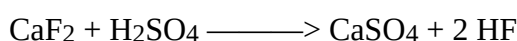


## FLUORURE D'HYDROGENE 2013

### FABRICATION INDUSTRIELLE

La fluorite de qualité acide, à plus de 97 % de CaF<sub>2</sub>, 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 SiF<sub>4</sub> et H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, volatils. 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 CaF<sub>2</sub> est de 2,2 t/t de HF, celle d'acide sulfurique de 2,7 t/t de HF. [CaSO<sub>4</sub>](#), l'anhydrite sous-produite, peut être valorisée dans la fabrication du [plâtre](#), après neutralisation à sec à l'aide de chaux. Par exemple l'usine d'Ekandustria de Sepfluor, en Afrique du Sud, avec une capacité de production de 60 000 t/an de HF devrait coproduire 216 000 t/an d'anhydrite, CaSO<sub>4</sub>.

**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

En 2013, la production mondiale est de 1,183 million de t dont 395 000 t en Chine, 377 000 t en Amérique du Nord, 195 000 t dans l'Europe de l'Ouest.

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 détenues par Mexichem Fluor (154 000 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.

En 2014, la production de Mexichem est de 106 408 t.

Les capacités de production canadiennes sont assurées par [Rio Tinto Alcan](#) (34 000 t) à Jonquière, au Québec.

En 2015, la production dans l'Union européenne est de 240 000 t/an 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 Ontón (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](#).

[Arkema](#), possède en Chine, 20 000 t/an de capacité de production de HF, à Changshu.

**Commerce international** : en 2013. Exportations mondiales : 460 000 t, importations mondiales : 453 000 t.

- Principaux pays exportateurs : Chine : 205 000 t, Mexique : 103 000 t, Allemagne : 62 000 t.

- Principaux pays importateurs : États-Unis : 118 000 t, Japon : 88 000 t, Corée du Sud : 86 000 t, Taïwan : 39 000 t.

## **UTILISATIONS**

**Consommation** : en 2013, la consommation mondiale est de 1,13 million de t dont 381 000 t en Amérique du Nord, 192 000 t en Chine, 177 000 t en Europe de l'Ouest.

**Secteurs d'utilisation** :

Fluorocarbures	58 %	Décapage des métaux	3 %
Métallurgie de l' <a href="#">aluminium</a>	13 %	<a href="#">Combustible nucléaire</a>	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.

En 2013, les capacités mondiales de production du HFC-134a sont de 175 000 t/an, à 32 % en Chine, 28 % au Mexique, 26 % aux États-Unis, 13 % en Europe. Celles du HFC-125, de 60 000 t/an, à 60 % en Chine, 37 % aux États-Unis, 3 % au Mexique.

Le HCFC 22 est le monomère pour la fabrication de polymères fluorés ("Téflon" ou [polytétrafluoréthylène](#) (PTFE)). Le PTFE représente 60 % de la production mondiale de polymères fluorés.

- L'élaboration de [AlF<sub>3</sub>](#) (par attaque de l'[alumine](#)) et de la [cryolite](#) qui entrent, dans la composition du bain d'électrolyse de l'alumine (cryolithe : 83 %, AlF<sub>3</sub> : 7 %, CaF<sub>2</sub> : 5 %, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 5 %) pour produire l'[aluminium](#). Il faut entre 20 et 60 kg de spath fluor par tonne d'aluminium. 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 production mondiale de trifluorure d'aluminium est, en 2013, de 1,023 million de t dont 627 000 t en Chine, 109 000 t en Europe de l'Ouest, 103 000 t en Amérique du Nord.

Le commerce international, en 2013, a porté sur un total mondial de 297 000 t d'exportations et 240 000 t d'importations.

- Principaux pays exportateurs : Chine : 147 000 t, Mexique : 47 000 t, Tunisie : 30 000 t, Italie : 24

000 t.

- Principaux pays importateurs : Russie : 44 000 t, États-Unis : 43 000 t, Emirats Arabes Unis : 32 000 t, Australie : 22 000 t.

Producteurs :

En 2014, la production de Mexichem est de 44 584 t.

Rio Tinto Alcan possède une capacité de production de 60 000 t/an à Jonquière, au Québec, Canada.

En Tunisie, les Industries Chimiques du Fluor, possèdent, depuis 1976, à Gabès, une capacité de production de 42 000 t/an à partir de 75 000 t/an de fluorite acide, 45 000 t/an d'hydroxyde d'aluminium, 55 000 t/an d'acide sulfurique et 20 000 t/an d'oléum.

La consommation mondiale a été de 1 million de t dont 499 000 t en Chine, 103 000 t en Amérique du Nord, 74 000 t en Europe de l'Ouest.

- 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, BaF<sub>2</sub> 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 - H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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 - HNO<sub>3</sub> 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 tétrafluorure d'uranium et d'autre part est la source du difluor, obtenu par électrolyse, utilisé pour oxyder UF<sub>4</sub> en UF<sub>6</sub>, ce dernier permettant l'enrichissement de l'uranium en <sup>235</sup>U (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<sup>®</sup> et Suva<sup>®</sup>, le PTFE Teflon<sup>®</sup>. 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 de nom de Forane<sup>®</sup> 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<sup>®</sup> à Pierre Bénite et Calvert City. A Pierre Bénite, production également de divers produits fluorés : BF<sub>3</sub> 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<sup>®</sup>. Les usines de production sont situées à Alorton (Illinois) et Catoosa (Oklahoma), aux 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).

- [Mexichem](#) : produit des HCFC et HFC sous le nom d'Arcton<sup>®</sup>, Klea<sup>®</sup> et Zephex<sup>®</sup>. 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<sup>®</sup>.

## **TOXICITE**

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<sup>®</sup> 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, [dioxygène](#) 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.