EUROFLUOR

Comité Technique Européen du Fluor

A sector group of Cefic

European Chemical Industry Council - Cefic aisbl

Marcel Clemens © Shutterstock

EUROFLUOR HF

Aperçu sur l'industrie du fluor

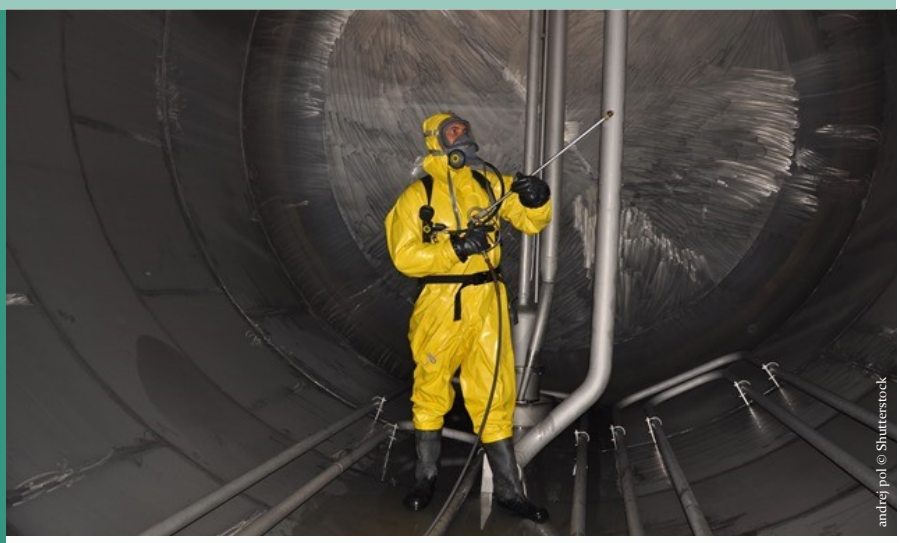
Quatrième édition

«**Bienvenue** dans le **monde** de l'industrie du **fluor**»

Table des matières

Introduction	3
Qu'est-ce que le fluor?	4
Recommandations de sécurité	5
Applications	6
Fluorocarbones	6
Fluoropolymères	7
Electronique	7
Industrie métallurgique	7
Production pétrolière	8
Pharmacie et agrochimie	9
Protection des cultures	9
Produits de consommation	10
Produits détergents	10
Cristallerie	11
Céramiques	11
Arbres des applications	12
Qui produit l'HF en Europe?	13
A propos d'Eurofluor	14
Les membres d'Eurofluor	15

«La **sécurité** est la préoccupation première des **producteurs** et **utilisateurs**»



Introduction

Le fluorure d'hydrogène (HF), mieux connu sous le nom d'acide fluorhydrique, est l'une des principales matières premières pour la fabrication d'un grand nombre de produits aussi bien commerciaux qu'industriels. Il est produit à partir de la réaction d'un minerai naturel, le spath, et de l'acide sulfurique.

L'HF est un acide particulièrement corrosif, qui doit être manipulé avec d'extrêmes précautions. La sécurité est la préoccupation première des producteurs et des utilisateurs.

L'activité principale d'Eurofluor est d'élaborer des recommandations de sécurité pour la manipulation de l'acide fluorhydrique lors de sa fabrication, son stockage, son transport et son utilisation.

Importance socio-économique de l'industrie du fluor

En 2015, la production européenne d'acide fluorhydrique a atteint environ 232.000 tonnes, pour une valeur d'environ 270 millions d'Euros.

Environ 300 personnes travaillent directement sur les 9 sites de production de l'HF, répartis dans 4 pays européens. On estime que le nombre total d'emplois liés à l'industrie du fluor, en incluant les sous-produits, s'élève à plus de 50.000.

Les principaux grades disponibles sont :

- minerai brut à 25 – 30 %
- grade métallurgique 75 – 82 %
- grade céramique 94 – 96 %
- grade acide 97 %
- grade cristal 99 %

Qu’est-ce que le fluor?

Le spath fluor

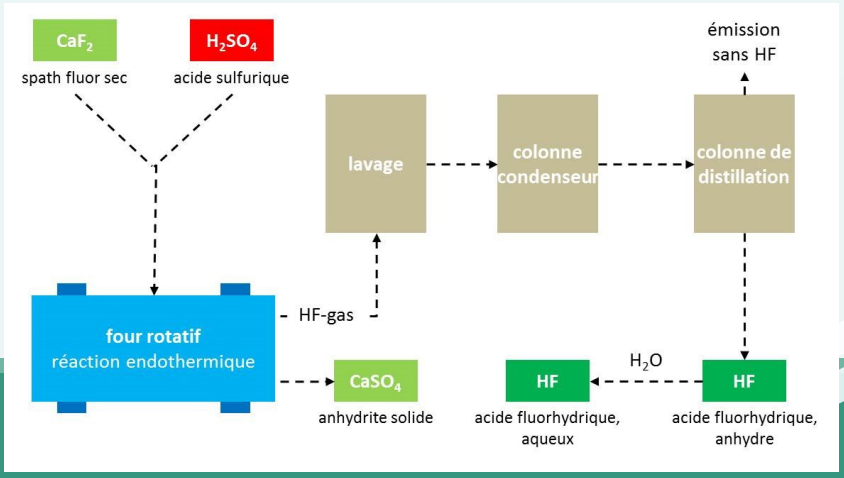
L’élément chimique fluor forme des fluorures lorsqu’il est combiné à d’autres éléments chimiques. Le fluor se trouve principalement dans un minerai appelé spath fluor, connu aussi sous le nom de fluorine. C’est un minerai naturel pouvant contenir jusqu’à 45 % de fluorure de calcium (CaF2); il est présent avec d’autres minéraux tels que la baryte, la galène, les pyrites et autres sulfures. A l’état naturel, il est incolore, transparent ou translucide, avec un aspect brillant. Cependant, les impuretés contenues dans ce minerai peuvent lui donner une variété de couleurs, pouvant même provoquer une fluorescence. Il est en fait l’un des minerais les plus colorés au monde, variant du jaune vert au rose, rouge ou orangé, au bleu et noir.

Les principaux gisements actuels se trouvent en Chine, au Mexique, en Mongolie, en Afrique du Sud et en Namibie. L’Europe possède encore un petit nombre de mines de spath fluor, bien que le nombre ait progressivement diminué en quelques années. Il s‘agit d’un marché international pour lequel la consommation mondiale est estimée à environ 4,5 millions de tonnes par an.

La qualité la plus courante est « l’acide grade », utilisé comme matière première pour la fabrication de l’acide fluorhydrique dont la production mondiale s’élève à plus de 3 millions de tonnes.

Après que le minerai a été extrait de mines ou de carrières à ciel ouvert, les impuretés sont éliminées pour produire un spath fluor contenant au minimum 97 % de fluorure de calcium. La plupart des co-produits sont aussi séparés et récupérés pour des utilisations diverses dans l’industrie. Le spath fluor est ensuite transporté vers des sites de production d’acide fluorhydrique par bateau, camion, chemin de fer ou péniche. On le fait réagir avec de l’acide sulfurique pour former l‘acide fluorhydrique gazeux. Il est ensuite condensé puis utilisé sous forme anhydre comme gaz liquéfié, ou dilué dans de l’eau pour donner des solutions aqueuses d’acide fluorhydrique en concentrations variées.

Production d’acide fluorhydrique (HF)



Recommandations de sécurité

Sécurité pour le transport de l'acide fluorhydrique

Oleksiy Mark © Shutterstock

Pour les producteurs et utilisateurs d'acide fluorhydrique, la sécurité est un élément majeur de leur engagement pour un Responsible Care®. Depuis son lieu de production jusqu'à sa consommation, les recommandations de sécurité couvrent la fabrication, la maintenance, le stockage, le transport et l'utilisation, de même que les aspects santé et impact sur l'environnement.

A cause de ses propriétés uniques, l'acide fluorhydrique et ses dérivés sont essentiels dans notre vie de tous les jours. Ils nécessitent tous d'être transportés de leur lieu de production jusque chez le client. En fait, l'HF est transporté par route, rail et bateaux depuis plus de 50 ans, et n'a jamais, pendant tout ce temps, fait l'objet d'incident majeur en Europe.

Ce record enviable de sécurité est dû, dans une large mesure, à la haute qualité des conteneurs utilisés pour le transport. Conçus en accord avec un certain nombre de règles internationales et construits en acier, ils ont les plus hauts critères de sécurité. De plus, ils sont régulièrement inspectés et certifiés par des organismes indépendants.

«La **sécurité** des moyens de transport est régulièrement **contrôlée**»

Graham Taylor © Shutterstock

Si malgré toutes les précautions prises un accident devait arriver, des techniciens spécialement entraînés sont susceptibles d'intervenir dans chaque pays où le produit est transporté, pour prodiguer des conseils spécifiques et dans le but d'en minimiser les conséquences.

Pour plus d'information, visitez nos sites internet: www.eurofluor.org et www.cefic.org.

APPLICATIONS

- ⇒ Fluorocarbones
- ⇒ Fluoropolymères
- ⇒ Electronique
- ⇒ Industrie métallurgique
- ⇒ Production pétrolière
- ⇒ Pharmacie et agrochimie
- ⇒ Protection des cultures
- ⇒ Produits de consommation
- ⇒ Produits détergents
- ⇒ Cristallerie
- ⇒ Céramiques

Applications

Fluorocarbones

La principale application de l'acide fluorhydrique est la fabrication de fluorocarbones. Environ 60 % de la production mondiale est utilisée pour cette application. Depuis la signature du Protocole de Montréal en septembre 1987, à travers lequel les pays adhérents ont accepté l'arrêt de production des CFC (chlorofluorocarbones), il s'en est suivi deux développements principaux. D'abord les HCFC (hydrochlorofluorocarbones) ont remplacé les CFC. Les HCFC avaient cependant encore un potentiel de destruction de la couche d'ozone (ODP - Ozone Depletion Potential), et n'étaient qu'une solution transitoire à ce problème. Les producteurs ont réagi très vite en développant les HFC (hydrofluorocarbones) qui ne contiennent pas de chlore, et sont donc inoffensifs vis à vis de la couche d'ozone (ODP=0) mais qui ont un certain potentiel de réchauffement global (PRG ou GWP en anglais). Ces HFC sont maintenant contrôlés strictement en Europe à travers le règlement F-Gas (EU 517/2014) dont le but est de limiter la quantité de HFC mise sur le marché européen, quantité exprimée en tonnes equivalent CO2.

La dernière génération d'oléfines fluorées (HFO) commence à être utilisée et offre un PRG soit nul, soit extrêmement faible. Les deux principaux domaines d'application sont:

1. Réfrigération

Le principal produit utilisé dans la réfrigération est le HFC 134a, qui s'est révélé comme un excellent substitut du CFC 12 notamment en climatisation automobile. Bien que son usage soit désormais contrôlé ou restreint, il est utilisé partout dans l'industrie du froid.

Les HFO sont actuellement pressentis pour des applications similaires. Il s'agit notamment de:

- la production du froid, alimentaire et industriel
- les transports réfrigérés, la réfrigération domestique
- l'air conditionné

2. Les agents gonflants pour la production des mousses

Une gamme de plastiques dont les Polyuréthane et Polystyrène, ont des propriétés isolantes élevées. Le procédé de fabrication des mousses est connu sous le nom d' « expansion de mousse ». Quand l' « expansion de mousse » met en œuvre des fluorocarbones, il produit des mousses d'isolation de très haute performance énergétique et de faible densité. Les HFC sans effet sur la couche d'ozone, ont remplacé les CFC et partiellement les HCFC. Les HFO sont également en développement pour ce segment. Les principaux domaines d'application des mousses sont:

- appareils électroménagers
- isolation dans la construction
- isolation dans les transports

Fluoropolymères

La plupart des polymères fluorés sont produits à partir de fluorocarbones. Le polytétrafluoroéthylène (PTFE) est utilisé comme isolant pour fils et câbles, tubes, robinets, récipients, revêtements en général, par exemple pour des articles de cuisine, des imperméabilisants pour textiles, etc. Leurs principales propriétés sont la résistance au feu, la résistance mécanique ainsi que la résistance aux produits chimiques.

Electronique

Dans l'industrie électronique, l'acide fluorhydrique est le produit clé dans la fabrication de produits semi-conducteurs à base de silicium. Sa capacité à attaquer l'oxyde de silicium et à le transformer en composé soluble est à la base de nombreuses applications pour le nettoyage et la gravure.

L'acide fluorhydrique est utilisé en association avec l'acide nitrique pour graver de la silice en mélange avec une solution de fluorure d'ammonium, et également dilué en tant qu'agent de nettoyage et pour enlever les oxydes résiduels. Les semi-conducteurs sont indispensables au fonctionnement de nombreux appareils modernes tels que machines à laver, ordinateurs, réfrigérateurs, téléphones mobiles, caméscopes et bien d'autres, mais ils sont aussi des produits clés dans les systèmes électroniques pour automobiles, avions et trains.

Industrie métallurgique

L'acide fluorhydrique et ses dérivés sont utilisés à différents stades de fabrication de nombreux métaux, dans l'industrie notamment pour des produits comme l'aluminium, l'acier inoxydable et la fonte.

«L'acide fluorhydrique est utilisé comme **catalyseur** dans les procédés de haute **performance**»

1. Extraction du métal

L'HF est utilisé pour séparer les métaux essentiels du minerai. Le Tantale et le Niobium par exemple sont utilisés en électronique ainsi que dans d'autres applications. Le Tantale est indispensable dans la production des téléphones mobiles.

2. Fabrication du métal

L'aluminium est obtenu à partir de la bauxite ($Al_2O_3 \cdot 2H_2O$) par électrolyse. L'électrolyte utilisée est le fluorure de sodium et d'aluminium, plus connu sous le nom de cryolite de sodium. L'autre principale matière première dans ce procédé est le fluorure d'aluminium (AlF_3). AlF_3 sert de réducteur de point de fusion, ce qui permet des économies d'énergie significatives.

3. Traitement de surface

Un autre exemple de l'importance du fluor est le traitement de surface des métaux. L'acide fluorhydrique est utilisé, en mélange avec de l'acide nitrique, pour la production d'acier inoxydable, pour en extraire les oxydes indésirables et les autres impuretés de surface du produit fini.

4. Divers

De nouveaux produits et technologies sont sans cesse développés. L'acide fluorhydrique et ses dérivés sont de plus en plus utilisés:

- comme agents de fusion, de réduction de point de fusion et donc pour économie d'énergie,
- comme agents de raffinage pour métaux,
- comme matériaux de protection des surfaces métalliques avant décoration finale.

Production pétrolière

Au-delà des nombreux usages de l'HF comme réactif chimique, il est aussi utilisé dans de nombreuses applications industrielles comme catalyseur. Un catalyseur sert à accélérer une réaction chimique sans être lui-même consommé dans cette réaction. L'utilisation d'un catalyseur conduit à des rendements plus efficaces et économiques.

Dans l'industrie pétrolière, les composants naturels provenant du pétrole brut sont traditionnellement séparés par distillation. Cependant, ce procédé ne change pas les proportions relatives de chacun des composants, certains ayant une plus forte valeur commerciale que d'autres.

Le procédé d'alkylation, où l'HF est employé comme catalyseur offre la possibilité d'augmenter les rendements pétroliers. Généralement, des fractions légères comme le propylène et le butylène réagissent avec de l'isobutane pour l'obtention de hauts indices d'octane). Ils permettent d'améliorer la combustion du fuel, prolongent la vie des moteurs et contribuent à diminuer les émissions. En augmentant l'indice d'octane dans le fuel, les alkylates évitent la production de plomb nocive pour l'environnement, sans altérer la performance des moteurs.

bikeridelondon © Shutterstock

«Le **fluor** joue un rôle important pour les **asthmatiques**»

Elenamiv © Shutterstock

Pharmacie et agrochimie

Le fluor a joué un rôle important dans l'industrie pharmaceutique et agrochimique depuis plusieurs décennies. On sait que l'efficacité de nombreuses molécules complexes est améliorée de manière significative par la présence d'un seul atome de fluor. Autrefois, l'acide fluorhydrique était très utilisé comme agent de fluoration. Par la suite, le fluorure de potassium fut utilisé, en particulier dans les réactions d'échanges halogénés où il est nécessaire de remplacer un atome de chlore par un atome de fluor. Le fluorure de potassium est plus facile à manipuler pour l'utilisateur et offre un meilleur degré de sélectivité que celui de l'acide fluorhydrique. Il est toujours utilisé de nos jours, comme source privilégiée de fluor dans nombre d'insecticides et d'herbicides, ainsi que dans certaines préparations analgésiques telles que les antibiotiques et les antidépresseurs.

Plus récemment encore, des progrès significatifs ont été faits dans le développement d'une gamme de composés organiques fluorés basés sur les groupements CF2 et CF3. Ils comprenaient une préparation anesthésique et un médicament bien connu contre la malaria.

Au cours des deux dernières années, des pas de géants ont été parcourus dans ce type de recherche, et ont mené au développement d'une gamme de plus en plus complexe d'intermédiaires organiques, toujours à partir des mêmes molécules de base, mais désormais fabriqués avec des procédés modernes. Ce développement a ouvert de larges possibilités pour les fabricants de produits pharmaceutiques et agrochimiques. La plupart de ces grandes compagnies procèdent actuellement à des recherches sur l'utilisation de ces produits dans le domaine des insecticides et des herbicides. Les médicaments modernes qui bénéficient maintenant de ces développements sont notamment des antiarthritiques, ainsi que des traitements très prometteurs contre le VIH.

Il y a un autre domaine médical très important dans lequel l'industrie du fluor joue un rôle vital. Depuis de nombreuses années, les chlorofluorocarbones étaient utilisés comme propulseur dans les inhalateurs. Depuis le Protocole de Montréal et les décisions qui ont été prises d'interdire les CFC, une nouvelle génération de propulseurs a été développée. Ces gaz dont les effets sur la couche d'ozone sont nuls, sont connus sous le nom d'hydrofluorocarbones, dont l'abréviation est HFC. Les personnes asthmatiques du monde entier qui utilisent les inhalateurs pour leur traitement profitent maintenant de ce développement. Les travaux de recherche se poursuivent pour utiliser ces gaz dans d'autres applications médicales concernant notamment les maladies pulmonaires.

Protection des cultures

L'acide fluorhydrique est aussi utilisé comme agent de protection dans l'agriculture moderne. L'usage des dérivés du fluor y apporte une réactivité et une sélectivité grandissantes parmi les insecticides et les herbicides. Les substances actives sont beaucoup plus efficaces et nettement moins nocives pour l'environnement que les formulations traditionnelles.

Produits détergents

L'acide fluorhydrique est utilisé comme catalyseur pour la production de détergents. Ce procédé a quelques similitudes avec celui de l'alkylation, sauf que dans ce cas, l'alkylbenzène linéaire (LAB) est produit. Il est utilisé principalement dans la fabrication du sulfonate linéaire d'alkylbenzène (LAS), détergent pour lessives et produits pour lave-vaisselle.

Comparés aux détergents habituels, tel que le savon, ces produits sont plus solubles dans l'eau. Cette solubilité permet une meilleure pénétration dans les tissus. L'action d'un détergent dépend beaucoup de la présence d'un composé polaire ou non polaire dans la molécule. Le composé polaire attire l'eau, alors que le composé non polaire attire l'huile et les graisses. De cette manière, la saleté peut effectivement être extraite de l'émulsion ainsi formée.

Dans les applications à la fois pétrolières et pour les détergents, il y a une perte de catalyseur due aux conditions de l'opération. Cela signifie qu'il y a une demande continuelle d'HF.

Sandra Cunningham © Shutterstock

Produits de consommation

Jusqu'en 1925, on a observé aux Etats-Unis que le fluor ingéré et provenant de sources d'eau riche en fluor pouvait amener une baisse importante du nombre de caries dentaires. Après des années de recherche, la fluoration des eaux de boisson commença dans les Grands Rapides, au Michigan en 1947. Les sociétés de distribution d'eau en Suisse n'approuvaient pas le principe de ce type de fluoration, mais dans les années 50, des scientifiques suisses démontrèrent que du fluor sous forme de fluorure de potassium pourrait être ajouté au sel de table.

Des tests menés à grande échelle prouvèrent que les résultats étaient similaires à ceux menés pour la fluoration de l'eau. Un programme de l'Organisation Mondiale de la Santé recommanda la fluoration du sel de table comme le meilleur moyen de lutter contre les caries dentaires, dans le cas où la fluoration de l'eau n'est pas possible, et il est maintenant courant d'ajouter du fluorure de potassium dans le sel de table en Amérique Centrale et Amérique du Sud. Le sel fluoré est aussi disponible dans certaines zones de l'Union Européenne.

Deux autres composés, le fluorure de sodium et le mono-fluorophosphate de sodium sont aussi des composants essentiels dans les pâtes dentifrice, jouant aussi un rôle important dans la prévention de la carie dentaire. Cependant, il est bien plus efficace de contrôler des teneurs en fluor par ingestion que par toute autre application externe.

michaeljung © Shutterstock

Cristallerie

Les principales matières premières utilisées dans l'industrie pour presque tous les types de verres sont la silice et le carbonate de calcium. L'oxyde de plomb est utilisé en plus pour la verrerie en cristal. A l'état de fusion, le verre est formé, soit mécaniquement soit soufflé, dans la forme désirée. Très souvent, en utilisant une roue en diamant, on peut graver un motif particulier sur la surface du verre une fois refroidi.

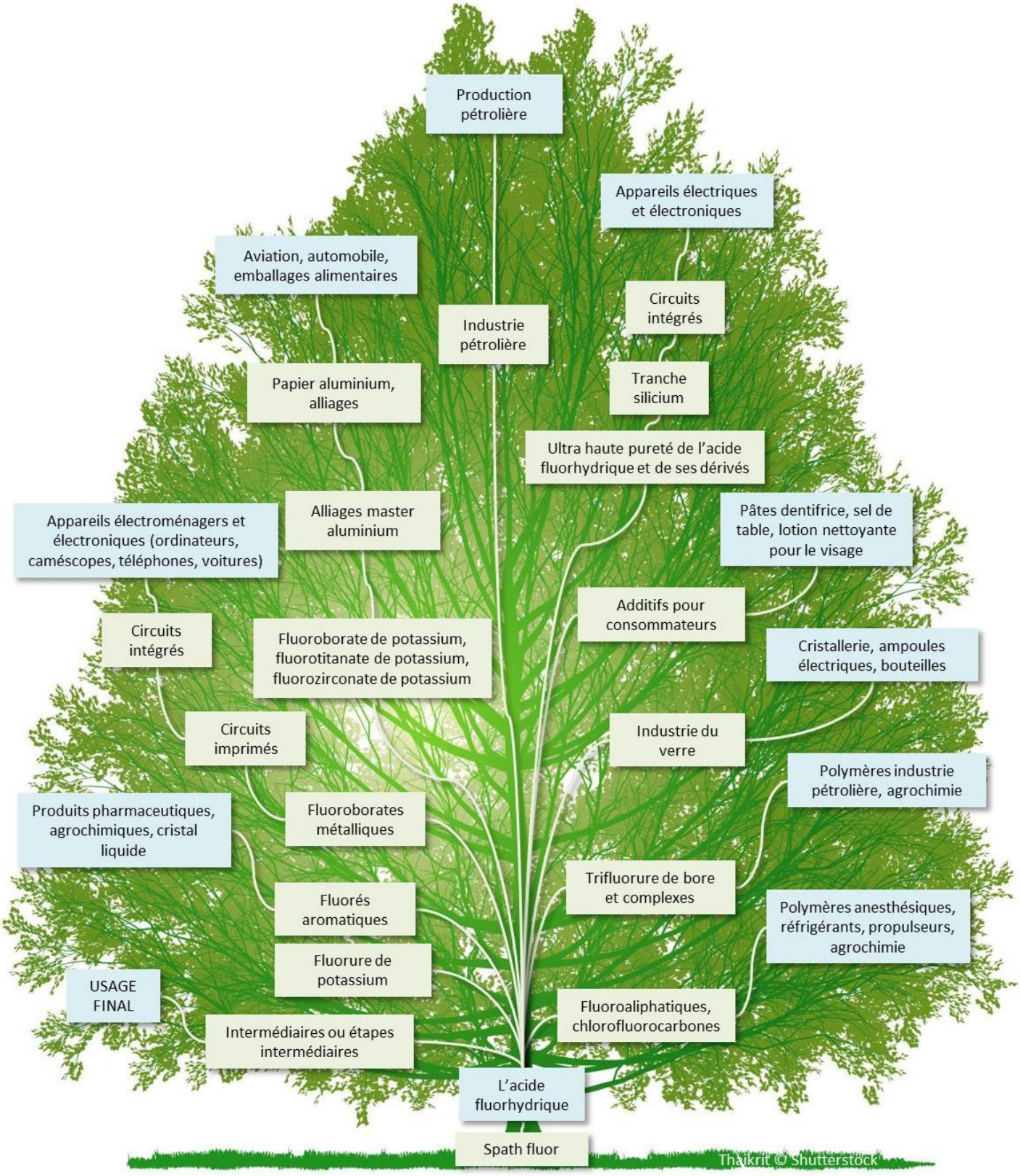
La dernière étape de ce processus de fabrication est un passage lent du verre dans un bain contenant un mélange d'acide fluorhydrique et d'acide sulfurique. L'acide fluorhydrique aqueux est le seul acide capable de dissoudre la matière première qu'est la silice, dans un délai acceptable. C'est ce dernier traitement à l'acide qui donne au cristal son aspect étincelant qui fait sa renommée mondiale.

Céramiques

Les composés fluorés minéraux sont des composés importants dans le frittage et la vitrification des céramiques. Dans les applications céramiques, comme pour le verre, le composé fluoré est incorporé dans le produit final. Le produit le plus couramment utilisé dans ce domaine est sans doute le fluorure de baryum, qui sert à la fois d'agent de fusion et d'opacifiant.

«L'HF donne au **cristal** son aspect final **étincelant**»

ARBRE DES APPLICATIONS



Qui produit l'HF en Europe ?

Situation géographique des producteurs

- Derivados del Fluor SAU (ES-Ontón)
- Fluorchemie Dohna GmbH (DE-Dohna)
- Fluorchemie Stulln GmbH (DE-Stulln)
- Fluorsid SpA (IT-Assemini-Porto Marghera)
- Honeywell Specialty Chemicals Seelze GmbH (DE-Seelze)
- LANXESS Deutschland GmbH (DE-Leverkusen)
- Solvay Fluor GmbH (DE-Bad Wimpfen)

zentilia © Shutterstock

«Eurofluor représente les plus grands **producteurs** et **utilisateurs** d'HF en **Europe**»

A propos d'Eurofluor

Le CTEF (Comité Technique Européen du Fluor), qui est devenu Eurofluor en 2012, a été constitué en 1975 pour assurer la sécurité de la production, du stockage, du transport et de l'usage de l'acide fluorhydrique. Aujourd'hui, Eurofluor représente les plus grands producteurs et utilisateurs de fluorure d'hydrogène et de produits fluorés en Europe.

Le but de ce comité est de proposer les recommandations afin :

⇒ d'assurer la sécurité de la production, la maintenance, le transport et l'utilisation de l'acide fluorhydrique,

⇒ d'assurer une réelle protection des travailleurs, de l'environnement et des populations vivant à proximité des sites de production,

⇒ d'assurer le suivi médical approprié en cas de brûlures accidentelles par de l'acide fluorhydrique,

⇒ d'étudier le suivi des consommations d'acide fluorhydrique dans le but d'adapter rapidement le changement de législation pour les produits en aval,

⇒ d'assurer la communication appropriée sur ces produits et les recommandations nécessaires.

« ... assurer la **sécurité** de la production, du stockage, du transport et de l'usage de l'acide fluorhydrique depuis **1975**.»

Membres d'Eurofluor

♦ Alufluor AB (SE)	www.alufluor.com
♦ Arkema (FR)	www.arkema.com
♦ Chemours (NL)	www.chemours.com
♦ Daikin Refrigerants Europe (DE)	www.daikin.com
♦ Derivados del Fluor SAU (ES)	www.ddfluor.com
♦ Fluorchemie GmbH (DE)	www.fluorchemie.com
♦ Fluorsid S.p.A. (IT)	www.fluorsid.com
♦ Honeywell Chemicals (DE)	www.honeywell.com
♦ Lanxess Deutschland GmbH (DE)	www.lanxess.com
♦ Mexichem UK Limited (UK)	www.mexichemfluor.com
♦ Soderec International (FR)	www.soderecfluor.com
♦ Solvay (DE-FR)	www.solvay.com
♦ Victrex Manufacturing Ltd. (GB)	www.victrex.com

EUROFLUOR
Comité Technique Européen du Fluor
Rue Belliard 40 box 15, B-1040 Brussels Belgium
Tel. +32.2.436.95.09 info@eurofluor.org
www.eurofluor.org

A sector group of Cefic
European Chemical Industry Council - Cefic aisbl

EU Trans-parency Register n° 64879142323-90

About Cefic

Cefic, the European Chemical Industry Council, founded in 1972, is the voice of large, medium and small chemical companies in Europe, which provide 1.1 million jobs and account for 15% of world chemicals production.

Cefic - December 19