

HENRI GUÉRIN

CHIMIE
INDUSTRIELLE

I

INDUSTRIES DU SOUFRE



PRESSES UNIVERSITAIRES
DE FRANCE

« EUCLIDE »

INTRODUCTION AUX ÉTUDES SCIENTIFIQUES

Collection fondée par

MAURICE CAULLERY et CHARLES MAURAIN
Membres de l'Institut



PREMIÈRE SECTION :

[Mathématiques et Astronomie mathématique

dirigée par Daniel DUGUÉ]

*Professeur à la Sorbonne
Directeur de l'Institut de Statistique*

DEUXIÈME SECTION :

Physique du Globe, Astronomie physique

et Sciences de la Terre

dirigée par Charles MAURAIN
Membre de l'Institut

TROISIÈME SECTION :

Physique

dirigée par Gustave RIBAUD
Membre de l'Institut

QUATRIÈME SECTION :

Chimie

dirigée par Louis HACKSPILL
Membre de l'Institut

CINQUIÈME SECTION :

Biologie animale

dirigée par Louis FAGE
Membre de l'Institut

SIXIÈME SECTION :

Biologie végétale et Agronomie

dirigée par Roger HEIM
Membre de l'Institut

CHIMIE INDUSTRIELLE

par Georges Guillaumin

chez Hachette

1907

CHIMIE INDUSTRIELLE

LA GRANDE INDUSTRIE CHIMIQUE

édition de luxe, 12 volumes, 120 francs

I

III. 1907

édition de luxe, 12 volumes, 120 francs

16° R
4179
(7,I)

L.23.8.1002 6041

CHIMIE INDUSTRIELLE

La grande industrie chimique

par HENRI GUÉRIN

TOME I

Les industries du soufre et de ses composés

TOME II

Le chlorure de sodium et les industries dérivées. Le brome et l'iode, le carbure de calcium et l'acétylène. L'alumine

TOME III

L'industrie des engrais et des antiparasitaires. L'azote et les industries dérivées. Le chlorure de potassium. Les phosphates et l'acide phosphorique. Autres industries

8.28
FFIA
(I.F.)

« EUCLIDE »
INTRODUCTION AUX ÉTUDES SCIENTIFIQUES

CHIMIE
SECTION DIRIGÉE PAR LOUIS HACKSPILL

CHIMIE INDUSTRIELLE

LA GRANDE INDUSTRIE CHIMIQUE

par

Henri GUÉRIN

*Professeur à la Faculté des Sciences de Paris
Professeur honoraire de la Faculté des Sciences de Nancy*

TOME PREMIER

**LES INDUSTRIES DU SOUFRE
ET DE SES COMPOSÉS**

PRÉFACE DE LOUIS HACKSPILL

Membre de l'Institut



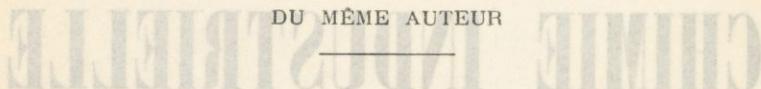
PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE
108, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, PARIS

—
1962

INTRODUCTION AUX ÉTUDES SCIENTIFIQUES
« ENCHÈRES »

CHIMIE
Section dirigée par Louis Hirschler

DU MÊME AUTEUR



Le problème de la réactivité des combustibles solides, Paris, Dunod, 1945.

Traité de manipulation et d'analyse des gaz, Paris, Masson, 1952.

La grande industrie chimique de base, Paris, A. Colin, 1959.

Henry GUERRIN

Préface de M. le Professeur des Sciences de l'Université de Paris
Préface de M. le Professeur des Sciences de l'Université de Paris

TOME PREMIER

LES INDUSTRIES DU SOUFLÉ
ET DE SES COMPOSÉS

DÉPÔT LÉGAL

1^{re} édition 2^e trimestre 1962

TOUS DROITS

de traduction, de reproduction et d'adaptation
réservés pour tous pays

© 1962, Presses Universitaires de France

108, Boulevard Saint-Germain, PARIS
PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE

*A la mémoire de mon Patron
le Professeur Paul LEBEAU
Membre de l'Institut
(1868-1959)*

A MA FEMME



A la mémoire de mon père
Le Professeur Paul LEBEAU
Membre de l'Académie
(1888-1929)

A MA FEMME



PREFACE

Dans la préface de l'Introduction à l'étude de la métallurgie, Henry Le Chatelier a défini le mot « Industrie » de la manière suivante : « Son objet essentiel est la transformation des objets et des énergies naturelles pour les amener à un état mieux adapté à nos besoins. »

Les premiers hommes ont fait de l'industrie sans s'en douter en inventant la roue ou le feu. Nous en faisons aujourd'hui sciemment lorsque nous produisons du courant électrique en utilisant les chutes d'eau ou la combustion de la houille. Plusieurs sciences fondamentales sont à l'origine de ce genre d'industrie : l'hydrodynamique, la mécanique, la thermodynamique, l'électricité.

La Chimie, elle aussi, a donné naissance à des industries. Ce sont les découvertes faites depuis deux siècles par un nombre sans cesse croissant de chercheurs, alchimistes, médecins, physiciens, chimistes, qui lentement d'abord, puis à un rythme qui est allé en s'accélérant, nous ont permis de découvrir des produits directement ou indirectement utilisables par l'homme.

La terre nous fournit les minéraux dont on tire les métaux ou les métalloïdes. L'eau de la mer donne des sels que l'on transforme de diverses manières. L'atmosphère terrestre elle-même, est devenue une mine inépuisable, ouverte aux citoyens du monde entier sans limitation de frontières. On en a d'abord extrait l'oxygène, comburant par excellence, qui trouve chaque jour de nouveaux débouchés ; ensuite on s'est avisé que

l'azole n'était peut-être pas aussi privé de vie que Lavoisier le supposait. Les chimistes l'ont combiné à un grand nombre d'autres éléments, en particulier à l'oxygène et à l'hydrogène.

On a construit, dans le monde entier, d'immenses usines utilisant l'air comme principale matière première et produisant l'ammoniac, l'acide nitrique, les nitrates, la cyanamide, tous les engrains azotés.

Lorsque la chimie prend ainsi un caractère utilitaire on la désigne sous le nom de chimie industrielle. Ce qualificatif implique l'introduction d'une variable supplémentaire : « le prix de revient » dont l'importance est essentielle, mais beaucoup d'autres considérations entrent également en ligne de compte ; par exemple la construction et le fonctionnement des appareils, autrement dit « la technologie », expression tombée en désuétude et remplacée par « le génie chimique » ce qui lui a rendu son prestige initial. Malgré la spécialisation croissante nécessitée par le développement des techniques, aucun ingénieur ne saurait ignorer non plus les principes de l'hygiène industrielle et la législation à laquelle elle est soumise.

Aujourd'hui la chimie industrielle possède de nombreuses branches qui diffèrent parfois entre elles du tout au tout. La plus importante, si l'on considère la masse totale des produits mis en œuvre et non pas leur valeur commerciale, est celle la « Grande Industrie Chimique Minérale ». Elle englobe les acides sulfurique, azotique, chlorhydrique, phosphorique, ainsi que leurs sels, la soude, la potasse et leurs carbonates, l'ammoniac et ses sels, le chlore et ses dérivés, etc.

Parmi ces produits, l'acide sulfurique occupe une place prépondérante. Pendant plus d'un siècle, sa production a permis d'apprécier l'importance de l'industrie chimique d'un pays. Il servait à préparer les autres acides et également la soude au temps du procédé Leblanc.

La préparation d'une tonne de superphosphate nécessite environ 500 kg d'acide sulfurique à 53° B. Les bains de

nitrations utilisés par exemple dans l'industrie des malières colorantes ou pour celle des explosifs, contiennent de l'acide concentré ou de l'oléum.

Aujourd'hui bien que l'acide sulfurique ait perdu beaucoup de son importance relative, sa production mondiale continue de progresser. Il est donc normal de commencer l'étude de la chimie industrielle par le soufre et ses composés.

On ne pouvait s'adresser à une personnalité mieux qualifiée que le Pr Henri Guérin pour traiter un tel sujet dans le cadre de la collection « Euclide ». Ingénieur diplômé de l'École de Physique et Chimie Industrielles, Henri Guérin s'est fait connaître, dès sa thèse de doctordat, par ses travaux sur les arséniates, puis par ses recherches sur la réactivité des combustibles. Après avoir appartenu au Centre National de la Recherche Scientifique, en qualité de Maître de Recherches, il a été nommé professeur de Chimie Industrielle Minérale à la Faculté des Sciences de Nancy où il a dirigé plusieurs chercheurs devenus depuis des Maîtres. Il a créé un laboratoire pour l'analyse et l'étude des gaz sur le modèle de celui que son Maître, le regretté Fr Paul Lebeau, avait organisé à la Faculté de Pharmacie de Paris. Un excellent travail d'analyse des gaz en est résulté, complétant cette œuvre.

Nommé, depuis peu, à la Faculté des Sciences de Paris, son école d'origine, Physique et Chimie, l'a appelé, récemment, à donner des conférences de Chimie Industrielle.

Henri Guérin est lauréat de l'Institut et de la Société Chimique de France.

Le premier tome de Chimie Industrielle qui paraît aujourd'hui sera suivi de deux autres. On peut prédire que cet ouvrage sera bien accueilli par les candidats à la licence ès-sciences et par les élèves des Écoles Supérieures de Chimie.

Louis HACKSPILL.

AVANT-PROPOS

La chimie industrielle, dont le but est de préparer dans des conditions économiquement satisfaisantes, les produits chimiques qui répondent à des besoins, constitue vraisemblablement par l'étendue de son activité et par la variété de ses techniques, la branche la plus importante, mais aussi la plus complexe, de la chimie appliquée.

A côté des procédés d'extraction encore utilisés, en sucrerie par exemple, les méthodes de préparation par transformation et surtout par synthèse l'emportent de plus en plus et la chimie industrielle fait essentiellement appel à la réaction chimique, à ses lois et aux propriétés des produits mis en jeu. On ne saurait toutefois minimiser l'importance du facteur technologique et par suite de la physique industrielle ; celle-ci rajeunie par un nouveau nom : celui de génie chimique, permet, par ses progrès, de substituer peu à peu le calcul à l'empirisme auquel on a encore très largement recours pour la réalisation des appareils. Mais à côté de ces deux pôles : chimique et technologique, et sans omettre l'intérêt que présentent les techniques analytiques et physiques, ainsi que l'électronique, pour le contrôle, la régulation et l'automatisme, ni les préoccupations suscitées par l'hygiène industrielle, ni la législation sociale ou celle des brevets, etc., il convient d'insister sur un troisième pôle : celui de l'économie, qui rattache la chimie industrielle aux sciences humaines ; il se traduit d'une part, par l'impératif du prix de revient, qui explique pourquoi, dans des conditions économiques déterminées, il est fait appel, de préférence, à tel ou tel procédé ou à certaines

matières premières, d'autre part, par certaines servitudes : spécifications auxquelles doit satisfaire un produit, présentation et conditionnement qui doivent répondre le mieux à son emploi, stockage lorsqu'il est consommé irrégulièrement, par campagnes, etc. Ce facteur économique est la principale cause de l'évolution qui caractérise les diverses industries chimiques, soumises à l'aiguillon de la concurrence et aux fluctuations des besoins variables et changeants des consommateurs, évolution dont on ne saurait se désintéresser, car elle est fort instructive quand on cherche à l'expliquer.

La chimie industrielle étant ainsi définie, son enseignement ne saurait se limiter à la simple description d'une série de procédés ; il doit plutôt considérer chaque produit (ou groupe de produits), en présenter les caractéristiques, en examiner les applications, et par suite ses débouchés et son marché, donc son importance économique et en décrire les procédés de fabrication actuellement utilisés, en les considérant comme l'aboutissement de l'évolution des procédés antérieurs ; on ne devra pas omettre, le contrôle des matières premières, des procédés et des produits finis, ni le conditionnement et les mesures d'hygiène industrielles qui s'imposent fréquemment.

Chargé en 1943, de l'enseignement de la chimie minérale industrielle à la Faculté des Sciences de Nancy et simultanément à l'École Nationale Supérieure des Industries chimiques, c'est dans cet esprit que j'ai tenté de présenter la grande industrie chimique de base. Il me fallait d'abord réunir la documentation nécessaire, c'est-à-dire en premier lieu être en rapport avec la réalité industrielle par des visites d'usines, qui seules permettent de savoir quels sont les procédés effectivement utilisés et d'apprendre par ceux qui les exploitent leurs caractéristiques essentielles, leurs avantages et aussi les critiques qu'ils soulèvent...

J'ai pu, dès que les circonstances le permirent, procéder à un grand nombre de ces visites, grâce à l'amabilité des diverses sociétés auxquelles je me suis adressé et qui les ont toujours

facilitées ; je tiens à les remercier ici bien sincèrement ainsi d'ailleurs que les directeurs d'usines et les ingénieurs chargés de me piloter : j'ai toujours trouvé auprès d'eux le meilleur accueil en même temps que toutes les explications nécessaires.

Afin de tenir compte de cette réalité industrielle qui très fréquemment, réunit dans une même usine les diverses fabrications opérées au départ d'une même matière première, ce qui explique d'ailleurs la concentration verticale, née avec le développement du procédé Leblanc et caractéristique de la grande industrie chimique, nous grouperons les diverses fabrications d'après les matières premières utilisées : industries dérivées du soufre, du chlorure de sodium, etc., puis tirant des industries étudiées, les points communs, nous rassemblerons ceux-ci en tant que principes généraux de la chimie industrielle.

Le premier volume sera consacré aux industries du soufre.

Nous avons déjà mis l'accent sur l'importance de l'évolution de la chimie industrielle : elle s'opère à un rythme beaucoup plus rapide que dans d'autres branches scientifiques, comme on peut s'en rendre compte en visitant, à quelques années d'intervalle, les mêmes usines. Cette rapide évolution contribue à l'intérêt de son enseignement, en rendant celui-ci particulièrement vivant ; elle exige toutefois de se tenir au courant de la pratique industrielle dont les changements ne sont pas toujours révélés par la presse technique ; elle constitue d'autre part une gêne, lorsqu'on veut fixer sur le papier un tel enseignement puisqu'il risque de vieillir assez rapidement... C'est là la servitude de tout ce qui vit et dont on ne peut prétendre donner qu'une image forcément temporaire... Cet inconvénient est faible à côté de l'utilité de brosser, à l'intention de tous ceux qui s'y intéressent, un tableau de l'industrie chimique, à une époque donnée. C'est pour cette raison, que nous avons accepté, à la demande de M. le Professeur Hackspill, de rédiger cette étude.

Pour les lecteurs qui désireraient plus d'informations sur les questions traitées, nous avons cru utile de citer des références

d'articles, dont la lecture permettra de compléter cet exposé. Il ne s'agit aucunement d'une documentation exhaustive, mais d'articles directement en relation avec les procédés décrits et c'est pour cette raison, que nous avons groupé ces références alphabétiquement, par paragraphe, après chaque chapitre. Nous indiquons ci-dessous les titres des journaux qui correspondent aux abréviations utilisées, ainsi que la signification des autres abréviations employées.

ABRÉVIATIONS

I. — BIBLIOGRAPHIE

<i>Ann. Chim. (Paris)</i>	<i>Annales de Chimie (Paris)</i>
<i>Angew. Chem.</i>	<i>Angewandte Chemie</i>
<i>Atti Congr. intern. Chim. ind.</i>	<i>Atti del Congresso internazionale di Chimica industriale</i>
<i>B.F.</i>	<i>Brevet français</i>
<i>Br. all.</i>	<i>Brevet allemand</i>
<i>Br. angl.</i>	<i>Brevet anglais</i>
<i>Br. U.S.</i>	<i>Brevet États-Unis</i>
<i>Ber.</i>	<i>Berichte der deutschen Chemischen Gesellschaft</i>
<i>Ber. Ges. Kohlentech.</i>	<i>Berichte Gesellschaft Kohlentechnik</i>
<i>Brennstoff-Chem.</i>	<i>Brennstoff-Chemie</i>
<i>B.S.C.</i>	<i>Bulletin de la Société Chimique de France</i>
<i>Can. Chem. Process Ind.</i>	<i>Canadian Chemistry and Process Industries</i>
<i>Chem. Eng.</i>	<i>Chemical Engineering</i>
<i>Chem. Eng. Progr.</i>	<i>Chemical Engineering Progress</i>
<i>Chem. Met. Eng.</i>	<i>Chemical and Metallurgical Engineering</i>
<i>Chem. Met. Mining Soc. S. Africa</i>	<i>Chemical, Metallurgical and Mining Society of South Africa</i>
<i>Chem. News</i>	<i>Chemical News</i>
<i>Chem. Process Eng.</i>	<i>Chemical and Process Engineering</i>

Chem. Trade	Chemical Trade Journal and Chemical Engineer
Chem. World	Chemical World
Chem. Ing. Tech.	Chemie-Ingenieur-Technik
Chem. App.	Chemische Apparatur
Chem. Fabrik	Chemische Fabrik
Chem. Tech.	Chemische Technik
Chem. Ind.	Chemistry and Industry (London)
Chim. e Ind.	Chimica e Industria
Chim. Ind.	Chimie et Industrie
C. R. Acad. Sci.	Comptes rendus de l'Académie des Sciences
Dinglers Polytech. J.	Dinglers Polytechnisches Journal
Fertiliser Soc. (Engl.) Proc.	Fertiliser Society, The (England) Proceedings
Gas J.	Gas Journal
G.W.F.	Gas und Wasserfach
Gaz, Woda i Tech. Sanit.	Gaz, Woda i Technika Sanitarna
Giorn. Chim. ind. ed appl.	Giornale di Chimica industriale ed applicata
Ind. Eng. Chem.	Industrial and Engineering Chemistry
Ind. Chim.	Industrie Chimique et le Phosphate (L')
Iron Steel Engr.	Iron Steel Engineer
J. Appl. Chem.	Journal of Applied Chemistry (London)
J. Inst. Fuel	Journal of the Institute of Fuel
J. Phys. Colloid Chem.	Journal of Physical and Colloid Chemistry
J. Soc. Chem. Ind.	Journal of the Society of Chemical Industry
J. Us. Gaz	Journal des Usines à Gaz
Khim. Prom.	Khimischeskaya Promyshlennost
Liebigs Ann. Chem.	Liebigs Annalen der Chemie
Mineria y Met.	Mineria y Metalurgia
Monatsh. Chem.	Monatshefte für Chemie
N.F.	Norme de l'Association Française de Normalisation
Proc. Am. Gas Assoc.	Proceedings of the American Gas Association
Refiner Nat. Gasoline Mfr.	Refiner and Natural Gasoline Manufacturer

<i>Roy. Inst. Chem. (London), Lectures Monographs Repts</i>	<i>Royal Institute of Chemistry (London), Lectures, Monographs and Reports. Stahl und Eisen</i>
<i>Stahl u. Eisen</i>	<i>Stahl und Eisen</i>
<i>Trans. Am. Electrochem. Soc.</i>	<i>Transactions of the American Electro- chemical Society</i>
<i>Trans. Am. Inst. Chem. Engrs</i>	<i>Transactions of the American Institute of Chemical Engineers</i>
<i>Trans. Am. Inst. Mining Met. Engrs.</i>	<i>Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engi- neers</i>
<i>Trans. Am. Petrol. Inst.</i>	<i>Transactions of the American Petroleum Institute</i>
<i>Trans. Faraday Soc.</i>	<i>Transactions of the Faraday Society.</i>
<i>Trans. Inst. Chem. Engrs.</i>	<i>Transactions of the Institution of Che- mical Engineers (London)</i>
<i>Trans. Inst. Gas Engrs. ...</i>	<i>Transactions of the Institution of Gas Engineers</i>
<i>Z. anorg. Chem.</i>	<i>Zeitschrift für anorganische und allge- meine Chemie</i>
<i>Z. Elektrochem.</i>	<i>Zeitschrift für Elektrochemie</i>
<i>Z. Phys. Chem.</i>	<i>Zeitschrift für Physikalische Chemie</i>

II. — GRANDEURS PHYSIQUES

cm	centimètre	m	mètre
cm ²	centimètre carré	mm	millimètre
cm ³	centimètre cube	mn	minute
d ₁₅	densité à 15° Celsius	μ	millième de mm
F	franc	NF	nouveau franc
g	gramme	p	pression
h	heure	p _c	pression critique
j	jour	PM	masse molaire
kcal	kilocalorie	p.p.m.	parties par million
kg	kilogramme	π	poids du litre de gaz (0° C, 760 mmHg)
kWh	kilowatt-heure	s	seconde
l	litre		

ABRÉVIATIONS

xix

S_{0°	solubilité d'un gaz en 1/l à 0° C	θ_c	température critique
t	tonne	θ_E	température d'ébullition
θ	température en °Celsius	θ_F	température de fusion

III

C.A.F.	coût, assurance, fret ou	F.O.B.	free on board
C.I.F.	cost, insurance, freight	N.D.	nom déposé
F.A.B.	franco à bord	T.V.A.	taxe à la valeur ajoutée

IV

B.A.S.F.	Badische Anilin and Soda Fabrik (All.)
Chemico	Chemical Construction Corporation (U.S.A.)
Cominco	Consolidated Mining and Smelting Co. of Canada
I.C.I.	Imperial Chemical Industries (G.-B.)
O.N.I.A.	Office National Industriel de l'Azote
R.S.R.	Raffineries du Soufre Réunies
S.N.P.A.	Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine

FIG. 1. — Utilisation des différentes matières premières nécessaires
en fonction des besoins
Réservoirs de soufre et des réservoirs

INTRODUCTION

Les figures 1, 2 et 3, qui montrent quelles étaient en France, aux États-Unis et en Grande-Bretagne, en 1950, les principales utilisations du soufre, de l'anhydride sulfureux et de l'acide sulfurique en même temps que l'importance relative des diverses matières premières de l'industrie du soufre et de ses dérivés,

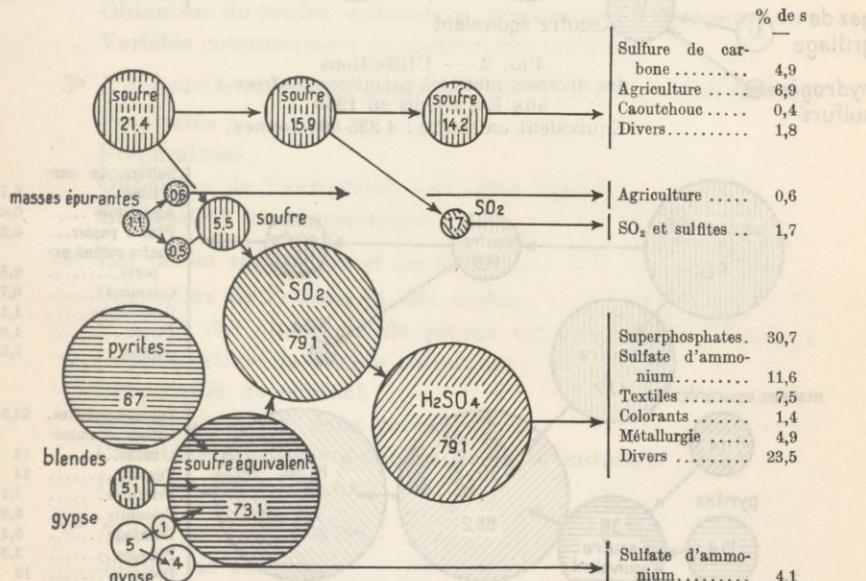


FIG. 1. — Utilisations des diverses matières premières soufrées en France en 1951

Equivalent en soufre : 680 000 tonnes

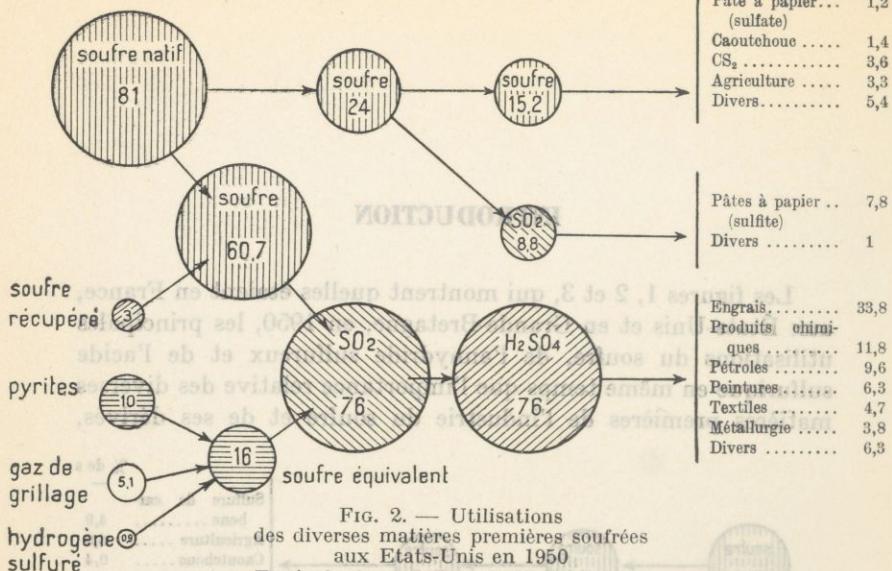


FIG. 2. — Utilisations des diverses matières premières soufrées aux Etats-Unis en 1950
Equivalent en soufre : 4 835 000 tonnes

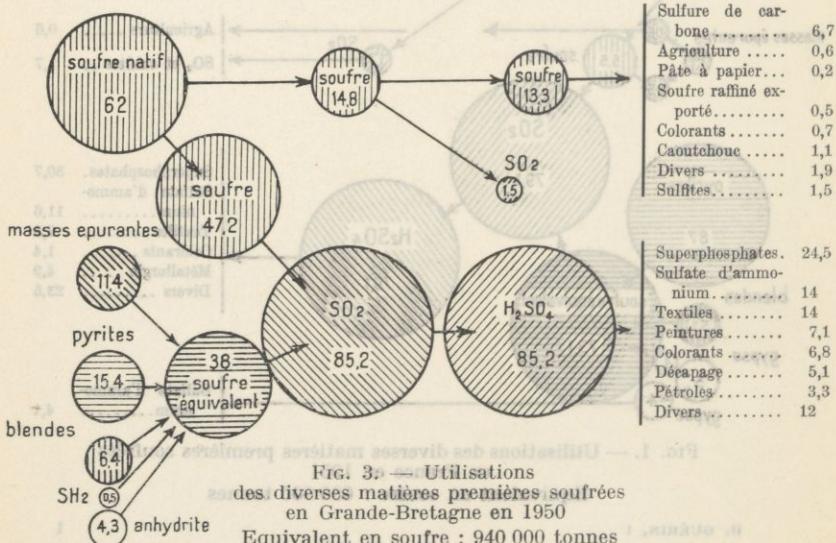


FIG. 3. — Utilisations des diverses matières premières soufrées en Grande-Bretagne en 1950
Equivalent en soufre : 940 000 tonnes

font apparaître le rôle essentiel joué par l'acide sulfurique dans ce secteur de l'industrie chimique. De ce fait, nous avons adopté pour l'examen des industries des dérivés du soufre le plan suivant :

1^o *Économie de l'acide sulfurique :*

Production et marché ;
Matières premières ;
Le problème du soufre.

2^o *Le soufre, produit fini et matière première de diverses industries :*

Économie du soufre ;
Propriétés du soufre ;
Obtention du soufre : extraction, préparation et récupération ;
Variétés commerciales du soufre ; son raffinage.

3^o *L'anhydride sulfureux, produit intermédiaire et produit fini :*

Propriétés ;
Préparations ;
Obtention de l'anhydride sulfureux liquide ;
Élimination et récupération.

4^o *Les acides sulfuriques et les oléums :*

Propriétés de l'oléum et des acides ;
Procédé des chambres de plomb ou aux oxydes d'azote ;
Concentration de l'acide sulfurique ;
Le procédé de contact ;
Comparaison des deux procédés ;
Caractéristiques économiques de cette industrie ;
Produits commerciaux.

5^o *Autres produits soufrés :*

Sulfure de carbone ;
Halogénures de soufre ;
Sulfites, hyposulfites, hydrosulfites.

CHAPITRE PREMIER

ÉCONOMIE DE L'ACIDE SULFURIQUE

1.1. Production et marché. — La fabrication de l'acide sulfurique, apparue en 1736 en Angleterre et en 1766 en France, ne s'est vraiment développée qu'au début du xixe siècle avec la mise en œuvre du procédé LEBLANC, qui, en procédant dans une première phase à la transformation du chlorure de sodium en sulfate, créait pour ce produit un important débouché. Avec leur vitriolerie et, assez fréquemment, un atelier de chlorures décolorants, les soudières constituent les centres autour desquels va se développer la grande industrie minérale et Jean-Baptiste DUMAS pourra estimer avec raison que l'on peut évaluer l'importance de l'industrie chimique d'un pays d'après sa production d'acide sulfurique.

L'apparition du procédé SOLVAY en 1872 et sa substitution progressive au procédé LEBLANC risquaient de compromettre l'importance de l'acide sulfurique, considéré comme le produit chimique type de gros tonnage, et... son rôle d'index de la production chimique. Le développement de l'industrie des superphosphates, l'emploi de plus en plus étendu du sulfate d'ammonium comme engrais azoté, devaient permettre à l'acide des chambres de maintenir sa position tandis que les exigences de la synthèse organique conduisaient à mettre au point un nouveau procédé : celui de contact, qui s'est développé rapidement, concurremment au procédé des chambres qui se perfectionnait.

Employé dans de très nombreuses préparations, l'acide sulfurique, qui ne se stocke pratiquement pas et dont la production doit répondre par conséquent immédiatement aux besoins industriels, a continué à constituer un excellent index de la production alors même que de nombreuses branches importantes de l'industrie chimique en sont indépendantes (fig. 4).

Le tableau I qui donne une idée de l'évolution de cette

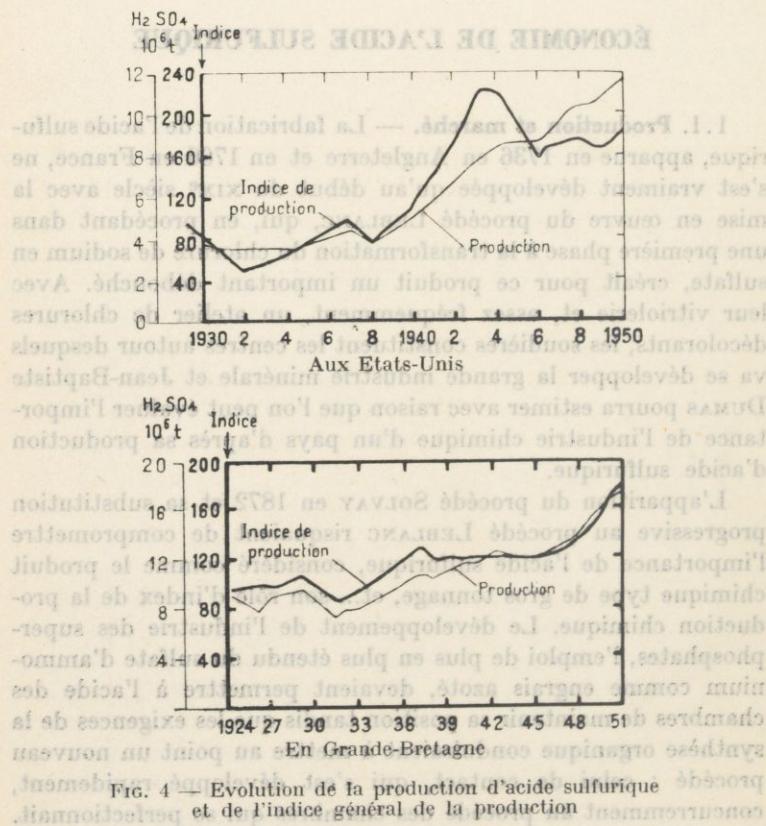


FIG. 4 — Evolution de la production d'acide sulfurique et de l'indice général de la production

1.1. PRODUCTION ET MARCHÉ

industrie dans les principaux pays producteurs montre son développement considérable depuis la deuxième guerre mondiale, tandis que le tableau II, où sont reportées les productions dans les divers pays en 1952, traduit l'expansion de cette fabrication dans le monde et notamment l'apparition de l'industrie chimique dans différents pays qui, il y a 10 à 15 ans, étaient uniquement des importateurs de produits chimiques.

TABLEAU I

Évolution de la production de l'acide sulfurique dans divers pays exprimée en milliers de tonnes de H_2SO_4

	Monde	France	Allemagne	Canada	U.S.A.	Grande-Bretagne	Italie	U.R.S.S.	Japon
1820 ...						3			
1860 ...						260			
1867 ...	500	125	75		40	490			
1878 ...	1 400	200	112		93	900			
1900 ...	4 200	625	950		380	1 010	200		
1913 ...		930	1 476	40	1 960	1 120	480	150	50
1924 ...	8 000			70	3 600	900			300
1928 ...	10 900	1 386	1 555	87	5 280	850	704	211	700
1929 ...	12 000	1 476	1 704	100	4 790	930	835	265	700
1934 ...	11 400	850	1 307	186	3 600	864	774	996	1 200
1938 ...	14 300	1 272	2 272	243	3 799	1 011	1 076	1 500	2 100
1939 ...	15 200		2 716	232	4 350		1 284		2 150
1941 ...					1 086				
1946 ...	14 900	840	(1) 300	(2) 492	593	8 349	1 349	525	573
1950 ...	28 100	1 215	1 446		756	11 820	1 832	1 276	2 800
1954 ...	27 200	1 379	2 060		922	12 702	2 075	1 835	4 300
1955 ...	39 748	1 470	2 320			14 400	2 097	1 953	3 000
1956 ...		1 530	2 580			14 800	2 250	2 054	
1957 ...		1 632	2 723			15 696	2 373	2 043	
1958 ...	44 147	1 785	2 920	650	1 360	15 280	2 277	1 950	4 800
1959 ...	46 000	1 827	2 960	652	1 610	16 905	2 427	2 200	5 100

(1) Allemagne occidentale.

(2) Allemagne orientale.

TABLEAU II
*Production d'acide sulfurique dans divers pays en 1952 et en 1958
 exprimée en milliers de tonnes de H_2SO_4 100 % et en % de la production mondiale :*
30 900.10³ t en 1952 et 44 147.10³ t en 1958

	1952	%	1958	%		1952	%	1958	%
<i>Europe occidentale</i>									
Allemagne	1 741	5,6	13 333	34	<i>Europe orientale (suite)</i> :				
Grande-Bretagne	1 530	5,0	2 920	6,6	Hongrie	50	130		
Italie	1 450	4,7	2 280	5,15	Yugoslavie	32	120		
France	1 190	3,9	1 950	4,4	Bulgarie	64	64		
Belgique-Luxembourg	846	2,7	1 785	4,05	<i>Afrique</i>				
Espagne	704	2,2	1 090	2,4	Union Sud-africaine	234	0,8	1 219	2,75
Pays-Bas	564	1,8	1 070	2,4	Afrique du Nord	40	900	2,2	
Suède	310	1	750	1,7	Egypte	44			
Portugal	200	0,6	412	0,9	Congo belge	50			
Danemark	171	0,55	254	0,5	<i>Amérique</i>				
Finlande	121	0,4	184	0,4	Etats-Unis	11 853	38,2	16 508	37
Suisse	120	0,4	148	0,35	Canada	728	2,4	15 280	39
Irlande	70	0,2	121	0,3	Mexique	140	0,5	1 360	3,2
Norvège	54	0,2	154	0,35	Bresil	125	0,3		
Grèce	60	0,2	82	0,19	Argentine	100	0,3		
Autriche	15	0,17	106	0,25	<i>Asie</i>				
Turquie	16	0,19	117	0,25	Japon	2 500	8,4	3 800	8,5
					Chine	300	1	1 740	1,7
<i>Europe orientale</i>									
U.R.S.S.	3 000	9,7	6 930	15,3	Inde	93	0,3		
Pologne	400	1,3	4 800	10,8	<i>Océanie</i>				
Allemagne orientale	340	1,1	440	1	Australie	666	2,47	1 353	3
Tchécoslovaquie	270	0,8	650	1,4	Nouvelle-Zélande	202	0,6	1 017	2,4
Roumanie	70	0,13	460	1					

L'acide sulfurique, dont le prix a varié sensiblement de la même façon que l'indice général des prix (tableau III), est un produit bon marché, qui supporte difficilement les frais de transport : son commerce international est en conséquence peu développé : il porte sur environ 1 % de la production mondiale.

TABLEAU III

Variations du prix de l'acide sulfurique (acide à 66° Bé 1 000 kg, nu)

	1914	1920	1939	1952	1955	1959	1960
Indice général des prix.....	100	373	763	17 297	17 576	22 046 F	227 NF
Prix de 1 000 kg d'acide 66° Bé (nu).....	60 F	210 F	440 F	10 370 F	11 000 F	122 NF	122,2 NF

1.2. Utilisations de l'acide sulfurique. — Sans insister ici sur les diverses qualités d'acide sulfurique (v. p. 217), il est utile d'indiquer quels sont ses divers emplois en France et à l'étranger (tableau IV).

Il convient de souligner que près de 50 % de l'acide sulfurique produit dans le monde concourent à la préparation d'engrais soit qu'il serve de véhicule à l'ammoniac, ou d'agent de solubilisation des phosphates sans intervenir par lui-même comme fertilisant, le soufre nécessaire aux plantes existant, en général, en quantité suffisante dans le sol. Cette constatation montre que le marché de l'acide sulfurique risque d'être profondément modifié si, ainsi que certains l'ont envisagé, lors de la pénurie de soufre de ces dernières années, une nouvelle politique des engrains permettait d'éviter son emploi.

TABLEAU IV
*Emplois de l'acide sulfurique en France
 exprimés en % de la consommation relative à 1952, soit 1 475 000 t
 et à 1957, soit 1 632 000 t*

	1952	1957		1952	1957
Superphosphates	36	49,5	Aluns, lithopone, borates		
Sulfate d'ammonium	17,5		Eau oxygénée, persulfates		
Sulfate de potassium	1,6	2,6	Bioxyde de titane		2,8
Désherbage	0,7		Textiles	10	
Sulfate de cuivre	1,4		Métallurgie	6,1	5,2
Produits chimiques :			Synthèse organique (1)	2	
Sulfate d'aluminium	1,6	2,1	Colorants	2	6,3
Sulfates de sodium et CIH	3,6	2,5	Pétroles (raffinage)	2	1,6
Acide phosphorique	2,0	3,7	Explosifs	1	1,6
Sels de chrome et acide chromique	0,3		Prod. pharmaceutiques		
Produits fluorés	1		Sucreerie	0,6	
			Accumulateurs		

Emplois de l'acide sulfurique à l'étranger

	Monde	U.S.A.	Grande-Bretagne	Allemagne	Italie	Espagne	Japon	Indes
Superphosphates	33,5	27,3	23,7		60	23	21,5	
Sulfate d'ammonium	15,3	9,7	13	45,1	72	13	49	8,3
Produits chimiques	3	24,7	11		15,7		4	29,7
Savons détergents			5,2					
Colorants plastiques			5					
Industrie textile	6,9	4,6	10,6	9,5	11	10,5	11,2	14,3
Pigments, oxyde de titane, lithopone			8,2	14,2				
Métallurgie	5,5	8,3	5,2	2,7	3,3	6,5	1,5	12,2
Pétrole		10,6	2,2	2,5			1,4	
Explosifs			2,6					

(1) Comme agent de sulfonation, d'hydrolyse, de condensation, et d'addition, comme agent auxiliaire de nitrations et d'estérifications.

1.3. **Matières premières de l'acide sulfurique.** — Qu'il soit préparé par le procédé aux oxydes d'azote (ou procédé des chambres) ou par le procédé de contact, dont nous examinerons les importances relatives ultérieurement, l'acide sulfurique résulte de l'oxydation de l'anhydride sulfureux, qui peut être obtenu lui-même à partir de différentes matières premières.

Jusqu'en 1838, le soufre de Sicile, qui valait à l'époque 12,5 F les 100 kg, constituait la matière première exclusive de cet anhydride sulfureux. Le gouvernement des Deux-Siciles crut alors pouvoir tirer parti de cette situation exceptionnelle en monopolisant la vente du soufre et en concédant ce monopole, moyennant une forte redevance, à la Compagnie *Taix* de Marseille : le prix s'éleva rapidement à 35 F. L'industrie de l'acide sulfurique très gênée par cette hausse chercha une matière première de substitution et pensa utiliser les pyrites qu'on extrayait plus spécialement à cette époque en Norvège et en Écosse : il convenait toutefois de savoir les brûler. Dès 1793, alors que le blocus gênait les importations de soufre en France, le problème s'était déjà posé et d'Artigues, qui avait cherché à utiliser les pyrites pour préparer de l'anhydride sulfureux, avait échoué. Vers 1830, les frères PERRET de Lyon, propriétaires des mines de pyrites de Chessy, avaient à nouveau tenté l'expérience et l'un d'eux, Michel, avait réussi à mettre au point un four dit « four à roches » parce qu'il permettait de brûler les pyrites en morceaux. Très rapidement en Grande-Bretagne, plus lentement en France, les fours PERRET se substituèrent aux fours à soufre... et l'exportation du soufre italien diminua de moitié... Le gouvernement sicilien, comprenant son erreur, retira le monopole qu'il avait accordé mais il était trop tard : l'abus d'un monopole avait, comme toujours, été préjudiciable au produit qui en bénéficiait. L'habitude était prise de griller les pyrites et l'on continua d'autant plus que des gisements importants furent découverts en Espagne (mines de Tharsis et de Rio Tinto en 1853) et au Portugal (mines de San Domingo en 1858), de sorte qu'au début

du xx^e siècle la presque totalité de l'acide sulfurique était obtenue à partir d'anhydride sulfureux provenant du grillage des pyrites ou des autres minerais sulfurés (blende).

Malgré la perte de son principal débouché, le soufre italien avait vu par la suite sa production se développer considérablement : 140 000 t en 1857, 300 000 t en 1890, et 560 000 t en 1900, car il constituait la seule source importante de soufre natif du monde jusqu'à ce que les gisements japonais concourent à la production de ce produit, or, tandis que ses applications industrielles s'étendaient : blanchiment, vulcanisation du caoutchouc, fabrication du sulfure de carbone, l'apparition de l'oidium vers 1850, puis celle du phylloxéra, traité initialement par le sulfure de carbone et les sulfocarbonates, avaient entraîné l'emploi de plus en plus grand du soufre en agriculture.

La découverte des gisements de soufre de Louisiane et du Texas en 1865, et leur mise en exploitation par le procédé Frasch, au début du siècle, allaient révolutionner le marché du soufre. La production américaine dépasse bientôt la production italienne (1916) et l'abaissement du prix de revient du soufre va permettre à nouveau à celui-ci de concurrencer les pyrites pour la fabrication de l'acide sulfurique, et cela d'autant plus que le soufre a l'avantage de nécessiter pour sa combustion des installations plus simples, donc moins coûteuses, tout en donnant des gaz plus purs. Comme l'indiquent les graphiques des figures 5 et 6, le développement de la production du soufre aux États-Unis s'est accompagné à partir de 1915 de la substitution progressive de ce produit aux pyrites, pour fabriquer l'acide sulfurique. Par contre l'Europe restait fidèle à l'emploi des pyrites auquel venait s'ajouter, surtout en Grande-Bretagne, l'utilisation des masses épurantes des usines à gaz. Toutefois, durant la première guerre mondiale, la pénurie des pyrites qui sévissait en Allemagne conduisait l'industrie allemande à exploiter une nouvelle matière première : le gypse. Le procédé, qui fournit simultanément du ciment, fut également utilisé en Grande-

Bretagne et en France à partir de 1929, mais il restait d'une application très limitée en 1939.

Durant la seconde guerre mondiale, la Grande-Bretagne

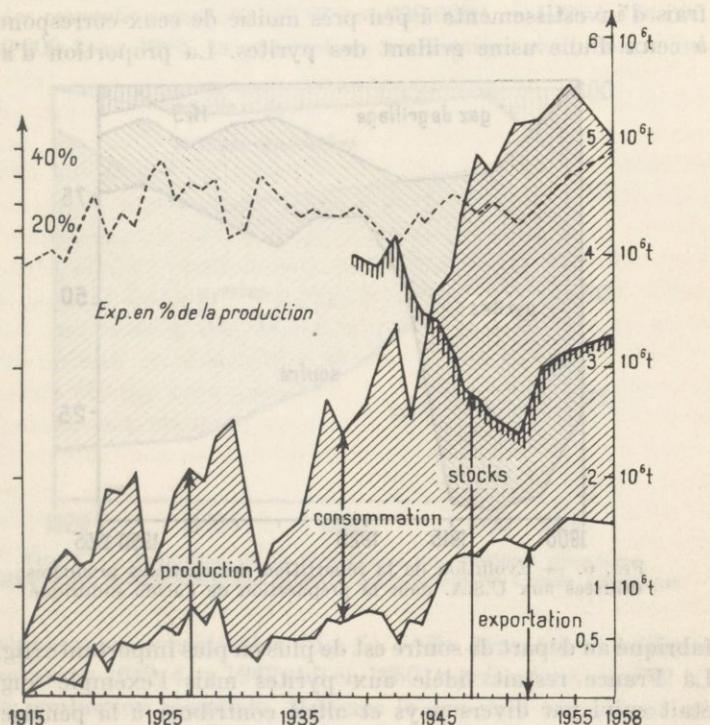


FIG. 5. — Production, consommation, exportations et stocks de soufre natif aux U.S.A. entre 1915 et 1955.

connaît à son tour des difficultés pour son ravitaillement en pyrites et elle est amenée à substituer aux pyrites espagnoles, dont la production a d'ailleurs notablement baissé depuis 1936, le soufre américain. La guerre terminée, les Anglais qui, grâce aux crédits Marshall, veulent poursuivre l'équipement de leur

industrie lourde sont tout naturellement conduits à employer encore le soufre américain, disponible à un prix avantageux, moins cher à transporter et dont la combustion entraîne des frais d'investissements à peu près moitié de ceux correspondant à ceux d'une usine grillant des pyrites. La proportion d'acide

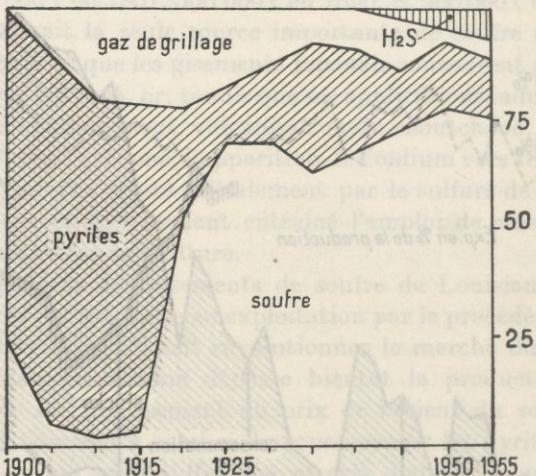


FIG. 6. — Evolution de la répartition des matières premières utilisées aux U.S.A. pour la préparation de l'acide sulfurique

fabriqué au départ de soufre est de plus en plus importante (fig. 7). La France restait fidèle aux pyrites mais l'exemple anglais était suivi par divers pays et allait contribuer à la pénurie de soufre qui s'est manifestée en 1950. Alors que sévissait la guerre de Corée, les États-Unis, inquiets de voir diminuer continuellement leurs stocks de soufre, qui ne correspondaient plus qu'à une production de six mois, décidèrent d'imposer certaines restrictions aux utilisateurs américains et de limiter les exportations : le Comité du Soufre, créé par la Conférence internationale des Matières premières réunie à Washington, devait tous les trimestres répartir le soufre disponible entre 22 États importateurs,

en tenant compte de leurs besoins et de leurs ressources.

Or, tandis qu'à la suite de la guerre, les productions de soufre italien et nippon avaient baissé considérablement : elles étaient passées respectivement de 397 000 et 238 000 t en 1938 à 174 000 et 30 000 t en 1948, la production américaine avait connu un

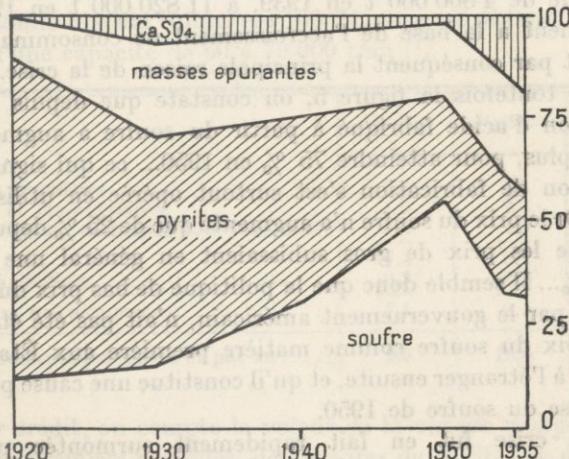


FIG. 7. — Evolution de la répartition des matières premières utilisées en Grande-Bretagne pour la préparation de l'acide sulfurique

développement considérable (fig. 5) : elle dépassait 3 millions de tonnes en 1942, 4 en 1947 et 5 en 1950, représentant ainsi 92 % de la production mondiale. Devenus le principal fournisseur en soufre du globe, les États-Unis avaient considérablement augmenté leurs exportations, mais comme le montre la figure 5 celles-ci, nettement plus importantes qu'en 1938, en valeur absolue, avaient plutôt diminué en valeur relative. En réalité, la diminution des stocks provenait du fait que la consommation intérieure s'était encore plus développée que la production et que la différence entre ces deux grandeurs, sur laquelle étaient prélevées les exportations, devenait de plus en plus faible. La

crise trouvait sa cause directe dans le *caractère marginal* des exportations de soufre américain, devenu la principale source de soufre élémentaire du monde...

Le formidable développement de l'industrie chimique américaine, durant la guerre, qui a fait passer la production d'acide sulfurique de 4 800 000 t en 1939, à 11 820 000 t en 1950, est évidemment à la base de l'accroissement de consommation du soufre et par conséquent la principale raison de la crise. Si l'on examine toutefois la figure 5, on constate que depuis 1940 la proportion d'acide fabriqué à partir du soufre a augmenté de plus en plus, pour atteindre 75 % en 1950... ce qui signifie que l'extension de fabrication s'est surtout opérée en utilisant du soufre. Or le prix du soufre n'a augmenté que de 25 % depuis 1939 alors que les prix de gros subissaient en général une hausse de 118 %... Il semble donc que la politique de bas prix du soufre, imposée par le gouvernement américain, n'ait pas été étrangère à ce choix du soufre comme matière première aux États-Unis d'abord, à l'étranger ensuite, et qu'il constitue une cause probable de la crise du soufre de 1950.

Cette crise fut en fait rapidement surmontée puisque, dès l'été 1952, on prévoyait que les besoins des pays importateurs pourraient être satisfaits en 1953 et qu'effectivement le 1^{er} mars 1953 la Conférence internationale des Matières premières renonçait à fixer les allocations de soufre brut.

De ce rappel succinct de l'évolution de l'industrie de l'acide sulfurique quant au choix des matières premières utilisées, nous retiendrons que, à côté de sous-produits comme les gaz de grillage des sulfures autres que les pyrites, les masses épurantes usées, l'hydrogène sulfuré récupéré, le sulfate de magnésium, on dispose pratiquement de trois matières premières : le soufre élémentaire, les pyrites et le sulfate de calcium. L'examen de la combustion du soufre (v. p. 118), du grillage des pyrites (v. p. 127) et de la décomposition du sulfate de calcium (v. p. 191) nous montrera leurs avantages et inconvénients respectifs. Mais il

convient dès maintenant d'essayer de comparer le prix de revient de l'acide sulfurique, obtenu par chacune de ces techniques. Nous adoptons pour cela les résultats d'une étude faite en Grande-Bretagne où les trois procédés sont simultanément utilisés et indiquons ci-dessous le prix de revient en livres (1 livre = 965 F) d'une tonne d'acide sulfurique 100 %, supposé obtenu dans une usine d'une capacité de 60 à 70 000 t/an (1).

	Soufre	Pyrites	Sulfate de calcium
Matières premières	5,2	4,7	2,2
Energie et main-d'œuvre	1,0	2,2	4,1
Frais généraux, entretien, amortissement.	1,2	2,5	3,9
Crédit à déduire	7,4	9,4	10,2
PRIX DE REVIENT	0,3	0,3	2,1
PRIX DE REVIENT	7,1	9,1	8,1
Investissements par tonne et par an	9,5	19,5	34

Par crédit, on compte la valeur de la vapeur récupérée dans les deux premiers procédés, des cendres de pyrites et du ciment (environ 1 t par tonne d'acide) obtenu dans le procédé au sulfate.

On voit que l'emploi du soufre conduit à la fois au prix de revient minimum et aux investissements les plus faibles. Le procédé au sulfate est intermédiaire entre les deux autres quant au prix de revient, mais exige des investissements très élevés. Ces conclusions justifient la tendance à choisir la combustion du soufre pour les nouvelles installations, lorsqu'on a le choix entre les diverses matières premières. Nous avons vu toutefois qu'une pénurie de soufre s'était manifestée et qu'elle s'était traduite notamment par la limitation des exportations du soufre natif américain. Un facteur autre que le prix de revient intervient

(1) D'autres valeurs ont été indiquées, mais en gros les prix de revient relatifs sont sensiblement équivalents.

donc dans le choix des matières premières : leur plus ou moins grande abondance... Si, ainsi que nous l'avons indiqué, la crise du soufre a été de courte durée, elle a toutefois eu l'avantage de poser le *problème du soufre* en attirant l'attention sur le fait que le développement probable de l'industrie chimique risquait de créer bientôt une pénurie beaucoup plus grave que celle qui se manifestait en 1950. Elle a montré la nécessité d'établir le bilan des ressources en cet élément particulièrement important, d'examiner si toutes les utilisations du soufre en général et du soufre élémentaire (1) en particulier étaient rationnelles et si par conséquent certaines économies n'étaient pas possibles (PALEY, O.E.C.E., 1952).

L'examen du problème des matières premières de l'acide sulfurique nous conduit donc à étudier rapidement le problème du soufre (GUÉRIN, 1954 ; EDWARDS, 1954 ; PANNETIER, 1958) ; après un rappel des sources du soufre dans la nature, nous indiquerons quelles étaient en 1950 les matières premières dont on disposait, quelles ont été les mesures proposées pour combattre la crise et à quels résultats elles ont conduit jusqu'ici.

1.4. Le problème du soufre.

1.4.1. ÉTAT NATUREL. — Assez disséminé dans la nature où il se rencontre dans les trois règnes, le soufre n'entre que pour 0,6 % dans la composition de la lithosphère, où il existe :

- à l'état *natif*, dans des gisements d'origine volcanique (Japon, Chili) ou d'origine sédimentaire (Italie, États-Unis, Mexique) ;
- à l'état de *sulfures* : pyrites, chalcopyrites, blende, galène, cinabre, ou d'*arsénio-sulfures*, d'origine éruptive ;
- à l'état de *sulfates peu solubles* : gypse et anhydrite, particulièrement abondants, formés lors de l'évaporation d'an-

(1) Qualifié par certains de « soufre tel quel ».

anciennes mers ou *insolubles* : barytine BaSO_4 , célestine SrSO_4 ; à l'état de *sulfates solubles* : mirabilite $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; kiésérite $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, glaubérite $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$, langbeinite $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$, kaïnite $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, polyhalite $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, déposés également lors de l'évaporation d'anciennes mers.

L'eau de mer contient en effet 0,09 % de S à l'état d'ions sulfate et le résidu de son évaporation renferme en moyenne 2,6 % de soufre à l'état de sulfates. Des sulfates et de l'hydrogène sulfuré sont également dissous dans certaines eaux minérales.

Le soufre est généralement présent à raison de plus de 1 % dans la plupart des combustibles solides et liquides sous forme soit de pyrites (charbons), soit de composés organiques complexes (charbons et pétroles). Les gaz naturels contiennent fréquemment de l'hydrogène sulfuré (jusqu'à 16 %).

1.4.2. RESSOURCES MONDIALES. — En 1950, c'est-à-dire lors de l'apparition de la pénurie de soufre, la situation est la suivante : mis à part la Russie et les pays satellites, qui disposeraient d'environ 1 400 000 t de soufre, les autres pays du globe utilisent sous ses diverses formes 11 408 000 t de soufre, dont 49,5 % à l'état de soufre natif (45,5 % de soufre Frasch), 3,1 % de soufre récupéré, 37 % sous forme de pyrites, 5,2 % sous forme de blendes et 5,1 % sous diverses autres formes (gaz de grillage, anhydrite, etc.).

Soufre natif et pyrites constituent donc les deux sources essentielles du soufre ; les tableaux V et VI montrent comment se répartissent leurs productions et la figure 8 donne une idée d'ensemble de leur marché.

La production du soufre natif, qui a presque doublé depuis 1938, est assurée à raison de 91 % par les États-Unis qui pratiquent ravitaillent en cet élément tous les autres pays. En effet, parmi les autres producteurs, qui tous exploitent leurs gisements dans des conditions beaucoup moins favorables que

les États-Unis (v. p. 54), le Japon et l'Italie ont des productions nettement inférieures à celles d'avant-guerre et tandis que le Japon absorbe le soufre qu'il extrait, l'Italie n'en exporte qu'environ 100 000 t ; Bolivie, Chili, Colombie et Mexique sont exportateurs de faibles tonnages.

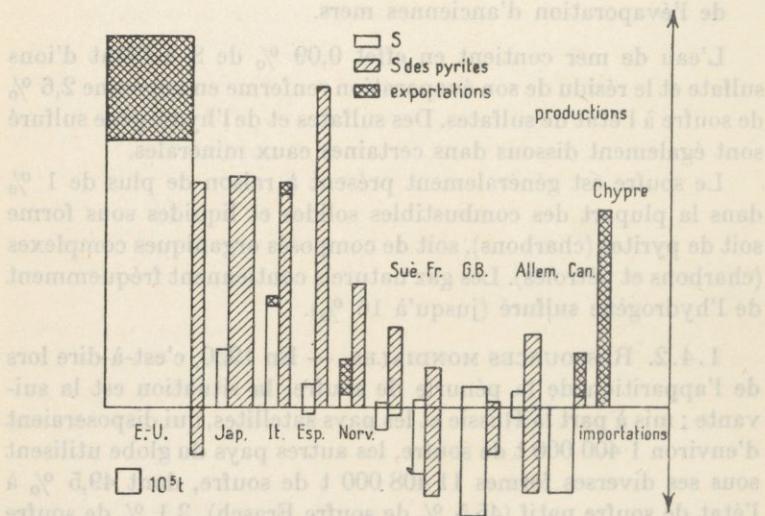


FIG. 8. — Production, consommation et exportations de soufre et des pyrites dans différents pays en 1950

Par suite de la baisse sensible de la production espagnole, la production mondiale de pyrites est inférieure de 10 % à celle de 1938. Beaucoup plus de pays y participent, mais les gros producteurs d'acide sulfurique en extraient insuffisamment (États-Unis, Allemagne, France) ou presque pas (Grande-Bretagne), tandis que des producteurs importants comme l'Italie et le Japon, consomment pratiquement toute leur production. Par contre Chypre exporte la majeure partie de la sienne, ainsi que l'Espagne, le Portugal et même la Norvège.

Contrairement à ce que laisserait supposer l'abondante littérature consacrée à la récupération du soufre dans les gaz de grillage, dans les fumées, dans les gaz de carbonisation, on constate qu'en 1950 celle-ci n'est que très peu pratiquée : les masses épurantes, utilisées depuis longtemps en Grande-Bretagne comme matière première de l'acide sulfurique, correspondent à 86 000 t de soufre, l'Allemagne récupère 30 000 t de soufre des gaz de fours à coke (1), la Suède 10 000 t par traitement de schistes bitumineux, et la France économise 8 000 t de soufre par le traitement des masses épurantes.

Quant aux États-Unis, ils ne récupèrent que 143 000 t de soufre à partir des gaz naturels et des gaz de raffinerie (il convient toutefois d'ajouter à ce tonnage, l'équivalent de 600 000 t de soufre que les raffineries récupèrent à l'état d'acide). Ce tonnage apparaît très faible lorsqu'on considère d'une part la richesse de certains États : Wyoming (ESPACH, 1950) et Texas (CUNNINGHAM, 1950) en gaz naturels dont la teneur en soufre dépasse 9 %, et d'autre part le développement de l'industrie du pétrole. En fait cette récupération n'est pratiquée que dans six usines ; quant aux gaz de grillage, beaucoup ne sont pas traités pour la récupération de SO₂, leur teneur en ce gaz étant considérée comme trop faible...

On ne doit pas perdre de vue pour expliquer ces faits que le soufre natif est aux États-Unis un produit exceptionnellement bon marché et que le soufre récupéré à partir des gaz naturels du Wyoming ou des gaz de raffinerie de Californie c'est-à-dire dans l'Ouest, pouvait revenir plus cher aux usines de l'Est, qui n'utilisaient pratiquement que le soufre natif de Louisiane.

Enfin, toujours en 1950, le tonnage de soufre correspondant à l'emploi du gypse est également assez faible.

(1) Cette récupération a atteint 90 000 t pendant la 2^e guerre mondiale.

TABLEAU V. — *Renseignements statistiques concernant*

Pays	1950			
	Production	%	Consommation	%
<i>Afrique :</i>				
Algérie	—	—	20	0,34
Tunisie	—	—	32	0,6
Afrique du Sud	—	—	78	1,3
<i>Amérique :</i>				
Canada	—	—	354	6
Etats-Unis	5 192 + (143)	91	4 000	67,5
Argentine	10	0,17	34	0,6
Bolivie	4,3	0,38	—	—
Chili	22	0,17	—	—
Mexique	10	0,17	50	0,8
Colombie	10	—	—	—
<i>Asie :</i>				
Indonésie	10	0,17	15	0,25
Iran	(11)	0,19	—	—
Israël	—	—	1,8	—
Japon	92,4	1,6	91,9	1,6
Turquie	5,8	—	5,9	—
<i>Europe :</i>				
Allemagne occidentale ..	(30)	0,5	48	0,8
Allemagne orientale ..	—	—	—	—
Autriche	—	—	7	—
Belgique-Luxembourg ..	—	—	61	1,02
Danemark	—	—	1,2	—
Espagne	39,7	0,65	48,4	0,85
Finlande	—	—	22,6	0,38
France	14,5	0,25	154,8	2,65
Grande-Bretagne	(1,2)	—	468	7,6
Grece	—	—	16	—
Italie	200	3,7	100	1,7
Norvège	[96]	1,64	20	0,34
Pays-Bas	—	—	2,7	—
Pologne	30	0,5	—	—
Portugal	12	0,18	12	—
Suède	[10]	0,17	63	0,93
Suisse	—	—	28	—
U.R.S.S.	90	1,6	—	—
Yougoslavie	—	—	446	7,6
<i>Océanie :</i>				
Australie	—	—	195	3,3
Nouvelle-Zélande	—	—	73	1,2
Monde	5,867.10 ⁶ t	—	5,850.10 ⁶ t	—

(1) Les nombres entre parenthèses se rapportent à du soufre récupéré et

Le soufre élémentaire (en milliers de tonnes métriques) (1)

Productions				
1951	1952	1953	1954	1958
—	—	—	—	—
—	—	—	—	—
—	—	—	—	—
—	—	—	—	—
5 278 + (184)	5 293 + (255)	5 238	5 600	5 348
—	—	—	—	—
—	—	—	—	—
30	36	—	94	—
—	—	—	—	—
—	—	—	—	—
142	190	190	192	180
—	—	—	—	13
(40)	—	—	—	(74)
74	87	95	100	—
—	—	—	—	—
—	—	—	—	—
—	—	—	—	—
—	10 + (28)	(36) + 4	—	—
11	18	11	(4)	(132)
—	—	—	—	(50)
201	236	228	203	167
[99]	[105]	[103]	[101]	[91]
—	—	—	—	(21)
(14)	15	17	16	(18)
[14]	[18]	[24]	[28]	[34]
100	100	—	80	—
—	—	—	—	—
—	—	—	6 150	8,900. 10 ⁶ t

seuls entre crochets, au soufre obtenu à partir des pyrites.

TABLEAU VI. — *Renseignements statistiques concernant*

Pays	1950			
	Production	%	Consommation	%
<i>Afrique :</i>				
Algérie	25	—	25	—
Afrique du Sud	36	—	36	—
Rhodésie	14	—	14	—
<i>Amérique :</i>				
Canada	250	2,7	38	—
Etats-Unis	946	10	1 158	14
Brésil	3,6	—	3,6	—
<i>Asie :</i>				
Chypre	635	88	—	—
Japon	1 916	20,5	1 916	23
<i>Europe :</i>				
Allemagne occidentale	525	5,6	1 158	14
Allemagne orientale	91	1	—	—
Autriche	12	—	12	—
Belgique-Luxembourg	—	—	103	1,2
Danemark	—	—	147	—
Espagne	1 306	13,8	132	1,6
Finlande	210	2,2	210	2,55
France	200	2,15	756,8	9,2
Grande-Bretagne	10	—	208	2,6
Grèce	87	0,96	40	0,48
Irlande	—	—	46	0,48
Italie	895	9,6	860	10,4
Norvège	743	8	360	4,35
Pologne	110	1,1	110	1,3
Portugal	613,5	6,6	114,6	1,38
Suède	406,8	4,3	444	5,4
Yougoslavie	220	2,35	120	1,46
<i>Océanie :</i>				
Australie	113,9	—	113,9	—
Monde (*)	9 379	—	8 270	—
Approximativement	4,10 ⁶ t de soufre	—	—	—

(*) On admet que la production de l'U.R.S.S. intervient pour 1 million

nt les pyrites (en milliers de tonnes métriques)

Productions				
1951	1952	1955	1957	1959
31	24	21	19	28
—	—	352	388	495
—	—	21	20	40
440	—	784	1 041	940
1 035	1 012	1 007	1 067	1 057
—	—	—	—	—
663	1 000	1 318	1 650	900
2 351	—	2 693	3 354	2 100
533	527	580	600	460
98	—	141	157	148
10	11	—	—	1
—	—	—	—	—
1 631	2 135	2 300	2 224	2 000
—	250	294	392	254
280	294	298	300	300
—	—	6	4	3
—	—	229	231	197
—	—	—	—	—
900	1 126	1 295	1 448	1 500
696	698	830	830	720
—	—	139	207	210
730	632	725	656	620
—	—	388	500	340
400	360	223	308	285
120	—	223	227	238
—	—	17 000	19 000	17 000
—	—	7.10 ⁶ t de soufre	8.10 ⁶ t de soufre	7.10 ⁶ t de soufre

tonnes.

Collection « EUCLIDE »

- Guy EMSCHWILLER. — **CHIMIE PHYSIQUE** :
T. I..... NF. 18 » T. II..... NF. 32 » T. III..... NF. 50 »
- Jules HAAG. — **LES MOUVEMENTS VIBRATOIRES** :
T. I NF. 18 » T. II NF. 20 »
- Jean BARRIOL. — **MÉCANIQUE QUANTIQUE**..... NF. 18 »
- Raymond QUELET. — **PRÉCIS DE CHIMIE (S.P.C.N.)** :
T. I.... NF. 15 » T. II.... NF. 12 » T. III.... NF. 15 »
- Raymond QUELET. — **CHIMIE MÉDICALE** NF. 28 »
- Louis GENEVOIS. — **TRAITÉ DE CHIMIE BIO-LOGIQUE** :
T. I. NF. 18 » T. II: *1^{re} Partie.* NF. 14 »; *2^e Partie.* NF. 22 »
- Jean CHAZY. — **MÉCANIQUE CÉLESTE** NF. 18 »
- Jean BRICARD. — **PHYSIQUE DES NUAGES** NF. 18 »
- Robert GUILLIEN. — **ÉLECTRONIQUE** :
T. I..... NF. 44 » T. II..... NF. 40 »
T. III..... NF. 24 » T. IV..... NF. 28 »
- Philippe L'HÉRITIER. — **TRAITÉ DE GÉNÉTIQUE** :
T.I... NF. 18 » T. II... NF. 12 » T. III... (*en préparation*)
- Albert CHATELET. — **ARITHMÉTIQUE ET ALGÈBRE MODERNES** :
T. I... NF. 16 » T. II... NF. 22 » T. III... (*en préparation*)
- Georges VALIRON. — **FONCTIONS ANALYTIQUES** NF. 18 »
- Édouard BOUREAU. — **ANATOMIE VÉGÉTALE** :
T. I.... NF. 24 » T. II.... NF. 15 » T. III.... NF. 15 »
- Maurice JANET. — **PRÉCIS DE CALCUL MATRICIEL ET DE CALCUL OPÉRATIONNEL** NF. 22 »
- Léon HIRTH et Joseph STOLKOWSKI. — **BIOLOGIE CELLULAIRE** NF. 24 »
- Henri WAHL. — **PRÉCIS DES MATIÈRES COLORANTES SYNTHÉTIQUES** :
T. I... NF. 24 » T. II... NF. 28 » T. III... (*en préparation*)
- Louis HACKSPILL, Jean BESSON et Albert HÉROLD. — **CHIMIE MINÉRALE** :
T. I..... NF. 36 » T. II..... NF. 36 »
- Jean-Marie SOURIAU. — **CALCUL LINÉAIRE** NF. 22 »
- Théo KAHAN. — **PRÉCIS DE PHYSIQUE THÉORIQUE MODERNE** :
T. I: *Volume I.*..... NF. 34 »; T. I: *Volume II.*..... NF. 34 »
- J.-M. PÉRÈS. — **Océanographie Biologique ET BIOLOGIE MARINE** : T. I..... NF. 30 »
- Maurice CURIE. — **PRÉCIS DE PHYSIQUE (P.C.B. — S.P.C.N.)** :
T. I..... NF. 24 » T. II..... NF. 24 »
- Michel SOUTIF. — **PHYSIQUE NEUTRONIQUE** .. NF. 22 »
- Jean MERCIER. — **TRAITÉ D'ACOUSTIQUE** :
T. I NF. 32 » T. II et III..... (*sous presse*)
- Henri GUÉRIN. — **CHIMIE INDUSTRIELLE** : T. I NF. 32 »
- Marcel DAVID. — **PRÉCIS DE MATHÉMATIQUES (M.P.C.)** : T. I..... (*sous presse*)
- Paul REMY-GENNETÉ. — **700 EXPÉRIENCES DE COURS DE CHIMIE**..... (*sous presse*)
- Pierre GRIVET. — **ONDES CENTIMÉTRIQUES** (*en préparation*)

Participant d'une démarche de transmission de fictions ou de savoirs rendus difficiles d'accès par le temps, cette édition numérique redonne vie à une œuvre existant jusqu'alors uniquement sur un support imprimé, conformément à la loi n° 2012-287 du 1^{er} mars 2012 relative à l'exploitation des Livres Indisponibles du XX^e siècle.

Cette édition numérique a été réalisée à partir d'un support physique parfois ancien conservé au sein des collections de la Bibliothèque nationale de France, notamment au titre du dépôt légal. Elle peut donc reproduire, au-delà du texte lui-même, des éléments propres à l'exemplaire qui a servi à la numérisation.

Cette édition numérique a été fabriquée par la société FeniXX au format PDF.

La couverture reproduit celle du livre original conservé au sein des collections de la Bibliothèque nationale de France, notamment au titre du dépôt légal.

*

La société FeniXX diffuse cette édition numérique en accord avec l'éditeur du livre original, qui dispose d'une licence exclusive confiée par la Sofia – Société Française des Intérêts des Auteurs de l'Écrit – dans le cadre de la loi n° 2012-287 du 1^{er} mars 2012.

Avec le soutien du

