

ACIDE SULFURIQUE 2013

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

Concentré, il est livré le plus souvent à une teneur de 98 %. Les statistiques sont généralement données en H_2SO_4 à 100 %.

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

En 2013, dans le monde, l'origine du soufre utilisé a été la suivante :

Soufre élémentaire	61 %	Grillage de pyrites	9 %
Grillage de minerais de cuivre, de zinc, de nickel	30 %		

Source : Merchant Research & Consulting

Le soufre élémentaire provient principalement de la désulfuration du gaz naturel et du pétrole mais aussi de soufre natif, par exemple en Pologne. Lors du grillage des minerais de cuivre, de zinc et de nickel, le dioxyde de soufre produit est transformé en acide sulfurique. De même pour le grillage de pyrites, voir le chapitre [soufre](#).

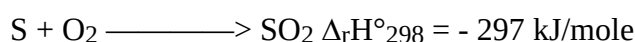
En Europe, en 2012, 49,4 millions de tonnes de soufre ont été utilisées pour produire de l'acide sulfurique.

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 SO_2 est oxydé après le 1^{er} lit, 90 % après le 2^{ème}, 98 % après le 4^{ème}. Ensuite le SO_3 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 SO_3 formé est absorbé dans H_2SO_4 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 SO_2 du gaz rejeté dans l'atmosphère.

La production de H_2SO_4 à partir de soufre donne 5,7 GJ/t de H_2SO_4 à 100 %. Environ 60 % de cette énergie est utilisée pour produire de la vapeur d'eau.

Troisième étape : formation de H_2SO_4 .



SO_3 se dissolvant difficilement dans H_2O , H_2SO_4 est formé par augmentation de la concentration de solutions de H_2SO_4 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 H_2SO_4 à 100 %, il faut environ :

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

Évolution de la production selon les procédés : en France, en milliers de t de H_2SO_4 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 %
2012	1 094	0	100 %

PRODUCTION :

En 2012, la production mondiale a été de 230,7 millions de t pour une capacité de production de 290,7 millions de t/an. Les cinq principaux producteurs sont la Chine, les Etats-Unis (35,8 millions de t, en 2011), l'Inde, la Russie (8,6 millions de t, en 2011) et le Maroc totalisant 61,5% de la production mondiale.

Dans l'Union européenne, capacités de production, en 2013, en milliers de t de H₂SO₄ à 100 %/an et () production, en 2012, en milliers de t. Total : 26 200 (24 289).

Allemagne	5 071 (7 259)	Italie	1 724 (1 283)
Espagne	2 800 (3 284)	Bulgarie	1 475
Pologne	2 580 (1 910)	Lithuanie	1 120 (1 120)
Belgique	2 267 (2 617)	France	1 031 (1 094)
Finlande	2 200 (1 092)	Suède	1 010

Source : factfish et Eurostat

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 2012, en milliers de t.

Japon	2 855	Pérou	995
Corée du Sud	2 724	Espagne	973
Canada	2 026	Mexique	826
Allemagne	1 360	Bulgarie	711

Source : Factfish

Principaux pays importateurs, en 2012, en milliers de t.

Chili	3 230	Philippines	710
Etats-Unis	2 835	Brésil	623
Inde	1 905	Kazakhstan	544
Chine	1 046	Turquie	488



Source : Factfish

Les importations du Chili proviennent à 30 % du Pérou, 22,5 % du Japon, 20,5 % de Corée du Sud.

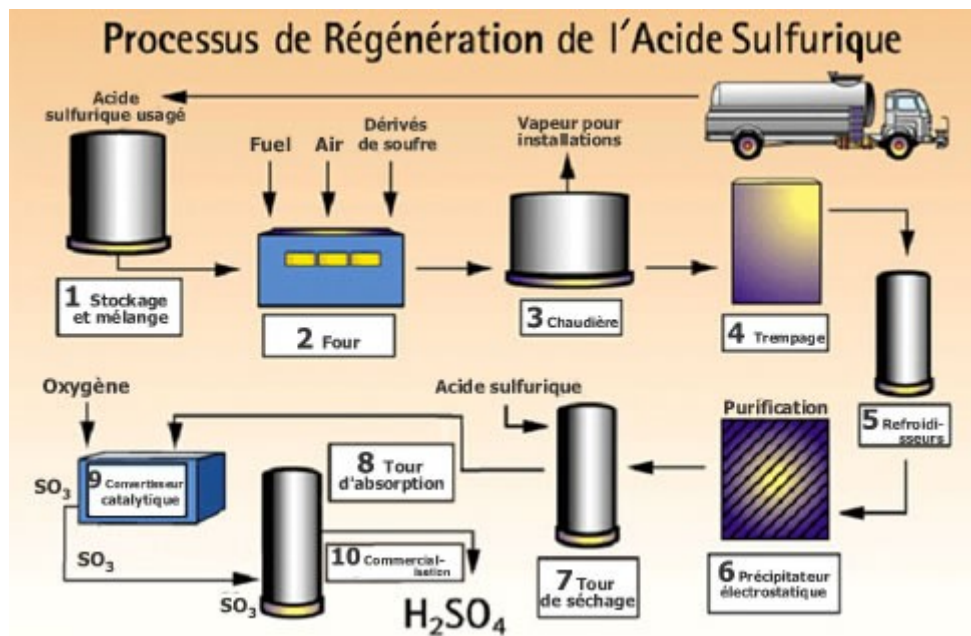
Producteurs :

- Le groupe [Glencore](#) produit 5 millions de t/an d'acide sulfurique, au Canada, à partir du grillage de minerais sulfurés de cuivre, nickel, plomb et zinc.
- En Europe , les principaux producteurs sont : [Acideka](#) (Espagne), [Nuova Solmine](#) (Italie), [BASF](#) (Allemagne/Belgique) avec 920 000 t d'acide sulfurique produit en 2013, , [Ineos](#), [Prayon](#) (Belgique).

RECYCLAGE : H_2SO_4 régénéré est obtenu 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 $1000^\circ C$ et transformé en SO_2 . Le gaz produit est lavé à l'acide sulfurique dilué, filtré et séché à l'acide sulfurique à 93 % puis, le SO_2 est oxydé par conversion catalytique en SO_3 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 2012, la production d'acide régénéré, aux Etats-Unis, se situe entre 2,5 et 5 millions de tonnes.

Producteurs d'acide régénéré :

- [Rhodia Eco Services](#) (Solvay) 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.

SITUATION FRANÇAISE :

Production en 2012, y compris l'acide régénéré, de 1 094 166 t.

- Exportations, en 2013 : 124 615 t vers la Belgique à 49 %, les Pays-Bas (en transit via les ports d'Anvers et Amsterdam majoritairement) à 40 %, l'Allemagne à 2 %.
- Importations, en 2013 : 352 060 t provenant d'Allemagne à 32 %, de Belgique à 28 %, d'Espagne à 15 %, d'Italie à 9 %.

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 Aubry, 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](#) Tioxyde 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.
- [Cristal](#), 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 2013

Engrais phosphatés	56 %	Autres produits chimiques pour l'agriculture	10 %
Produits chimiques	11 %		

Source : Merchant Research & Consulting

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.