

ACIDE PHOSPHORIQUE 1996

MATIÈRES PREMIÈRES : voir le chapitre concernant les [engrais phosphatés](#).

- Principal minéral : les phosphates calciques naturels (fluorapatites) : $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$. Plus de 75 % des apatites extraites dans le monde sont utilisées pour fabriquer H_3PO_4 .

- Matière première nécessaire à la fabrication : le [soufre](#) qui donne [l'acide sulfurique](#).

FABRICATION INDUSTRIELLE : principalement par attaque du phosphate naturel par H_2SO_4 , à 80°C (voie humide) :



On obtient 2 phases principales : liquide (solution de H_3PO_4) et solide (sulfate de calcium).

- 2 procédés : dihydrate et hémihydrate qui se distinguent par l'état d'hydratation de CaSO_4 .

- Dihydrate : procédé le plus courant ([Rhône-Poulenc](#), Prayon) qui donne de l'acide à 30 % de P_2O_5 qui est ensuite concentré par évaporation. Les unités construites selon le procédé Speichim-Rhône-Poulenc représentent environ 20 % des capacités mondiales.

- Hémihydrate : donne directement de l'acide à 40 % de P_2O_5 , mais est délicat à maîtriser.

- L'acide fluorhydrique réagit, en partie, avec la silice présente dans le minéral pour donner de l'acide fluosilicique (H_2SiF_6), le reste est fixé pour éviter la pollution : il est utilisé pour produire des fluosilicates et des fluorures. Chaque semaine, les unités de production doivent être arrêtées pendant environ 16 h pour éliminer, par lavage à l'eau, les fluosilicates déposés dans les installations.

- Capacité des unités de production : 600 à 1000 t P_2O_5 /jour.

Problème du phosphogypse :

- L'élimination du [gypse](#) ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, appelé dans ce cas phosphogypse) est effectuée par filtration (exemple : filtre Ugeco de Rhône-Poulenc). La quantité de phosphogypse formé est très importante : 5 t pour 3 t de phosphates naturels donnant 1 t de P_2O_5 . Dans les années 80, la production totale française était d'environ 6 millions de t de phosphogypse/an (900 000 t dans chacune des unités de Grand Quevilly, Grand Couronne et Le Havre). Cette production était du même ordre de grandeur que celle du gypse naturel. Aux Etats-Unis, la production de phosphogypse est de 65 millions de t/an.

- Afin de valoriser ce sous-produit, construction, en 1975, à Grand Quevilly d'une usine de fabrication de carreaux de [plâtre](#) de 300 000 t de capacité. Arrêt de la production en 1979, le coût du séchage (pour éliminer l'eau absorbée par le phosphogypse) rendait la production non rentable. La récupération du phosphogypse est considérée rentable au Japon qui récupère ainsi 3 millions de t/an (voir le chapitre sulfate de calcium).

- Jusqu'en 1974, le phosphogypse était déversé dans la Seine. De 1974 à 1984 (pour Grand Quevilly) et à 1987 (pour Grand Couronne), il était immergé à 10 km au large, dans la Manche. Depuis 1984, le phosphogypse de Grand Quevilly est déposé à terre à l'aide de 13 km de gypsoduc. Celui de Grand Couronne était, depuis 1987, déposé à terre à l'aide de 7 km de gypsoduc. En 1991,

65 % du phosphogypse produit par l'usine [Hydro Azote](#) du Havre était rejeté en mer, après dilution et 35 % déposé à terre.

Consommations pour une tonne de P₂O₅ produit sous forme d'acide à 54 % de P₂O₅ :

Phosphate (à 33 % de : 3,4 t P₂O₅) Électricité : 200 à 300 kWh

[H₂SO₄](#) à 100 % : 2,9 t Vapeur : 2 à 3 t.

Voie thermique : l'acide phosphorique destiné à la fabrication de phosphates alimentaires peut être également élaboré par voie thermique par réduction de phosphate naturel, en présence de [coke](#) et de [silice](#), au four électrique. Le phosphore obtenu est oxydé en P₂O₅ puis hydraté en acide. Cette voie qui donne un acide de très haute pureté est peu à peu abandonnée au profit de la voie humide suivie d'une purification par extraction liquide-liquide. Sa part dans l'industrie des phosphates (hors engrais) est passée entre 1989 et 1993 de 89 à 80 % en Amérique du Nord et de 20 à 13 % en Europe de l'Ouest.

- **Conditionnement** : livré à 54 % de P₂O₅ dans des cuves revêtues d'élastomères.

PRODUCTIONS : en 1995, en 10³ t de P₂O₅.

	Capacités	Productions		Capacités	Productions
Monde	35 661	25 918	Union européenne	1 877	1 582
Etats-Unis	11 942	11 381	Mexique	767	508
ex URSS	6 398	2 266	Brésil	762	702
Maroc	2 780	2 626	Inde	729	407
Tunisie	1 350	1 350	Yougoslavie	635	67
Afrique du Sud	868	770	Canada	495	385

- Le maximum de production a été atteint en 1988 avec 28,5 millions de t.

- De 1989 à 1992, les capacités de production de la CEE ont été divisées par 2.

Évolution de la production : les phosphates naturels, produits pondéreux à environ 30 % de P₂O₅ sont de plus en plus traités dans les pays producteurs (leur exportation a diminué de 35 % entre 1983 et 1995). Ceux-ci exportent alors directement de l'acide phosphorique à 75 % (54 % de P₂O₅), du superphosphate triple (46 % de P₂O₅) ou du phosphate d'ammonium. La part prise, dans la production et le marché de l'acide phosphorique et des engrais phosphatés, par le Maroc et la Tunisie est de plus en plus importante (au total, l'Afrique représente 70 % des exportations). Les productions de l'Union Européenne et de la France (qui était en 1990 le 1^{er} producteur de la CEE)

sont en diminution constante. De 1980 à 1992, alors que les capacités mondiales annuelles sont passées de 29 à 34,4 millions de t, celles de la France ont chuté de 1,1 à 0,21 million de t (en 1993).

SITUATION FRANÇAISE :

Production : en 1996, production de 187 228 t de H_3PO_4 pour l'industrie des engrais. Une seule unité de production : Grand-Quevilly près de Rouen exploitée par Grande Paroisse ([Elf Atochem](#)). Depuis 1997, la production est effectuée pour le compte de l'Office Chérifien des Phosphates (OPC) à partir de phosphates marocain. L'acide produit est livré, en partie, à Elf Atochem pour sa production d'engrais.

- [Rhône-Poulenc](#) produit H_3PO_4 à Rieme (Belgique, 50 % d'Europhos) : 130 000 t/an de capacité.
- [Elf Aquitaine](#) qui produisait du H_3PO_4 , aux États-Unis avec sa filiale à 85 % Texas Gulf (1,6 million de t de P_2O_5 /an de capacité), à Lee Creek (Caroline du Nord) a vendu, en 1995, ses activités dans ce domaine à la société Potash Corp. of Saskatchewan (Canada).

UTILISATIONS :

Consommations : en milliers de t de P_2O_5 élaboré selon la voie humide, en 1991. Monde : 26 459.

Amérique Nord	du : 10 329	Amérique Sud	du : 774
Ex URSS	: 5 300	Europe Centrale	: 501
Asie du Sud-Est	: 3 330	Amérique centrale	: 438
Europe l'Ouest	de : 2 638	Asie socialiste	: 220
Afrique	: 916	Océanie	: 6

En 1994, la consommation des Etats-Unis représentait 43 % du total mondial.

Utilisations diverses :

- A 90 % dans la fabrication des [engrais](#).
- Pour fabriquer des phosphates alimentaires.
- Pour fabriquer des [tripolyphosphates](#) (lessives), 3 % de la consommation mondiale d'acide phosphorique.
- Dans les traitements de surface des métaux : phosphatation.
- Dans l'alimentation du bétail (4 % des débouchés) : phosphates de Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} .
- Pour fabriquer le phosphore élémentaire, par voie thermique, destiné à la synthèse des chlorures de phosphore (PCl_3 , oxychlorures) : 50 % des emplois, P_2S_5 : 25 % des emplois, P_2O_5 destiné à élaborer divers produits organiques (organophosphorés) pour les industries des herbicides, [élastomères](#), [tensioactifs](#)... ainsi que l'hypophosphate de sodium utilisé dans le [nickelage chimique](#).

Les capacités annuelles mondiales de production de phosphore sont, en 1995, de 1,08 million de t dont 37 % en ex-URSS, 28 % en Chine, 25 % aux Etats-Unis, 10 % en Europe de l'Ouest.

En France, la production d'anhydride phosphorique (5 000 t/an) est assurée par [Elf Atochem](#) dans son usine d'Epierre (73). Depuis 1996, la production de phosphore (15 000 t/an) est arrêtée.

Phosphates alimentaires : ce sont des phosphates de sodium, de potassium ou de calcium.

Ils sont élaborés, pour les phosphates de sodium, par neutralisation par [NaOH](#) ou [Na₂CO₃](#) d'acide phosphorique de haute pureté. Si l'acide est obtenu par voie humide, il est purifié par extraction liquide-liquide par : du tributylphosphate ou divers autres solvants : méthylisobutylcétone, éther isopropylique et tributylphosphate, isopropanol, éther isopropylique. Un entraînement à la vapeur permet de défluorer l'acide.

En jouant sur le rapport molaire Na/P et la température de neutralisation, on obtient les différents phosphates de sodium.

Conditions de fabrication des phosphates de sodium (certains peuvent être hydratés) :

Phosphates	Formule	Rapport molaire Na/P	Température (°C)
Monosodique	NaH ₂ PO ₄	1	25 à 100
Pyrophosphate acide	Na ₂ H ₂ P ₂ O ₇	1	< 270
Métaphosphate	(NaPO ₃) _n	1	600 à 900
Pentapolyphosphate	Na ₇ P ₅ O ₁₆	1,4	750
Tripolyphosphate	Na ₅ P ₃ O ₁₀	1,66	400 à 500
Disodique	Na ₂ HPO ₄	2	35 à 100
Pyrophosphate neutre	Na ₄ P ₂ O ₇	2	400 à 500
Trisodique	Na ₃ PO ₄	3	25 à 100

Producteurs : n°1 mondial : [Rhône-Poulenc](#) en France (Les Roches de Condrieu, 38) et aux États-Unis (Nashville). Autres producteurs : Hoechst (Allemagne), Enichem (Italie), Prayon (Belgique), [Tessenderlo](#) (EMC, Belgique), Albright et Wilson (Royaume-Uni, États-Unis), FMC Corp, Monsanto Co, Occidental Chemical (États-Unis).

En 1992, mise en commun, 50-50, dans Europhos, des activités, de Rhône-Poulenc et de la Société Chimique Prayon-Rupel (Belgique), dans les phosphates spéciaux et le [tripoly-phosphate](#) pour lave vaisselle. L'usine de phosphates alimentaires de Rhône-Poulenc, aux Roches de Condrieu, est alimentée en acide phosphorique purifié par l'usine belge d'Europhos.

Les capacités de production en Amérique du Nord, Europe et Japon sont de 2,4 millions de t/an.

Utilisations : ces phosphates sont, pour la plupart, très hygroscopiques et ont donc un fort pouvoir de rétention de l'eau. Ils ont aussi des qualités antibactériennes. Ils sont employés :

- Comme agent tampon, séquestrant et émulsifiant dans les charcuteries-salaisons, les fromages fondus, le lait, les entremets... En restauration rapide ils entrent dans la composition des fish et chicken burgers.
- Comme agent acide (pour $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$) dans les levures chimiques utilisées en biscuiterie et pâtisserie industrielle.
- Comme source de phosphore dans l'alimentation animale.
- Dans des produits pharmaceutiques.
- Phosphate trisodique : le procédé AvGard, mis au point par Rhône-Poulenc, utilise une solution de phosphate trisodique pour protéger les volailles contre le risque de contamination par la salmonelle. Celles ci, à la fin du processus de préparation, sont vaporisées par la solution ou trempées pendant quelques secondes dans un bain. La consommation mondiale de volailles est en 1991 de l'ordre de 30 millions de t dont 4,3 millions dans l'Union Européenne. Aux États-Unis, 5 à 6 milliards de volailles sont consommées par an. Ce procédé pourrait remplacer la technique d'irradiation γ . La consommation de phosphate trisodique dans ce secteur, aux États-Unis, pourrait être de 40 à 50 000 t/an.