

ACIDE SULFURIQUE 2010

L'acide sulfurique, appelé jadis huile de vitriol ou vitriol, est un composé chimique de formule H_2SO_4 .

MATIÈRES PREMIÈRES : [soufre](#) (voir ce chapitre) ou [dioxyde de soufre](#) (voir ce chapitre).

Origine du soufre utilisé pour produire l'acide sulfurique, en Europe, en 2010.

Soufre élémentaire	49 %	Régénération	6 %
Métallurgie du cuivre	22 %	Grillage de pyrites	4 %
Métallurgie du zinc	15 %	Autres métallurgies	2 %

Source : ESA

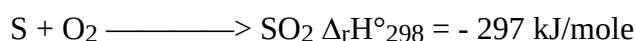
Le soufre élémentaire provient principalement de la désulfuration du gaz naturel et du pétrole mais aussi de soufre natif en Pologne. Le grillage de pyrites est réalisé en Finlande, voir le chapitre [soufre](#).

FABRICATION INDUSTRIELLE : essentiellement par le procédé de contact (procédé Bayer).

En général, le processus est en 3 étapes.

Première étape : fabrication de SO_2 .

- Par combustion, entre 900 et 1100°C, du [soufre](#) liquide divisé en fines gouttelettes dans de l'air sec en excès :



Le mélange gazeux après combustion a une teneur de 8 à 12 % en volume de SO_2 et sa purification n'est pas nécessaire.

- Le grillage de sulfures métalliques (voir les chapitres consacrés au [zinc](#) et au [plomb](#)) donne directement du dioxyde de soufre.

Deuxième étape : formation de SO_3 par le procédé de contact (ou procédé Bayer).

L'oxydation de SO_2 est réalisée par le dioxygène de l'air, à 410-440°C, en présence de catalyseurs :



- L'oxydation étant exothermique, la réaction amorcée à environ 430°C atteint rapidement 600°C. Avant introduction dans le lit suivant, le gaz formé est refroidi à 430°C.

- Le catalyseur (de l'ordre de 80 t par réacteur) est constitué de [kieselguhr](#) (diatomite) enrobé d'un mélange de $VOSO_4$ et $KHSO_4$ qui donne V_2O_5 lors de l'oxydation de SO_2 . Les ions K^+ sont actuellement remplacés, partiellement, par des ions Cs^+ .

- L'oxydation a lieu par passage à travers 4 ou 5 lits de catalyseur montés en série :

- Par simple contact : 60 % du SO₂ est oxydé après le 1^{er} lit, 90 % après le 2^{ème}, 98 % après le 4^{ème}. Ensuite le SO₃ formé, refroidi à 200°C, est absorbé dans de l'acide sulfurique à 98,5 % (voir ci-dessous).

- Par double contact : une amélioration du procédé Bayer consiste à réaliser une double absorption. Après le 2^{ème} ou le 3^{ème} lit, le SO₃ formé est absorbé dans H₂SO₄ à 98,5%. Le gaz restant est chauffé à 480°C puis passe à travers un 3^{ème}, 4^{ème} ou 5^{ème} lit. Le rendement final est supérieur à 99,6 %. Ce procédé permet de réduire à 350 ppm la teneur en SO₂ du gaz rejeté dans l'atmosphère.

La production de H₂SO₄ à partir de soufre donne 5,7 GJ/t de H₂SO₄ à 100 %. Environ 60 % de cette énergie est utilisée pour produire de la vapeur d'eau.

Troisième étape : formation de H₂SO₄.



SO₃ se dissolvant difficilement dans H₂O, H₂SO₄ est formé par augmentation de la concentration de solutions de H₂SO₄ à 98,5 % en donnant des oléums. L'acide commercial à 78, 96 ou 98 % est obtenu par dilution des oléums formés.

- Les unités de production ont des capacités qui peuvent atteindre 2 500 t/jour.

- Pour produire 1 000 t de H₂SO₄ à 100 %, il faut environ :

<u>Soufre</u> : 338 t	<u>Air</u> : 3 millions de m ³
<u>Eau</u> : 2 500 m ³	<u>Électricité</u> : 45 000 kWh

Évolution de la production selon les procédés : en France, en milliers de t de H₂SO₄ à 100 %.

L'ancien procédé, aux chambres de plomb, a été supplanté par le procédé de contact.

Année	Production	Chambres de plomb	Procédé de contact
1954	1 378	55 %	45 %
1970	3 596	11 %	89 %
1974	4 577	6 %	94 %
1975	3 664	5 %	95 %
1979	4 848	1 %	99 %
1991	3 080		
1996	2 566	0	100 %
2010	750	0	100 %

PRODUCTION :

En 2009, dans le monde : 200 millions de t.

En 2008, Etats-Unis : 32,4 millions de t, Europe : 22,2 millions de t.

Dans l'Union européenne, en 2008, les capacités de production sont de 24,7 millions de t/an. En milliers de t/an :

Allemagne	5 071	Italie	1 724
Pologne	3 750	Bulgarie	1 475
Espagne	3 220	Lithuanie	1 120
Belgique	2 267	France	1 021
Finlande	2 200	Suède	1 000

Source : ESA

Le commerce mondial est limité, il porte sur 15 millions de t/an car les utilisateurs, en particulier les producteurs d'engrais phosphatés, produisent eux-même l'acide en important du soufre.

Principaux pays exportateurs, en 2010, en milliers de t. Union européenne : 2 412.

Japon	2 788	Pérou	796
Corée du Sud	2 530	Belgique	796
Canada	1 195	Espagne	768
Allemagne	1 037	Bulgarie	673

Source : ESA

Les exportations de l'Union européenne sont destinées à 18 % pour Cuba, 16 % les Etats-Unis, 15 % la Turquie, 13 % le Brésil, 12 % le Maroc.

Principaux pays importateurs, en 2010, en milliers de t. Union européenne : 119.

Chili	2 644	Philippines	505
Etats-Unis	2 092	Turquie	433
Chine	1 613	Maroc	417
Brésil	533	France	369

Source : ESA

Les importations du Chili proviennent à 28 % du Pérou, 26 % du Japon, 25 % de Corée du Sud, 8 % de Finlande.

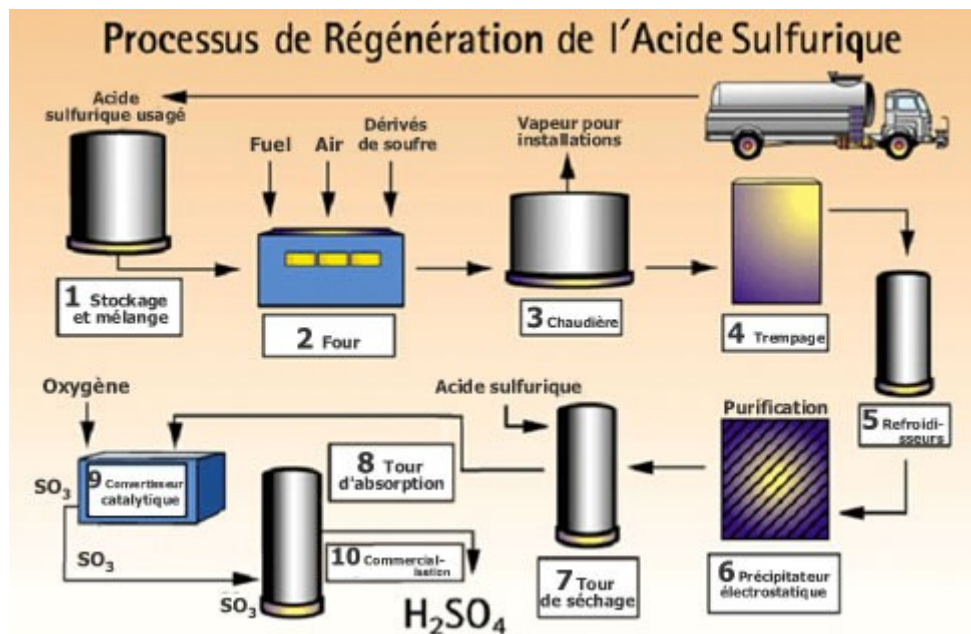
Producteurs :

- Le groupe Xstrata produit 5 millions de t/an d'acide sulfurique, au Canada, à partir du grillage de minerais sulfurés de cuivre, nickel, plomb et zinc.
- Jinchuan groupe Ltd., producteur chinois de nickel, co-produit 1,2 million de t/an d'acide sulfurique.
- En Europe, les principaux producteurs sont : Fertiberia (Espagne), Nuova Solmine (Italie), BASF (Allemagne), DSM (Pays Bas), INEOS Enterprises.

RECYCLAGE : obtention de H₂SO₄ régénéré à partir d'acide résiduaire ou de dérivés soufrés provenant des industries chimiques et parachimiques. Cet acide provient principalement des unités d'alkylation utilisées pour produire de l'essence sans plomb, des unités de sulfonation, du séchage et de la purification des gaz... L'acide utilisé est régénéré puis recyclé.

Parmi l'acide recyclé, il faut prendre en compte celui employé par l'hydrométallurgie de minerais (cuivre, zinc...). Dans ce cas, l'acide est directement recyclé sans régénération.

- Principe de la régénération : l'acide, en présence d'air, de soufre et de fuel est craqué dans un four vers 1000°C et transformé en SO₂. Le gaz produit est lavé à l'acide sulfurique dilué, filtré et séché à l'acide sulfurique à 93 % puis, le SO₂ est oxydé par conversion catalytique en SO₃ qui dans une tour d'absorption donne l'acide sulfurique. L'Air Liquide a mis au point un procédé - Sarox - dans lequel l'air est remplacé par le dioxygène.



Document Rhodia Eco Services

- L'acide régénéré est proposé à un prix compétitif en regard des coûts alternatifs de neutralisation et de mise en décharge des acides usés.

- En 2009, la production d'acide régénéré aux Etats-Unis est de 2,4 millions de t.

Producteurs d'acide régénéré :

- Rhodia Eco Services est le premier producteur mondial d'acide sulfurique régénéré. Les unités de production d'acide sulfurique sont toutes situées aux Etats-Unis, à Hammond (Indiana), Bâton

Rouge (Louisiane), Baytown et Houston (Texas), Dominguez et Martinez (Californie). La production est plus d'1 million de tonnes d'acide sulfurique régénéré par an.

- Arkema de son côté, exploite, depuis 1972, une unité de régénération, selon un autre procédé, sur son site de Carling.

- Orrion Chemicals Regen, est le principal producteur européen dans son usine de Rieme, en Belgique.

SITUATION FRANÇAISE : en 2010

Production, y compris acide régénéré : 750 000 t.

- Exportations, en 2010 : 87 829 t vers la Belgique à 65 %, les Pays-Bas (en transit via les ports d'Anvers et Amsterdam majoritairement) pour 20 %, l'Allemagne pour 5 %.

- Importations, en 2010 : 371 405 t provenant de Belgique à 46 %, Allemagne à 24 %, Espagne à 13 %, Bulgarie à 7 %.

Producteurs et unités de production :

- Adisseo, filiale du groupe chinois Bluestar, aux Roches de Condrieu, pour la production de méthionine, avec une capacité de production de 250 000 t/an.

- Nyrstar, à Auby, provenant du grillage de minerais de zinc, avec une capacité de production de 200 000 t/an.

- Arkema, à Carling, avec une capacité de production de 190 000 t/an.

- Huntsman Tioxide à Calais (62) pour la fabrication de dioxyde de titane, avec une capacité de production de 145 000 t/an.

- Clariant, à Cuise Lamotte (60), avec une capacité de production de 130 000 t/an.

- Millenium Chemicals, filiale du groupe saoudien Cristal Global, pour la production de dioxyde de titane à Than (68), avec une capacité de production de 86 000 t/an.

- Holliday Pigments à Comines (59).

UTILISATIONS :

Consommation : en 2008, la consommation chinoise représente 28 % de la consommation mondiale, celle des Etats-Unis, 19 % et celle de l'Europe, 10,5 %.

En 2008, la consommation des Etats-Unis est de 35,3 millions de t.

Secteurs d'utilisation : dans le monde, en 2008.

<u>Engrais phosphatés</u>	56 %	<u>Produits pétroliers</u>	6 %
<u>Chimie minérale</u>	11 %	<u>Pigments</u>	2 %
<u>Agro-alimentaire</u>	10 %	<u>Pâtes à papiers</u>	2 %
<u>lixiviation minérale</u>	7 %	<u>Caoutchoucs/ Plastiques</u>	1 %

Source : ICIS PentaSul

Utilisations diverses :

- L'industrie des engrais pour la fabrication de l'[acide phosphorique](#) (voir le chapitre consacré aux [engrais phosphatés](#)).
- La fabrication de l'acide phosphorique pour l'élaboration de phosphates destinés à l'alimentation animale ou humaine et de [tripolyphosphates](#) utilisés dans les [détergents](#) (voir les chapitres consacré à l'[acide phosphorique](#) et à l'[hydroxyde de sodium](#)).
- La fabrication du [dioxyde de titane](#) selon le procédé sulfurique. TiO₂ est le principal [pigment](#) blanc utilisé dans les [peintures](#).
- l'hydrométallurgie du [zinc](#) et du [cuivre](#).
- La fabrication du caprolactame, du polyamide utilisés comme textiles.
- [Le traitement de la pâte à papier](#).
- La fabrication de l'[acide fluorhydrique](#).
- L'alkylation pour la production d'[essence sans plomb](#).
- Pour le séchage et la purification des gaz.
- Pour le détartrage. Par exemple, le détartrage des 2,4 km² d'aéroréfrigérants à tirage naturel des centrales électriques thermiques classiques ou nucléaires nécessite de 10 à 20 t/jour d'acide sulfurique à 98 %.
- La fabrication du papier sulfurisé par trempage de papier buvard dans de l'acide concentré. Les fibres sont partiellement solubilisées en formant un gel de cellulose qui précipite en bouchant les pores.
- [Le décapage des métaux](#).
- [Comme électrolyte des batteries au plomb](#).
- Pour la production de TNT, de nitroglycérine, d'acide picrique et autres acides minéraux.
- Dans le traitement des eaux.

TOXICITE :

L'acide sulfurique est susceptible d'être faiblement absorbé par les voies respiratoires et digestives, lors d'une réaction violente avec l'eau. En solution et en aérosol, il est corrosif et irritant pour la peau, les yeux, les voies respiratoires et digestives. Les risques pour l'homme et l'environnement sont donc surtout dus au caractère corrosif de l'acide sulfurique en cas de contact. Un contact répété ou prolongé avec le peau peut causer une dermatite.

Risques :

- En cas de contact avec la peau : brûlures.
- En cas de contact avec les yeux : brûlures, risque de perte de la vue.
- En cas d'ingestion : lésion de la bouche, de l'œsophage et du tube digestif. Danger de perforation pour l'œsophage et l'estomac.

Comportement dans l'environnement :

Déversé dans l'eau, l'acide sulfurique est un acide fort qui se dissout totalement en ions sulfates et en protons en provoquant le dégagement de grandes quantités de chaleur. Si ce mélange se produit en surface ou à de faibles profondeurs, l'eau peut être portée à ébullition et entraîner des projections acides. Cependant, étant donnée sa forte densité ($d = 1,84$), l'acide coule en absence d'agitation. Pour ces raisons, lors d'une dilution d'acide concentré il faut toujours verser l'acide dans l'eau et non l'inverse.

Le risque que présente l'acide sulfurique pour l'environnement est provoqué par l'ion hydronium (effet pH). Pour cette raison, l'effet de l'acide sulfurique dépend de la capacité tampon de l'écosystème aquatique ou terrestre. Un pH inférieur à 5,5 est nocif pour la vie aquatique. L'effet de cet ion est réduit naturellement par la dilution et dans l'eau de mer par l'effet tampon. Il ne présente cependant aucun danger de bio-concentration ou de bio-amplification le long de la chaîne alimentaire.