

SULFATE DE SODIUM 2013

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, Espagne, Turquie...), soit fabriqué industriellement : directement ou récupéré comme sous-produit lors de diverses fabrications chimiques ([viscose](#), acide borique, acide ascorbique, resorcine, cellulose, pigments de silice, dichromate de sodium, [méthionine...](#)) ou lors du traitement des batteries usagées.

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 dans des dépôts fossiles.

Dépôts naturels de sulfate de sodium :

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

Gisements canadiens : ils sont exploités dans la province du Saskatchewan où la société [Saskatchewan Mining and Minerals](#) exploite des saumures et des couches de sel à Chaplin depuis 1948 et Ingebrigt depuis 1966 avec au total une capacité de production de 285 000 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. En 2009, après 61 ans d'exploitation, la production a atteint 10 millions de t.

Les saumures du lac Whiteshore, sont exploitées à Palo, par la société Nanostructured Minerals Corporation, avec une capacité de production de 100 000 t/an.

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 [Searles Valley Minerals](#), filiale du groupe indien [Nirma](#) (voir les chapitres consacrés à ces produits). Les réserves sont de 450 millions de t. Le sulfate de sodium représente 35 % des sels en solution.

- A Brownfield et Seagraves (Texas), capacité : 150 000 t/an exploités par [Cooper Naturel Resources](#) (CNR).

Gisement mexicain : la saumure de la Laguna del Rey, dans l'état de Coahuila, est exploitée à Quirey par la société Quimica del Rey, filiale du groupe [Industrias Peñoles](#). En 2013, la production a été de 641 500 t. En 2015, la capacité de production doit être portée à 780 000 t/an.

Gisements espagnols : se sont des dépôts fossiles.

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

- Mine de Sulquisa : le gisement de glauberite 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 glauberite, 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. Avec une capacité de production de 300 000 t/an, la mine est exploitée par la société [Sulquisa](#), joint venture entre le groupe espagnol [Minersa](#) et le groupe mexicain [Industrias Peñoles](#).

- Mine d'El Castellar : le gisement de thénardite, avec une teneur de 62 à 65 %, et de glauberite (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 cristallise par évaporation. Les réserves sont estimées à 10 millions de t. Avec une capacité de production de 385 000 t/an, la mine est exploitée par la société [Minera de Santa Marta](#) (MSM), filiale du groupe [SAMCA](#).

- Le gisement de Cerezo de Río Tirón est situé près de Burgos, dans le bassin de l'Ebre. Une couche de 8 m de glauberite, avec une teneur de 32 à 40 %, est exploitée à ciel ouvert par la méthode des étangs de dissolution. Il est exploité, avec plus de 700 000 t/an, par la Compañía Minera Río Tirón, filiale du [Grupo Crimidesa](#).

La société Minera de Santa Marta exploite également ce dépôt, à Belorado avec 240 000 t/an.

Gisements turcs : le sulfate de sodium est extrait de lacs salés ou de dépôts fossiles, principalement par la société [Alkim Alkali Kimya](#), qui possède une capacité de production 410 000 t/an. En 2013, la production a été de 290 186 t. La production est issue de l'exploitation des saumures du lac Acigol dans l'usine de Koralkim, avec une capacité de production de 180 000 t/an, de celles des lacs de Tersakan et Bolluk dans l'usine de Konya-Cihanbeyli, avec une capacité de 80 000 t/an et du gisement souterrain de Cayirhan, avec une capacité de 150 000 t/an. Les réserves du gisement de Cayirhan sont de 196 millions de t de glauberite renfermant 65 millions de t de sulfate de sodium.

Gisement russe : situé dans la région de l'Altaï, les saumures du lac Kuchuk qui contiennent 7 % de sulfate de sodium, sont exploitées par la société [Kuchuksulphate](#). Les saumures sont pompées dans des étangs de cristallisation où, lorsque la température est inférieure à 5°C, la mirabilite cristallise. La capacité de production est 600 000 t/an.

Productions de sulfate naturel : dans le monde, environ 8 millions de t/an.

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

En 2012, la production espagnole a été de 1,224 million de t de sulfate de sodium contenu dont 1,050 million de t dans de la glauberite et 175 000 t dans de la thénardite. Les exportations ont porté sur 982 274 t destinées pour 31,5 % au Brésil, 12,9 % au Vénézuéla, 7,6 % à l'Algérie, 6,1 % à l'Argentine, 5,9 % au Maroc, 4,9 % à l'Italie, 4,5 % à la Tunisie... L'Espagne est le seul pays producteur de sulfate de sodium naturel de l'Union européenne.

Réserves : les réserves mondiales sont estimées à 3,3 milliards de t. En millions de t :

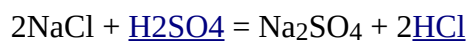
Etats-Unis	860	Turquie	100
Espagne	180	Canada	84

Des ressources identifiées sont présentes dans les pays suivants : Botswana, Egypte, Italie, Mongolie, Roumanie, Afrique du Sud.

Aux Etats-Unis, dans le Grand Lac Salé de l'Utah, actuellement non exploité pour le sulfate de sodium contenu, ce dernier représente 12 % des sels contenus. Ses réserves sont de 400 millions de t.

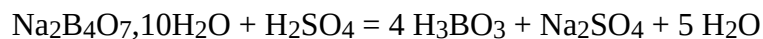
FABRICATION INDUSTRIELLE du sulfate de sodium synthétique :

Il peut être préparé par synthèse directe, selon le procédé Mannheim. La réaction, mise en œuvre dans des fours à moufle, à 500-600°C est la suivante :

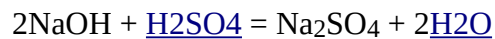


Il est surtout co-produit lors de diverses fabrications : fibres de viscose (rayonne), [acide borique](#), pâte à papier, carbonate de lithium, méthionine, dichromate de sodium, vitamine C, caprolactame, [uranium](#), [épuration des fumées](#)...

Par exemple, l'acide borique (H_3BO_3 ou acide orthoborique) est préparé par attaque sulfurique du borax en donnant également du sulfate de sodium :



Autre exemple : l'acide sulfurique des batteries usagées est neutralisé par de l'hydroxyde de sodium pour donner du sulfate de sodium, récupéré par évaporation de la solution, selon la réaction :

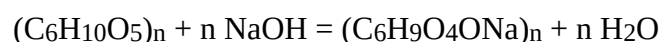


Dans l'Union européenne, sauf en Espagne, la production est uniquement synthétique.

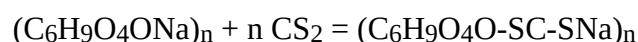
Co-production de Na_2SO_4 lors de la fabrication de fibres de viscose :

Les fibres de viscose sont des fibres artificielles obtenues à partir de la cellulose du bois. Les fibres continues sont appelées rayonne, les fibres discontinues fibranne.

La pulpe de cellulose, est hydrolysée dans une solution d'hydroxyde de sodium, à la température ambiante, selon la réaction :

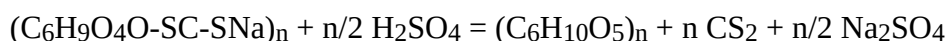


Après pressage pour éliminer une grande partie de l'eau, la pulpe est déchiquetée puis laissée en présence du dioxygène de l'air à une température comprise entre 18 et 30°C afin de réduire le degré de polymérisation, le poids moléculaire diminuant d'un facteur 2 à 3. Afin de rendre soluble l'alcali-cellulose formée, on lui fait subir une xanthatation à l'aide de disulfure de carbone selon la réaction suivante :



Dans une solution diluée d'hydroxyde de sodium, le xanthate de cellulose qui a pris une couleur jaune orangée, passe en solution ou plutôt en fine suspension visqueuse d'où le nom de viscose.

Après une durée de mûrissement, qui achève la mise en solution de la viscosse, une filtration pour éliminer les impuretés insolubles et une déaération, la viscosse est extrudée à travers une filière puis plonge dans une solution d'acide sulfurique en présence de sulfate de sodium et de sulfate de zinc, où la cellulose est régénérée et précipite selon la réaction :



Ainsi, la production d'une tonne de viscosse, donne une co-production de 0,438 t de sulfate de sodium.

Ce procédé classique de production utilisant du disulfure de carbone, produit toxique, de nouveaux procédés se sont développés, en particulier le procédé Lyocell, qui utilise un solvant de la cellulose, la N-méthylmorpholine (NMMO). Toutefois le procédé classique reste nettement le plus employé. La production mondiale de viscosse est, en 2013, de 4,4 millions de t sur un total de 85,4 millions de fibres dont 52,7 millions de t de fibres synthétiques, 25,7 millions de t de fibres de coton et 1,1 million de t de laine.

Les principaux producteurs de viscosse sont :

[Lenzing](#), groupe autrichien, qui possède selon le procédé classique une capacité de production de 665 000 t/an dont 162 000 t/an à Lenzing, en Autriche, 325 000 t/an à Purwakarta, en Indonésie et 178 000 t/an à Nanjing, en Chine. Par ailleurs Lenzing possède une capacité de production de 222 000 t/an selon le procédé Lyocell.

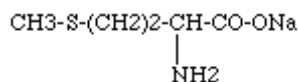
Les groupes chinois, [Zhejiang Fulida](#) et [Tangshan Sanyou](#) ont produit chacun, en 2013, 400 000 t. [Grassim](#), groupe indien, possède une capacité de production de 454 425 t/an, en Inde, à Nagda dans le Madhya Pradesh, Kharach, dans le Gujurat, Harihar, dans le Karnataka et en Chine, à Birla Jingwei à travers une joint-venture. En 2013-14, la production a été de 361 012 t.

Co-production de Na₂SO₄ lors de la fabrication de la méthionine : selon le procédé Adisseo 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.

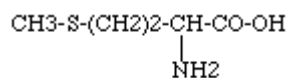
La synthèse de la méthionine (acide 2-amino-4-(méthylthio) butyrique) s'effectue en 3 étapes :

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

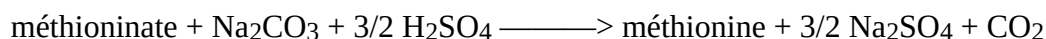
- Hydrolyse de l'hydantoïne dans la solution formée lors de la première étape, par de l'hydroxyde de sodium, en présence du [carbonate de sodium](#) de la solution : on obtient le méthioninate de sodium :



- 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 annuelle de sulfate de sodium d'[Adisseo](#), société du groupe chinois [Blue Star](#) sont de 90 000 t/an, dans les 2 sites de Roussillon (38) et Commentry (03). Adisseo dispose également d'unités de production en Espagne, à Burgos et en Chine, à Nanjing. Au total, la capacité de production de méthionine d'Adisseo est de 335 000 t/an.

[Evonik](#) (Allemagne), n°1 mondial, possède une capacité de production de méthionine de 430 000 t/an, à Anvers, en Belgique, à Mobile, dans l'Alabama, aux Etats-Unis, à Wesseling, en Allemagne et avec 150 000 t/an supplémentaires prévues à Singapour.

[Novus](#) (Etats-Unis) possède une capacité de production de méthionine de 228 000 t/an.

[Sumitomo](#) (Japon) possède une capacité de production de 136 000 t/an.

Le principal débouché de la méthionine (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 est de 700 000 t/an.

PRODUCTION de sulfate naturel et synthétique :

En 2013, la production mondiale de sulfate de sodium naturel est estimée à 8 millions de t, celle de sulfate synthétique entre 2 et 4 millions de t.

La Chine, en particulier dans la province de Jiangsu avec une production prévue en 2013 de 4,8 millions de t, est le principal pays producteur avec de l'ordre de 70 % de la production mondiale.

Autres pays producteurs : Espagne (2012) : 1 224 420 t, États-Unis (2011) : 300 000 t environ moitié-moitié entre naturel et synthétique.

En Europe, Turquie comprise, le sulfate naturel représente 61 % de la production, le sulfate synthétique coproduit lors de la fabrication de viscose, 22 %, les autres coproductions, 17 %.

Producteurs principaux dans l'Union européenne, en milliers de t/an de capacités.

- Sulfate naturel : producteurs espagnol.

Minera Santa Marta (Tolède et Burgos)	625	Sulquisa (Colmenar de Oreja)	300
Crimidesa (Cerezo de Rio Tiron)	>700		

Sources : sites des sociétés

- Sulfate synthétique :

[Lenzing](#) (Autriche, 200 000 t/an), [Cordenka](#) (Allemagne, 40 000 t/an à Obernburg) : fabricants de viscose.

[Adisseo](#) (France), [Evonik](#) (Allemagne) : fabricants de méthionine.

SITUATION FRANÇAISE : en 2013.

Producteurs :

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

- Exportations : 70 846 t vers Allemagne à 19 %, le Portugal à 14 %, l'Italie à 14 %, l'Egypte à 13 %.
- Importations : 60 166 t d'Espagne à 44 %, de Belgique à 37 %, d'Autriche à 7 %.

UTILISATIONS :

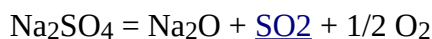
Secteurs d'utilisation : aux Etats-Unis, en 2012.

Détergents	35 %	Nettoyage des moquettes	4 %
Verre	18 %	Textiles	4 %
Pâte à papier	15 %		

Sources : USGS

- Détergents : les lessives en poudre classiques contiennent de 16 à 45 % 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. Par ailleurs, les lessives liquides ne contiennent pas de sulfate de sodium.

- 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 inférieures à 1 %, en fin d'affinage.