

SULFATE DE SODIUM 1993

Le sulfate de sodium, appelé également sel de Glauber ($\text{Na}_2\text{SO}_4, 10\text{H}_2\text{O}$) lorsqu'il est hydraté, est soit extrait de dépôts naturels (Canada, États-Unis, Turkménistan, Espagne...), soit fabriqué industriellement : directement ou récupéré comme sous-produit lors de diverses fabrications chimiques (méthionine...). La production se répartit environ moitié-moitié entre ces deux origines.

ÉTAT NATUREL :

Le sulfate de sodium, comme le carbonate de sodium ou le chlorure de sodium, est un sel soluble dans l'eau qui ne peut se rencontrer, à l'état solide, que lorsque certaines conditions sont réunies et, en particulier, un climat aride qui permet la concentration du sel dans des mers fermées ou des lacs et sa précipitation. Ce processus est en cours actuellement, ou s'est produit au cours des temps géologiques (dépôts fossiles).

Dépôts naturels de sulfate de sodium :

Minerais : principaux : thénardite (Na_2SO_4), mirabilite ou sel de Glauber ($\text{Na}_2\text{SO}_4, 10\text{H}_2\text{O}$), glaubertite ($\text{Na}_2\text{SO}_4, \text{CaSO}_4$), glaserite ($\text{Na}_2\text{SO}_4, 3\text{K}_2\text{SO}_4$).

Gisement du Kara-Bogaz-Gol : dépôt en cours de formation, exploité depuis 1939, dans la lagune de Kara Bogaz située au Turkménistan, sur la rive orientale de la mer Caspienne.

Cette lagune, peu profonde, ne reçoit pas de rivière et subit une forte évaporation sous un climat aride (précipitations < 100 mm/an). Elle est en communication intermittente avec la mer Caspienne.

Les couches de glaubertite sont situées sous environ 4 m de halite (NaCl) et 3 à 8 m de vases.

Le gisement est exploité à l'aide d'un réseau de puits qui pompent des saumures (10 millions de m^3/an).

Gisements canadiens : capacité de production : 800 000 t/an. Les gisements sont situés dans la province d'Alberta et surtout dans celle du Saskatchewan.

- Les dépôts du lac Metisko (Alberta) sont exploités par la société Alberta Sulphate Ltd.
- Au Saskatchewan, la société Saskatchewan Minerals exploite des saumures et des couches de sel à Ingebrigt (capacité : 162 000 t/an) et Chaplin (capacité : 110 000 t/an). Les saumures sont déversées dans des étangs d'évaporation où les sels dissous se concentrent puis, en automne, la baisse des températures permet la précipitation du sulfate de sodium.

Gisements des États-Unis : le sulfate de sodium est extrait de saumures.

- A Westend (Californie), du sulfate de sodium est récupéré (capacité : 200 000 t/an), ainsi que du borax et du carbonate de sodium, lors du traitement des saumures du lac Searles, exploitées par la société North American Chemical Corp. (voir les chapitres consacrés à ces produits).
- A Briwnfield et Seagraves (Texas), capacité : 150 000 t/an exploités par Ozark Mahoning Co.
- A Ogden (Utah), au bord du grand lac salé, capacité de 135 000 t/an, exploité par la société Great Salt Lake Minerals and Chemical Corp.

Gisements espagnols : se sont des dépôts fossiles.

- L' "Unitad salina" située dans le bassin sédimentaire de Madrid est exploitée dans les mines de Sulquisa près de Villaconejos et de El Castellar près de Villarrubia de Santiago.

- Mine de Sulquisa : le gisement de glaubertite est situé sous environ 20 m de stérile. Il est exploité à l'aide de la méthode des étangs de dissolution. Cette méthode consiste à décaper la couche stérile puis à dissoudre la glaubertite, fracturée par des explosifs, dans des saumures de retour de l'usine de récupération du sulfate de sodium. $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ précipite par refroidissement et est séparé à l'aide d'hydrocyclones.

- Mine d'El Castellar : le gisement de thénardite et de glaubertite (5 à 8 m d'épaisseur) est exploité à l'aide de techniques minières classiques des exploitations souterraines (méthode des chambres et piliers). Le minerai, après concassage, est dissous puis le sulfate est précipité par évaporation. Les réserves sont estimées à 10 millions de t.

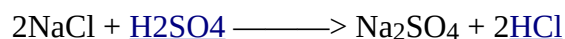
- Le gisement de Cerezo de Rio Tiron est situé près de Burgos, dans le bassin de l'Ebre. Une couche de 8 m de glaubertite est exploitée par la méthode des étangs de dissolution. La teneur en Na_2SO_4 est d'environ 40 %. Il est exploité par la société Criaderos Minerales y Derivados SA (Crimidesa).

PRODUCTIONS de sulfate naturel : Monde : de 2,5 à 3 millions de t/an.

Principaux pays producteurs : Canada, Turkménistan, Espagne, Mexique, Etats-Unis, Turquie, Argentine, Chili...

FABRICATION INDUSTRIELLE du sulfate de sodium synthétique.

Par synthèse directe, selon le procédé Mannheim, utilisé par les sociétés du groupe [EMC](#), Tessenderlo Chemie (Tessenderlo, Belgique) et Produits Chimiques de Loos (Loos (59), France). La réaction, mise en œuvre dans des fours à moufle, à 500-600°C est la suivante :



Il est également sous-produit lors de diverses fabrications : fibres textiles (rayonne), [acide borique](#), papier, carbonate de lithium, méthionine (procédé [Rhône-Poulenc](#)), dichromate de sodium, vitamine C, caprolactame, [uranium](#), [épuration des fumées](#)...

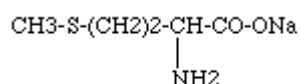
En Europe, sauf en Espagne, la production est uniquement synthétique.

Un exemple de sous-production de Na_2SO_4 : la fabrication de la méthionine : selon le procédé Rhône-Poulenc de production de la méthionine en poudre utilisée en alimentation animale. La méthionine est un acide aminé essentiel non synthétisé par l'homme ou les animaux présent, en faible quantité, dans les céréales.

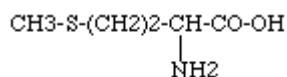
La synthèse de la méthionine (acide 2-amino-4-(méthylthio)butyrique) s'effectue en 3 étapes :

- Synthèse de l'hydantoïne : par action du cyanure de sodium, en présence d'[ammoniac](#) et de [dioxyde de carbone](#), sur l'aldéhyde méthylthiopropionique (AMTP).

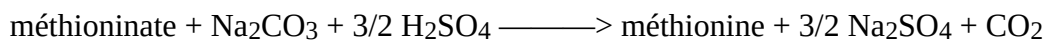
- Hydrolyse de l'hydantoïne dans la solution formée lors de la première étape, par de l'hydroxyde de sodium, en présence du [carbonate de sodium](#) de la solution : on obtient le méthioninate de sodium :



- Formation de la méthionine :



par neutralisation à l'aide d'[acide sulfurique](#) :



La production de sulfate de sodium est de l'ordre de 1,3 t/t de méthionine.

En France, les capacités de production annuelles de sulfate de sodium de Rhône-Poulenc sont de 90 000 t, dans les 2 sites de Roussillon (38) et Commentry (03). Rhône-Poulenc dispose également d'une unité au Brésil et a licencié le procédé à des sociétés installées en Russie et en Chine. Rhône-Poulenc, Degussa et Novus (États-Unis) détiennent plus de 85 % du marché mondial de la méthionine, dont 30 % pour Rhône-Poulenc. Le principal débouché (à 90 %) est l'alimentation de la volaille (2 à 3 g/kg d'aliment, soit au total 4 à 5 g par poulet). La consommation mondiale de méthionine synthétique est d'environ 300 000 t/an.

PRODUCTION de sulfate synthétique : en 10³ t de capacités annuelles, en Europe, en 1993 :

France	: 146	Royaume Uni	: 102
Autriche	: 119	Italie	: 96
Belgique	: 113	Finlande	: 80
Allemagne (1994)	: 103	Pays-Bas	: 26

PRODUCTION du sulfate naturel et synthétique : Monde : environ 5 millions de t/an.

États-Unis (1996) : 608 000 t, Espagne (1993) : 600 000 t, Allemagne (1994) : 103.

PRODUCTEURS : principaux en Europe de l'Ouest, en 1993, en milliers de t/an de capacités.

- Sulfate naturel : producteurs espagnol.

Crimidesa (Cerezo de Rio Tiron)	: 300	Sulquisa (Colmenar de Oreja)	: 200
FMC-Foret (Tolède)	: 200	Union Salinera (Villambria)	: 100

- Sulfate synthétique :

EMC (Tessenderlo Loos)	: 158	Enimont (Italie)	: 79
Lenzing (Autriche)	: 108	Akzo (Allemagne, Pays-Bas)	: 76

Rhône-Poulenc : 90
(France)

British Chrome : 76
(Royaume Uni)

SITUATION FRANÇAISE : en 1993.

- Production : 135 000 t.

Producteurs :

- Rhône-Poulenc : capacité de production : 90 000 t/an, provenant de la fabrication de la méthionine. Usines à Roussillon (38) et Commentry (03).

- Les Produits Chimiques de Loos, groupe EMC (59), capacité de 48 000 t/an, par synthèse selon le procédé Mannheim.

- Cogema, à Lodève (34) : 8 000 t/an, sous-produit de la concentration de minerais d'uranium lors de l'obtention d'uranates.

UTILISATIONS :

Secteurs d'utilisation : en 1993.

Détergents : 72 %

Alimentation : 5 %
animale

Verre : 10 %

Textiles, : 5 %
tanneries

- Détergents : les lessives en poudre classiques contiennent de 9 à 24 % de Na₂SO₄, mais seulement de 4 à 5 % pour les poudres compactes. La diminution de la teneur en sulfate de sodium est à l'origine de ces dernières. Dans les lessives en poudre, le sulfate de sodium joue le rôle de fluidifiant et d'antimottant.

- Industrie du verre : le sulfate de sodium se décompose, vers 1200°C selon la réaction :



Le dégagement gazeux produit par cette décomposition, qui a lieu à une température plus élevée que celle du carbonate de sodium, facilite l'affinage du verre. Le sulfate de sodium est introduit à des teneurs < 1 %, en fin d'affinage.