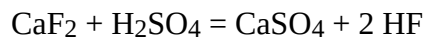


FLUORURE D'HYDROGENE 2019

Fabrication industrielle

La [fluorine](#) 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 fluorine doit avoir une teneur la plus réduite possible en [silice](#), moins de 1 %, afin d'éviter des pertes de HF par formation de SiF₄ et H₂SiF₆, volatils. De même, celle en carbonate de calcium doit être limitée, à moins de 1,5 %, afin d'éviter une consommation élevée d'acide. 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 valorisée dans la fabrication de chapes de protection de sols, 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 prévue de 60 000 t/an de HF devrait coproduire 216 000 t/an d'anhydrite, CaSO₄.

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, avec par exemple, 20 000 t/an de HF à 70 % pour [Orano](#), ex-Areva, à Pierrelatte (26).

Productions

Capacités mondiales de production, en 2019 : sur un total de 2,959 millions de t. Répartition :

en %

Chine	67 %	Allemagne	4 %
États-Unis	7 %	Espagne	2 %
Mexique	7 %	Italie	2 %
Inde	5 %	Russie	2 %

Source : Orbia

En 2015, la production mondiale a été de 1,069 million de t dont 414 000 t en Chine, 315 000 t en Amérique du Nord, 170 000 t en Europe, 118 000 t dans le reste de l'Asie.

Le principal producteur chinois est la société [Do-Fluoride](#) (DFD) qui détient environ 10 % des capacités mondiales de production.

Les capacités de production aux États-Unis sont de 210 000 t/an par [Honeywell](#) (130 000 t/an) à Geismar, en Louisiane et [Chemours](#), issu de Du Pont (80 000 t/an) à La Porte au Texas.

Les capacités de production mexicaines sont détenues par [Koura](#), société du groupe Orbia (143 000 t/an) à Matamores, par [Solvay](#) (36 000 t/an) à Juarez et [Quimbasicos](#) (6 000 t/an) à Monterrey.

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

En 2019, la production dans l'Union européenne est de 160 723 t sur 8 sites.

- En Allemagne, avec 87 088 t, 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/an.
- En Finlande avec 16 879 t.
- En Italie, avec 560 t, à Porto Marghera et Assemini par [Fluorsid](#). Par ailleurs, produit de l'acide fluorhydrique à Odda, en Norvège.

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

Commerce international : en 2019.

Principaux pays exportateurs : sur un total de 524 366 t.

en tonnes			
Chine	262 750	Espagne	21 854
Mexique	103 492	Taipei chinois	20 848
Allemagne	51 393	États-Unis	19 963
Japon	24 560	Singapour	5 645

Source : ITC

Les exportations chinoises sont principalement destinées à 35 % au Japon, 27 % à la Corée du Sud, 15 % à Taipei chinois.

Principaux pays importateurs : sur un total de 551 869 t.

en tonnes			
États-Unis	124 492	France	23 293
Corée du Sud	112 807	Malaisie	16 079
Japon	93 695	Thaïlande	14 883
Taipei chinois	45 285	Pays Bas	14 375

Source : ITC

Les importations des États-Unis proviennent principalement à 91 % du Mexique, 2 % de Chine.

Situation française

En 2019.

Production : par [Orano](#), à Pierrelatte (26) lors de la défluoruration de l'hexafluorure d'[uranium](#) appauvri et de sa transformation en oxyde pour son stockage avec une capacité de production de 20 000 t/an de HF à 70 %.

Exportations : confidentielles.

Importations : 23 297 t à 42 % d'Allemagne, 38 % d'Italie, 9 % d'Espagne.

Utilisations

Consommations : en 2019, la consommation mondiale est de 1,54 million de t.

Secteurs d'utilisation : en 2019.

Fluorocarbures	60 %	Catalyse d'alkylation	2 %
Métallurgies	11 %	Combustible nucléaire	1 %
Industries du verre	3 %		

Source : IHS Markit

- La fabrication de carbures 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. Toutefois, ils ont un impact important sur l'effet de serre. Par exemple le potentiel de réchauffement global (PRG) du HFC 134a est de 1 430 équivalent CO₂. En 2016, [l'amendement de Kigali](#) au protocole de Montréal consiste à réduire progressivement la consommation et la production de HFC. Par exemple, dans l'Union européenne, le HFC 134a sera interdit en 2022. Les HFC tendent à être remplacés par d'autres composés, par exemple, le HFO 1234yf qui a un PRG 80 fois plus faible que le HFC 134a.
En 2016, la production du HFC-134a est de 207 750 t, à 38 % en Asie-Pacifique, 28 % en Amérique du Nord, 15 % en Amérique Latine. En 2013, la capacité de production du HFC-125, est 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, avec 160 000 t/an, représente 60 % de la production mondiale de polymères fluorés.
La production d'élastomères fluorés (Viton...) est de 30 000 t/an.
- L'élaboration de [AlF₃](#) (voir ce chapitre) et de la [cryolite](#) (Na₃AlF₆) synthétique qui entrent, dans la composition du bain d'électrolyse de l'alumine (cryolithe : 83 %, AlF₃ : 7 %, CaF₂ : 5 %, Al₂O₃ : 5 %) pour produire l'[aluminium](#). La cryolite 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 tétrafluorure d'uranium et d'autre part est la source du difluor, 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, [Orano](#), ex-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 :

- [Chemours](#) : n°1 mondial avec les HCFC et HFC Freon[®] et Suva[®], le PTFE Teflon[®], le HFO Opteon[®]. 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, HFC et HFO sous le nom de Forane[®] dans ses unités de production de Pierre Bénite (69), en France, Calvert City (Kentucky) aux États-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), aux États-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).
- [Koura](#) : produit des HCFC et HFC sous le nom d'Arcton[®], Klea[®] et Zephex[®]. Les usines de production sont situées à Saint-Gabriel (Louisiane, États-Unis), Mihara (Japon) et Runcorn (Royaume-Uni). Koura, ex-Mexichem a acquis en 2010 les activités de Ineos. En 2015, la production de gaz réfrigérants a été de 63 958 t.
- [Honeywell](#) : produit des HCFC, HFC et HFO sous le nom de Genetron[®] et Solstice[®].

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, [dioxygène](#) pur et respiration d'un brouillard de solution de gluconate à 2,5 % pour une inhalation de HF, solutions à base de calcium, lait ou eau par voie orale pour des ingestions de HF.