

FLUORURE D'HYDROGENE 2008

FABRICATION INDUSTRIELLE

La fluorite de qualité acide, à plus de 97 % de CaF₂, est à la base de la fabrication du fluorure d'hydrogène, lui-même donnant, en solution aqueuse, l'acide fluorhydrique et l'ensemble des divers fluorures.

La fluorite doit avoir une teneur la plus réduite possible en silice afin d'éviter des pertes de HF par formation de SiF₄ et H₂SiF₆. L'acide sulfurique est généralement à 100 % ou sous forme d'oléum afin d'obtenir HF anhydre. La réaction suivante est réalisée :



Elle a lieu, vers 300°C, dans un four rotatif. HF gazeux est purifié pour donner une pureté de 99,9 % pour HF anhydre. La consommation de CaF₂ est de 2,2 t/t de HF, celle d'acide sulfurique de 2,7 t/t de HF. [CaSO₄](#), l'anhydrite sous-produite, peut être valorisé dans la fabrication du [plâtre](#), après neutralisation à sec à l'aide de chaux.

Stockage : HF anhydre (température d'ébullition sous une atmosphère : 19,5°C) peut être stocké dans des récipients en acier ou en plastiques. Le verre, à base de silice, est à proscrire car il forme des fluorures volatils.

Recyclage : la défluoruration de l'hexafluorure d'uranium appauvri et sa transformation en oxyde pour son stockage fournit de l'acide fluorhydrique qui peut être recyclé, par exemple, 20 000 t/an de HF à 70 % pour Areva à Pierrelatte.

PRODUCTIONS

Fin 2008, en Chine, les capacités de production sont de 1 million de t avec une production de 679 000 t. Arkema, possède, dans ce pays, 20 000 t/an de capacité de production de HF, à Changshu.

Les capacités de production aux Etats-Unis sont de 210 000 t par Honeywell (130 000 t) à Geismar, en Louisiane et Du Pont (80 000 t) à La Porte au Texas.

Les capacités de production mexicaines sont de 143 000 t par Mexichem Fluor (94 000 t) à Matamores, par Solvay (36 000 t) à Juarez, Industrias Quimicas (7 000 t) à San Luis de Potosi et Quimbasicos (6 000 t) à Monterrey.

Les capacités de production canadiennes sont de 86 000 t par Honeywell (52 000 t) à Amherstburg, dans l'Ontario et Alcan (34 000 t) à Jonquière, au Québec.

En 2008, la production dans l'Union européenne est de 200 000 t sur 9 sites, dans 4 pays.

- En Allemagne, à Leverkusen par [Lanxess](#), à Dohna et Stulln par [Fluorchemie](#), à Seelze par [Honeywell](#), à Bad Wimpfen par [Solvay](#).
- En Espagne, à Onton (Cantabrique) par [Derivados del Fluor](#) avec une capacité de 60 000 t.
- En Italie, à Porto Marghera par [Solvay](#) et Assemini par [Fluorsid](#) avec une capacité de production de 40 000 t/an.
- Au Royaume-Uni, à Runcorn par [Mexichem](#).

UTILISATIONS

Secteurs d'utilisation :

Fluorocarbures	58 %	Décapage des métaux	3 %
Métallurgie de l'aluminium	13 %	Combustible nucléaire	2 %
Catalyse d'alkylation	3 %		

Source : The Innovation Group

- La fabrication de carbures chlorofluorés et fluorés : les hydrochlorofluorocarbures (HCFC) sont remplacés progressivement par les hydrofluorocarbures (HFC). Les HCFC 141b et 142b sont employés comme agents gonflants de mousses polyuréthane. Par ailleurs, le HCFC 142b est utilisé comme matière première pour fabriquer le difluoro-1,1 éthène, monomère du PVDF. Les HFC 134a, 143a, 32 et 125 sont utilisés comme fluides frigorigènes à faible pouvoir destructeur de la couche d'ozone. Le HCFC 22 est le monomère pour la fabrication de polymères fluorés ("Téflon" ou [polytétrafluoréthylène](#) (PTFE)). La production de PTFE est réalisée, en 2007, à 30 % en Chine, ce pays consommant, par ailleurs 28 % de la production mondiale. Le PTFE représente 60 % de la production mondiale de polymères fluorés.

- L'élaboration de [AlF₃](#) (par attaque de l'[alumine](#)) et de la [cryolite](#) qui entrent, dans la composition du bain d'électrolyse de l'alumine (cryolithe : 83 %, AlF₃ : 7 %, CaF₂ : 5 %, Al₂O₃ : 5 %) pour produire l'[aluminium](#). Il faut entre 20 et 60 kg de spath fluor par tonne de Al. La cryolithe est également utilisée comme abrasif et pour la fabrication du verre opale. Ce dernier est obtenu par une dispersion de fins cristaux de fluorure de calcium et de sodium au sein du verre, avec une teneur en fluorure comprise entre 3,5 et 4 %.

- La fabrication de fluorures métalliques et de divers autres fluorures, par exemple, NaF présent, en particulier, dans les dentifrices, KF dans le sel de table fluoré, BaF₂ utilisé comme fondant et opacifiant dans les émaux de l'industrie céramique.

- HF est utilisé comme catalyseur pour réaliser l'alkylation du pétrole et ainsi augmenter l'indice d'octane du fuel et également pour produire de l'alkylbenzène linéaire (LAB) lui même destiné à former du sulfonate linéaire d'alkylbenzène (LAS) composant des lessives liquides et des produits pour lave vaisselle.

- Un mélange HF - H₂SO₄ est employé pour graver le verre et lors du traitement final du verre cristal. Le verre dépoli des lampes est obtenu à l'aide d'un mélange : HF - difluorure d'ammonium. Les mélanges HF - HNO₃ sont utilisés dans le traitement de surface des aciers inoxydables. HF est utilisé en électronique et microélectronique pour la gravure de la silice.

- Par ailleurs, HF est utilisé d'une part pour produire le tétrafluore d'uranium et d'autre part est la source du fluor, obtenu par électrolyse, utilisé pour oxyder UF₄ en UF₆, ce dernier permettant l'[enrichissement de l'uranium](#) en ²³⁵U (voir le chapitre [uranium](#)). En France, Areva, consomme 4 700 t/an de HF anhydre pour ces activités. Cette production génère 200 t/an de fluorure de calcium synthétique, sous produit de l'élimination des ions fluorures en excès.

Producteurs de produits fluorés :

- [DuPont](#) : n°1 mondial avec les HCFC et HFC Freon[®] et Suva[®], le PTFE Teflon[®]. En France, l'usine de Villiers Saint-Paul (60) produit des polymères fluorés pour la protection des surfaces de papier et de cuir ainsi que des tensioactifs pour mousses extinctrices.

- [Arkema](#) produit des HCFC et HFC sous le nom de Forane[®] dans ses unités de production de [Pierre Bénite](#) (69), en France, Zaramillo, en Espagne, Calvert City (Kentucky) aux Etats-Unis et Changshu, en Chine. C'est le n°2 mondial pour la production de produits fluorés. Le groupe produit du polyfluorure de vinylidène (PVDF) sous le nom de Kynar[®] à Pierre Bénite et Calvert City. A Pierre Bénite, production également de divers produits fluorés : BF₃ destiné à l'industrie pharmaceutique et la pétrochimie et du bromotrifluorométhane destiné à la fabrication d'insecticides.
- [Solvay](#) : produit des HCFC et HFC sous le nom de Solkane[®]. Les usines de production sont situées à Alorton (Illinois) et Catoosa (Oklahoma) au Etats-Unis, Ciudad Juarez au Mexique, Porto Marghera et Spinetta, en Italie, Bad Wimpfen et Francfort, en Allemagne, Tarragone, en Espagne. En France production de HCFC, HFC et PVDF à Tavaux (39). En 1997, Solvay est devenu propriétaire de la mine de fluorite d'Okosuru, en Namibie.
- [Mexichem](#) : produit des HCFC et HFC sous le nom d'Arcton[®], Klea[®] et Zephex[®]. Les usines de production sont situées à Saint-Gabriel (Louisiane, Etats-Unis), Mihara (Japon) et Runcorn (Royaume-Uni). Mexichem a acquis en 2010 les activités de Ineos.
- [Honeywell](#) : produit des HCFC et HFC sous le nom de Genetron[®].

Toxicité

L'acide fluorhydrique est un produit particulièrement toxique et corrosif qui d'une part, par contact avec la peau, donne des brûlures très douloureuses et qui d'autre part, diffusant rapidement dans l'organisme, induit une intoxication généralisée, aiguë et grave. En effet, HF, en solution aqueuse, libère des ions fluorure qui réagissent avec les ions calcium et magnésium du sang en formant brutalement des fluorures de calcium et magnésium ainsi que de la fluorapatite. Cela se traduit par des hypocalcémie et hypomagnésémie. La précipitation des ions calcium et magnésium se traduit, pour compenser cette perte de cations, par le transfert d'ions potassium des cellules vers le sang, donnant ainsi une hyperkaliémie (excès de potassium dans le plasma sanguin). Les fortes douleurs occasionnées par les brûlures avec HF seraient dues à cet excès de potassium qui irriterait les terminaisons nerveuses. L'intoxication se traduit rapidement par des atteintes rénales et hépatiques, une insuffisance respiratoire et un arrêt cardiaque.

Le délai d'apparition des lésions est d'autant plus long, jusqu'à 24 h, que la solution est diluée. Pour la manipulation de HF, les gants en latex ou en caoutchouc butyle sont à déconseiller. Le port de gants en téflon[®] est recommandé.

Les traitements sont à base de gluconate de calcium sous forme de gel à 2,5 % pour la peau, solution à 1 % pour les yeux, oxygène pur et respiration d'un brouillard de solution de glucomate à 2,5 % pour une inhalation de HF, solutions à base de calcium, lait ou eau par voie orale pour des ingestions de HF.