

# Les chloroisocyanuriques

## Étude de leur aptitude à générer des chloramines par eux-mêmes ou en présence d'espèces azotées

Jean-Michel Paul, Gérard Hecquet et Jean-Luc Mieloszynski

- Résumé** Il est connu que la mise en contact, *dans certaines conditions très particulières*, de produits chlorés du type chloroisocyanuriques avec des ions ammonium génère des chloramines (mono, di, trichloramine). Les auteurs se proposent d'expliquer le mécanisme de leur formation en solution et les conditions à mettre en œuvre pour y parvenir. La première étape obligée qui est l'hydrolyse du chloroisocyanurique en acide hypochloreux *en présence d'une quantité conséquente d'eau* est très dépendante de la nature du chloroisocyanurique. La seconde étape est la réaction entre l'acide hypochloreux et les ions ammonium avec formation de chloramines dont le trichlorure d'azote est le composant ultime. A cette étape, la nature de la chloramine est fonction du pH et du rapport molaire  $[Cl^+]/[N(III-)]$ . L'accumulation en phase gazeuse du trichlorure d'azote jusqu'à la concentration explosive ne peut se faire qu'en milieu confiné.
- Mots-clés** **Chloroisocyanuriques, DCCNa, hydrolyse, ammonium,  $NCl_3$ .**
- Abstract** **Study on the ability of chloroisocyanuric derivatives to generate chloramines, alone or in presence of nitrogen-containing compounds**  
It is known that putting into contact, *under very particular circumstances*, chlorine derivatives of the isocyanuric acid type with ammonium ions generates chloramines (mono, di, trichloramine). The authors propose both a mechanism and the required conditions needed for their formation in solution. The first obliged step, which is the hydrolysis of the chloroisocyanuric to form hypochlorous acid *in presence of a significant amount of water* is very dependent on the nature of the chloroisocyanuric derivative. The second step is the reaction between the hypochlorous acid and the ammonium ions with the formation of chloramines of which the nitrogen trichloride is the final component. At this stage, the nature of the chloramines is a function of the pH and the molar ratio  $[Cl^+]/[N(III-)]$ . The accumulation in the gaseous phase of nitrogen trichloride up to the explosive limit can only occur in a confined medium.
- Key-words** **Chloroisocyanuric, DCCNa, hydrolysis, ammonium,  $NCl_3$ .**

Le 21 septembre 2001, une terrible explosion se produisait dans le hangar 221 de l'usine AZF de Toulouse. A ce jour, la piste suivie par les experts judiciaires sur la cause de cette catastrophe est celle de l'accident chimique qui aurait été provoqué par le dépôt accidentel de 150 à 500 kg de dichloroisocyanurate de sodium (DCCNa) sur un tas de 15 tonnes de nitrate d'ammonium (NA) dans le boxe du hangar 221.

Selon les experts, cet hypothétique dépôt aurait rapidement généré du trichlorure d'azote ( $NCl_3$ ) (*tableau I*), chloramine

connue depuis fort longtemps (P.L. Dulong, 1811) pour ses propriétés explosives [1-3] et dont les conditions de formation en solution seront décrites dans cet article.

Nous examinerons les conditions de synthèse de  $NCl_3$ , la cinétique de sa formation et proposerons un mécanisme de formation en solution à partir des chloroisocyanuriques. En particulier, nous montrerons que la formation de  $NCl_3$  à partir du DCCNa ne peut se faire que dans des conditions très particulières, l'étape initiale obligée étant l'hydrolyse de ce produit avec génération d'acide hypochloreux (HOCl).

Les chloroisocyanuriques ont été découverts par Chattaway en 1904. Ils sont utilisés comme source de chlore actif ( $Cl^+$ ) dans le traitement des eaux industrielles et des eaux de piscine. Deux types de chloroisocyanuriques étaient produits dans l'atelier ACD de Toulouse : l'acide trichloroisocyanurique (ATCC) et le dichloroisocyanurate de sodium (DCCNa), sous ses deux formes anhydre et hydratée (*tableau II*). Le DCCNa est un solide blanc cristallisé très soluble dans l'eau (250 g/L à 25 °C pour le DCCNa anhydre ; 262 g/L à 25 °C pour le dihydrate). Le DCCNa dihydrate perd sa première molécule d'eau vers 60 °C et la seconde vers 100 °C. Les deux formes de DCCNa possèdent une forte odeur chlorée (elles sont indiscernables sur le plan olfactif) et présentent la même granulométrie.

Tableau I -  
Caractéristiques physico-chimiques du trichlorure d'azote.

**$NCl_3$**  [référence CAS : 10025 - 85 - 1]  
Liquide huileux jaune  
Température d'ébullition : 71 °C  
Masse molaire : 120,4 g/mole  
Masse volumique : 1,653 g/cm<sup>3</sup>  
Composé très volatil [1] :  
(T °K ; P kPa) : (263 ; 8) (273 ; 10,6) (289 ; 17,3) (293 ; 20) (295 ; 22,6)  
Très peu soluble dans l'eau (environ 2 000 ppm à 20 °C) [1]  
Très soluble dans les solvants organiques (CCl<sub>4</sub>...)  
Enthalpie de vaporisation : 22,97 kJ/mole  
Peut être distillé sous pression réduite sans décomposition jusqu'à environ 70 °C [1]  
En solution basique, se décompose en N<sub>2</sub> et Cl<sup>-</sup>

Abréviations		
<b>AC</b>	acide isocyanurique	
<b>ADCC</b>	acide dichloroisocyanurique	
<b>ATCC</b>	acide trichloroisocyanurique	
<b>CDS</b>	isocyanurate disodique	
<b>CMS</b>	isocyanurate monosodique	
<b>CTS</b>	isocyanurate trisodique	
<b>DCCNa</b>	dichloroisocyanurate de sodium	

Il y a ensuite deux possibilités de formation des chloramines, dont le trichlorure d'azote constitue le composant ultime : l'une par ouverture du cycle isocyanurique, l'autre par réaction en solution entre l'acide hypochloreux et les ions ammonium. C'est cette seconde possibilité qui est, et de loin, la plus favorable cinétiquement.

### Étude de l'aptitude à l'hydrolyse des chloroisocyanuriques

Les valeurs des constantes d'équilibre d'hydrolyse et de dissociation de l'acide isocyanurique, des cyanurates et de leurs dérivés chlorés en milieu aqueux dilué ont été déterminées par O'Brien [4] et confirmées par le laboratoire de recherche d'AZF Toulouse [5].

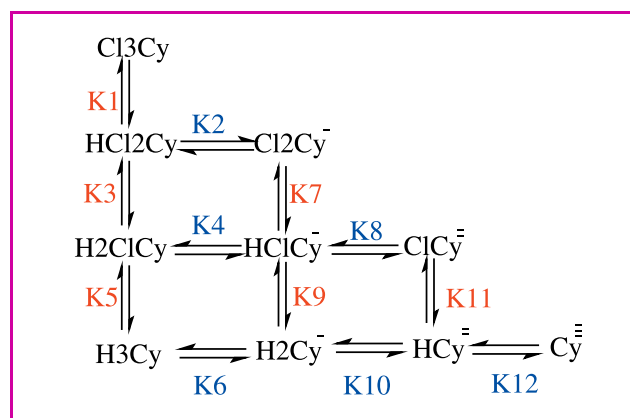
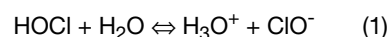


Figure 1 - Le modèle d'O'Brien.

Schématisé par la figure 1 (Cy = cycle isocyanurique), le modèle de O'Brien repose sur une cascade de réactions équilibrées d'hydrolyse et de dissociation (tableau III).

A ces équilibres complexes, il y a lieu d'adjoindre, entre autres, la dissociation de l'acide hypochloreux :



Si l'on compare les premières constantes d'hydrolyse K1, K3 et K7 (tableau IV), on constate que le DCCNa s'hydrolyse beaucoup moins que l'ADCC (K3/K7 = 39,8), qui lui-même s'hydrolyse bien moins que l'ATCC (K1/K3 = 12,6). Le rapport des constantes d'hydrolyse K1/K7 entre l'ATCC et le DCCNa est de 500. Le DCCNa est 20 fois plus soluble dans l'eau que l'ATCC mais beaucoup moins facilement hydrolysable.

Tableau III - Hydrolyse/dissociation des chloroisocyanuriques, valeur des pK.

pK	Valeurs à 25 °C
pK1	1,8 ± 0,2
pK2	3,75 ± 0,03
pK3	2,93 ± 0,07
pK4	5,33 ± 0,05
pK5	4,10 ± 0,12
pK6	6,88 ± 0,04
pK7	4,51 ± 0,09
pK8	10,12 ± 0,02
pK9	5,62 ± 0,05
pK10	11,40 ± 0,10
pK11	6,90 ± 0,11
pK12	13,5

Tableau II - Caractéristiques physico-chimiques ATCC/DCCNa.

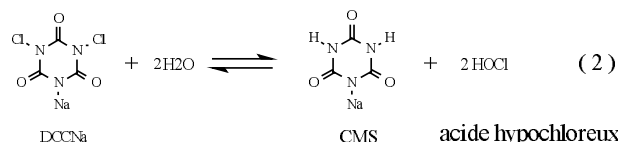
	ATCC	DCCNa	
	C <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> Na	
		DCCNa anhydre	DCCNa dihydrate
Aspect	solide blanc cristallisé	solide blanc cristallisé	solide blanc cristallisé
Odeur	chlorée	chlorée	chlorée
Masse molaire (g)	232,5	220	256
Solubilité dans l'eau à 25 °C	12 g/L	250 g/L	262 g/L
pH à 20 °C d'une solution à 1 %	2,8	5,9	5,9
Densité apparente	1,05	0,9	0,9
<i>Spécifications internes ATO :</i>			
Eau (%)	≤ 0,18	≤ 2,5	11 à 14
Chlore disponible (%)	≥ 90,5	≥ 63	≥ 55
Granulométrie (% masses)			
Refus à 1 600 μ	≤ 17 %	≤ 3 %	≤ 3 %
Passant à 250 μ	≤ 3 %	≤ 6 %	≤ 6 %

La première condition **indispensable** pour qu'un mélange de DCCNa et de nitrate d'ammonium génère des chloramines, et en particulier du NCl<sub>3</sub>, est la présence d'eau dans celui-ci afin de provoquer l'hydrolyse initiale du DCCNa avec formation d'acide hypochloreux.

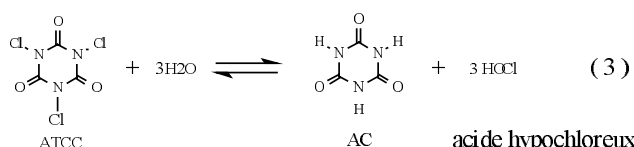
Tableau IV - Valeur des constantes d'hydrolyse K1, K3 et K7 à 25 °C.

Constantes d'hydrolyse à 25 °C		
ATCC	ADCC	DCCNa
K1 = 10 <sup>-1,8</sup>	K3 = 10 <sup>-2,9</sup>	K7 = 10 <sup>-4,5</sup>

L'hydrolyse globale du DCCNa en milieu aqueux dilué peut être traduite par la réaction équilibrée suivante :

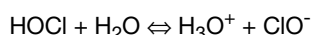


De même pour celle de l'ATCC :



Le modèle prédictif d'O'Brien s'applique en milieu dilué. Dans le cas de solutions plus concentrées, la précipitation de certains produits d'hydrolyse intermédiaires, lorsque leur seuil de solubilité sera dépassé, déplacera les équilibres thermodynamiques, conformément à la loi d'action de masse, dans le sens de la formation d'acide hypochloreux ; ceci sera particulièrement le cas avec l'ATCC dont les produits d'hydrolyse (ADCC, AC) sont peu solubles.

En solution, à pH > 3,5, l'acide hypochloreux généré par l'hydrolyse, qui est un acide faible, est en équilibre avec sa forme hypochlorite :



La composition à l'équilibre est fonction du pH et de la température : à pH 6, la forme hypochlorite est minoritaire ; à pH 9, c'est la forme hypochlorite qui existe à plus de 90 % (figure 2).

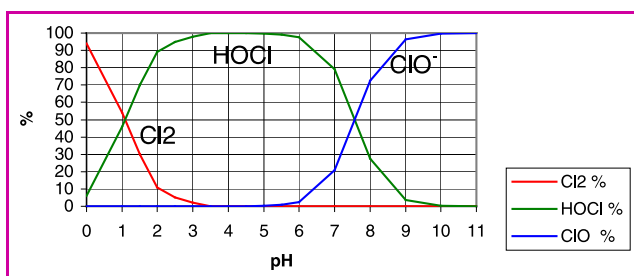


Figure 2 - Distribution des différentes formes de chlore actif Cl<sup>+</sup> en fonction de pH [6].

La constante d'ionisation  $K_i = \frac{[\text{H}^+][\text{ClO}^-]}{[\text{HOCl}]}$  est fonction de la température (tableau V).

Dans la zone de pH > 5 où coexistent les deux formes de chlore actif, la distribution de HOCl est donnée par la relation :

$$\text{HOCl \%} = 100 \times [1 + (K_i/\text{H}^+)]^{-1} ; \text{ClO}^- \% = 100 - \text{HOCl \%}$$

Le comportement à l'hydrolyse des chloroisocyanuriques est le premier paramètre à prendre en compte lorsqu'on veut

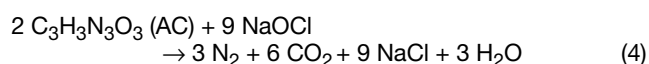
Tableau V - Constantes d'ionisation de HOCl en fonction de la température.

Température (°C)	0	5	10	15	20	25	30
$K_i \times 10^8$ (mole/L)	1,488	1,753	2,032	2,320	2,621	2,898	3,175

étudier leur aptitude à générer ensuite des chloramines par ouverture de leur cycle. L'ATCC et le DCCNa tels qu'ils sont produits et commercialisés contiennent de faibles quantités d'eau (voir spécifications dans le tableau II), essentiellement sous forme d'eau d'imprégnation et d'inclusion. Pour le DCCNa dihydrate, il s'y ajoute l'eau interne d'hydratation (2 moles/mole DCCNa).

## Étude de la formation des chloramines par ouverture du cycle du DCCNa

- L'oxydation de l'acide isocyanurique en solution diluée par l'hypochlorite de sodium à pH 10 est connue [7] :



- De même, la réduction avant rejet du chlore actif contenu dans les effluents chlorés issus de l'atelier de fabrication des chloroisocyanuriques de Toulouse, qui génère N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/NaCl, s'effectuait en deux étapes : une première étape de réduction à l'aide d'un effluent ammoniacal à pH > 12 (afin de rester à tout instant hors du domaine d'existence de NCl<sub>3</sub>), suivie d'une étape de finition au sulfite de sodium [8].

- Il est aussi connu que la mise en contact, **dans des conditions de pH non contrôlées**, d'une solution d'hypochlorite (sodium, calcium...) avec un chloroisocyanurique génère des chloramines, et entre autres du NCl<sub>3</sub> qui, pour peu que l'on se trouve **en milieu confiné**, s'accumulera en phase gazeuse et explosera lorsque la concentration explosive sera atteinte.

C'est ce qui s'est par exemple produit en 1993 dans un centre nautique de la région Aquitaine suite à un mélange accidentel dans un bac de préparation d'une solution d'hypochlorite de calcium et d'une solution de DCCNa (accident décrit dans [9]).

- A l'inverse, l'ouverture du cycle isocyanurique ne se fait pratiquement pas à température ambiante lorsqu'on met en contact de l'AC avec une solution aqueuse d'acide hypochloreux HClO [10].

Ainsi 10 g d'AC préalablement lavé et séché sont introduits dans 250 mL d'une solution d'acide hypochloreux fraîchement préparée par acidification d'une solution d'hypochlorite de sodium (rapport molaire Cl<sup>+</sup>/AC = 3/1). Après 120 min d'agitation sous balayage d'azote sec, on dose l'azote ammoniacal piégé dans de l'HCl concentré et on traduit le résultat obtenu en pourcentage d'ouverture de cycle :

- à température ambiante : 0,03 % d'ouverture de cycle ;
- à 60 °C : 0,7 % d'ouverture de cycle.

La même expérience effectuée avec de l'ATCC en lieu et place de l'AC conduit au résultat suivant :

- à température ambiante : 0,5 % d'ouverture de cycle.

La mise en réaction d'acide isocyanurique maintenu en suspension dans de l'eau avec de l'hypochlorite de sodium (rapport molaire Cl<sup>+</sup>/AC = 2,1/1 ; T° = 15 °C) à pH régulé à 3,5 (**domaine d'existence de l'acide hypochloreux**) par ajout d'une solution d'acide chlorhydrique, est un moyen simple de produire de l'ADCC sans génération de chloramines par ouverture du cycle [11].

Ainsi, lorsqu'on veut appréhender la formation des chloramines à partir des chloroisocyanuriques **en présence d'eau**, il faut prendre en compte :

a) l'aptitude à l'hydrolyse du chloroisocyanurique :



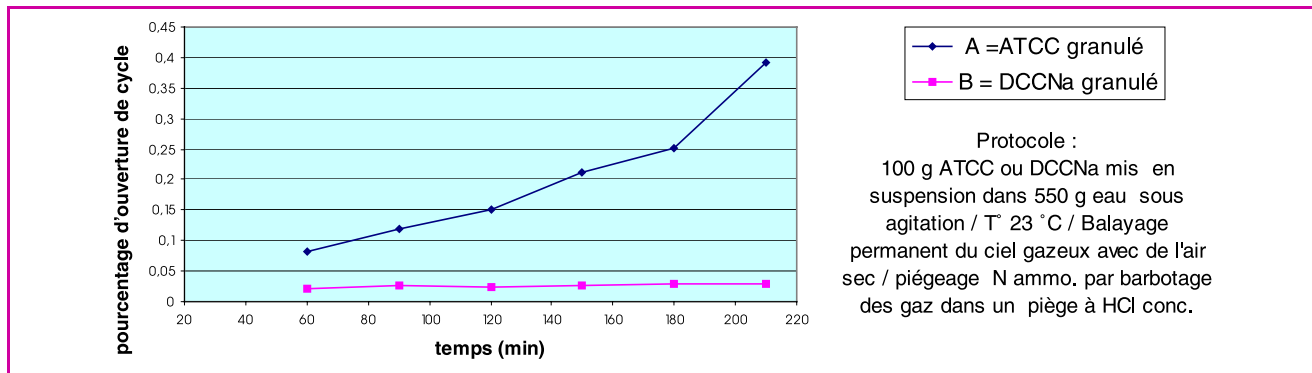


Figure 3 - Dégradation comparée du cycle isocyanurique dans ATCC et DCCNa (taux d'ouverture en %).

b) le pH qui détermine la répartition entre l'acide hypochloreux et sa forme hypochlorite et le domaine d'existence des chloramines.

On peut voir figure 3 que lorsqu'on introduit 100 g de DCCNa anhydre dans 550 g d'eau, à température ambiante, on n'obtient, après 3 heures de mise en mélange, que 0,03 % d'ouverture de cycle.

Lors de la fabrication industrielle des chloroisocyanuriques par chloration d'une solution d'isocyanurate di- ou trisodique (CDS ou CTS) ou d'une suspension d'acide isocyanurique dans une solution aqueuse de soude, on évite l'accumulation de NCl<sub>3</sub> en phase gazeuse dans le dôme des réacteurs en les balayant avec un gaz inerte [12-13]. Le trichlorure d'azote généré par l'ouverture du cycle isocyanurique **lorsque le rapport molaire [Cl<sup>+</sup>]/[AC] devient > 2/1** (domaine de formation de l'ATCC) ne peut ainsi s'accumuler jusqu'à atteindre la concentration explosive qui se situe aux environs de 5 à 6 % (en vol.) [13].

Des essais visant à simuler le comportement au stockage de l'ATCC en atmosphère saturée en humidité (HR 100 %) et à température ambiante ont permis de montrer qu'après 24 h de stockage dans ces conditions, le pourcentage d'ouverture du cycle de l'ATCC, calculé à partir de l'azote ammoniacal généré, se situait seulement aux environs de 0,015 % [14].

Le même type d'essai effectué avec du DCCNa a conduit à des pourcentages d'ouverture encore bien plus faibles.

**En conclusion, la production de chloramines par ouverture du cycle isocyanurique est un phénomène cinétiquement lent. Elle est favorisée par l'élévation de la température et est fonction du pH.**

Un mécanisme d'ouverture du cycle isocyanurique peut être proposé à partir des observations précédentes (sous réserve d'études du mécanisme réactionnel qui resteraient à faire) (figure 4).

Il s'établira ensuite entre les chloramines les différents équilibres décrits ci-après auxquels il faudra ajouter des réactions de décomposition irréversibles conduisant, entres autres, à la génération de diazote, de chlorures...

### Formation des chloramines par réaction en solution de l'acide hypochloreux avec des composés azotés (type ions NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)

L'acide hypochloreux est généré par hydrolyse du DCCNa selon la réaction (2). Ensuite, en présence d'ions NH<sub>4</sub><sup>+</sup> en

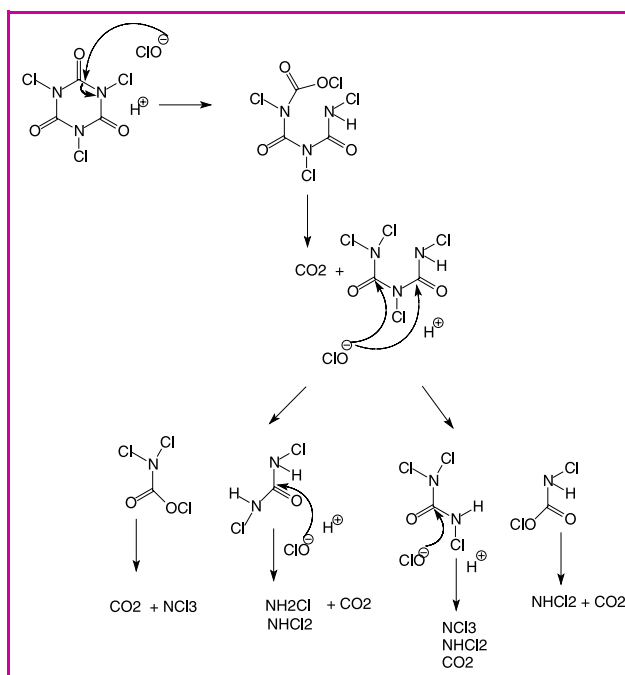
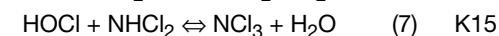
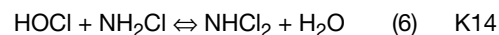
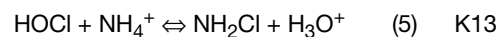


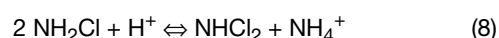
Figure 4 - Mécanisme proposé d'ouverture du cycle isocyanurique.

	Constantes d'équilibre à 25 °C d'après [6]	Constantes de vitesse à 25 °C [6]
(5)	K13 = 10 <sup>-1</sup>	k = 2,6 10 <sup>6</sup> L.mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
(6)	K14 = 0,5 10 <sup>6</sup> M <sup>-1</sup>	
(7)	K15 = 0,3 10 <sup>5</sup> M <sup>-1</sup>	

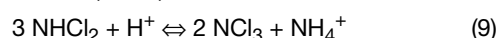
solution, les équilibres suivants conduiront à la formation de mono- puis di-, puis en final de trichloramine (tableau VI) :



Les trois chloramines sont en équilibre [6, 15] :



$$K16 (25 \text{ °C}) = 5,2 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}$$



$$K17 (25 \text{ °C}) = 1,7 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$$

Tableau VII - Domaines d'existence des chloramines en fonction du pH et de R.

Espèces favorisées				
$\text{NH}_4^+$ $\text{HOCl}$	$\text{NCl}_3$	$\text{NHCl}_2$	$\text{NH}_2\text{Cl}$	$\text{NH}_3$ $\text{ClO}^-$
$\xrightarrow{\text{pH croissant}}$ $\xleftarrow{\text{R croissant}}$				

Tableau VIII - Domaines d'existence des chloramines en fonction de pH et R.

pH	3	4	5	8	
Log R < 0 (R < 1)	$\text{NCl}_3$	$\text{NCl}_3$ $\text{NHCl}_2$	$\text{NHCl}_2$	$\text{NH}_2\text{Cl}$ $\text{NHCl}_2$	$\text{NH}_2\text{Cl}$
Log R > 0 (R > 1)	Les domaines d'existence se déplacent vers les pH croissants				

On voit donc que l'existence des différentes espèces de chloramines est conditionnée par deux facteurs : le pH et le rapport molaire  $R = [\text{Cl}^+]/[\text{N(III)}]$  (tableaux VII et VIII).

Une augmentation de l'acidité déplacera les équilibres dans le sens de la formation d'espèces de plus en plus riches en chlore ; ainsi, la monochloramine est prépondérante à  $\text{pH} > 7$ , tandis qu'à  $\text{pH} < 3-4$ , c'est la trichloramine qui devient majoritaire [6, 15].

L'étendue des divers domaines d'existence des chloramines est fonction de la dilution en  $\text{Cl}^+$  (figure 5). Une augmentation de la dilution se traduira par un rétrécissement du domaine de la trichloramine.

Cinétiquement parlant, la formation des chloramines peut s'expliquer, selon Soulard [6], par un ensemble de réactions réversibles, parallèles ou successives, en trois étapes. La vitesse de formation du trichlorure d'azote est limitée par la vitesse de formation de la monochloramine qui constitue de ce fait l'étape limitante.

La décomposition des chloramines reste mal connue et divers chemins réactionnels sont possibles ; les produits ultimes de décomposition étant, entre autres, du diazote et des ions chlorure.

Selon Morris [16], la cinétique de décomposition de  $\text{NCl}_3$  est d'ordre 1 par rapport à  $\text{NCl}_3$  en milieu faiblement alcalin ( $\text{pH} 7-9$  ;  $R = 3$ ), et la valeur de la constante de vitesse (qui est fonction du pH) est égale à  $3,4 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  à  $20^\circ\text{C}/\text{pH} 7$  et à  $2,2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  à  $\text{pH} 9$ . A pH acide, dans les domaines d'existence du trichlorure d'azote, elle est comprise entre  $5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  et  $3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

A la lumière, le trichlorure d'azote subit une décomposition radicalaire en dichlore et diazote.

On voit donc que la production spécifique de  $\text{NCl}_3$  nécessite des conditions opérationnelles particulières : d'abord une présence d'eau nécessaire à la génération de  $\text{HOCl}$  par hydrolyse du  $\text{DCCNa}$  (autre que celle naturellement présente sous forme d'eau d'imprégnation et d'inclusion – voir spécification eau dans le tableau II), puis la mise en contact en solution des ions ammonium avec le chlore actif et enfin des conditions de pH et de rapport molaire  $[\text{Cl}^+]/[\text{NH}_4^+]$  convenables.

La formation, en solution, des chloramines dans les réacteurs de synthèse des chloroisocyanuriques par oxydation d'espèces azotées non cycliques est connue et maîtrisée par un suivi rigoureux de la qualité de l'acide isocyanurique

utilisé et des solutions de CDS ou CTS mises en œuvre à la chloration. Ainsi, la teneur en impuretés azotées dans l'AC utilisé pour la préparation des solutions de CDS ou CTS obéit à une spécification sévère (teneur en azote chlorable  $\leq 0,30\%$  dans le cas d'une utilisation pour fabrication d'ATCC ;  $\leq 0,50\%$  dans le cas d'une utilisation pour fabrication de  $\text{DCCNa}$  – spécifications ATO).

Les conditions de stockage des solutions de CDS ou CTS (température, durée du stockage) sont, quant-à-elles, telles qu'elles permettent de minimiser la dégradation des isocyanurates qui génèrent entre autres de l'urée, produit connu pour son aptitude à être chloré en chlorurées, lesquelles se décomposent en  $\text{NCl}_3$  dans certaines conditions [17-18].

## Conclusions

- L'étape obligée pour pouvoir générer des chloramines et en particulier du  $\text{NCl}_3$  à partir de  $\text{DCCNa}$  est son hydrolyse préalable avec génération d'acide hypochloreux. Pour ce faire, un apport d'eau est nécessaire.
- L'ouverture du cycle de l'acide isocyanurique par l'acide hypochloreux en solution aqueuse est très lente et de très faible importance à température ambiante. C'est pourquoi dans les piscines traitées avec des chloroisocyanuriques, on retrouve comme produits ultimes d'hydrolyse, de l'AC (dans le cas d'un traitement à l'ATCC) ou du CMS (dans le cas d'un traitement au  $\text{DCCNa}$ ).
- La mise en contact de  $\text{DCCNa}$  avec une solution d'hypochlorite est à proscrire, car si le pH n'est pas contrôlé, il se formera alors du  $\text{NCl}_3$  qui pourra, **en enceinte fermée**, atteindre la concentration explosive en phase gazeuse. Une explosion de ce type s'est produite en 1993 dans un centre nautique de la région Aquitaine.
- La formation des chloramines **en solution** par oxydation des ions ammonium par l'acide hypochloreux est plus favorisée que *via* l'ouverture du cycle isocyanurique.
- La formation des chloramines par réaction en solution entre l'acide hypochloreux (qui peut être généré par exemple par hydrolyse d'un chloroisocyanurique) et des ions ammonium, est très dépendante :
  - de l'aptitude à l'hydrolyse du chloroisocyanurique :  $\text{ATCC} \gg \text{ADCC} \gg \text{DCCNa}$ ,
  - des conditions de pH et de rapport molaire  $[\text{Cl}^+]/[\text{N(III)}]$ ,
  - de la température.

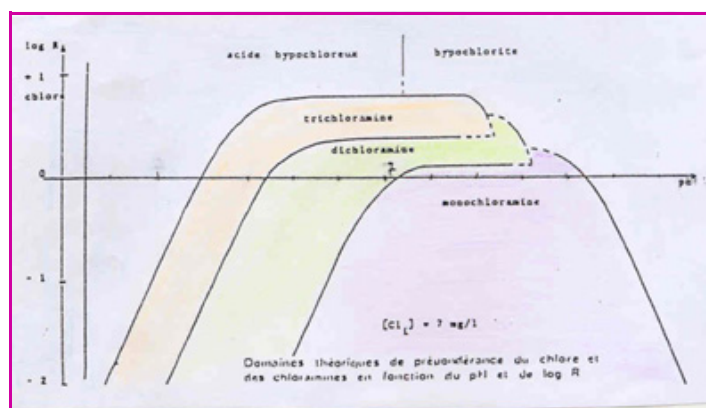


Figure 5 - Domaines d'existence des chloramines à  $25^\circ\text{C}$ ,  $(\text{Cl}^+) = 10^{-4} \text{ M}$  [6].

## Références

- [1] Baillou F., thèse 27/09/1990, Université d'Orléans.
- [2] Dulong P.L., *Schweigger's J. Chem. Pharm.*, **1812**, 8, p. 32.
- [3] Dandres R., *Le Chlore*, INRS.
- [4] O'Brien J.E., Hydrolytic and ionisation equilibria of chlorinated isocyanurate in water, thèse, Harvard University Cambridge, Ma, États-Unis, mai 1972.
- [5] *Rapport interne AZF 243 M.A.*, 08/09/1987.
- [6] Soulard M., thèse 09/1989, Université de Haute Alsace.
- [7] Brevet B.F. 863 264 (FMC), 24/01/78.
- [8] *Rapports internes AZF*, PAU/SM/210, 29/06/1993 et SR 50 n° 450 PG/JS, 17/11/1987.
- [9] *Travail et Sécurité*, avril 2002, p. 13.
- [10] *Rapport interne AZF 89/030/RT*, 23/09/1989.
- [11] *Note AZF PAU/SM/434*, 09/11/1992.
- [12] Brevet US 3,534,033, 13/10/70.
- [13] Brevet US 4,118,570 (OLIN), 03/10/78.
- [14] *Rapport interne AZF JMP/SR40 n° 296*, 14/10/1988.
- [15] Colin C., Brunetto M., Rosset R., *Analisis*, **1987**, 15 (6), p. 268.
- [16] Saguin J.L.S., Morris J.C., *Ann. Arbor. Science*, **1975**, p. 277.
- [17] *Note interne AZF PG n° 216*, 06/01/1983.
- [18] Krashessikova A.A., Furman A.A., *Zhur. Prikl. Khimi*, 44 (10), p. 2183.



J.-M. Paul

### Jean-Michel Paul

est ingénieur au Centre de Recherches et Développement de l'Est (CRDE) de la société ATOFINA<sup>1</sup>. Il a travaillé de 1984 à 1993 au Laboratoire de Recherche de Grande Paroisse Toulouse.



G. Hecquet

### Gérard Hecquet (auteur correspondant)

est conseiller chez ATOFINA<sup>2</sup> après avoir exercé sa carrière au sein de cette société. Il a également exercé des fonctions d'enseignement à l'ENSC Lille et à Centrale Lille et de recherche au CNRS.



J.-L. Mieloszynski

### Jean-Luc Mieloszynski

est professeur de chimie organique à la Faculté des sciences de l'Université de Metz<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> ATOFINA, Centre de Recherches et de Développement de l'Est, BP 61005, 57501 Saint-Avold Cedex.

Tél. : 03 87 91 72 90. Fax : 03 87 91 78 47.

Courriel : jean-michel.paul@atofina.com

<sup>2</sup> ATOFINA, 4-8 Cours Michelet, 92091 Paris La Défense 10.

Tél. : 01 49 00 77 74. Fax : 01 49 00 94 98.

Courriel : gerard.hecquet@atofina.com

<sup>3</sup> Laboratoire de chimie et applications, Équipe synthèses et applications organiques, 1 bd Arago, CP 87811, 57078 Metz Cedex 3.

Tél. : 03 87 54 74 86.

Courriel : mielo@sciences.univ-metz.fr



## La protection ponctuelle en air ultra-propre : notre métier

Erea conçoit, réalise et installe des équipements aérauliques en air ultra-propre, en standard ou sur mesure.



**www.erea.com**  
Nouveauté sur notre site web  
**l'espace membres**

vidéos,  
démonstrations,  
évaluez votre projet,  
assistance client,  
fiches produits



**Études et Réalisation d'Équipements Aérauliques**  
Route de Barleux F.80200 PERONNE  
Tel. : 33 (0)3 22 84 39 99 - Fax : 33 (0)3 22 84 40 60  
e-mail : contact@erea.com