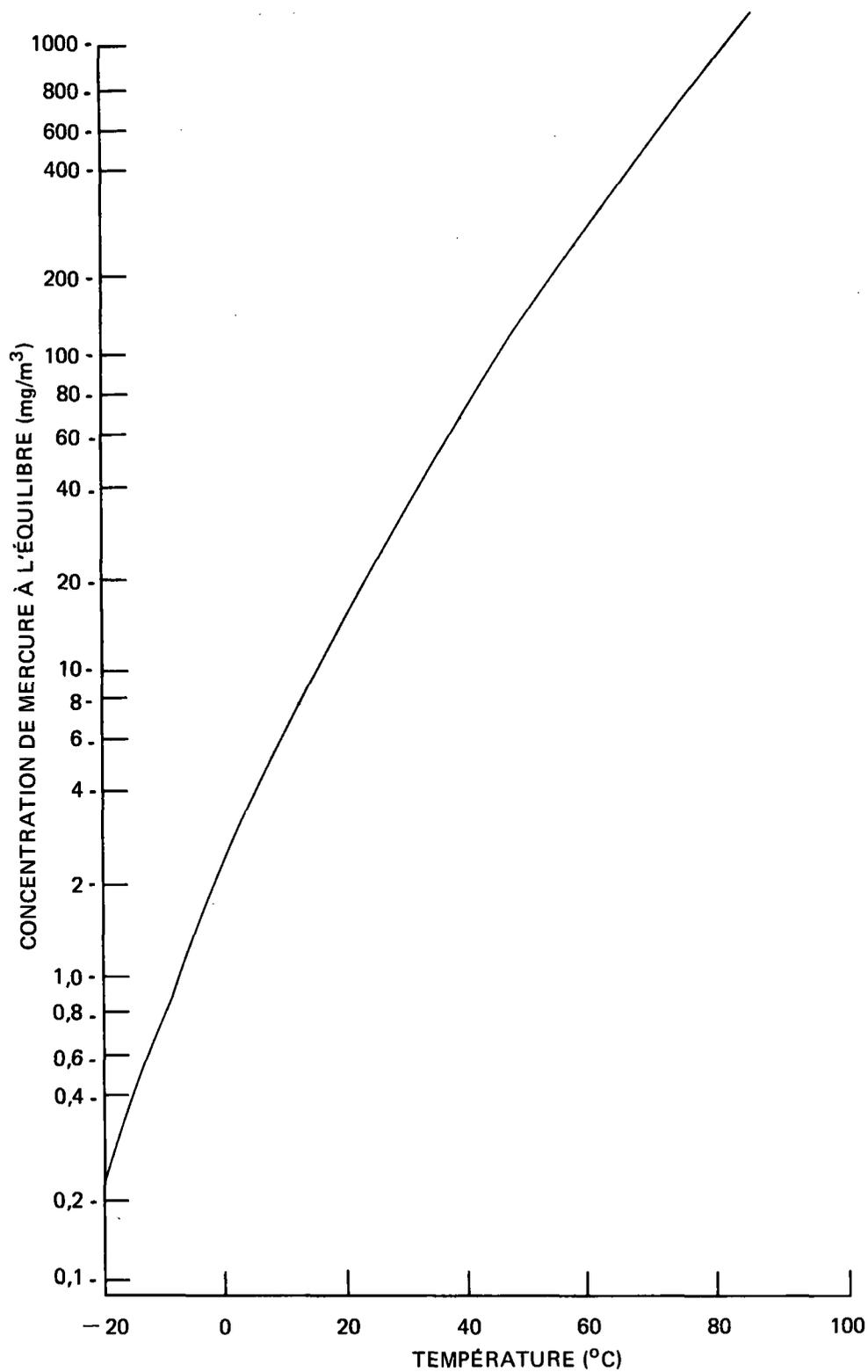


FIGURE 9 CONCENTRATION DE MERCURE À L'ÉQUILIBRE EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE

6 Dépollution

6.1 Émissions de la salle d'électrolyse

L'extraction du mercure de l'air de la salle d'électrolyse est impraticable, en raison du fort débit d'air en cause (60 000 à 750 000 m^3/mn). Les émissions de cette source ne peuvent être supprimées qu'en empêchant la vapeur de mercure de pénétrer dans l'atmosphère de la salle.

La pression de vapeur du mercure aux températures ambiantes est suffisamment élevée pour que l'exposition d'une surface de mercure contamine l'air ambiant. Cet effet est amplifié par la tendance du mercure liquide à se scinder en boules qui font qu'une petite quantité de mercure offre une très grande surface d'évaporation. De même, l'atmosphère se contamine si le matériel ou les déchets contenant du mercure ne sont pas mis dans des contenants étanches jusqu'à décontamination ou destruction. Pour réduire au minimum la contamination de l'air de la salle, il faut procéder à un nettoyage complet et de rigoureuses méthodes d'entretien doivent être suivies.

L'hydrogène s'échappe facilement par les petites ouvertures; par conséquent, un joint défectueux ou lâche dans une canalisation ou un réservoir d'hydrogène peut entraîner une fuite considérable vers l'atmosphère. Parce qu'il est saturé en mercure, tout l'hydrogène qui s'échappe des électrolyseurs en entraîne avec lui. Le circuit d'hydrogène doit donc être inspecté régulièrement, et les fuites, réparées immédiatement.

L'Environmental Protection Agency (E.P.A.) des É.-U. a établi une liste des mesures permettant de réduire au minimum les émissions des salles d'électrolyse des usines de chlore. Cette liste est donnée en annexe. Les normes américaines relatives aux émissions de mercure, présumant que l'observance de cette série de mesures réduit les émissions à 1300 grammes par jour dans une fabrique fictive d'une capacité de 500 tonnes de chlore par jour.

En février 1975, Environnement Canada a participé à des discussions avec une équipe d'experts de l'industrie japonaise du chlore qui a présenté des chiffres relatifs aux émissions de l'une de leurs usines. Les émissions de mercure de la salle d'électrolyse de cette fabrique étaient chiffrées à 0,357 gramme par tonne de soude caustique; ce qui correspond à une émission d'environ 200 grammes par jour pour une fabrique produisant 500 tonnes de chlore par jour.

À la fin de 1975, on a effectué des tests dans deux fabriques canadiennes de chlore utilisant des électrolyseurs au mercure. Les émissions moyennes de mercure de la salle d'électrolyse étaient respectivement d'environ 320 grammes et de 3800 grammes par 100 tonnes de chlore produites.

6.2 Hydrogène et gaz des collecteurs

6.2.1 Généralités

L'hydrogène dégagé et les gaz des collecteurs ont ceci de commun qu'ils sont des gaz retenus, chargés de mercure et enfermés dans un contenant. L'hydrogène sort du décomposeur à une température d'environ 100 °C, saturé de vapeur de mercure dont la concentration est de 2300 mg/m^3 . Les gaz des collecteurs, constitués surtout d'air, ne sont pas saturés et transportent donc pour leur part moins de mercure. Bien que les mêmes techniques d'élimination du mercure soient applicables à ces deux courants gazeux, les risques d'explosion imposent de les traiter séparément.

6.2.2 Condensation

L'hydrogène qui sort de l'électrolyseur est saturé de vapeur d'eau et de vapeur de mercure. Si on le refroidit, le mercure se condensera et sa concentration diminuera. La figure 9 montre la courbe de la concentration à l'équilibre du mercure

dans l'air, en fonction de la température. C'est généralement par condensation que l'on élimine le mercure de l'hydrogène et des gaz des collecteurs en faisant le plus souvent appel à un échangeur thermique à calandre. Un premier refroidissement jusqu'à une température se situant entre 27 et 49 °C est effectué à l'aide de l'eau industrielle, puis un second jusqu'à environ 3 °C avec la saumure même. La température du corps de l'appareil étant alors proche de 0 °C le fonctionnement du dispositif est perturbé par le gel des tubes.

Une deuxième méthode d'extraction de mercure par condensation consiste à utiliser des refroidisseurs à contact direct. On utilise deux types de fluides réfrigérants : l'eau et les solutions aqueuses comme la saumure. Avec l'eau, le refroidissement est limité à environ 3 °C, mais la saumure permet d'atteindre des températures de gaz beaucoup plus basses. Dans un dispositif typique à la saumure, cette dernière est refroidie à -12 °C, à l'aide d'un réfrigérant dans un échangeur thermique à calandre, puis envoyée dans une tour à garnitures, à contre-courant de l'hydrogène ou des gaz du collecteur. La température du gaz est réduite à -11 °C, et la teneur en mercure, au point d'équilibre, est de 0,6 mg par mètre cube. Dans une fabrique produisant 100 tonnes de chlore par jour, les émissions peuvent être réduites à 14 lb par année seulement. La saumure saturée de mercure est retournée aux électrolyseurs.

6.2.3 Désembuage

Dans un système de refroidissement indirect, le mercure se condense dans le gaz sous forme de petites gouttelettes. Une partie de ces gouttelettes s'agglomèrent et peuvent être enlevées dans un séparateur, mais une partie du mercure condensé demeure dans le circuit gazeux sous forme de buée très fine. Cette buée peut être éliminée par un désembueur. Les désembueurs industriels comportent des filtres ou des gicleurs convergents-divergents.

Le rendement du désembueur a des effets considérables sur la teneur finale du gaz en mercure. La figure 9 montre qu'à 38 °C, le gaz saturé contient environ 53 mg de mercure par m³. Si ce gaz est refroidi à 4,5 °C, la concentration à l'équilibre chutera à environ 3 mg/m³, et environ 50 mg/m³ du mercure seront condensés. Le tableau 7 donne la teneur finale du gaz en mercure en fonction du rendement du désembueur.

Lorsque la condensation du mercure se fait par contact direct, il est en général moins essentiel de désembuer l'hydrogène ou les gaz des collecteurs. Dans une tour garnie, les gouttelettes de mercure sont arrêtées par la garniture et sont emportées par le réfrigérant liquide.

TABLEAU 7 TENEUR DES GAZ EN MERCURE APRÈS DÉSEMBUAGE

Rendement du désembueur (%)	Teneur en mercure après désembuage (mg/m ³)
100	3
80	13
50	28
0	53

6.2.4 Adsorption sur charbon activé

Il existe sur le marché des systèmes à adsorption sur charbon activé pour enlever le mercure des gaz. Le charbon est d'habitude imprégné de soufre ou d'iode pour lui donner une réaction spécifique à la vapeur de mercure. On peut obtenir ainsi une réduction du mercure à des concentrations aussi faibles que 0,01 mg/m³ ou 1 p.p.M. en volume (12). Une usine canadienne signale qu'elle a ainsi obtenu 0,01 mg de mercure par m³. Un système de ce genre utilise normalement un lit fixe de charbon activé de 3 à 5 pieds de profondeur que le gaz traverse à une vitesse d'environ 20 pieds par minute (12). L'efficacité du charbon étant considérablement diminuée par la condensation d'eau dans le lit, on chauffe les circuits gazeux saturés d'eau à une température un peu supérieure à leur point de rosée.

Dans des conditions favorables, le charbon activé adsorbe plus de 20 p. cent de son poids de mercure (12). Lorsque le lit de charbon a atteint sa capacité limite, la concentration de mercure en aval augmente rapidement. À ce moment, le lit désactivé est remplacé par un neuf. Le mercure peut être récupéré du charbon désactivé dans un récupérateur, mais le charbon ne peut plus être utilisé pour l'adsorption. Pour obtenir des cycles d'exploitation raisonnables et réduire les frais d'exploitation, les lits à charbon activé ne sont utilisés que comme complément aux procédés de refroidissement et de désembuage.

6.2.5 Adsorption à l'aide des tamis moléculaires

L'industrie chimique utilise largement, depuis plusieurs années les tamis moléculaires, mais ne s'en sert que depuis peu pour enrayer la pollution atmosphérique; ce sont des zéolites cristallines dont la formule de base est :



La structure cristalline typique des zéolites présente l'aspect de rayons de ruche, les cavités étant reliées les unes aux autres par des pores de taille uniforme qui agissent comme un tamis pour les molécules gazeuses, ne permettant qu'aux molécules plus petites de diffuser dans le cristal.

Un système d'adsorption à tamis moléculaires a été mis au point pour éliminer le mercure de l'hydrogène et des gaz libérés des collecteurs d'usines de chlore. Ce système, appelé Purasiv-Hg* a été mis au point par Union Carbide. Aucune fabrique canadienne ne l'utilise encore mais plusieurs entreprises américaines l'ont adopté. L'unité installée à la fabrique de chlore Sobin en août 1972 (13) fonctionne on ne peut mieux. L'hydrogène qui en sort contiendrait moins de $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de mercure (14), ce qui équivaut à 0,001 lb/100 tonnes de chlore produites. L'évaluation en septembre 1974, du rendement de cet appareil, a permis de constater qu'il n'y avait pas de détérioration visible du tamis. Les fabricants lui prévoient une vie utile de plus de 5 ans (5).

La figure 10 nous montre la séquence typique d'épuration avec un tamis moléculaire. Le système est ici appliqué à l'hydrogène; mais l'arrangement serait le même pour les gaz des collecteurs. L'hydrogène qui sort du refroidisseur principal, à une température de 38°C , est comprimé à une pression manométrique de 2 à 3 lb/po² et, après passage dans un séparateur, est refroidi à l'aide de saumure froide. Le gaz sortant du refroidisseur passe dans un désembueur et pénètre par le bas dans une tour d'adsorption. Deux de ces tours sont utilisées, la deuxième venant remplacer la première lorsque cette dernière est saturée de mercure. L'adsorbant saturé est régénéré en chauffant une partie de la veine gazeuse libre de mercure et la faisant circuler vers le bas au travers de l'adsorbant épuisé. Le gaz chauffé sépare le mercure de l'adsorbant et du gaz froid est diffusé au travers du lit pour le refroidir à la température de fonctionnement (16). Ces unités sont, en général, conçues de sorte que les lits alternent toutes les 24 heures. Normalement, le cycle d'exploitation d'un lit est de 24 heures d'adsorption, 9 heures de régénération aux gaz chauds et 15 heures de refroidissement. Ce cycle est commandé automatiquement par une minuterie. Ces unités peuvent être mobiles et être installées avec une très courte interruption des activités.

6.2.6 Lavage chimique

Bien que couramment en usage aux États-Unis, aucun système de lavage chimique n'est actuellement en opération au Canada.

L'un des laveurs mis au point récemment aux États-Unis utilisait une solution équimolaire de chlorure de sodium et d'hypochlorite de sodium. Pour une extraction optimale de mercure, il fallait maintenir l'agent nettoyant dans les limites de pH strictes, ce qui était difficile. On modifia donc l'appareil afin de pouvoir utiliser de la saumure épuisée (17).

Ce problème de contrôle du pH est aussi solutionné par un deuxième type de laveur qui utilise une solution diluée d'hypochlorite de sodium avec un excédent molaire considérable de chlorure de sodium. Il a été essayé deux fois aux États-Unis avec un rendement de 95 à 99 p. cent. On estime que les émissions de mercure dues à l'hydrogène et aux gaz des collecteurs seraient ainsi de 0,2 à 0,8 lb par jour pour une fabrique d'une capacité de 100 tonnes par jour.

* marque déposée

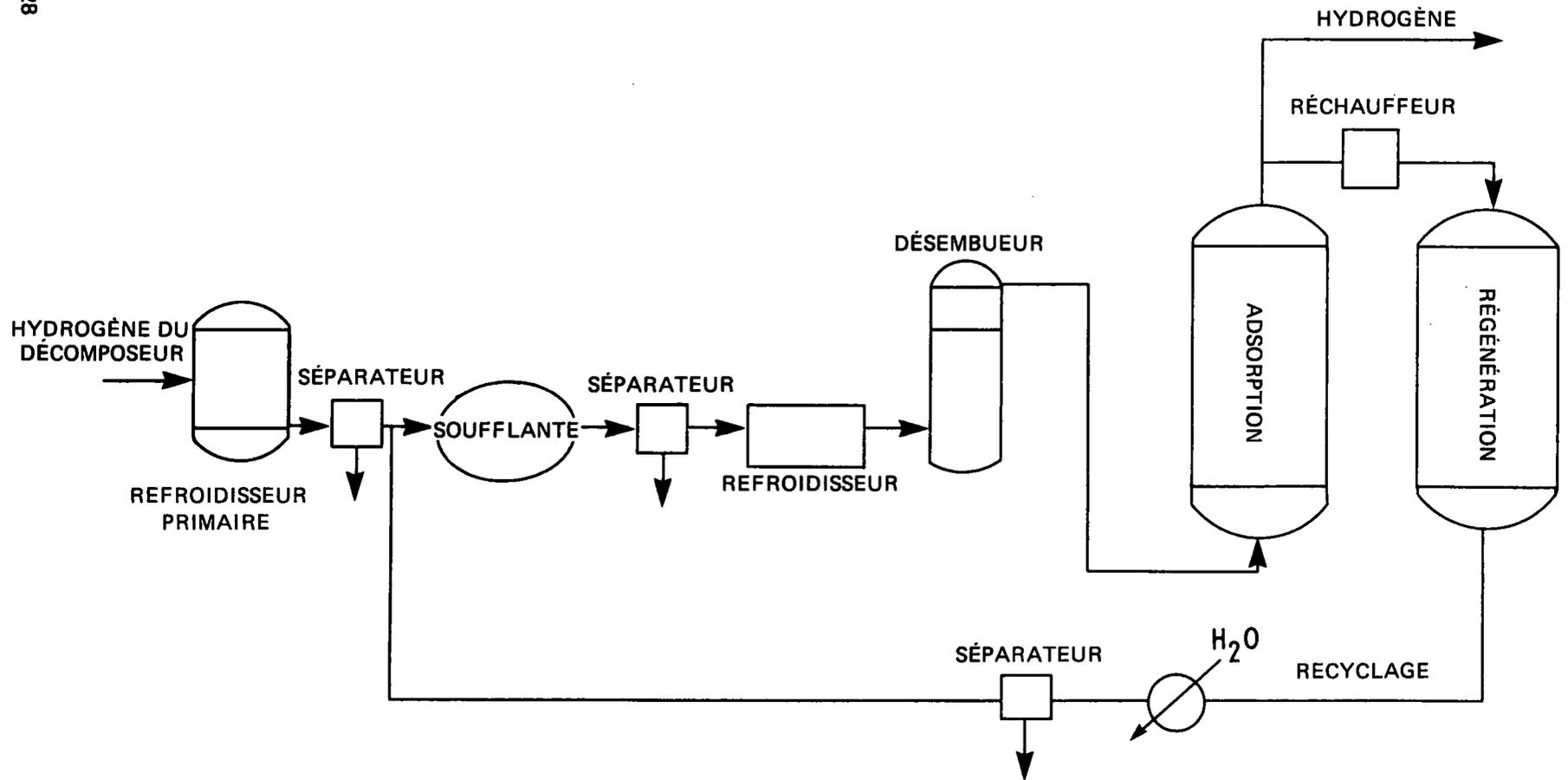


FIGURE 10 LE SYSTÈME PURASIV

6.2.7 Calomel

Le procédé au calomel, mis au point par Akzo Zout Chemie Nederland B.V., est basé sur la réaction du mercure provenant soit de l'hydrogène, soit des gaz du collecteur, avec un léger excédent de chlore, réaction qui produit du chlorure mercurieux ou du calomel selon la formule :



Le calomel se dépose sur la garniture inerte d'un réacteur. En général, la baisse de pression dans le réacteur est de moins d'un pouce d'eau. Le gaz qui sort du réacteur est saturé de calomel, dont la volatilité est d'environ 1/200 de celle du mercure. Ce système fonctionne selon un cycle assez long et ne nécessite qu'un nettoyage ou deux par année. Pour récupérer le mercure, le contenu du réacteur peut être distillé ou lessivé avec de la saumure chlorée qui peut ensuite être retournée au circuit de saumure des électrolyseurs.

On considère tolérable le petit excédent de chlore restant dans le circuit gazeux si le gaz est destiné au rejet dans l'atmosphère. S'il est nécessaire de produire un hydrogène libre de chlore, le chlore peut en être extrait par passage de l'hydrogène dans une colonne d'adsorption. La figure 11 donne le schéma de principe du procédé Akzo au calomel. Les fournisseurs prétendent que ce système est en mesure de réduire la concentration de mercure dans les gaz à moins de 60 p.p.b. (environ $540 \mu\text{g}/\text{m}^3$) (18), ou environ 0,3 livre par 100 tonnes de chlore produites. Cette concentration de mercure est déterminée par la concentration à l'équilibre du calomel dans le gaz, à la température à laquelle ce dernier quitte le réacteur. La concentration à l'équilibre en fonction de la température, telle qu'elle est illustrée par la figure 12, est fondée sur les renseignements fournis par l'Akzo Zout Chemie.

Akzo mentionne qu'elle possède quatre fabriques utilisant des électrolyseurs au mercure qui exploitent le procédé au calomel. La première unité complète au calomel a été mise en service en septembre 1971.

6.3 Suppression du mercure par changement de procédé

Il n'y a pas de technique qui enraie les émissions atmosphériques de mercure des fabriques de chlore utilisant les électrolyseurs au mercure. Ces émissions de mercure peuvent toutefois être supprimées si ces fabriques sont modifiées ou adaptées, à des procédés qui n'utilisent pas le mercure, par exemple aux électrolyseurs à diaphragme ou à membrane. Malgré le coût élevé de cette solution, deux fabricants canadiens l'ont retenue. La Dow Chemical Canada Limited a fermé toutes ses fabriques utilisant les électrolyseurs au mercure et les a remplacées par une seule à électrolyseurs à diaphragme. La Reed Paper Limited est actuellement en train de convertir sa fabrique à électrolyseurs au mercure en une fabrique à électrolyseurs à membrane. Les deux sociétés ont déclaré que ces changements ont été effectués pour supprimer la pollution par le mercure.

Le procédé à membrane semble être le choix le plus attrayant aux fins d'une conversion, puisqu'on peut utiliser à la fois le rectificateur et la saumure des électrolyseurs au mercure. Pour ce qui est de la conversion au procédé à diaphragme, le système de traitement de la saumure doit être changé, mais on peut garder le même redresseur de courant.

6.4 Sommaire des techniques d'élimination du mercure

L'adoption d'un autre procédé est le seul moyen de supprimer les émissions de mercure. L'absence de techniques éprouvées pour éliminer le mercure de l'air de la salle d'électrolyse a pour conséquence l'inévitable émission de mercure lors de l'utilisation des électrolyseurs au mercure. Nous avons déjà décrit les techniques d'élimination du mercure de l'hydrogène et des gaz des collecteurs. Revoyons en bref les points établis.

Les deux techniques d'adsorption exposées sont très efficaces pour le traitement des gaz des collecteurs et de l'hydrogène. Le charbon activé doit être retiré des colonnes d'adsorption lorsqu'il est saturé de mercure, et le mercure doit être extrait par distillation. Ces opérations peuvent constituer une source de pollution atmosphérique, — mineure, cependant. De plus, vu l'impossibilité d'extraire complètement le mercure du charbon par distillation, le rejet des

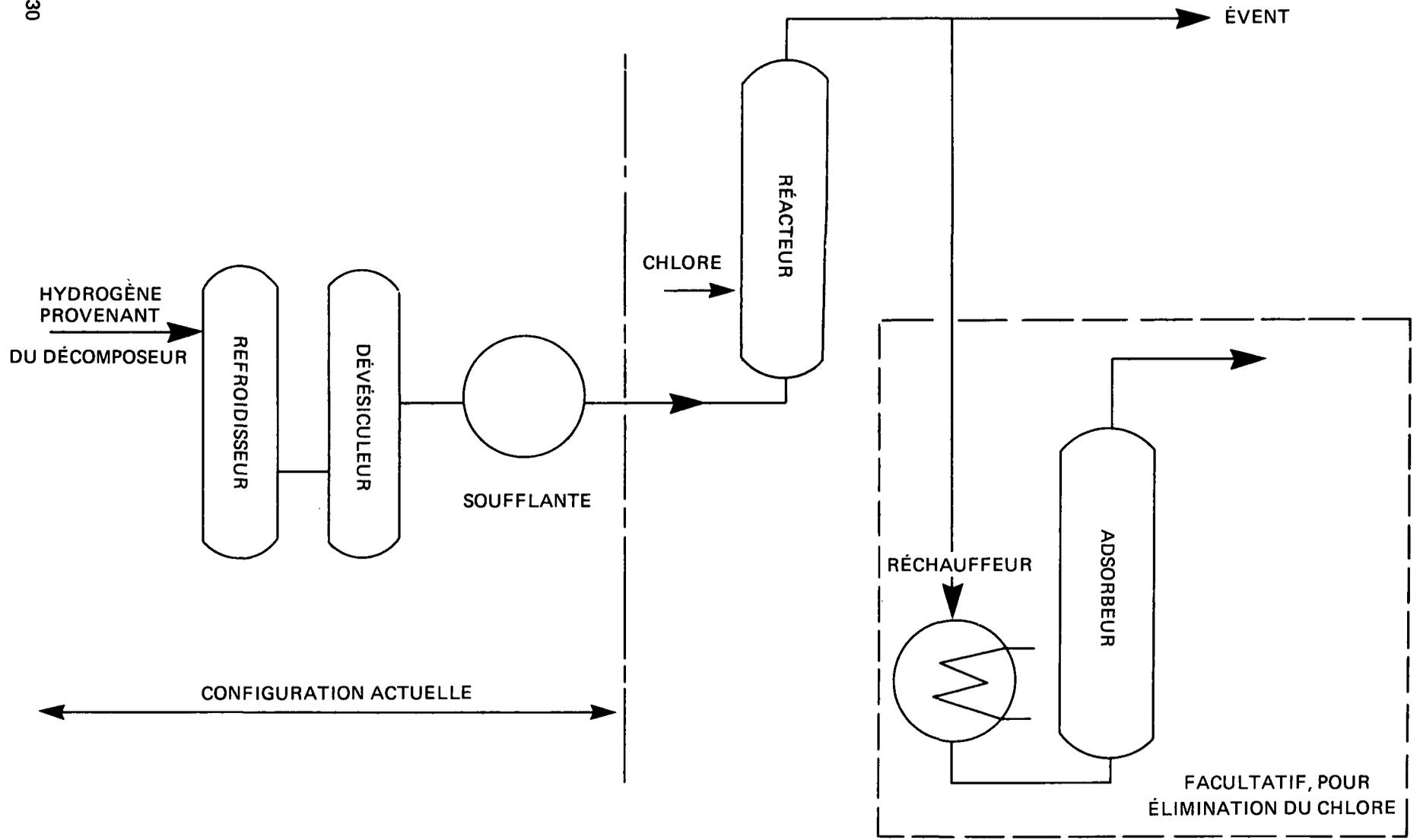


FIGURE 11 PROCÉDÉ AU CALOMEL

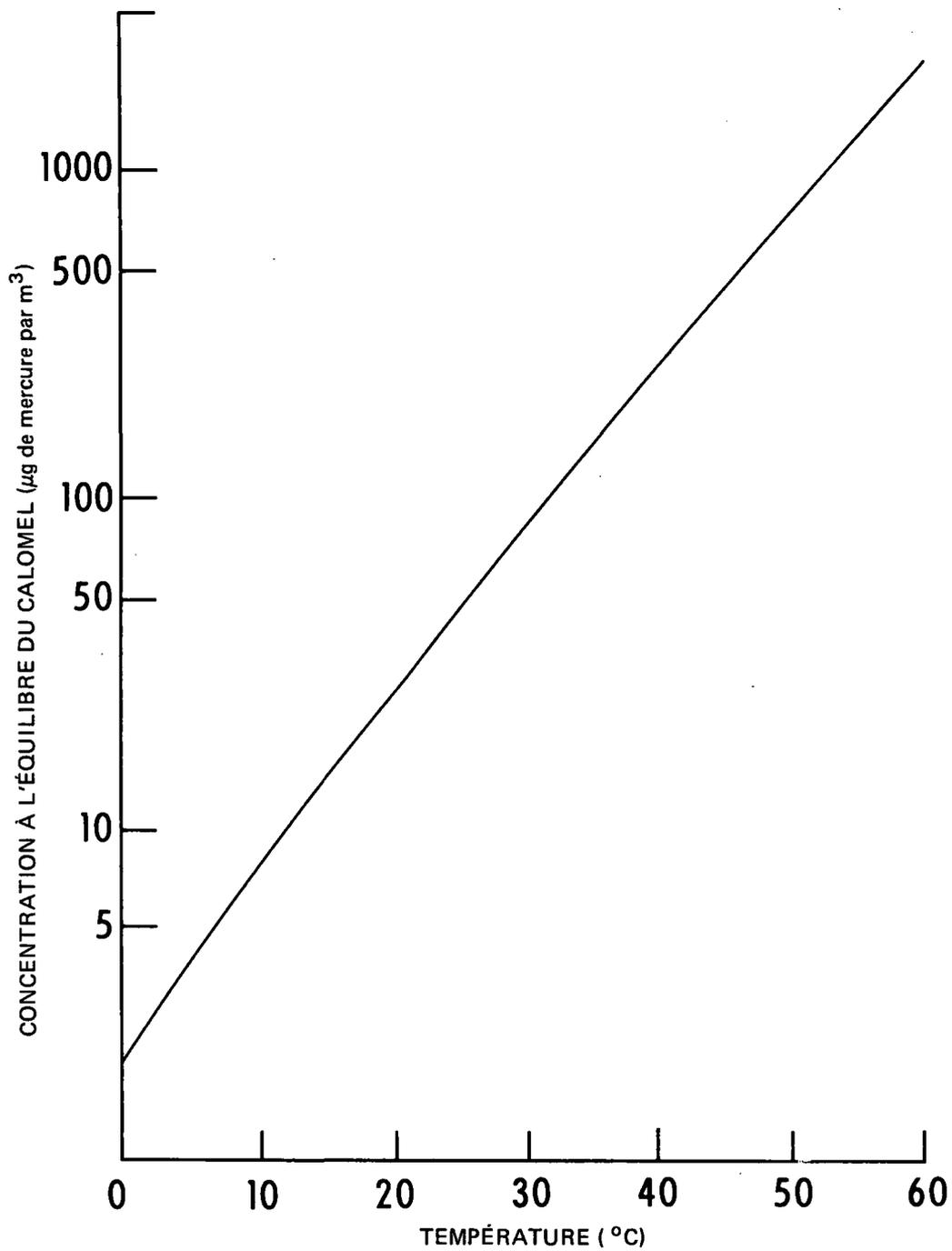


FIGURE 12 CONCENTRATION À L'ÉQUILIBRE DU CALOMEL

résidus solides représente une autre possibilité de pollution. Les tamis moléculaires, eux, n'ajoutent pas aux problèmes secondaires de pollution, puisque l'adsorbant est régénéré de façon cyclique et que le mercure récupéré est recyclé.

L'efficacité de l'élimination du mercure par condensation est limitée par la concentration à l'équilibre du mercure à la température du gaz refroidi. Les gaz émis sont saturés de mercure. Lorsque la température de l'atmosphère est inférieure à la leur, une partie de la vapeur de mercure peut se condenser lors de son émission. Les gouttelettes de mercure ainsi formées peuvent tomber sur le sol. Les études de la couverture de neige entourant cinq fabriques de chlore suédoises ont indiqué qu'il y avait bel et bien retombées de mercure provenant de ces fabriques (19). Si l'on veut prévenir ces retombées particulières, il est donc nécessaire de réduire le mercure à des niveaux inférieurs à ceux obtenus par des techniques basées sur la condensation.

Le procédé au calomel ressemble un peu aux techniques de condensation. Les effluents gazeux sont saturés de chlorure mercureux et des particules solides de ce dernier pourraient se former si les gaz étaient rejetés dans de l'air très froid. En raison de la faible volatilité du calomel, les retombées de mercure liées au procédé au calomel seraient probablement inférieures à celles que l'on constate avec les dispositifs à condensation. Il s'agirait d'ailleurs de retombées de chlorure mercureux, dont la toxicité est faible (20). On ignore si ce composé peut être assimilé dans la chaîne alimentaire.

La relocalisation ou la conversion des usines utilisant des électrolyseurs au mercure à d'autres procédés est le meilleur moyen de réduire la pollution. Les tamis moléculaires constituent le meilleur moyen disponible pour retenir le mercure.

6.5 Coûts de la lutte contre la pollution

Les coûts de la lutte contre la pollution atmosphérique dans les fabriques canadiennes utilisant des électrolyseurs au mercure sont difficiles à estimer. Dans chaque cas particulier, ils sont conditionnés par des facteurs comme la disposition du matériel sur place, le climat, la capacité de production de la fabrique et la conception du matériel connexe. Aucune tentative n'a été faite pour préciser les coûts hypothétiques. Nous avons préféré présenter un résumé des coûts approximatifs, fondé sur les renseignements fournis par les fabricants de matériel, les exploitants de fabriques de chlore et diverses publications. Certains renseignements ne concordaient pas : nous avons en général opté pour le coût le plus élevé. Les coûts ont été rajustés aux prix de base de juin 1974.

TABLEAU 8 *COÛTS DE L'ÉPURATION DE L'HYDROGÈNE ET DES GAZ DES COLLECTEURS DANS UNE FABRIQUE TYPE UTILISANT DES ÉLECTROLYSEURS AU MERCURE (POUR 100 TONNES DE CHLORE PAR JOUR)*

Méthode	Coûts d'investissement (milliers de dollars)	Coûts annuels d'exploitation (milliers de dollars)	Émission de mercure (livres par jour)
Conversion aux électrolyseurs à membrane ou à diaphragme	10 000	néant	néant
Refroidissement secondaire avec désembuage	167	66	0,6
Refroidissement et désembuage puis traitement au charbon activé	252	91	< 0,04
Refroidissement et désembuage suivis d'un passage dans un tamis moléculaire	330	115	< 0,04
Lavage chimique (à l'hypochlorite)	248	75	0,5
Calomel	67	néant	0,1

NOTE: Ces chiffres ne tiennent pas compte du coût du refroidisseur primaire.

Les coûts d'investissement et d'exploitation des différentes méthodes antipollution sont donnés au tableau 8 avec, en regard, les émissions de mercure typiques. Dans chaque cas, on a supposé que les fabriques étaient équipées de circuits primaires de refroidissement à l'eau autant pour l'hydrogène que pour les gaz des collecteurs.

Le coût de la conversion de toutes les fabriques canadiennes actuelles utilisant les électrolyseurs au mercure en fabriques utilisant les cellules à diaphragme ou à membrane serait d'environ \$100 millions.

Pour réduire les émissions combinées de l'hydrogène et des gaz des collecteurs à moins de 0,04 lb par jour et par 100 tonnes de chlore, il en coûterait environ \$2,5 millions à l'industrie canadienne si elle choisissait les tamis moléculaires. Un rendement comparable de suppression du mercure est réalisable avec le charbon activé. Le coût de la réduction des émissions des salles d'électrolyse est difficile à estimer, mais il pourrait totaliser plusieurs millions de dollars pour l'ensemble des dix fabriques impliquées.

7 SONDAGE AUPRÈS DES FABRIQUES CANADIENNES UTILISANT DES ÉLECTROLYSEURS AU MERCURE

7.1 Généralités

En 1974, on procéda à un sondage par questionnaire du secteur de l'industrie canadienne du chlore utilisant les électrolyseurs au mercure. Le questionnaire comportait deux parties, l'une technique, l'autre économique. La partie technique de tous les questionnaires a été remplie et remise dans les délais permis. L'autre n'a pas fait l'objet d'autant d'assiduité.

Aucune des fabriques n'épure les émissions de la salle d'électrolyse. Toutes refroidissent l'hydrogène et les gaz des collecteurs pour en condenser le mercure. Certaines poussent le traitement par refroidissement secondaire, désembuage et adsorption sur charbon activé. Aucune n'utilise ni les tamis moléculaires, ni le procédé au calomel, ni le lavage chimique. Le tableau 9 fait le compte des techniques utilisées. Les données présentées dans les sections qui suivent sont fondées sur les réponses au questionnaire.

TABLEAU 9 *MÉTHODES ACTUELLES D'ÉPURATION DES ÉMISSIONS DE MERCURE DANS LES FABRIQUES CANADIENNES DE CHLORE*

Techniques d'épuration	Nombre de fabriques	
	Hydrogène	Gaz des collecteurs
Refroidissement primaire		
Indirect	9	6
Direct	1	2
Refroidissement secondaire		
Indirect	7	3
Direct	2	0
Refroidissement tertiaire		
Indirect	2	0
Direct	0	0
Désembuage	5	4
Adsorption sur charbon activé	2	2
Autres	0	0

7.2 L'hydrogène

L'hydrogène qui sort du décomposeur de l'électrolyseur au mercure est saturé de mercure qui doit être enlevé. Le traitement le plus courant est le refroidissement de l'hydrogène pour en condenser le mercure. En fait, les dix fabriques qui utilisent les électrolyseurs au mercure se servent de cette méthode, seule ou combinée à d'autres. La température finale du gaz après refroidissement va de 16 à -11 °C.

Les dispositifs utilisés sont des échangeurs thermiques à calandre (contact indirect) ou des tours dans lesquelles l'hydrogène entre en contact direct avec le réfrigérant. Cinq des fabriques font suivre ce refroidissement par un désembuage pour enlever les gouttelettes de mercure condensé. Deux fabriques ont des tours d'adsorption au charbon activé pour l'étape finale de traitement.

Les émissions pour 100 tonnes de chlore produites vont de 1,35 lb dans la fabrique où l'épuration est la moins poussée à une moyenne déclarée de 0,029 lb pour les deux fabriques qui utilisent des tours d'adsorption au charbon.

Trois fabriques ont l'intention d'acquérir un matériel de dépollution plus efficace. Parmi celles-ci, deux envisagent un refroidissement plus poussé du gaz, et l'autre, un choix entre le procédé au calomel et les tamis moléculaires. D'après les réponses au questionnaire, le total des émissions de mercure provenant des circuits d'hydrogène est, au Canada, de 1 200 lb annuellement.

7.3 Les gaz des collecteurs

L'aération des collecteurs n'est pas nécessairement réalisée dans tous les électrolyseurs au mercure; trois fabriques canadiennes s'en abstiennent. Les sept autres refroidissent au moins l'air de ventilation des collecteurs pour en condenser le mercure présent, et procèdent dans certains cas à toute une série d'opérations dépolluantes.

Quatre fabriques ont des désembueurs et deux ont des tours d'adsorption au charbon activé pour l'étape finale de l'épuration.

Pour 100 tonnes de chlore produites le volume des gaz des collecteurs va d'un minimum de (250×10^3) pi³ standards* à un maximum de $(1,2 \times 106)$ pi³ standards. Les émissions de mercure pour 100 tonnes de chlore dans les fabriques sans tour d'adsorption au charbon atteignent des niveaux de 0,13 à 0,52 lb. Deux usines munies de filtres au charbon enregistrent des émissions très inférieures, soit en moyenne 0,015 lb pour 100 tonnes de chlore produites.

Les émissions totales de mercure dans l'atmosphère, provenant de cette source sont, d'après les réponses aux questionnaires, de 800 lb par année.

7.4 La salle d'électrolyse

Toutes les fabriques canadiennes utilisant les électrolyseurs au mercure, sauf une, possèdent une salle d'électrolyse. Bien que l'aération de cette salle soit conçue pour maintenir son atmosphère à une concentration de mercure inférieure au seuil de $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$, le sondage a révélé que ce seuil était dépassé dans l'une des fabriques. Aucune des fabriques ne traite l'air ventilé de la salle d'électrolyse pour en enlever le mercure.

Le débit d'aération des salles d'électrolyse va de 60 000 à 750 000 pi³ standards* à la minute. Les émissions déclarées de mercure de ces salles vont de 20 à $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ce qui équivaut, en moyenne, à 1,5 lb de mercure par 100 tonnes de chlore produites. À ce chapitre, le maximum est de 11 lb de mercure pour 100 tonnes de chlore, et le minimum, de 0,4 lb. La plus forte émission jamais enregistrée dans une salle d'électrolyse a été de 1 400 lb de mercure par année. Le total des émissions des salles d'électrolyse de toutes les fabriques est de 5 600 lb par année. Les valeurs communiquées sont, dans la plupart des cas, fondées sur des suppositions et des déductions. Les contrôles ont révélé que ces estimations étaient probablement inférieures aux émissions réelles.

* mesuré à 60 °F, 1 atmosphère

Il n'existe pas de technique qui garantisse la suppression totale des émissions de mercure des fabriques de chlore utilisant les électrolyseurs au mercure. Il n'est pas possible d'enlever le mercure des gaz d'aération de la salle d'électrolyse en raison du fort volume d'air en cause. Le seul moyen de le faire est d'empêcher toute pénétration des vapeurs de mercure dans l'air de cette salle. Les mesures de prévention exposées en annexe ont pour effet de limiter les émissions de mercure *via* le système de ventilation de la salle d'électrolyse. Les techniques comme l'adsorption sur charbon activé et sur tamis moléculaires permettent d'arrêter le mercure présent dans l'hydrogène et dans les gaz des collecteurs, des réservoirs et des récupérateurs.

Les émissions minimales réalisables avec les techniques de dépollution mentionnées ci-dessus sont données au tableau 10.

TABLEAU 10 ÉMISSIONS RÉALISABLES PAR L'EMPLOI DES MEILLEURES TECHNIQUES DISPONIBLES (21)

Source	Émissions de mercure (lb pour 100 tonnes de chlore)
Hydrogène	0,02
Gaz des collecteurs	0,02
Ventilation de la salle d'électrolyse	1,0
Réservoirs et récupérateurs	0,02

L'emploi de ces techniques permettrait de réduire les émissions de mercure de l'ensemble de l'industrie canadienne du chlore à environ 4 000 lb de mercure par an.

RÉFÉRENCES

1. WARRINGTON, C.V.S. et R.V.V. NICHOLLS, *A History of chemistry in Canada*, Sir Isaac Pitman & Sons (Canada) Ltd, 1949, p. 205.
2. Canadian Industries Ltd, *Production and use of chlorine and sodium hydroxide*, 2^e édition, 1971, p. 5.
3. *Canadian chemical processing*, vol. 59, n^o 2, fév. 1975, p. 57.
4. Statistics Canada, *Chemicals catalogue*, n^o 46 004, mars 1973 et janv. 1974.
5. Canadian Industries Ltd, *Production and use of chlorine and sodium hydroxide*, 2^e édition, 1971, p. 15-16.
6. "Chlor-Alkali producers shift to diaphragm cells", dans *Chemical Engineering*, 18 fév. 1974, p. 86.
7. GROT, W.G.F., G.E. MUNN et P.N. WALMSLEY, "Perfluorinated ion exchange membranes", dans *The Electrochemical Society 141st National Meeting*, Houston, Texas, mai 1972.
8. CURREY, J.E., A.T. EMERY et C.S. McLARTY, "Future trends in chlorine cells", dans *Chlorine bicentennial symposium*, Electrochemical Society Inc. et Chlorine Institute, mai 1974.
9. PAYER, S. et B. STRASSER, "Chlorine production, ecological and economic aspects", dans *Chlorine bicentennial symposium*, Electrochemical Society Inc. et Chlorine Institute, mai 1974.
10. BUFFA, L., "Mercury losses from chlor-alkali plants. The Canadian experience", dans *Seminar on the chemical industry and the environment*, Varsovie, Pologne, 8 déc. 1973.
11. BUMBACO, M.J., J.H. SHELTON et D.A. WILLIAMS, *Ambient air levels of mercury in the vicinity of selected chlor-alkali plants*, Environnement Canada, Rapport n^o EPS 5-AP-73-12, juillet 1973.
12. Pittsburg Activated Carbon, *Pittsburg type HGR activated carbon removing mercury vapours from gas streams*, Division of Calgon Corporation, Subsidiary of Merck & Co. Inc., Box 1346, Pittsburg, Pa. 15230, p. 2.
13. MILLER & PHILCOX, UNION CARBIDE CORP., "The Purasiv Hg process for mercury removal and recovery from vent gas streams", dans *65th Annual meeting A.P.C.A.*, 1972.
14. U.S. Environmental Protection Agency, *Testing of a molecular sieve used to control mercury emission from a chlor-alkali plant*, Publication n^o EPA 650/2-75-026a, 1975, p.11-3,
15. MARSH, P.L., Communication personnelle, Environnement Canada, 1975.
16. MILLER & PHILCOX, *Cleaning up air streams with the Purasiv Hg Process*, Union Carbide Corp., 270 Park Ave., New York, 10017, 1973.
17. U.S. Environmental Protection Agency, *Control techniques for mercury emissions from extraction and chlor-alkali plants*, Publication n^o AP-118, 1973, p. 3-30.
18. *The calomel process for mercury removal and recovery from vent gas streams*, Akzo Zout Chemie Nederland B.V., Hengelo (0) Steenbakkersweg 25, Postbus 25, Nederland, 1973.

19. JEUNELOR, A. et T. WALLIN, "Air-borne mercury fallout on snow around five Swedish chlor-alkali plants", dans *Atmosp. Environ.*, n° 7, 1973, p. 209-214.
20. Service de la Protection de l'Environnement, *National inventory of sources and emissions of mercury (1970)*, Environnement Canada, Rapport n° APCD-73-6, 1973, p. 1-4.
21. Groupe de travail, réunissant des représentants du gouvernement canadien et de l'industrie pour l'élaboration du règlement sur les émissions de mercure de l'industrie du chlore, Rapport non publié, oct. 1975.

ANNEXE : MESURES PRÉVENTIVES RECOMMANDÉES*

* U.S. Environmental Protection Agency, *Control Techniques for Mercury Emissions from Extraction and Chlor-Alkali Plants*, p. 3-30, Publication n° AP-118.

Page 40, vide dans original.

Les mesures énumérées ci-dessous sont recommandées pour réduire au minimum les émissions de mercure à l'intérieur de la salle d'électrolyse. Leur adoption aura un effet sensible sur la concentration des vapeurs de mercure au niveau du circuit de ventilation de la salle d'électrolyse.

1. Les électrolyseurs et les couvercles des collecteurs devraient être installés, utilisés et entretenus de manière à réduire au minimum les fuites de mercure ou de matières contaminées par le mercure.
2. Une inspection quotidienne devrait être faite par le personnel d'opération afin de déceler les fuites et les mesures nécessaires pour arrêter ces fuites devraient suivre sans délai.
3. Il faudrait instaurer des normes strictes de propreté, et s'assurer que tout déversement de mercure soit nettoyé rapidement par des moyens mécaniques, chimiques ou autres. Dans chaque salle d'électrolyse, on devrait compter sur une méthode corrective bien précise face à toute éventualité.
4. Les joints du plancher devraient être aplanis pour en faciliter le lavage.
5. Les planchers devraient tous être maintenus en bon état, sans fissures ni effritement, et devraient être régulièrement inspectés, nettoyés et, autant que possible, décontaminés par des moyens chimiques.
6. Les joints d'étanchéité des décomposeurs et des conduits d'hydrogène devraient être maintenus en bon état. Ils devraient être inspectés chaque jour pour y déceler les fuites d'hydrogène, et réparés le plus vite possible. Les couvercles des décomposeurs, collecteurs et réservoirs des pompes à mercure devraient être bien entretenus et fermés en tout temps, sauf lorsque l'opération exige leur ouverture.
7. Le remplacement des grillages ou des billes de graphite dans les décomposeurs horizontaux ou de la garniture de graphite dans les décomposeurs verticaux devrait se faire avec précaution afin d'éviter les déversements de mercure. Ce graphite contaminé de mercure doit être stocké dans des contenants fermés, soit dans l'eau, soit en solutions traitées chimiquement, en attendant sa transformation pour réutilisation ou rejet.
8. Lorsque des pompes submergées sont utilisées pour retourner le mercure du décomposeur à l'entrée de l'électrolyseur, le mercure devrait être recouvert d'une couche d'eau maintenue à une température inférieure à son point d'ébullition.
9. Chaque pompe submergée devrait avoir une sortie de vapeur branchée au système d'aération du collecteur. La connexion devrait être maintenue en contre-pression pour que les vapeurs soient aspirées par le système d'aération du collecteur.
10. À moins de disposer de couvercles étanches, les collecteurs d'entrée et de sortie des électrolyseurs devraient être recouverts d'une couche aqueuse maintenue à une température inférieure à son point d'ébullition.
11. Les collecteurs des électrolyseurs devraient être soit gardés en contre-pression par un circuit d'aération, soit pourvus de couvercles fixes étanches. Dans chaque cas, le dispositif devrait être maintenu en bon état.
12. Tout dégouttement des pots de garde de l'hydrogène et des joints des compresseurs devrait être recueilli dans un contenant fermé et traité pour en retirer le mercure. En aucun cas, il ne devrait tomber sur le plancher ou dans des rigoles exposées à l'air.
13. Les solides et liquides recueillis après lavage à contre-courant du filtre utilisé pour les hydroxydes de métaux alcalins devraient être déposés dans un système clos.

14. L'amalgame impur retiré des électrolyseurs et le mercure récupéré des divers traitements devraient être stockés dans un système clos.
15. La saumure ne devrait pas être purgée sur le plancher de la salle d'électrolyse. On devrait disposer de collecteurs ou de fossés lorsqu'il est nécessaire de purger la saumure utilisée pour le procédé. La saumure purgée devrait être retournée au système ou acheminée vers un système d'épuration pour en retirer le mercure.
16. Un réservoir transportable devrait être utilisé pour recueillir tout déversement de mercure au cours des opérations d'entretien.
17. Il faudrait respecter les méthodes d'entretien reconnues lorsqu'on nettoie les électrolyseurs. Au cours du nettoyage, on devrait toujours recouvrir le mercure d'un médium aqueux. Lorsque les électrolyseurs sont démontés pour révision complète, la plaque de fond devrait être décontaminée par des moyens chimiques ou abondamment rincée à l'eau.
18. Les canalisations et pompes destinées à la saumure, à l'hydroxyde de métal alcalin et au lavage à l'eau devraient être maintenues en bon état et les fuites réduites au minimum. Les fuites devraient être réparées dans de brefs délais et, dans l'intervalle, les dégouttements devraient être recueillis dans des contenants appropriés au lieu de les laisser souiller le plancher.

BIBLIOGRAPHIE

BRECK, W. Donald, *Zeolite molecular Sieves - Structure chemistry and use*, John Wiley & Sons, 1973.

BRINK, Jr., J.A et E.D. KENNEDY, *Mercury air pollution control*, Monsanto Enviro-Chem Systems Inc., St. Louis, Missouri.

CABAN, R. et T.W. CHAPMAN, "Losses of mercury from chlorine plants : A review of a pollution problem", dans *A.I.Ch.E. Journal*, vol. 18, n° 5, sept. 1972.

CALGON CORPORATION, *Pittsburgh type HGR activated carbon, supplemental technical data*, Pittsburgh, Pa.

Chlorine facts, The Chlorine Institute Inc., New York.

Chlorine manual, The Chlorine Institute Inc., New York.

"Chlorine, caustic abuilding", dans *Chemical engineering*, 18 fév. 1974.

CIL INDUSTRIES LTD., *The production and uses of chlorine and sodium hydroxide*, Montréal, Québec.

COLLINS, J.J., W.C. MILLER et J.E. PHILCOX, *The Purasiv Hg process for mercury removal and recovery from vent gas streams*, Union Carbide Corporation.

CORTE, G. et J.L. MONKMAN, *The collection and measurement of airborne mercury*, Parts I, II and III, Environnement Canada, Rappports n^{os} APCD 71-8, APCD 71-12 et APCD 71-14, 1971.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, *Chlorine and air pollution an annotated bibliography*, juillet 1971.

FLEWELLING, F.J., *Canadian experience with the reduction of mercury at chlor-alkali plants*, Canadian Industries Ltd., Montréal, Québec, sept. 1973.

FRIBERG, Lars *et al.*, *Mercury in the environment. A toxicological and epidemiological appraisal*, U.S. Department of Commerce, NTIS. PB 205-000.

HOOVER CHEMICAL CORPORATION, *Hooker chlor-alkali cell systems. The way to profitable chlorine production*, Niagara Falls, New York, 1971.

JEFFERY, C., P.A. DANNA et H.S. HOLDEN, éd., *Chlorine bicentennial symposium*, The Electrochemical Society, New Jersey, mai 1974.

KIENHOLZ, Paul J., "Future trends and outlook for chlorine-caustic production", dans *A.I.Ch.E Meeting*, PPG Industries, Vancouver, Colombie-Britannique, 10 oct. 1973.

KARPIUK, R.S. et J. PARKER, *Report of the electrolytic industries for the year 1973*, The Electrochemical Society, mai 1974.

PORTER, D.H. et J.D. WATTS, "Economic aspects of converting a chlor-alkali plant from mercury cells to diaphragm cells", *A.I.Ch.E. National Meeting*, Houston, Texas, mars 1971.

PPG INDUSTRIES, *DH process for caustic soda purification - Non confidential economic assessment data*, Pittsburgh, Pa., janv. 1974.

REKERS, C.J.N., *Some Akzo developments on mercury pollution abatement*, Akzo Zout Chemie Nederland B.V., Hengelo (O), Steenbakkersweg 25, Postbus 25, Nederland, 1973.

ROYAL SOCIETY OF CANADA, *Mercury in man's environment, proceedings of the symposium*, 15 et 16 fév. 1971.

Rég. Québec Biblio. Env. Canada Library



38 701 833