

SULFATE DE SODIUM 2019

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 (Chine, Canada, États-Unis, Espagne, Turquie, Russie...), soit fabriqué industriellement. Dans ce cas il est obtenu directement par synthèse ou récupéré comme sous-produit lors de diverses fabrications chimiques (viscose, acide borique, acide ascorbique, résorcine, cellulose, pigments de silice, dichromate de sodium, méthionine...) ou encore lors du traitement des batteries usagées. En 2016, le sulfate naturel représente 70 % de la production mondiale.

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.

- 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 en Californie, du sulfate de sodium est récupéré avec une capacité de production de 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, au Texas, avec une capacité de production de 150 000 t/an, les saumures sont exploitées par [Cooper Natural 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](#), avec une capacité de production de 780 000 t/an. En 2019, la production a été de 774 163 t.

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 Villacanejos et d'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. Avec une capacité de production de 300 000 t/an, la mine est exploitée par la société [Sulquisa](#), appartenant au groupe espagnol [Minersa](#).
 - Mine d'El Castellar : le gisement de thénardite, avec une teneur de 62 à 65 %, et de glaubertite qui se présente sous forme d'une couche de 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 300 000 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 glaubertite, 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 et des réserves de plus de 350 millions de t, par la Compañía Minera Río Tirón, filiale du [Grupo Crimidesa](#).
 - La société Minera de Santa Marta exploite également ce dépôt, à Belorado avec 340 000 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 420 000 t/an. En 2019, la production a été de 405 083 t. La production est issue de l'exploitation des saumures du lac Acigol dans l'usine de Koralkim, avec une capacité de production de 130 000 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 Çayirhan, avec une capacité de 210 000 t/an. Les réserves du gisement de Çayirhan sont de 192 millions de t de glaubertite renfermant 64 millions de t de sulfate de sodium.

Gisement russe : situées dans la région de l'Altaï, les saumures du lac Kuchuk qui contiennent 7 % de sulfate de sodium, sont exploitées par la société [Kuchuksulphate](#). Elles sont pompées dans des étangs de cristallisation où, lorsque la température est inférieure à 5°C, la mirabilite cristallise. La capacité de production est de plus de 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, États-Unis, Argentine, Chili...

En Chine, le principal producteur, n°1 mondial, est NaFine Chemical Industry Group, qui exploite, en particulier, dans la province du Shanxi, le lac salé de Yuncheng. La production du groupe représente 30 % de la production chinoise. Par ailleurs, [Jiangsu Yinzhu Chemical](#) possède une capacité de production de 2 millions de t/an et [Xinli Chemicals](#) possède une capacité de production de 1,6 million de t/an avec 3 unités de production : Hengyang, Lixian et Xinjin.

En 2016, la production espagnole a été de 1,454 million de t de sulfate de sodium contenu dont 1,243 million de t dans de la glaubertite et 211 000 t dans de la thénardite. Les exportations ont porté, en 2016, sur 1,270 million de t, destinées à 29 % au Brésil, 10 % au Royaume Uni, 6,5 % à l'Algérie... L'Espagne est le seul pays producteur de sulfate de sodium naturel de l'Union européenne.

Réserves : les réserves mondiales sont estimées, en 2013, à 3,3 milliards de t :

en millions de t

États-Unis	860	Turquie	100
Espagne	180	Canada	84
Mexique	170		

Source : USGS

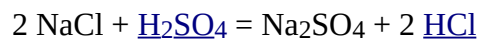
Des ressources identifiées sont présentes dans les autres pays suivants : Botswana, Égypte, Italie, Mongolie, Roumanie, Afrique du Sud.

Aux États-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

Synthèse directe

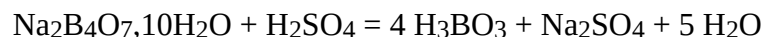
Il peut être préparé par synthèse directe, selon le procédé Mannheim. La réaction, mise en œuvre dans des fours à moufle, à 500-600°C, est la suivante :



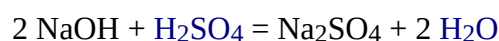
Co-productions

Mais 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](#)...

L'**acide borique** (H₃BO₃ ou acide orthoborique), par exemple, est préparé par attaque sulfurique du borax en donnant également du sulfate de sodium :



L'**acide sulfurique des batteries usagées**, autre exemple, est neutralisé par de l'[hydroxyde de sodium](#) pour donner du sulfate de sodium, récupéré par évaporation de la solution, selon la réaction :

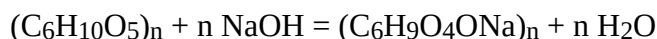


Dans l'Union européenne, sauf en Espagne, la production est uniquement synthétique, les principales co-productions étant lors de la fabrication de la viscose et de la méthionine.

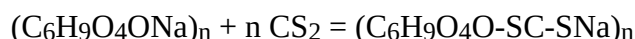
Co-production de Na₂SO₄ lors de la fabrication de fibres de viscose

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 :

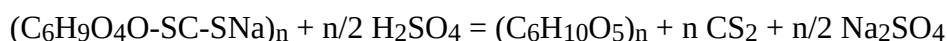


Après pressage pour éliminer une grande partie de l'eau, la pulpe est déchetée puis laissée en présence du [dioxygène](#) de l'air à une température comprise entre 18 et 30°C afin de réduire le degré de polymérisation, le poids moléculaire diminuant d'un facteur 2 à 3. Afin de rendre soluble l'alcali-cellulose formée, on lui fait subir une xanthation 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 viscosse.

Après une durée de mûrissement, qui achève la mise en solution de la viscosse, une filtration pour éliminer les impuretés insolubles et une désaération, 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 consommation mondiale de viscosse représente, en 2018, 6,3 % d'un total de 106 millions t de fibres dont 62,5 % de fibres synthétiques, 25,3 % de fibres de coton et 1,1 % de fibres de laine.

Principaux producteurs de viscosse :

- [Lenzing](#), groupe autrichien, qui possède selon le procédé classique une capacité de production de 785 000 t/an de viscosse dont 284 000 t/an à Lenzing, en Autriche, 323 000 t/an à Purwakarta, en Indonésie et 178 000 t/an à Nanjing, en Chine. Par ailleurs Lenzing possède une capacité de production de 260 000 t/an selon le procédé Lyocell, à Mobile, dans l'Alabama, aux États-Unis, avec 51 000 t/an et en Europe, en Autriche à Lenzing avec 74 000 t/an et Heiligenkreuz avec 90 000 t/an et au Royaume Uni à Grimsby avec 45 000 t/an. Construit une usine à Prachinburi, en Thaïlande d'une capacité de 100 000 t/an, prévue fin 2021, selon le procédé Lyocell.
- Les groupes chinois, [Fulida](#) et [Tangshan Sanyou](#) ont chacun une capacité de production de 500 000 t/an.
- [Grassim](#), société du groupe indien [Aditya Birla](#), possède une capacité de production, en 2019, de 566 000 t/an, qui doit être portée prochainement à 788 000 t/an, en Inde, à Nagda dans le Madhya Pradesh, Kharach et Vilayar, dans le Gujarat, Harihar, dans le Karnataka et en Chine, à Birla Jingwei à travers une joint-venture. En 2018-19, la production a été de 541 000 t.

Co-production de Na₂SO₄ lors de la fabrication de la méthionine

La méthionine est un acide aminé essentiel non synthétisé par l'homme ou les animaux, présent, en faible quantité, dans les céréales. La synthèse chimique donne de la méthionine racémique (renfermant à parts égales les énantiomères lévogyres et dextrogyres). Par contre la méthionine obtenue par biotechnologie donne seulement la forme lévogyre. Les animaux ne peuvent convertir que la forme lévogyre en protéines. La formule de la méthionine ou acide 2-amino-4-méthylthio butyrique est la suivante :

Le procédé chimique développé par Adisseo pour la production de méthionine en poudre utilisée en alimentation animale 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), lui même obtenu par réaction entre le [méthyl mercaptan](#) et l'acroléine.
- 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 :
méthioninate + Na₂CO₃ + 3/2 H₂SO₄ = méthionine + 3/2 Na₂SO₄ + CO₂

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

Principaux producteurs de méthionine : en 2019, sur un total mondial de 1,900 million de t/an.

	en milliers de t/an de capacités de production	
Evonik	730	China Unis Chemical (Chine) 100
Adisseo	425	CJ Cheiljedang (Corée du Sud) 100
Novus (États-Unis)	255	NHU (Chine) 50
Sumitomo Chemical (Japon)	250	Volzhsky (Russie) 23

Sources : Adisseo et rapports des sociétés

- [Evonik](#) (Allemagne), n°1 mondial, produit de la méthionine à Anvers, en Belgique, avec 260 000 t/an, à Mobile, dans l'Alabama, aux États-Unis, à Wesseling, en Allemagne et Singapour, avec 300 000 t/an.
- [Adisseo](#), société du groupe chinois [Blue Star](#), produit de la méthionine, en France à Roussillon (38) et à Commeny (03), en Espagne à Burgos et en Chine à Nanjing, avec 170 000 t/an. Par ailleurs, une nouvelle unité de production de 180 000 t/an est prévue, à Nanjing, en 2022.
- [Novus](#), société commune aux groupes japonais [Mitsui](#) avec 80 % des parts et [Nippon Soda](#) avec 20 %, possède, aux États-Unis à Chocolate Bayou, au Texas, une capacité de production de méthionine de 255 000 t/an.
- [Sumitomo Chemical](#) (Japon) possède une capacité de production de 250 000 t/an à Niihama, dans la préfecture de Ehime.

- [CJ Cheiljedang](#) (Corée du Sud) s'est associé au groupe français [Arkema](#), qui fournit le méthyl mercaptan, pour construire une usine de production de L-méthionine par biofermentation à Kerteh, en Malaisie, avec une capacité de production de 80 000 t/an depuis 2015.

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 1,338 million de t en 2018 dont 390 000 t en Chine.

Productions de sulfate naturel et synthétique

En 2017, la production mondiale est de 15,9 millions de t dont 12,582 t en Chine et 2,34 millions de t en Europe. Elle est à 70 % à partir de sulfate naturel.

La Chine, en particulier dans la province de Jiangsu, est le principal pays producteur avec 79 % de la production mondiale.

Autres pays producteurs : l'Espagne avec 1,454 million de t, en 2016, les États-Unis avec 300 000 t (environ moitié-moitié entre naturel et synthétique), en 2011.

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 %.

Commerce international : en 2019.

Principaux pays exportateurs sur un total de 5,779 millions de t.

en milliers de t

Chine	3 534	France	75
Espagne	1 508	Canada	65
États-Unis	225	Indonésie	46
Inde	131	Suède	29
Turquie	83	Singapour	27

Source : ITC

Les exportations chinoises sont destinées à 13 % au Bangladesh, 11 % au Vietnam, 7 % au Brésil, 7 % à l'Arabie Saoudite.

Principaux pays importateurs.

en milliers de t

Brésil	926	Arabie Saoudite	193
Bangladesh	517	Thaïlande	154
Vietnam	407	Pakistan	130
Colombie	287	Italie	119
Indonésie	225	Corée du Sud	115

Source : ITC

Les importations du Brésil proviennent à 71 % d'Espagne, 26 % de Chine.

Principaux producteurs dans l'Union européenne, en capacités de production.

Sulfate naturel : producteurs espagnols.

en t/an de capacités de production

[Crimidesa](#) (Cerezo de Rio Tiron) >700 000 t/an [Sulquisa](#) (Colmenar de Oreja) 300 000 t/an
[Minera Santa Marta](#) (Tolède et Burgos) 625 000 t/an

Sources : sites des sociétés

Sulfate synthétique :

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

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

Situation française

En 2019.

Producteur :

[Adisseo](#) possède une capacité de production de 90 000 t/an, provenant de la fabrication de la méthionine. Les usines sont situées à Roussillon (38) et Commentry (03).

Commerce extérieur :

Les exportations étaient de 74 794 t avec comme principaux marchés à :

- 25 % le Brésil,
- 9 % l'Italie,
- 7 % la Belgique.

Les importations s'élevaient à 22 813 t en provenance principalement à :

- 51 % d'Espagne,
- 29 % d'Autriche,
- 8 % d'Allemagne.

Utilisations

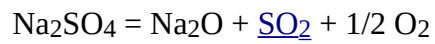
Consommation : en 2017, la consommation mondiale est de 15,90 millions de t, à 57 % en Chine, 11 % en Amérique du Nord, 9 % en Europe, 7 % en Asie du Sud-Est.

Secteurs d'utilisation : aux États-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 Na_2SO_4 , 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. En 2016, dans le monde, les détergents représentent 39 % de la consommation 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.