

ACIDE SULFURIQUE 2015

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 2015, 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.

1996	2 566	0	100 %
2010	750	0	100 %
2014	768	0	100 %

La diminution de la production française a été principalement liée à l'arrêt de la production d'acide phosphorique et d'engrais phosphatés, la dernière usine ayant fermé en 2004.

PRODUCTIONS :

En 2014, la production mondiale a été de 270 millions de t. Les cinq principaux producteurs sont la Chine, les États-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. La production japonaise est, en 2014, de 6,536 millions de t.

Dans l'Union européenne, production en 2014, en milliers de t de H₂SO₄ à 100 % : 18 792.

Allemagne	5 904	Italie	1 196
Espagne	1 977	France	768
Pologne	1 771	Lituanie	767
Belgique	1 769		

Source : Eurostat

Les productions de la Finlande, de la Bulgarie et de la Suède, producteurs importants, sont confidentielles.

Commerce international :

Le commerce mondial est limité, il porte sur 17 à 18 millions de t/an car les utilisateurs, en particulier les producteurs d'engrais phosphatés, produisent eux-même en grande partie l'acide en important du soufre.

- Principaux pays exportateurs, en 2015, en milliers de t, sur un total de 17 838.

Corée du Sud	3 000	Mexique	1 140
Japon	2 714	Espagne	1 114
Canada	2 069	Bulgarie	981
Pérou	1 318	Belgique	609
Allemagne	1 195	Zambie	530

Source : ITC

Les exportations de la Corée du Sud sont destinées à 39 % à la Chine, 18 % à l'Inde, 12 % à la Thaïlande, 8 % au Chili.

- Principaux pays importateurs, en 2015, en milliers de t.

États-Unis	3 518	Turquie	595
------------	-------	---------	-----

Chili	2 181	Thaïlande	581
Inde	1 338	Brésil	561
Chine	1 171	Philippines	472
Maroc	762	Cuba	441

Source : ITC

Les importations des Etats-Unis proviennent à 59 % du Canada, à 22 % du Mexique, celles du Chili à 55 % du Pérou, 15 % du Japon, 13 % de Corée du Sud.

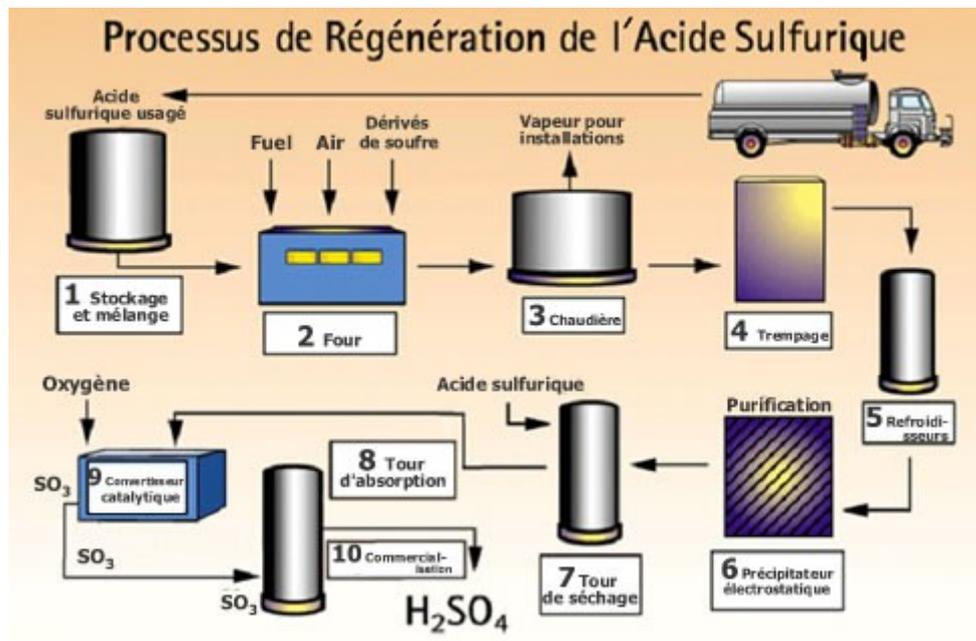
Producteurs :

- 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), à Scarlino avec 600 000 t/an et Serravalle Scriva avec 65 000 t/an d'acide régénéré, [BASEF](#) (Allemagne/Belgique) avec, en 2015, 920 000 t/an de capacité mondiale de production d'acide sulfurique, [Ineos](#), [Prayon](#) (Belgique).

RECYCLAGE : H₂SO₄ 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°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.



- 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 États-Unis, se situe entre 2,5 et 5 millions de tonnes.

Producteurs d'acide régénéré :

- [Eco Services](#), ex-Rhodia et Solvay, est le premier producteur mondial d'acide sulfurique régénéré. Les unités de production d'acide sulfurique sont toutes situées aux États-Unis, à Hammond (Indiana), Bâton Rouge (Louisiane), Baytown et Houston (Texas), Dominguez et Martinez (Californie). La production est de plus d'un million de tonnes d'acide sulfurique régénéré par an.

En France :

- [Arkema](#), exploite, depuis 1972, une unité de régénération, sur son site de Carling (57).

- [Adiseo](#), exploite une unité de régénération sur son site des Roches de Condrieu (38) et construit, avec [WeylChem Lamotte](#), une unité à Trosly-Breuil (60) qui doit être opérationnelle mi-2016.

SITUATION FRANÇAISE :

Production en 2014, y compris l'acide régénéré, de 768 490 t.

- Exportations, en 2015 : 140 037 t vers la Belgique à 62 %, les Pays-Bas à 28 %, l'Italie à 2 %.

- Importations, en 2015 : 368 456 t provenant d'Allemagne à 32 %, de Belgique à 30 %, d'Espagne à 17 %, d'Italie à 7 %.

Producteurs et unités de production :

- [Adiseo](#), filiale du groupe chinois [Bluestar](#), à Saint Clair du Rhône (38), pour la production de méthionine (voir le chapitre [sulfate de sodium](#)), avec une capacité de production de 250 000 t/an.

- [Nyrstar](#), à Aubry (59), provenant du grillage de minerais de zinc (voir le chapitre [zinc](#)), avec une capacité de production de 200 000 t/an.

- [Arkema](#), à Carling/Saint Avold (57), avec une capacité de production de 190 000 t/an et à Lacq/Mourenx (64).
- [Huntsman](#) avec Tioxide à Calais (62) pour la fabrication de dioxyde de titane, et une capacité de production de 145 000 t/an et [Holliday Pigments](#) à Comines (59). L'arrêt de la production de Tioxide, à Calais, a été annoncé en 2015.
- [WeylChem Lamotte](#), à Trosly-Breuil (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.

Localisation des usines françaises de production d'acide sulfurique



UTILISATIONS :

Consommation : en 2013, la consommation chinoise représente 35,5 % de la consommation mondiale, en 2008, celle des États-Unis, 19 % et celle de l'Europe, 10,5 %.

En 2008, la consommation des États-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 le chapitre consacré à l'[acide phosphorique](#)).
- 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.

PRECAUTIONS D'EMPLOI :

- L'acide sulfurique provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves avec risque de perte de la vue. Les risques sont d'autant plus importants que l'acide est concentré.
- Il peut irriter les voies respiratoires.
- En cas d'ingestion il peut entraîner des lésions de la bouche, de l'œsophage et du tube digestif. Il y a risque de perforation pour l'œsophage et l'estomac.

L'acide sulfurique réagit violemment avec l'eau avec un dégagement de chaleur important qui peut localement porter l'eau à ébullition. Cela peut se produire lorsque de l'eau est versée dans de l'acide concentré. L'eau étant moins dense que l'acide, la réaction se produit en surface et peut entraîner des projections d'acide. Pour cette raison, pour diluer de l'acide sulfurique, il faut toujours verser l'acide dans l'eau et non l'inverse. L'acide, plus dense, sa densité par rapport à l'eau est de 1,84, coule au fond du récipient et la réaction exothermique a lieu au sein du liquide au lieu de sa surface et les projections sont évitées.

Il réagit également violemment avec de nombreux composés et en particulier avec les cristaux de permanganate de potassium. Pour préparer une solution acide de permanganate de potassium, il faut au préalable dissoudre les cristaux de permanganate dans l'eau puis ensuite introduire l'acide sulfurique. Ne jamais mettre en contact les cristaux de permanganate avec l'acide concentré, il y a risque d'explosion violente.