

## SOUFRE 2013

**MATIÈRES PREMIÈRES** : teneur moyenne de l'écorce terrestre 600 ppm.

Origines de la production mondiale sur un total, en 2012, de 68,1 millions de t :

- Soufre élémentaire (54,2 millions de t) :

- obtenu par purification du [gaz naturel](#) (Canada, Russie...), avec 26 millions de t et par désulfuration des [pétroles](#) bruts (Etats-Unis, Arabie Saoudite...) et des sables bitumineux (Canada) dans les [raffineries](#), avec 24 millions de t.

- natif, minier ou selon le procédé Frasch : 4 millions de t en Pologne, au Mexique.

- Soufre contenu dans le [dioxyde de soufre](#) (transformé ensuite en acide sulfurique) formé lors du grillage de sulfures métalliques (13,9 millions de t) :

- dans le traitement de minerais de [cuivre](#), [zinc](#), [plomb](#), [nickel](#), voir les chapitres [cuivre](#), [nickel](#), [zinc](#) et [plomb](#).

- dans l'extraction de pyrites (5 millions de t) : principalement en Chine (4,4 millions de t), Finlande (225 000 t), Russie (200 000 t) : cette production qui tend à diminuer couvre actuellement 7 % de la production de soufre, comparativement à 22 % en 1973. Aux Etats-Unis, le grillage des pyrites s'est terminé en 1988.

- Le complément est fourni par diverses sources dont la gazéification du charbon et le recyclage de l'acide sulfurique régénéré après traitement de purification.

Le volume de la production de soufre dépend donc de celui de divers autres produits (pétrole, gaz naturel, sables bitumineux ou métaux). L'ajustement avec la demande est réalisé par le grillage de pyrites en Chine, par exemple, ou par les variations de stocks.

### **Extraction du soufre natif :**

- par le procédé Frasch : extraction jusqu'à 500 t par jour et par forage, en injectant dans le sol de la vapeur d'eau qui permet de faire fondre le soufre (température de fusion : 119°C) qui est ensuite pompé et remonté en surface sous forme liquide. Le procédé, mis au point par Herman Frasch, a été exploité industriellement, pour la première fois, en 1903, en Louisiane. La production nord-américaine a atteint, selon ce procédé, un maximum de 8 millions de t, en 1974, avec 12 mines en activité. La mine de Boling Dome, dans le Texas, fermée en 1993, a, en 65 ans, ainsi produit 82 millions de t de soufre. La dernière exploitation, Main Pass, extrayant le soufre à partir d'une plateforme offshore dans le Golfe du Mexique, à 51 km des côtes, a fermé en 2000. L'Irak a exploité jusqu'en 2003, selon ce procédé, le plus grand dépôt de soufre connu, celui de Mishraq, qui contiendrait de 100 à 250 millions de t. En Pologne, les mines à ciel ouvert ayant fermé, l'exploitation d'un gisement découvert en 1954, se poursuit à l'aide d'une mine Frasch. Une production a lieu au Brésil et une exploitation a démarré, en 2010, au Mexique.

### **Récupération du soufre des hydrocarbures :**

Le gaz naturel peut renfermer une teneur importante de soufre, principalement sous forme de sulfure d'hydrogène. C'est le cas du [gaz de Lacq](#) dont la composition moyenne est la suivante : CH<sub>4</sub> : 69 %, [H<sub>2</sub>S](#) : 7-15 %, [CO<sub>2</sub>](#) : 10 % ou du gaz canadien. Le sulfure d'hydrogène, toxique et corrosif, doit être éliminé du gaz avant sa commercialisation. La purification du gaz consiste à extraire le sulfure d'hydrogène et le dioxyde de carbone à l'aide d'amines puis après déextraction à transformer le sulfure en soufre à l'aide du procédé Claus mis au point en 1883.

Le pétrole contient généralement du soufre (en moyenne, 1,65 % en masse, pour le pétrole raffiné, en 2007, aux Etats-Unis) sous forme de divers composés organiques (thiols, thiophène, méthylthiophène, benzothiophène...). Les normes antipollution exigent pour les carburants des teneurs réduites en soufre. Par ailleurs, les traitements subis par le pétrole afin de transformer les fractions lourdes en fractions légères plus utilisées, nécessitent l'emploi de divers catalyseurs qui seraient empoisonnés par la présence de composés soufrés. En conséquence, le soufre est éliminé en transformant d'abord, par hydrogénation, les composés organiques soufrés en sulfure d'hydrogène qui est ensuite transformé en soufre à l'aide du procédé Claus.

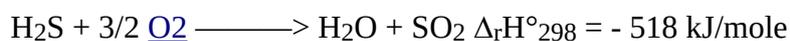
Première opération : séparation : H<sub>2</sub>S - CO<sub>2</sub> / hydrocarbures.

- Le gaz barbote, sous pression (75 bar) et à 35-50°C, à contre-courant dans une solution (à 30 % en masse) d'amines (diéthanolamine (DEA) : HN(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-OH)<sub>2</sub> ou méthyl-diéthanolamine (MDEA)) qui fixe H<sub>2</sub>S et CO<sub>2</sub>.

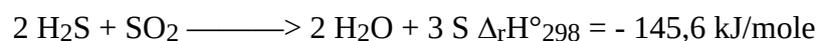
- Le sulfure d'hydrogène et le dioxyde de carbone sont ensuite libérés sous 1 bar à 140°C et les solutions d'amines (DEA ou MDEA) sont ainsi régénérées et recyclées.

Deuxième opération : procédé Claus :

- 1<sup>ère</sup> étape : consiste en une oxydation partielle (1/3) de H<sub>2</sub>S, à 1100°C, selon la réaction :



- 2<sup>ème</sup> étape : une oxydation catalytique, sur [Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>](#) ou [TiO<sub>2</sub>](#), des 2/3 restant du sulfure d'hydrogène par le [dioxyde de soufre](#) formé lors de la première étape, est réalisée vers 300°C. La formation de soufre commence lors de la 1<sup>ère</sup> étape mais son rendement est limité.



- Le rendement est de 95 %, le soufre obtenu est très pur, à 99,95 %.

- Le procédé Sulfreen, en traitant les effluents, permet d'augmenter le rendement à 99 %. Le procédé est identique au procédé Claus mais la 2<sup>ème</sup> étape est réalisée à température plus faible avec un catalyseur à base d'alumine.

**PRODUCTIONS** : en 2013, en millions de t de soufre sous toutes formes. Monde : 69 millions de t. Union européenne : 8,4 millions de t.

Chine	10,0	Japon	3,3
Etats-Unis	9,1	Kazakhstan	2,7
Russie	7,3	Emirats Arabes Unis	2,0
Canada	6,0	Iran	1,9

Arabie Saoudite	4,1	Chili	1,7
Allemagne	3,8	Mexique	1,7

Source : USGS

- En 2012, la production mondiale de soufre élémentaire a été de 54,2 millions de t.
- Aux Etats-Unis, en 2011, sur une production totale de 8,2 millions de t, la désulfuration du pétrole a fourni 7,1 millions de t, celle du gaz naturel, 1,1 million de t, la production de cuivre a co-produit, 679 000 t et celle de zinc, plomb et molybdène, 41 000 t. En 2013, la production est réalisée à 54 % au Texas et en Louisiane.
- Au Canada, en 2013, sur une production totale de 6,4 millions de t, la désulfuration du gaz naturel, des sables bitumineux (qui renferment, en moyenne, 5 % de soufre) et le raffinage du pétrole a fourni 5,7 millions de t, le grillage des minerais sulfurés, 0,7 million de t.

### **Producteurs :**

Les principaux producteurs de soufre sont les sociétés productrices de gaz naturel et de pétrole : [Gazprom](#) en Russie (4,9 millions de t, en 2013), [Aramco](#) en Arabie Saoudite (3,9 millions de t, en 2013), [Exxon Mobil](#), [ConocoPhillips](#), [Valero Energy](#), [Chevron](#), [Shell](#), [BP](#), [Total](#)...

### **Transport et commerce international :**

Il est transporté, en grande partie, sous forme de granulés ou liquide entre 124 et 145°C.

Le commerce international a porté, en 2012, sur 32 millions de t.

- Principaux pays exportateurs, en 2012, en millions de t : Canada : 5,5, Russie : 3,5 (dont 2,9 par Gazprom), Arabie Saoudite : 3,1 (dont 2,5 par Aramco), Kazakhstan : 3,1, Abu Dhabi : 2,2, Qatar : 2,2, Japon : 1,2, Iran : 1,1.
- Principaux pays importateurs, en 2012, en millions de t : Chine : 11, Maroc : 3,5, États-Unis : 3,0 (principalement du Canada), Brésil : 1,9, Inde : 1,8, Tunisie : 1,0.

### **SITUATION FRANÇAISE :** en 2011, en milliers de t de S.

Production totale : 1 310 provenant :

- des raffineries de pétrole et de la désulfuration du gaz naturel : 605.
- d'autres origines : 700.

Exportations (2013) : 193 vers le Maroc à 80 %, l'Allemagne à 13 %.

Importations (2013) : 136 d'Allemagne à 50 %, de Belgique à 16 %, d'Espagne à 14 %, d'Italie à 10 %.

### **UTILISATIONS :**

**Consommations** : de soufre, en 2012, en millions de t. Monde : 68 dont 54 sous forme élémentaire.

Chine	21	Inde	3,0
Etats-Unis, en 2013	11	Brésil	2,4
Maroc	3,0	Tunisie	1,0

Source : USGS et IFA

### **Secteurs d'utilisation :**

- Dans le monde, en 2013, 90 % du soufre est destiné à fabriquer [l'acide sulfurique](#) dont 60 % est destiné à l'élaboration des [engrais](#) et 34 % à des utilisations non agricoles (fabrication du caprolactame monomère pour la synthèse du nylon-6, alkylation dans l'industrie pétrolière, traitements de lixiviation dans l'extraction minière, élaboration du [dioxyde de titane](#), élaboration du tripolyphosphate pour l'industrie des détergents, élaboration de phosphates pour l'alimentation animale et humaine, fabrication de la pâte à papier, fabrication de [l'acide fluorhydrique](#)...).
- Aux Etats-Unis, en 2013, 90 % du soufre est consommé pour produire de l'acide sulfurique. Les utilisations finales sont de 60 % en agriculture, 24 % dans le raffinage pétrolier, 4 % dans l'extraction minière.

### **Principales utilisations :**

- L'élaboration de l'acide sulfurique et ses utilisations sont traitées dans le chapitre [acide sulfurique](#).
- L'élaboration de [l'acide phosphorique](#) et des [engrais phosphatés](#) est traitée dans les chapitres correspondants.

### **Autres utilisations :**

- Agriculture (hors engrais) : utilisation de soufre trituré (broyé, particules d'environ 100  $\mu$ m), micronisé (broyé, particules de 10 à 60  $\mu$ m), sublimé (fleur de soufre, particules de 5 à 15  $\mu$ m) en viticulture et arboriculture pour lutter contre l'oïdium et l'excoriose. En France, en 2007, 1/3 des vignes sont traitées à l'aide de soufre qui représente 70 % du tonnage des fongicides utilisés. En arboriculture, le soufre est utilisé sur 15 % des surfaces et il représente 50 % de la quantité de fongicides employés.
- [Caoutchouc](#) : 2 % de soufre lui permet de conserver son élasticité à froid et à chaud.
- Fabrication du disulfure de carbone (CS<sub>2</sub>) par réaction du soufre avec le [méthane](#) vers 600-700°C. Le disulfure de carbone est principalement employé comme solvant d'extraction et d'intermédiaire de synthèse pour la fabrication de la viscose, du [tétrachlorure de carbone](#), des films de cellophane, de produits agrochimiques et pharmaceutiques, de caoutchoucs (accélère la vulcanisation). La capacité mondiale de production est d'environ 1 million de t/an avec des consommations qui diminuent régulièrement. La fabrication de divers produits soufrés (carbazides, isothiocyanates, dithiocarbamates, thiourée...) obtenus à partir de sulfure de carbone (CS<sub>2</sub>) est réalisée, en France, par Arkema, via sa filiale [MLPC](#) (Manufacture Landaise des Produits Chimiques) sur les sites de Rion des Landes et Lesgor (40). Ces produits sont employés, particulièrement dans l'industrie du caoutchouc, comme accélérateurs de vulcanisation.
- Fabrication du bisulfite de calcium utilisé dans la fabrication de la pâte à papier (procédé au bisulfite).