

ACIDE PHOSPHORIQUE 2012

Les statistiques concernant l'acide phosphorique H_3PO_4 et les divers phosphates élaborés à partir de l'acide sont exprimées en P_2O_5 , sachant qu'une tonne de H_3PO_4 à 100 % correspond à 0,725 t de P_2O_5 .

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

- Principal minéral : les phosphates calciques naturels (fluorapatites) : $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$. 80 % des apatites extraites dans le monde sont utilisées pour fabriquer H_3PO_4 .

Production minière de phosphates, en milliers de t, en 2012. Monde : 210 000, Union européenne (Finlande, en 2011) : 850.

Chine	89 000	Brésil	6 300
Etats-Unis	29 200	Tunisie	6 000
Maroc	28 000	Egypte	3 000
Russie	11 300	Israël	3 000
Jordanie	6 500	Australie	2 600

Source : USGS

Réserves, en millions de t, en 2012. Monde : 67 000.

Maroc	50 000	Afrique du Sud	1 500
Chine	3 700	Etats-Unis	1 400
Algérie	2 200	Russie	1 300
Syrie	1 800	Pérou	820
Jordanie	1 500	Arabie Saoudite	750

Source : USGS

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

FABRICATION INDUSTRIELLE : principalement par voie humide par attaque du phosphate naturel par l'acide sulfurique, à 80°C, selon la réaction :



avec $x = 0,5$ pour l'obtention de l'hémihydrate et $x = 2$ pour l'obtention du dihydrate.

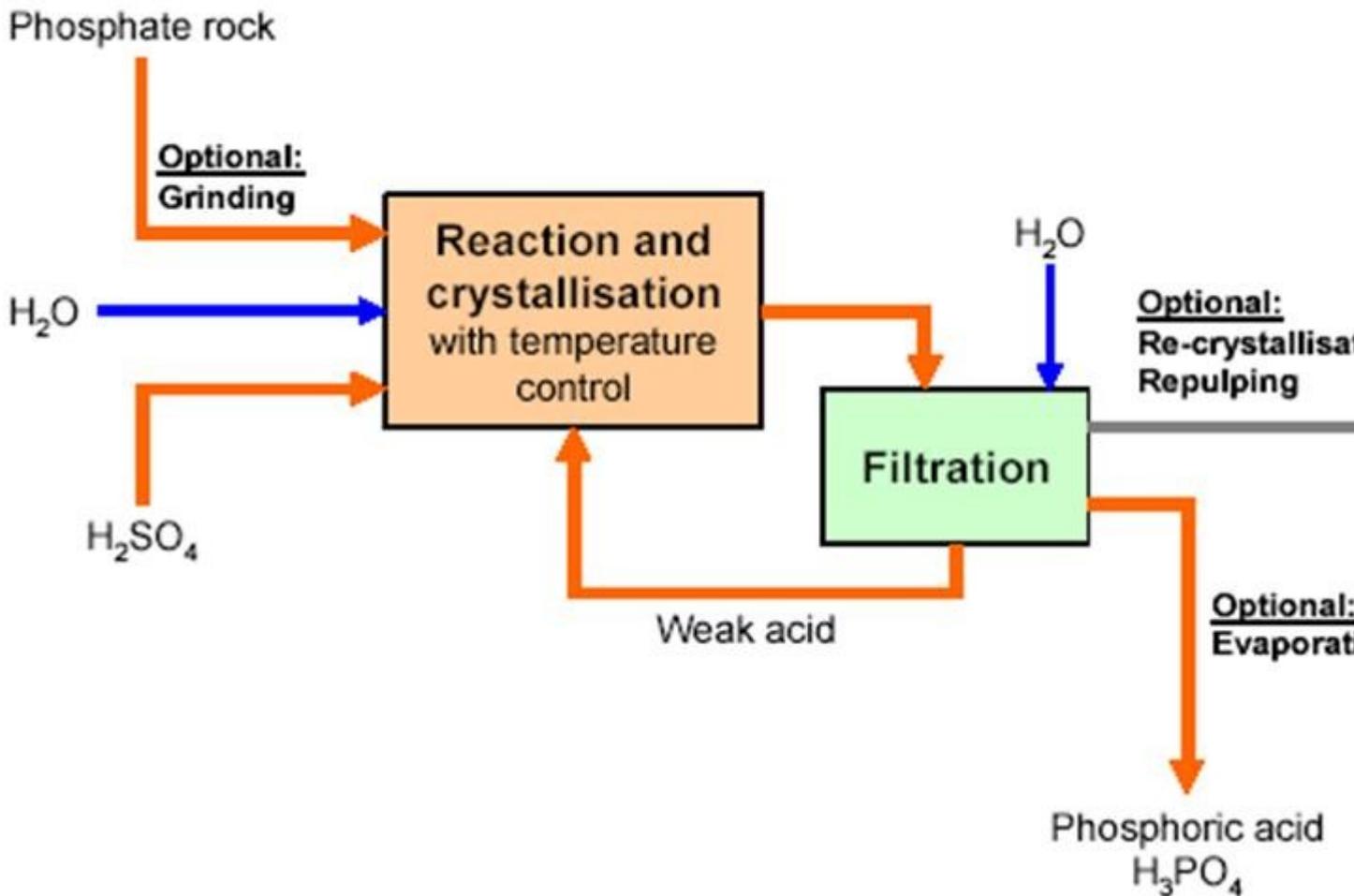
On obtient 2 phases principales : liquide (solution de H_3PO_4) et solide ([sulfate de calcium](#) appelé phosphogypse). Les rendements par rapport au phosphate sont de 90 à 98,5 %. Les rendements supérieurs ou égaux à 98 % sont obtenus par un procédé de recristallisation de l'hémi ou du dihydrate avec double filtration.

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 P₂O₅/jour.

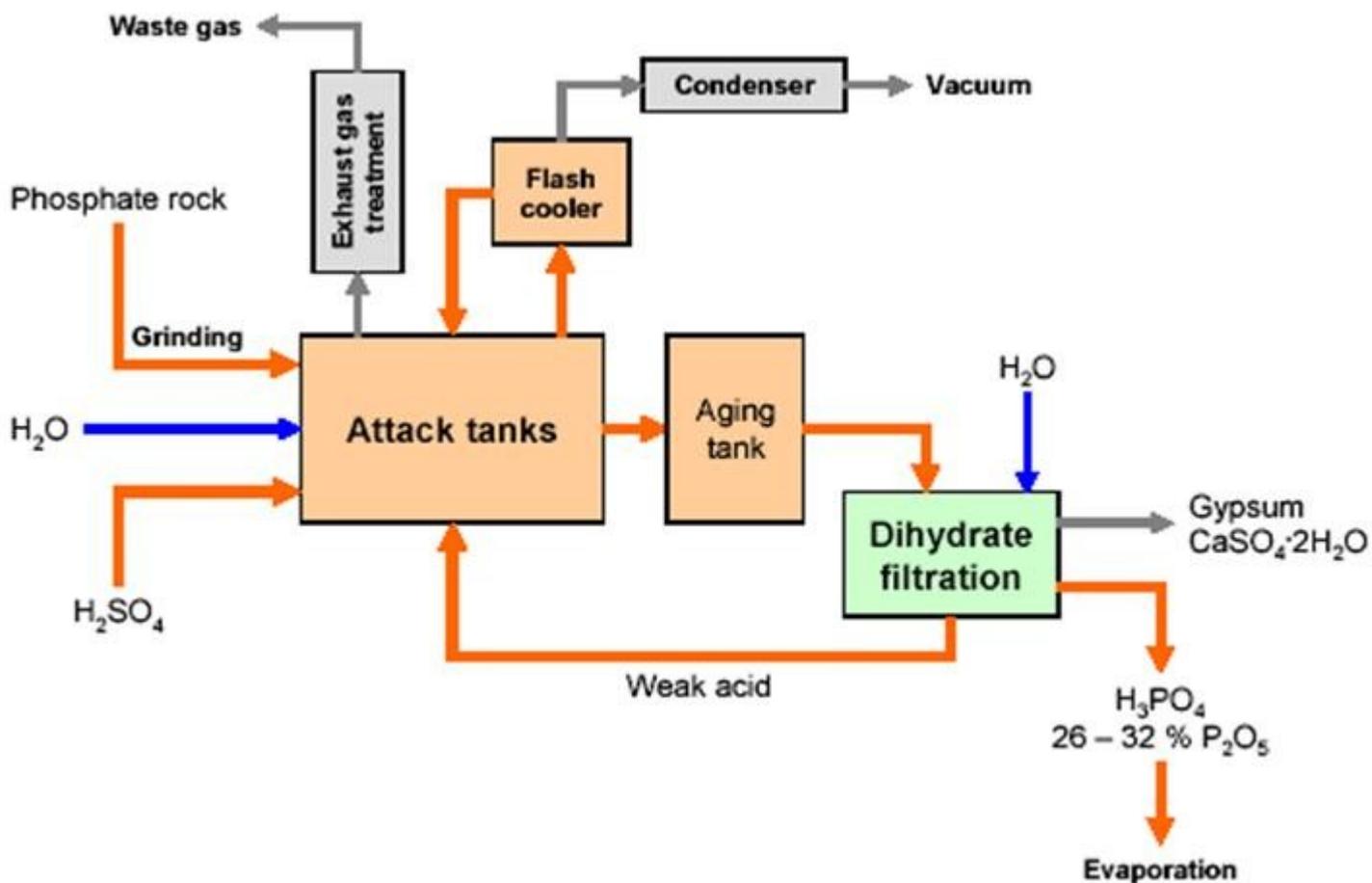
Schéma de fabrication, d'après le [Document de référence sur les meilleures techniques disponibles. Grands volumes de produits chimique inorganiques ammoniac, acides et engrais](#), Commission européenne, Août 2007 :



- On distingue deux procédés (dihydrate et hémihydrate) selon l'état d'hydratation du sulfate de calcium CaSO₄.

Dihydrate : c'est le procédé le plus courant (Rhône-Poulenc, [Prayon](#), Nissan, Mitsubishi). La moitié des sites de production utilise la technologie Prayon.

Schéma de fabrication, d'après le [Document de référence sur les meilleures techniques disponibles. Grands volumes de produits chimique inorganiques ammoniac, acides et engrais](#), Commission européenne, Août 2007 :

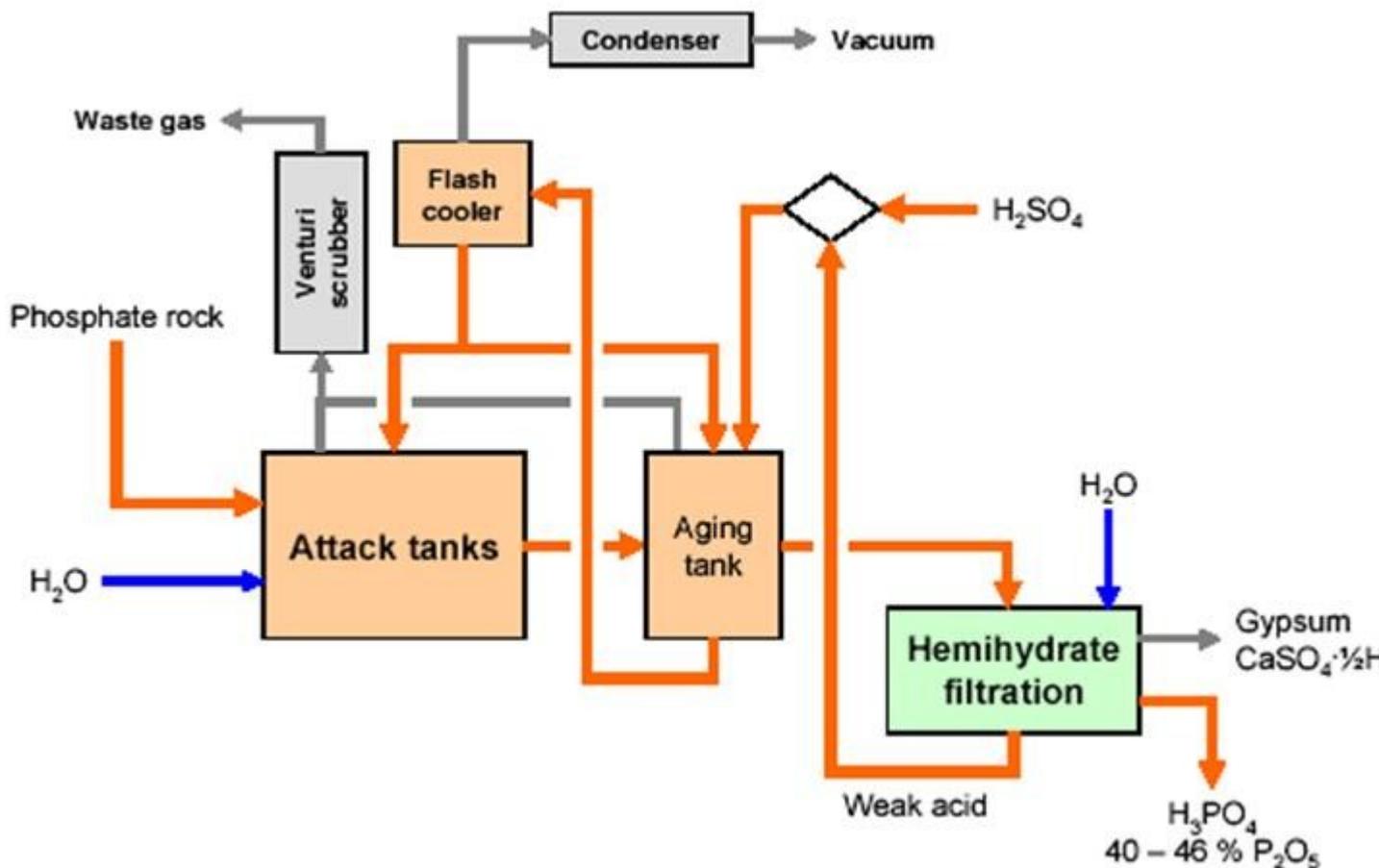


Après broyage du phosphate naturel, celui-ci est attaqué par l'acide sulfurique concentré (à 98,5 %), en présence d'eau. Une filtration à l'aide d'un filtre rotatif permet de séparer l'acide phosphorique (contenant en moyenne 29 % de P₂O₅) du phosphogypse. L'acide phosphorique est ensuite concentré par évaporation de l'eau afin d'obtenir un acide à 54 % de P₂O₅, soit un acide à 75 % de H₃PO₄.

Ce procédé présente l'inconvénient de produire un acide relativement peu concentré (de 26 à 32 % de P₂O₅) qui nécessite une importante consommation d'énergie pour sa concentration par évaporation d'eau. Le rendement par rapport au phosphate est de 94 à 96 %, une partie du phosphate co-cristallisant avec le sulfate de calcium qui contient jusqu'à 0,75 % de P₂O₅.

Hémihydrate : donne directement de l'acide à plus de 40 % de P₂O₅ et ne nécessite pas de broyage préalable du minerai, mais le procédé est plus délicat à maîtriser. Par ailleurs, le rendement est plus faible, de 90 à 94 % par rapport au phosphate, l'hémihydrate contenant jusqu'à 1,1 % de P₂O₅.

Schéma de fabrication, d'après le [Document de référence sur les meilleures techniques disponibles. Grands volumes de produits chimique inorganiques ammoniac, acides et engrais, Commission européenne, Août 2007](#) :



Problème du phosphogypse coproduit :

- L'élimination du gypse (sulfate de calcium, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, appelé dans ce cas phosphogypse) est effectuée par filtration. 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 1980, la production française, aujourd'hui nulle, 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.

- 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. A compter de 1984 et jusqu'à l'arrêt de la production, le phosphogypse de Grand Quevilly a été 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. Depuis 2004, avec l'arrêt de l'usine de Grand-Quevilly, il n'y a plus d'usine de production d'acide phosphorique, en France.

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

Phosphate : 2,6 à 3,5 t Electricité : 120 à 180 kWh

H₂SO₄ à 100 % : 2,4 à 2,9 t Vapeur : 1,9 à 2,4 t

- Coût de fabrication : par exemple, pour Potash Corp, en 2010, le minerai de phosphate représente 44 % des coût de production, le soufre, 33 %.

Voie thermique : l'acide phosphorique très pur destiné au traitement de surfaces métalliques, à la microélectronique ou à l'acidification des boissons peut être élaboré par voie thermique par réduction du phosphate naturel, en présence de coke et de silice, au four électrique vers 1200-1500°C selon la réaction :



Le phosphore obtenu sous forme de vapeur est condensé sous eau pour obtenir du phosphore blanc qui est ensuite 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. En 2007, en Europe, 95 % de la production d'acide était assuré par la voie humide. En Europe, production, par Thermphos International, à Vlissingen, aux Pays Bas, avec 80 000 t/an, Fosfa, avec 50 000 t/an, en République tchèque, Alwernia, avec 40 000 t/an, en Pologne.

- **Conditionnement** : livré en solutions à 54 % de P₂O₅ soit des solutions aqueuses d'acide à 75 %, dans des cuves revêtues d'élastomères.

PRODUCTIONS : en 2010, en milliers de t de P₂O₅ sous forme d'acide phosphorique. Monde : 39 898, Union européenne : 1 478.

Asie de l'Est (Chine...)	15 426	Proche Orient (Israël, Jordanie...)	1 501
Amérique du Nord (Etats-Unis)	8 575	Asie du Sud (Inde...)	1 375
Afrique (Maroc, Tunisie, Afrique du Sud...)	6 541	Europe de l'Ouest	648
Europe de l'Est et Asie Centrale (Russie...)	3 403	Océanie	481
Amérique Latine (Brésil...)	1 737	Europe Centrale	412

Source : IFA

Les principaux pays producteurs ont été, en ordre décroissant : la Chine, les Etats-Unis (8,656 millions de t de P₂O₅, en 2009), le Maroc (3,997 millions de t de P₂O₅, en 2010), la Russie, la Tunisie, l'Inde, le Brésil, l'Afrique du Sud, Israël, la Jordanie...

Évolution de la production : les phosphates naturels, produits pondéreux à environ 30 % de P₂O₅ ont pendant longtemps été importés et traités dans les pays consommateurs d'engrais, en particulier la France, afin de produire les divers engrais phosphatés. Cela n'est plus le cas actuellement, les pays producteurs valorisant en grande partie leurs ressources en produisant eux-même les produits dérivés. Ceux-ci exportent 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 (l'Afrique représente 78 % du total des exportations d'acide phosphorique, en 2010). 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 ou ont disparu. 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 pour devenir nulles en 2004.

Commerce international : en 2010, les échanges mondiaux ont porté sur 4,37 millions de t de P₂O₅ sous forme d'acide phosphorique.

Exportations : le Maroc a fourni 51,3 % des exportations, le reste de l'Afrique 26,9 % (dont la Tunisie, 11 %), les Etats-Unis 9,9 %, l'Asie de l'Ouest 7,0 %, la Chine 4,8 %. En ordre décroissant les principaux pays exportateurs ont été : le Maroc, la Tunisie, l'Afrique du Sud, les Etats-Unis, la Chine, le Sénégal, Israël, la Jordanie, la Belgique, la Finlande.

Importations : le principal pays importateur a été l'Inde avec 2,24 millions de t de P₂O₅ sous forme d'acide phosphorique dont 1,02 million de t provenant du Maroc. En ordre décroissant, les principaux pays importateurs ont été : l'Inde, le Pakistan, la Turquie, les Pays Bas, la France, le Brésil, la Belgique, le Mexique, l'Arabie Saoudite, l'Italie.

Les importations de l'Union européenne ont été, en 2010, de 818 000 t de P₂O₅ sous forme d'acide phosphorique avec des exportations de 181 000 t.

Producteurs : les principaux producteurs sont les producteurs d'engrais phosphatés.

L'Office Chérifien des Phosphates ([OCP](#)) produit de l'acide phosphorique au Maroc, à Safi et Jorf Lasfar, avec, en 2010, une production de 3,997 millions de t de P₂O₅ sous forme d'acide phosphorique, dont une grande partie est utilisée sur place pour produire divers engrais destinés principalement à l'exportation. Par ailleurs, l'OCP, est le premier exportateur mondial d'acide phosphorique avec, en 2010, une part de marché de 51,3 %. Une partie de la production d'acide phosphorique est réalisée par des joints venture situées sur le site de Jorf Lasfar : Imacid (33,33 % OCP, 33,33 % [Chambal Fertilizers and Chemical](#) (Inde), 33,33 % [Tata Chemicals](#) (Inde)), PPL (50 % OCP, 50 % [Paradeep Phosphates](#) (Inde)), qui a produit, en 2010, 224 000 t de P₂O₅, Pakistan Maroc Phosphore (50 % OCP, 50 % [Fauji](#) (Pakistan)), qui a produit 367 211 t de P₂O₅, Bunge Maroc Phosphore (50 % OCP, 50 % [Bunge Koninklijke](#) (Brésil)), qui a produit, en 2010, 337 579 t de P₂O₅, Emaphos (33,33 % OCP, 33,33 % [Prayon](#) (Belgique), 33,33 % [Chemische Fabrik Budenheim](#) (Allemagne)), qui a produit, en 2010, 100 540 t de P₂O₅, sous forme d'acide purifié.

[Mosaic](#), a produit, en 2011, 3,9 millions de t de P₂O₅ sous forme d'acide phosphorique aux Etats-Unis, en Floride à New Wales, 1,6 million de t en P₂O₅, Bartow, 0,9 million de t en P₂O₅, Riverview, 0,8 million de t en P₂O₅ et en Louisiane à Uncle Sam, 0,6 million de t en P₂O₅.

[Potash Corp.](#), a produit, en 2011, 2,204 millions de t de P₂O₅ sous forme d'acide phosphorique aux Etats-Unis, en Caroline du Nord à Aurora avec 1,177 million de t, en Floride à White Spring avec 0,889 million de t et, en Louisiane, à Geismar avec 0,138 million de t.

[Yuntianhua](#) est le principal producteur chinois avec une capacité annuelle de production de 3,8 millions de t de P₂O₅ sous forme d'acide phosphorique.

[PhosAgro](#) est le principal producteur russe avec une capacité annuelle de production de 1,5 million de t de P₂O₅ sous forme d'acide phosphorique, à Balakovo et Cherepovets.

Le Groupe Chimique Tunisien (GCT) a produit, en 2009, 1,115 million de t de P₂O₅ sous forme d'acide phosphorique à Gabès, avec une capacité annuelle de production de 875 000 t, Skhira, 375 000 t, Sfax et M'Dhilla.

Guizhou Ferti Phosphate Co., possède, en Chine, une capacité de production de 1,4 million de t de P₂O₅ sous forme d'acide phosphorique.

Vale, possède, au Brésil, une capacité de production de 1,2 million de t de P₂O₅ sous forme d'acide phosphorique.

Agrium a produit 1,14 million de t de P₂O₅ sous forme d'acide phosphorique aux Etats-Unis, à Conda, dans l'Idaho et au Canada, à Redwater, dans l'Alberta.

Prayon, Belgique, détenu à 50 % par l'OCP, est le n°1 européen de production d'acide phosphorique purifié destiné, en particulier à l'élaboration de phosphates alimentaires. L'acide est produit en Belgique, à Engis et Puurs avec une capacité de production annuelle de 250 000 t de P₂O₅ et au Maroc, à Jorf Lasfar, par la société Emaphos détenue à 33,33 % par Prayon avec une capacité de 150 000 t/an de P₂O₅.

ICL, Israël, a produit, en 2011, 140 000 t de P₂O₅ sous forme d'acide purifié.

Autres principaux producteurs européens :

AB Lifosa, filiale du groupe russe Eurochem, produit de l'acide phosphorique à Kédainiai, en Lituanie, avec une capacité de production de 350 000 t de P₂O₅.

Fertiberia, Espagne, a produit, en 2010, à Setúbal, au Portugal, 151 280 t de P₂O₅ sous forme d'acide phosphorique.

ZchPolice, Pologne, possède une capacité annuelle de production de 400 000 t de P₂O₅.

Nilefos Chemie, filiale du groupe indien Madhavani International, possède une capacité de production de 130 000 t de P₂O₅, à Rieume, en Belgique.

SITUATION FRANÇAISE :

Arrêt, en 2004, de la dernière usine française de production d'acide phosphorique, celle de Grand Quevilly.

- Importations, en 2011, exprimées en P₂O₅ : 166 195 t du Maroc à 37 %, de Belgique à 28 %, de Tunisie à 20 %.

- Exportations, en 2011, exprimées en P₂O₅ : 4 220 t vers le Royaume-Uni à 40 %, la Belgique à 39 %, l'Italie à 11 %.

L'acide importé sert principalement à la production de phosphates alimentaires, en particulier par Prayon dans son usine des Roches de Condrieu à Saint Clair du Rhône (38).

UTILISATIONS :

Consommations : en 2010, en milliers de t de P₂O₅ contenu dans l'acide phosphorique. Monde : 39 898, Union européenne : 2 114.

Asie de l'Est (Chine...)	15 495	Amérique Latine	2 015
Amérique du Nord (Etats-Unis)	8 045	Proche Orient	1 644
Asie du Sud (Inde...)	3 992	Europe de l'Ouest	1 271
Europe de l'Est et Asie Centrale	3 408	Océanie	495
Afrique (Maroc...)	3 187	Europe Centrale	426

Source : IFA

L'acide phosphorique est principalement directement consommé par les producteurs d'engrais.

Secteurs d'utilisation : dans le monde, en 2010.

DAP	36 %	Autres engrais	23 %
MAP	26 %	Agroalimentaire et industrie	7 %
TSP	5 %	Alimentation animale	3 %

Source : Potash Corp

DAP : phosphate d'ammonium diammonique $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, MAP : phosphate d'ammonium monoammonique $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, TSP : superphosphate triple à 46 % de P_2O_5 .

90 % des utilisations concerne l'industrie des [engrais](#). Les autres utilisations nécessitent, en général, une purification de l'acide ou son obtention par voie thermique.

Utilisations diverses :

- Pour fabriquer du tripolyphosphate de sodium ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) utilisés dans la formulation de lessives : il joue un rôle d'adouccissant en formant des complexes solubles avec le calcium et le magnésium par échange des ions Na^+ par les ions Ca^{2+} ou Mg^{2+} . Il Permet également de maintenir un pH basique de l'eau et a un pouvoir synergique avec les tensioactifs. Il est utilisé, depuis le milieu des années 50, en remplacement du [carbonate de sodium](#) qui rendait l'eau de lavage trop alcaline et les tissus rêches (par précipitation de carbonate de calcium). Il est fabriqué, à 300-500°C selon la réaction :



L'hydrogène et le dihydrogène phosphate de sodium sont préparés par neutralisation de solution de H_3PO_4 par NaOH ou Na_2CO_3 (voir ci-dessous).

En 2010, la production mondiale est d'environ 3 millions de t dont 282 930 t exprimées en P_2O_5 dans l'Union européenne.

- Les phosphates mono et diammoniques utilisés principalement comme engrais sont également employés comme retardateur de flamme dans la lutte contre les feux de forêt.

- L'ajout d'acide phosphorique dans l'eau de consommation réduit les risques de corrosion des canalisations et, lorsque les canalisations sont en plomb, favorise la formation d'un dépôt sur la surface interne des tuyaux et évite la libération de plomb dans l'eau de consommation.

- Dans les traitements de surface des métaux par phosphatation avant peinture ou émaillage.

- Dans l'alimentation du bétail sous forme de phosphates de calcium, sodium ou magnésium.

- La fabrication de phosphate de fer lithié (LiFePO_4) destiné aux cathodes des batteries électriques est en plein développement.

- 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](#). La production mondiale annuelle de phosphore est de 910 000 t.

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 à l'aide de tributylphosphate ou de 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_2PO_4	1	25 à 100
Pyrophosphate acide	$\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$	1	< 270
Métaphosphate	$(\text{NaPO}_3)_n$	1	600 à 900
Pentapolyphosphate	$\text{Na}_7\text{P}_5\text{O}_{16}$	1,4	750
Tripolyphosphate	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	1,66	400 à 500
Disodique	Na_2HPO_4	2	35 à 100
Pyrophosphate neutre	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	2	400 à 500
Trisodique	Na_3PO_4	3	25 à 100

En 2010, la production des phosphates de sodium mono et disodiques, dans l'Union européenne, a été de 45 222 t. Celle d'hydrogénophosphate de calcium de 300 559 t.

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.