



INSTITUT NATIONAL DE L'ENVIRONNEMENT INDUSTRIEL ET DES RISQUES

Rubrique 1523 : Soufre
Fabrication industrielle, fusion et
distillation, emploi et stockage

Rapport final

Prestation pour l'administration

Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable

A. JANES

Unité Sécurité des Procédés
Direction des Risques Accidentels

Septembre 2003

Rubrique 1523 : Soufre

Fabrication industrielle, fusion et distillation, emploi et stockage

Rapport final

Prestation pour l'administration

Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable

SEPTEMBRE 2003

PERSONNES AYANT PARTICIPE A L'ETUDE

J. BROZ – L. DUPONT – A. JANES

Ce document comporte 45 pages (hors couverture et annexes).

	Rédaction	Relecteur	Vérification	Approbation
NOM	A. JANES	M-A KORDEK	C. CWIKLINSKI	B. FAUCHER
Qualité	Ingénieur Unité Sécurité des Procédés Direction des Risques Accidentels	Responsable du Laboratoire d'Evaluation des Matières Dangereuses Direction de la Certification	Délégué appui technique à l'administration Direction des Risques Accidentels	Directeur Direction des Risques Accidentels
Visa	Signé	Signé	Signé	Signé

TABLE DES MATIERES

1. INTRODUCTION.....	5
2. DESCRIPTION DU SOUFRE.....	5
2.1 Etats du soufre	5
2.2 Propriétés physico-chimiques.....	7
2.3 Dangers.....	8
3. ASPECTS GÉNÉRAUX RELATIFS À LA PRODUCTION ET LA MISE EN ŒUVRE DU SOUFRE.....	14
3.1 Production du soufre	14
3.2 Transformation du soufre et appellations commerciales	19
3.3 Mise en œuvre du soufre	22
4. INDUSTRIE FRANÇAISE DU SOUFRE.....	25
4.1 Producteurs de soufre.....	25
4.2 Fournisseurs de soufre brut et transformé.....	26
4.3 Utilisateurs de soufre	27
4.4 Syndicats et associations concernés.....	29
5. APPROCHE RÉGLEMENTAIRE EUROPÉENNE ET FRANÇAISE (HORS ICPE).....	30
5.1 Classification, emballage et étiquetage des substances dangereuses.....	30
5.2 Transport de marchandises dangereuses	30
5.3 Classement NFPA (National Fire Protection Association).....	31
6. RETOUR D'EXPÉRIENCE.....	32
6.1 Emissions directes de soufre	33
6.2 Emissions indirectes engendrées par la combustion accidentelle de soufre ..	33
6.3 Incendies.....	33
6.4 Explosions	34
6.5 Réactions exothermiques.....	34
7. RECOMMANDATIONS RELATIVES À LA MISE EN ŒUVRE DU SOUFRE.....	35
7.1 Dispositions techniques.....	35
7.2 Dispositions organisationnelles	40
7.3 Traitement des situations accidentelles.....	42

8. RÉFÉRENCES.....	43
9. LISTE DES TABLEAUX	44
10. LISTE DES FIGURES.....	45
11. LISTE DES ANNEXES	45

PREAMBULE

Le présent document a été établi :

- au vu des données scientifiques et techniques disponibles ayant fait l'objet d'une publication reconnue ou d'un consensus entre experts,
- au vu du cadre légal, réglementaire ou normatif applicable.

Il s'agit de données et informations en vigueur à la date de l'édition du document.

Le présent document comprend des propositions ou recommandations. Il n'a en aucun cas pour objectif de se substituer au pouvoir de décision du ou des gestionnaire(s) du risque ou d'être partie prenante.

1. INTRODUCTION

Ce rapport fait suite à la sollicitation de la Direction de la Prévention des Pollutions et des Risques du Ministère chargé de l'Environnement référencée DPPR/SEI/GV-13 et datée du 29 octobre 2001, concernant une demande d'informations sur les risques et nuisances afférents aux rubriques 1434, 1158 et 1523 de la nomenclature ICPE. Cette commande a été confirmée (réf. DPPR/SEI/GV-33) le 19 décembre 2001.

La présente étude concerne exclusivement les informations relatives à la rubrique 1523 : fabrication industrielle, fusion et distillation, emploi et stockage de soufre.

2. DESCRIPTION DU SOUFRE

2.1 ETATS DU SOUFRE

2.1.1 Soufre solide

Les différentes formes allotropiques de soufre cristallisé se distinguent notamment par leur systèmes cristallins, leur densité et leur coloration. Les deux variétés cristallisées stables sont le soufre orthorhombique (soufre α) et le soufre monoclinique (soufre β).

Le soufre α se présente sous forme de cristaux jaunes verdâtres, alors que le soufre β est constitué par de longues aiguilles prismatiques de couleur jaune ambré.

A 95,5 °C, on observe la transition réversible du S_{α} en S_{β} , de chaleur de réaction - 11,5 J/g. Cette réaction s'accompagne d'une augmentation de volume.

Deux autres variétés allotropiques existent : le soufre amorphe (transparent et élastique) obtenu par refroidissement brutal du soufre liquide dans l'eau et le soufre sublimé (fine poudre jaune citron également appelée fleur de soufre) obtenu par condensation brusque des vapeurs de soufre sur des parois froides.

2.1.2 Soufre liquide

Le soufre liquide se présente sous différents états, en fonction de la température : liquide jaune fluide (119,5 °C), état visqueux rouge (160 °C), nouvel état fluide (250 °C), puis ébullition avec vapeurs jaunes (445 °C).

Température (°C)	120	150	170	187	200	230	250	320	420	440
Viscosité relative (sans unité)	11	8	30000	52000	46000	18000	9600	1040	105	80

Tableau 1 : Viscosité relative du soufre liquide (référence : eau à 17 °C)

Ceci est dû à la présence de trois espèces moléculaires existant à l'état de mélange en équilibre dynamique :

- les cycles octogonaux gauches (soufre λ , S_λ),
- les « hauts polymères » à longues chaînes enchevêtrées (n = 6) (soufre μ , S_μ),
- les chaînes courtes (soufre π , S_π).

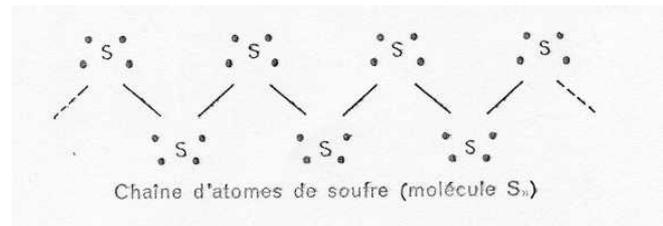
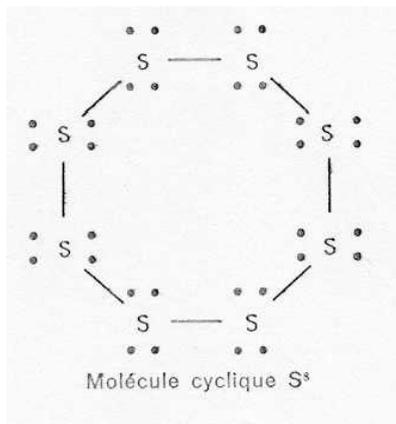


Figure 2 : Chaîne de soufre

Figure 1 : cycle octogonal de soufre

Lorsque la température du soufre liquide varie, un nouvel équilibre entre ces différents allotropes s'établit très lentement :

- la concentration de S_λ est de 97 % à la température de fusion (112,8 à 119 °C) et diminue jusqu'à 59 % à la température d'ébullition (444,6 °C),
- la concentration de S_μ est pratiquement nulle à la température de fusion et augmente progressivement avec la température,
- la concentration de S_π augmente progressivement pour atteindre un maximum à 160 °C, puis diminue jusqu'à la température d'ébullition.

2.1.3 Soufre gazeux

Le soufre liquide présente une tension de vapeur encore très faible au dessous de 200 °C qui croit rapidement au-delà. La température d'ébullition à pression atmosphérique est de 444,6 °C. La coloration des vapeurs est jaune puis se modifie progressivement avec la température de chauffe.

A l'état vapeur, comme à l'état liquide, le soufre est constitué de plusieurs molécules en équilibre mobile dépendant de nombreux facteurs, en particulier la température et la pression. Des études montrent que le soufre se trouve en majorité sous forme de molécules de type S₈, S₆, S₂ et S.

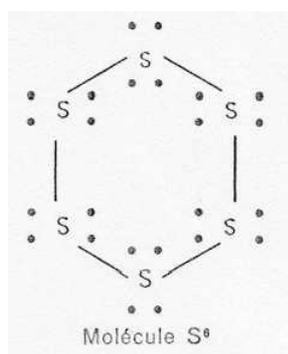


Figure 3 : Molécule de S⁶

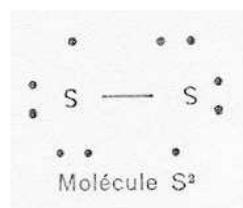


Figure 4 : Molécule de S²

2.2 PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES

Le soufre (n° d'identification CAS : 7704-34-9) est un élément non métallique de numéro atomique 16 et de masse atomique 32,064. Ce produit est inodore et insipide, toutefois une légère odeur de sulfure d'hydrogène (H₂S), due à la présence d'impuretés, est parfois perceptible dans certaines formes commerciales.

Le soufre est insoluble dans l'eau, peu soluble dans la plupart des solvants organiques et soluble dans le disulfure de carbone (CS₂). Il est mauvais conducteur de la chaleur et de l'électricité.

Les principales propriétés physiques du soufre sont présentées dans les paragraphes suivants.

2.2.1.1 Soufre solide

Paramètre	Soufre α	Soufre β
Densité à 20 °C (kg/m ³)	2070	1960
Chaleur spécifique à 25 °C (J/(kg.K))	710	735
Point de fusion (°C)	112,8	119,4
Chaleur de fusion (J/g)	62,25	43,54
Conductivité thermique (W/(m.K))	0,2730 (à 20 °C)	Non disponible

Tableau 2 : Principales propriétés physiques du soufre solide

En ce qui concerne le soufre sous forme pulvérulente, la densité apparente du produit est plus faible que celle définie ci-dessus. Les valeurs typiques de densité apparente, pour les différentes formulations de soufre commercialisées, sont présentées dans le paragraphe relatif aux transformations du soufre et à ses appellations commerciales.

2.2.1.2 Soufre liquide

Paramètre	Valeur
Densité à 300 °C	1697 kg/m ³
Chaleur spécifique à 100 °C	0,978 J/(g.K)
Point d'ébullition	444,6 °C
Pression de vapeur à 140 °C	0,11 mmHg
Chaleur de vaporisation à 440 °C	290,1 J/g

Tableau 3 : Principales propriétés physiques du soufre liquide

2.2.1.3 Soufre gazeux

Densité des vapeurs (air = 1) à 470 °C : 7,837 (sans unité)

2.3 DANGERS

2.3.1 Incendie et explosion

Le soufre est inflammable, et sa combustion dégage des produits toxiques comme le dioxyde de soufre (SO₂) et le trioxyde de soufre (SO₃). Sous forme pulvérulente, l'inflammation d'un nuage de soufre en milieu confiné donne lieu à une explosion.

Le tableau 3 présente les principales caractéristiques d'inflammabilité et d'explosibilité du soufre, issues de la littérature ou mises en évidence lors d'essais menés par l'INERIS ^[1] sur de la fleur de soufre (formulation définie et décrite dans le paragraphe relatif aux transformations du soufre et à ses appellations commerciales) de granulométrie médiane 113,3 μm .

^[1] INERIS, Etude sur le soufre (Réf. EXI-Clo R96-3013A 31MP50) du 3 juillet 1996, prestation pour le Ministère de l'Environnement – DPPR – SEI

Paramètre	Valeur
Point d'éclair (liquide)	168 à 188 °C [4]
Température d'auto-inflammation en nuage (poussières)	190 °C [3]
Energie minimale d'inflammation (poussières)	< 1 mJ (granulo. médiane 16 µm) [2] 7,6 mJ < EMI < 9,4 mJ (granulo. médiane 113 µm) [1]
Inflammation des poussières en dépôt par étincelles électriques	La fleur de soufre est un des rares produits, les poussières métalliques mises à part, qui s'enflamme par étincelles électriques [1]
Résistivité électrique volumique	La résistivité volumique est de l'ordre de 10 ¹⁵ Ω.cm, ce qui fait du soufre un produit très isolant [1]
Limite inférieure d'explosivité (poussières)	30 g/m ³ (granulo. médiane 20 µm) [2] 35 g/m ³ (granulo. non précisée) [3]
Température d'auto-inflammation en couche de 5 cm (poussières)	220 °C [3]
Température d'inflammation sans flamme pilote (poussières)	230 +/- 5 °C [1]
Température de début d'oxydation (analyse thermique différentielle couplée à une analyse thermogravimétrique ATD-ATG) (poussières)	Inflammation spontanée du soufre à l'air à environ 220 °C [1]
Pression maximale d'explosion (P _{max}) (poussières)	6,8 bar (granulo. médiane 20 µm) [2]
Constante de violence d'explosion (K _{St}) (poussières)	151 bar.m/s (granulo. médiane 20 µm) [2] (catégorie de poussières St 1)
Pouvoir calorifique inférieur (PCI)	10 MJ/kg [5]

Tableau 4: Principales caractéristiques d'inflammabilité et d'explosibilité du soufre

[1] INERIS, Etude sur le soufre (Réf. EXI-Clo R96-3013A 31MP50) du 3 juillet 1996, prestation pour le Ministère de l'Environnement – DPPR – SEI

[2] Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitssicherheit (BIA), BIA-Report 11/97, Dokumentation Staubexplosionen – Analyse und Einzelfalldarstellung, Dezember 1997

[3] INRS, Les mélanges explosifs (ED 335), 4^{ème} édition, 1994

[4] Manufacturing Chemists Association, Chemical safety data sheet SD-74, Properties and essential information for safe handling and use of sulfur

[5] Modélisation des effets toxiques d'un feu sur l'environnement d'un site industriel : importance des hypothèses relatives à la thermique, G. Marlair et Y. Mouilleau, INERIS, Journée d'études « Dispersion des effluents dans l'atmosphère » Société Française des Thermiciens, Paris, 18 mars 1998

Une description succincte des essais cités dans le tableau 3 figure en annexe 1.

Par ailleurs, dans le cadre de l'étude citée ci-dessus ¹, des essais de combustion du soufre à plus grande échelle ont conduit aux résultats suivants :

- un feu de soufre solide s'étend rapidement, en l'absence de rétention, du fait de la fusion rapide du produit et se comporte comme un feu de nappe (le rapport entre les viscosités dynamiques du soufre liquide à 120 °C et de l'eau à 17 °C est de 11),
- les émissions de dioxyde de soufre (SO₂) sont massives dans les fumées d'incendie,
- l'intensité thermique rayonnée reçue par une cible à 5 m d'un foyer de soufre pur en régime établi est faible (0,12 kW/m²) par rapport aux feux d'autres liquides inflammables.

Il ressort de l'examen des caractéristiques d'inflammabilité et d'explosibilité que le soufre est facilement inflammable. En particulier, l'ordre de grandeur de l'énergie minimale d'inflammation indique que les étincelles mécaniques, électriques et électrostatiques sont susceptibles d'enflammer les poussières de soufre.

De plus, le caractère résistif du soufre favorise la création et l'accumulation des charges électrostatiques au sein du matériau et accroît donc le risque d'inflammation d'origine électrostatique.

2.3.2 Stabilité et incompatibilités

Le soufre est un métalloïde très réactif.

Il réagit avec les métaux comme le cuivre, l'argent, le mercure, les alcalins et les alcalino-terreux pour donner des sulfures. La réaction peut être violente, en particulier dans le cas de mélanges en phase liquide de soufre avec du lithium, du magnésium ou du sodium. A chaud, le soufre se combine au zinc, à l'étain et à l'aluminium. Des réactions lentes sont observées avec le fer, le chrome, le tungstène, le nickel et le cobalt.

Le soufre se combine directement aux halogènes sauf à l'iode. Le soufre s'enflamme spontanément dans le fluor.

Le soufre réagit avec les oxydants forts et en particulier avec l'oxygène, avec une facilité d'autant plus grande que la température est élevée. La combustion vive du soufre est accompagnée d'une flamme bleue caractéristique. Cette oxydation produit du dioxyde de soufre (SO₂ ou anhydride sulfureux), mélangé à une petite quantité d'anhydride sulfurique (SO₃) et de disulfure de carbone (CS₂).

¹ INERIS, Etude sur le soufre (Réf. EXI-Clo R96-3013A 31MP50) du 3 juillet 1996, prestation pour le Ministère de l'Environnement – DPPR – SEI

Les différentes réactions avec l’oxygène sont les suivantes :

Réaction	Chaleur de réaction
$S_{\alpha} + O_{2\text{ gaz}} \longrightarrow SO_{2\text{ gaz}}$	- 70,94 kcal/mol
$S_{2\text{ gaz}} + 2O_{2\text{ gaz}} \longrightarrow 2SO_{2\text{ gaz}}$	- 172,90 kcal/mol
$2S_{\alpha} + O_{2\text{ gaz}} \longrightarrow S_{2}O_{2\text{ gaz}}$	+ 17,92 kcal/mol
$S_{2\text{ gaz}} + O_{2\text{ gaz}} \longrightarrow S_{2}O_{2\text{ gaz}}$	- 13,10 kcal/mol
$2S_{\alpha} + 3O_{2\text{ gaz}} \longrightarrow 2SO_{3\text{ gaz}}$	- 18,57 kcal/mol

Tableau 5 : Réactions chimiques entre le soufre et le dioxygène

La réaction avec l’hydrogène produit de l’hydrogène sulfuré (H₂S), dont l’odeur est caractéristique. Cette réaction ayant lieu à température modérée, le soufre brut de production peut contenir du H₂S, d’où l’odeur particulière de certains produits mis sur le marché.

L’exposition du soufre brut à une atmosphère humide produit lentement de l’acide sulfurique (H₂SO₄) pouvant attaquer les métaux.

2.3.3 Toxicité

2.3.3.1 Toxicité pour l’homme du soufre et des produits issus de sa combustion

Le soufre est irritant par contact avec la peau et les yeux et par inhalation pour les voies respiratoires. Le contact avec les yeux entraîne des rougeurs et des larmoiements. L’inhalation occasionnelle est responsable d’éternuements et de toux, alors que l’exposition prolongée peut entraîner des maladies du système respiratoire, et notamment des trachéo-bronchites.

Le danger toxicologique principal en relation avec le soufre résulte de sa combustion, qui génère du dioxyde de soufre (SO₂), substance toxique, et en moindre mesure de l’hydrogène sulfuré (H₂S), du trioxyde de soufre (SO₃) et du disulfure de carbone (CS₂), également toxiques. En particulier lors de l’accident d’Afrique du Sud en décembre 1995, les gaz issus de la combustion de terrils de soufre ont provoqué des décès parmi la population (voir paragraphe 6.3 du présent rapport).

Les données importantes relatives aux dangers de ces produits, en ce qui concerne les expositions accidentelles, sont les suivantes :

Produit	SO ₂	SO ₃	H ₂ S	CS ₂
N° CAS	7446-09-5	7446-11-9	7783-06-4	75-15-0
Etiquetage CE	Toxique	Toxique Corrosif	Très toxique Extrêmement inflammable Dangereux pour l'environnement	Toxique Facilement inflammable
Etat à T ambiante et P atmosphérique et caractéristiques physiques	Gazeux T ébullition : - 10 °C T fusion : - 75,5 °C Pression de vapeur : 3.10 ³ mmHg (à 25 °C)	Liquide T ébullition : 45 °C T fusion : 16,8 °C Tension de vapeur : 433 mmHg (à 25 °C)	Gazeux T ébullition : - 60 °C T fusion : - 85,5 °C Pression de vapeur : 1,56.10 ⁴ mmHg (à 25 °C)	Liquide T ébullition : 46 °C T fusion : - 111,5 °C Tension de vapeur : 359 mmHg (à 25 °C)
Densité des vapeurs (air =1)	2,26	Non disponible	1,19	2,63
Risque pour la santé	Toxique par inhalation et irritant pour les yeux et les voies respiratoires	Toxique et corrosif par inhalation, ingestion et contact	Très toxique par inhalation et irritant pour les yeux et les voies respiratoires	Toxique par inhalation et irritant pour les yeux et les voies respiratoires
VLE	5 ppm	3 mg/m ³ exprimé en H ₂ SO ₄	10 ppm	25 ppm
VME	2 ppm	1 mg/m ³ exprimé en H ₂ SO ₄	5 ppm	10 ppm
SEI (exposition durant 30 mn)	100 ppm	14 mg/m ³	100 ppm	Non disponible
SEL (exposition durant 30 mn)	650 ppm	42 mg/m ³	472 ppm	Non disponible
IDLH	100 ppm	100 ppm	300 ppm	500 ppm
Seuil olfactif	1 ppm	Non disponible	< 0,1 ppm	< 0,1 ppm
Caractéristiques importantes vis-à-vis du risque d'incendie ou d'explosion	Non inflammable	Non inflammable	Inflammable LIE = 4 % LSE = 46 %	Inflammable LIE = 1 % LSE = 50 % Point éclair : - 30 °C

Tableau 6 : Données importantes relatives aux dangers des produits issus de la combustion du soufre

2.3.3.2 Ecotoxicité

Le soufre est un insecticide et un fongicide largement utilisé en agriculture, en arboriculture et en viticulture. Répandu dans l'environnement en quantités raisonnables, il est pris en charge par le cycle naturel du soufre. Dans le sol, le soufre est dégradé en quelques jours par des bactéries en sulfates, ce qui en fait un élément nutritif secondaire pour les plantes. Le soufre n'est donc pas considéré comme écotoxique.

Par contre, rejeté dans l'eau, milieu dans lequel il n'est pas soluble, le soufre ne se dégrade pas tant qu'il reste en suspension. Dans le cas des accidents où la concentration de la suspension est élevée, les poissons peuvent être atteints. Pour le cyprin doré, 16 000 ppm durant cinq heures entraîne une mortalité de 100 %.

Toutefois, le soufre n'est pas dangereux pour l'environnement, au sens de la réglementation européenne relative aux substances dangereuses.

Enfin, il n'y a pas de risque de bio-concentration ni de bio-accumulation du soufre.

2.3.4 Corrosivité

Le soufre n'est pas corrosif. Toutefois, comme cité ci-dessus, l'acide sulfurique (H₂SO₄) produit par action de l'eau sur le soufre est susceptible d'attaquer les métaux les plus résistants, comme l'acier inoxydable.

2.3.5 Synthèse : modes d'exposition aux dangers possibles

Au regard des dangers du soufre développés ci-dessus, les principaux événements susceptibles de porter atteinte à la santé et à la sécurité des travailleurs et/ou à l'environnement peuvent être identifiés. Ceux-ci sont présentés dans le tableau suivant.

Evènement redouté	Conséquences	Cibles éventuelles
Feu de soufre	Effets thermiques Propagation du sinistre	Opérateurs et/ou environnement
Intoxication par les produits de combustion du soufre	Effets toxiques	Opérateurs et/ou environnement
Explosion de soufre pulvérulent	Effets de surpression Effets thermiques Projections Propagation du sinistre	Opérateurs et/ou environnement
Contact avec du soufre liquide chaud	Brûlure	Opérateurs
Intoxication par des produits toxiques dégagés par une flaque de soufre liquide	Effets toxiques	Opérateurs
Contact (peau, yeux ou muqueuses) avec du soufre solide	Irritation (peau, yeux ou muqueuses)	Opérateurs
Pollution aquatique par du soufre	Effets toxiques	Environnement

Tableau 7 : Modes d'exposition aux dangers possibles

3. ASPECTS GENERAUX RELATIFS A LA PRODUCTION ET LA MISE EN ŒUVRE DU SOUFRE

3.1 PRODUCTION DU SOUFRE

Le soufre est extrait des gisements où il est à l'état natif, des sulfures minéraux appelés pyrites, des gaz naturels contenant de l'hydrogène sulfuré, des pétroles bruts et des charbons.

3.1.1 Principales ressources en soufre

Au niveau mondial, la répartition des principales origines du soufre élémentaire produit en 1995 était la suivante ¹ :

Type de gisement	Principaux pays producteurs	Proportion de la production mondiale de soufre
Soufre à l'état natif	Etats-Unis, Pologne, Irak, CEI	11 %
Gaz naturel	Canada, CEI, France (Lacq)	32 %
Pétrole brut	Pays exploitant des raffineries	23 %
Sulfures minéraux (dont pyrites)	Chine, CEI	33 %, incluant le soufre contenu dans le SO ₂

Tableau 8 : Répartition des principales origines du soufre élémentaire produit en 1995

En France, le soufre est extrait d'une part du gaz de Lacq, qui contient jusqu'à 18 % d'hydrogène sulfuré (H₂S), et d'autre part du pétrole brut lors de son raffinage.

Des informations relatives au gisement de Lacq ont été relevées ² :

En 2002, le gisement de Lacq produisait 550 000 t/an de soufre, sous forme solide ou liquide. La production de gaz de ce gisement est actuellement sur une pente descendante, d'environ 10 % par an, et l'extraction devrait cesser d'être rentable en 2012. Toutefois, l'extraction de l'hydrogène sulfuré nécessaire aux productions thiochimiques devrait se poursuivre même après l'arrêt de l'exploitation commerciale du gaz, ce qui garantit un approvisionnement à long terme pour les activités liées à la chimie du soufre.

¹ Source : Société Française de Chimie, site internet : www.sfc.fr

² Source : La reconversion de Lacq à la chimie fine et de spécialités est bien engagée, Info Cimie Magazine n°437, pages 41 à 47, avril 2002

3.1.2 Principaux procédés de fabrication du soufre

Le schéma suivant présente les principaux procédés de fabrication du soufre.

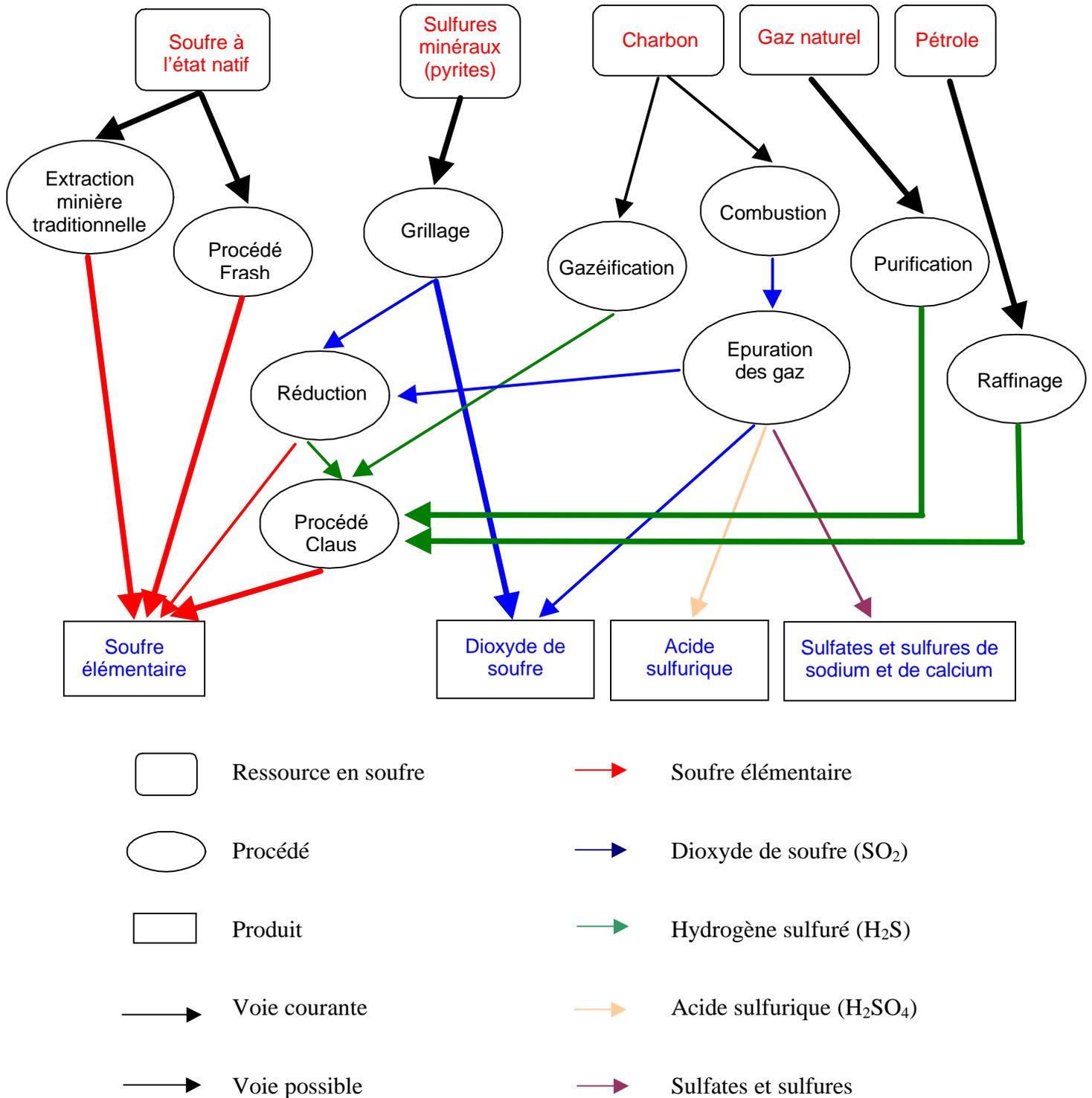


Figure 5 : Principales sources de soufre et procédés de fabrication

3.1.2.1 Extraction du soufre à l'état natif

Deux procédés permettent d'exploiter les gisements de soufre à l'état natif : l'extraction minière traditionnelle et le procédé Frash, du nom de son inventeur. L'exploitation des gisements de soufre à l'état natif n'est pas pratiquée en France.

3.1.2.1.1 Extraction minière traditionnelle

L'extraction minière traditionnelle est pratiquée notamment en Italie, en Chine et au Japon. Plusieurs procédés permettent d'extraire le soufre des minerais.

La flottation consiste à concasser et broyer le minerai. Le soufre est ensuite traité par flottation dans une phase organique et purifié par fusion et filtration. La pureté du soufre obtenu par flottation est de l'ordre de 90 %.

La fusion met à profit la faible viscosité du soufre liquide en dessous de 160 °C. Une des méthodes, anciennement employée en Sicile, consistait à entasser le minerai dans un four ouvert en maçonnerie appelé *calcarone*, puis à l'enflammer. Une partie du soufre servait de combustible et le reste, fondu, s'écoulait en partie inférieure du four. Le dioxyde de soufre (SO₂) se dégageait naturellement en quantité notable, ce qui nuisait à la végétation de la région. Actuellement, on utilise de préférence des fours Gill, constitués par une série de cellules remplies de minerai. La première est chauffée au charbon et les gaz chauds qui en sortent servent à chauffer la cellule suivante. Il en résulte une économie de combustible et une diminution des rejets en SO₂ dans l'environnement. Le procédé de Lenfant consiste à fondre le soufre au sein de son minerai dans des autoclaves, par de la vapeur d'eau à 130 °C sous environ 4 bar. Ce procédé est assez coûteux, et nécessite de l'eau en abondance. Le rendement d'extraction du soufre par fusion est de l'ordre de 60 %.

Certaines méthodes d'extraction du soufre conjuguent les deux procédés cités ci-dessus.

3.1.2.1.2 Procédé Frash

Ce procédé consiste à fondre le minerai dans le gisement même en y injectant de l'eau à haute température, puis à refouler à la surface le soufre fondu par des chasses d'air comprimé.

Pour se faire, on fait descendre jusqu'à la couche de minerai des équipements composés de trois tuyaux verticaux et concentriques dont le plus gros a un diamètre de 35 cm environ. De la vapeur d'eau surchauffée à 160 °C sous pression est injectée dans la couche par ce tube extérieur, ce qui provoque la fusion souterraine du soufre. De l'air comprimé et chaud est envoyé par le tube central. Le soufre liquide, résultant de cette fusion, est refoulé avec l'air et la vapeur en excès dans le tuyau intermédiaire sous l'effet de la pression. A la surface du sol, il se solidifie par refroidissement et forme des tas de 18 à 20 m de hauteur que l'on débite à la pelle mécanique ou à l'explosif.

Ce procédé, exploité notamment aux Etats-Unis et au Mexique, est économiquement plus rentable que l'extraction minière, et permet d'obtenir un soufre d'une pureté supérieure, de 99 à 99,5 %.

3.1.2.2 Traitement du gaz naturel et du pétrole (procédé Claus)

Le soufre issu du traitement du gaz naturel et du pétrole est dérivée de l'ancien procédé Claus, dont le rendement a été fortement amélioré par divers perfectionnements. Il consiste essentiellement en une oxydation ménagée de l'hydrogène sulfuré (H_2S) par l'air atmosphérique.

Le procédé Claus permet la conversion de l'hydrogène sulfuré contenu dans :

- les gaz naturels acides provenant de certains gisements acides (Etats-Unis, France, Canada). Les unités de l'usine de Lacq, en France, constituent un des plus importants complexes de récupération de soufre au monde,
- les gaz de raffinerie de pétrole, la désulfuration des pétroles pouvant être obtenue par hydrogénation sous pression en présence d'un catalyseur (cobalt ou molybdène).

Le gaz brut traverse à environ 70 bar et à une température de l'ordre de 200 °C une solution d'amines (constituée principalement de diéthylamines), bases organiques faibles dont les sels sont stables à pression élevée et basse température et se décomposent à une température d'environ 130 °C sous pression atmosphérique. La solution d'amines, chargée en H_2S et en dioxyde de carbone (CO_2) après passage du gaz brut, est envoyée en haut d'une colonne de régénération dans laquelle elle est réchauffée jusqu'à décomposition des sels formés avec les gaz acides. On récupère, en haut de la colonne, le mélange d' H_2S et de CO_2 , qui est dirigé vers les unités de fabrication du soufre.

Les mélanges de gaz acides provenant des unités de désulfuration traversent successivement :

- un four à réaction horizontal où ils sont partiellement brûlés grâce à l'addition d'un volume convenable d'air de combustion,
- un premier condenseur à faisceau tubulaire,
- après réchauffage, un premier convertisseur catalytique, réservoir horizontal où les gaz sont mis en contact avec de la bauxite activée,
- un second condenseur,
- un second étage catalytique, comprenant lui aussi un réchauffeur, un convertisseur et un condenseur.

L'oxygène ou l'anhydride sulfureux oxyde l'hydrogène sulfuré entre 100 °C et 350 °C, en présence d'un catalyseur (bauxite, alumine, charbon actif par exemple), en donnant du soufre et de l'eau. La conversion de l' H_2S en soufre est achevée durant ce second cycle. A la fin du circuit, les particules vésiculaires de soufre restantes sont arrêtées par un coalesceur.

Le soufre est ensuite dégazé pour l'amener aux spécifications commerciales (moins de 10 ppm de H_2S) et pour éviter toute émission de H_2S dans l'atmosphère. La faible proportion de composés sulfureux n'ayant pas réagi subit une combustion forcée dans un incinérateur et les gaz produits sont évacués par des cheminées de 100 m de hauteur.

La production se répartit ainsi entre les trois étages de traitement :

- 25 % du soufre est produit dans l'ensemble four de réaction et premier condenseur,
- 60 % du soufre est issu du premier étage catalytique,
- les 15 % restant sont produit dans le deuxième étage catalytique.

Le soufre liquide, qui sort des unités de fabrication, se déverse dans des fosses munies de dispositifs de réchauffage à la vapeur. Des pompes spéciales l'envoient ensuite vers des aires de stockage bétonnées sur lesquelles il est coulé à l'intérieur d'une enceinte formée d'éléments métalliques juxtaposés ou de parois de soufre solide conservées lors de l'exploitation de la pile précédente. Le soufre se solidifie en piles de stockage de plusieurs dizaines de mètres de longueur et de largeur et d'une hauteur pouvant atteindre 5 à 6 m. Il est alors brisé par une roue-pelleteuse puis chargé sur des wagons-trémies en aluminium pourvus d'un système de déchargement instantané par le fond.

Le procédé Claus permet de récupérer 95 % du soufre contenu dans le H₂S. La récupération de soufre complémentaire par des procédés de traitement de gaz résiduaire permettent d'atteindre un rendement global de récupération de 99,5 %.

3.1.2.3 Production de dioxyde de soufre par traitement des sulfures minéraux

L'oxydation dans l'air, sur une grille ou en lit fluide, appelée grillage, permet de produire du SO₂ à partir des sulfures minéraux (pyrites) métalliques et non métalliques. Ce procédé a donné lieu en 1995 à la production de 240 kt de soufre en France, sous forme de SO₂.

Seule une petite part du SO₂ ainsi généré est utilisée pour la production de soufre élémentaire, par réduction du SO₂ en soufre.

3.1.3 Situation française de la production de soufre élémentaire en 1995

Le tableau suivant ¹ présente la part relative de la production de soufre en France, en fonction des procédés mis en œuvre ainsi que les quantités de soufre importées et exportées par la France en 1995.

	Quantité (kt de soufre)
Production par purification du gaz naturel (Lacq)	797
Production des raffineries (dont Elf Aquitaine)	245 (57)
Production française de soufre élémentaire totale	1042
Importations	160
(dont Pologne)	(30 %)
(dont Allemagne)	(27 %)
Exportations	600
(dont Tunisie)	(24 %)
(dont Royaume-Uni)	(20 %)

Tableau 9 : Situation française de la production de soufre élémentaire en 1995

¹ Société Française de Chimie, site internet www.sfc.fr

3.2 TRANSFORMATION DU SOUFRE ET APPELLATIONS COMMERCIALES

Certains besoins spéciaux ont conduit à l'élaboration de formes divisées de soufre, faisant l'objet de définitions ou de spécifications commerciales, à partir du soufre brut. C'est le cas par exemple du soufre sublimé, du soufre trituré, du soufre micronisé, du soufre en canons et du soufre en pains.

Le soufre brut nécessite parfois d'être raffiné avant sa transformation ou son utilisation. C'est le cas des sulfures obtenus par flottation ou par fusion.

Le soufre brut doit être d'une grande pureté et exempt de substances organiques et d'arsenic lorsqu'il est employé pour la synthèse d'acide sulfurique.

3.2.1 Raffinage du soufre

Le raffinage du soufre se fait par distillation. Les vapeurs sont recueillies et condensées dans des chambres de plomb qui, mieux que les chambres en maçonnerie, se prêtent à un réglage aisé de la température. Suivant la température de condensation, on obtient du soufre fondu dans des moules (soufre en canons) ou du soufre sublimé, si la température de la chambre est inférieure à 112 °C. Cette dernière renferme une quantité importante de forme amorphe, insoluble dans le disulfure de carbone, du SO₂, du fer et de l'arsenic, dont il est difficile de la débarrasser.

3.2.2 Principales formulations du soufre

Pour des applications particulières, les fabricants sont amenés à proposer différentes formulations du soufre, sous forme solide ou en solution. Ceci présente également l'avantage d'éviter le transport de soufre liquide à chaud, non rentable pour des utilisations peu fréquentes du produit.

Le schéma suivant présente les principaux procédés de transformation du soufre ainsi que les différentes formulations en résultant.

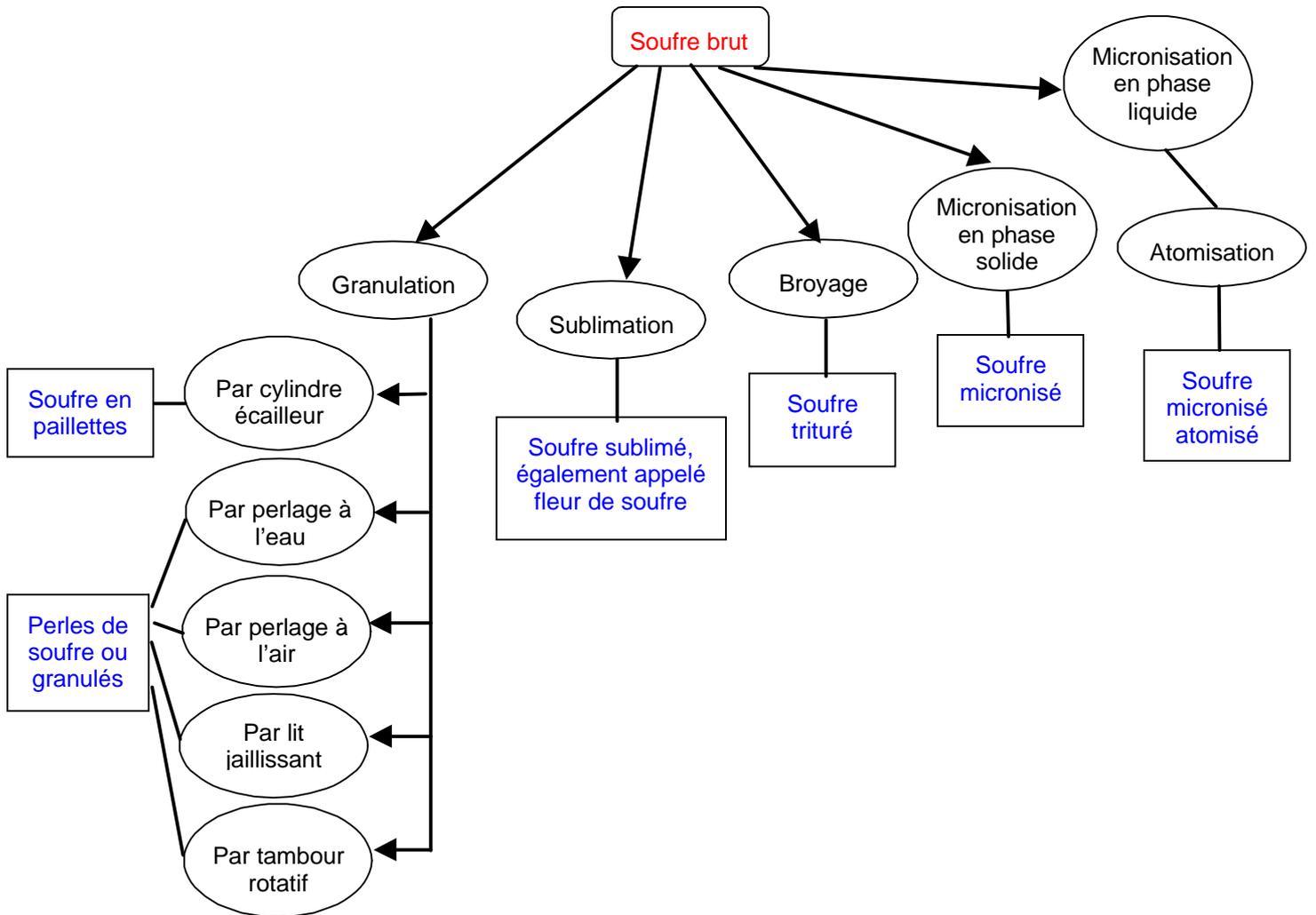


Figure 6 : Procédés de transformation du soufre brut

3.2.2.1 Soufre granulé

Les granulés de soufre mesurent quelques mm de diamètre. Ainsi le "super bright yellow" est constitué de particules comprises entre 2 et 5 mm.

3.2.2.1.1 Granulation par cylindre écailleur (slating)

Le soufre en paillettes solides est un soufre formé par déversement sur un tambour tournant réfrigéré et éventuellement soumis à un tamisage ultérieur. La granulation par cylindre écailleur conduit à l'obtention de plaquettes fragiles se brisant facilement au cours des transports et manipulations, et générant ainsi des quantités importantes de poussières.

3.2.2.1.2 Granulation par perlage à l'eau (wet pelletizing, water prilling)

Le perlage à l'eau est obtenu par refroidissement de soufre liquide déversé dans une trémie alimentée en eau de refroidissement. Des traces d'humidité subsistent dans le produit après perlage à l'eau. De plus, il est nécessaire de traiter les eaux de procédé acides, chargées en poussières de soufre.

3.2.2.1.3 Granulation par perlage à l'air (air prilling)

Dans le procédé de perlage à l'air, le soufre liquide est pulvérisé en partie haute de la tour de perlage. L'injection simultanée d'air comprimé ainsi que d'eau de refroidissement permet d'obtenir la formation de granulés de soufre. Le perlage à l'air est source de pollution de l'air de l'atmosphère du lieu de production.

3.2.2.1.4 Granulation par tambour (drum granulation)

Les particules de soufre liquide, refroidies par un courant d'air humide, sont entraînées par la paroi du cylindre tournant et retombent en talus, sur lequel se forment et s'agglomèrent les cristaux de soufre solide.

3.2.2.1.5 Granulation par lit jaillissant (spouted bed granulation)

Dans le procédé de granulation par lit jaillissant, un flux d'air de refroidissement, dans lequel est pulvérisé le soufre liquide, permet son agglomération en granulés.

3.2.2.2 Soufre sublimé

Le soufre sublimé, ou fleur de soufre, est obtenu par distillation. Il présente une distribution granulométrique comprise entre 5 et 15 μm . La densité apparente du soufre sublimé est d'environ 0,5 g/cm^3 .

3.2.2.3 Soufre trituré

Le soufre trituré, obtenu par broyage, est un soufre en poudre formulé principalement pour l'agriculture, répondant à des caractéristiques granulométriques qui permettent de le classer en trois catégories appelées mailles 100, 200 et 300.

La correspondance entre maille et tamis est la suivante :

- maille 100 : tamis de 150 μm ,
- maille 200 : tamis de 75 μm ,
- maille 300 : tamis de 50 μm .

La densité apparente du soufre trituré est d'environ 0,85 g/cm^3 .

3.2.2.4 Soufre micronisé

Le soufre micronisé, obtenu par broyage fin, est une poudre de particules de granulométrie inférieure à 5 µm.

3.2.2.5 Soufre micronisé atomisé

Le soufre micronisé atomisé est broyé en phase liquide puis formulé en petits granulés par passage dans un atomiseur. Sa granulométrie est très fine et régulière, de 1 à 6 µm.

3.2.2.6 Adjuvants et formulations particulières

Les soufres mouillables sont des soufres granulés ou micronisés mélangés à des adjuvants (dispersant, mouillant, ...) permettant de faciliter sa mise en solution.

Pour certaines utilisations, le soufre est imprégné par un polymère huileux, qui réduit l'émission de poussières et favorise la dispersion. Les quantités d'agents dispersants sont variable, entre 1 % et 35 %. Ces formes de soufre sont appelées « soufres huilés ».

Le soufre colloïdal est constitué d'une suspension concentrée de particules solides de soufre.

Le "soufre fluent" est traité de façon à limiter les phénomènes électrostatiques, permettant ainsi un meilleur étalement de la poudre dans son utilisation.

On rencontre également le soufre insoluble dans le disulfure de carbone (CS₂), qui est une forme amorphe du soufre.

3.2.3 Granulométrie

La rubrique 1523 de la nomenclature des installations classées distingue le soufre solide pulvérulent dont l'énergie minimale d'inflammation est inférieure ou égale à 100 mJ des autres types de soufre. Il faut entendre par soufre solide pulvérulent le soufre réduit à l'état d'une poudre dans laquelle la fraction des particules de diamètre inférieur à 500 µm représente plus de 10 % en masse.

3.3 MISE EN ŒUVRE DU SOUFRE

3.3.1 Stockage

Deux modes de stockage, dont le choix résulte essentiellement d'exigences des utilisateurs du soufre, coexistent.

3.3.1.1 Soufre solide

Les manipulations de livraison du soufre ont parfois lieu en phase solide. Les contraintes associées sont faibles, par contre l'utilisateur doit disposer des installations nécessaires à la retransformation en phase liquide pour l'exploitation du soufre à des fins chimiques.

Le soufre solide brut est dans ce cas stocké sous forme de piles de soufre brut à l'air libre. Il y subira successivement l'épandage liquide, le refroidissement avec solidification puis l'extraction par des moyens mécaniques (roue excavatrice ou bulldozer) afin d'être chargé puis transporté. Trois piles sont nécessaires pour pouvoir exploiter le stockage : une pile en épandage, une autre en refroidissement et une dernière en extraction. Lors de l'attaque des piles de soufre, il convient d'être vigilant aux poches de soufre liquide éventuellement présentes.

3.3.1.2 Soufre liquide

Dans certains cas, le soufre est conservé en phase liquide tout au long des périodes de chargement, transport et déchargement.

Ceci suppose des contraintes de réchauffage, mais le produit est directement exploitable dans les usines, pour la préparation d'acide sulfurique par exemple.

Le soufre liquide est alors stocké dans des bacs maintenus à la température de 140 °C. Le stockage du soufre liquide en réservoir chauffé peut avoir lieu à ciel ouvert ou dans des bacs fermés.

3.3.2 Transport

En phase solide, le transport du soufre s'effectue, dans le respect de la réglementation relative au transport de marchandises dangereuses, par bateau (vraquiers), par chemin de fer (wagons trémies) ou par route (camions bennes).

En phase liquide, le transport, également soumis à de la réglementation relative au transport de marchandises dangereuses, s'effectue comme pour le soufre solide par bateau, par chemin de fer ou par route dans des navires, wagons et camions aménagés.

3.3.3 Utilisation

3.3.3.1 Consommation

Le tableau suivant ¹ présente des données relatives à la consommation de soufre élémentaire en 1993 par les principaux pays utilisateurs. A cette date, la consommation de soufre élémentaire représentait près de 64 % de la consommation totale de soufre, toutes formes confondues.

Pays	Consommation en Mt	Pays	Consommation en Mt
Etats-Unis	11,7	Brésil	1,1
CEI	4,8	Japon	1,1
Maroc	2,6	France	0,64
Inde	1,2	Corée du Sud	0,6
Tunisie	1,1	Chine	0,4

Tableau 10 : Données relatives à la consommation de soufre élémentaire en 1993 par les principaux pays utilisateurs

La consommation mondiale s'élevait à 33,6 Mt en 1993.

¹ Société Française de Chimie, site internet : www.sfc.fr

3.3.3.2 Secteurs d'utilisation

Parmi les débouchés du soufre, la production d'acide sulfurique utilise à elle seule près de 90 % de la production de soufre.

Cet acide est utilisé pour plus de la moitié par le secteur agricole, pour la production d'engrais phosphatés. Ensuite, parmi les autres débouchés de l'acide sulfurique, on note :

- les aérosols-gaz réfrigérants,
- l'alimentation animale,
- les détergents,
- la métallurgie (décapage et solvants),
- la pâte à papier (blanchiment),
- les peintures (TiO₂, pigments),
- le raffinage (alkylation des pétroles),
- les textiles (caprolactame, polyamides).

Moins importants en tonnages, on retrouve d'autres emplois du soufre hors acide sulfurique :

- agriculture, horticulture et viticulture (pesticides, fongicides et insecticides),
- vulcanisation du caoutchouc (incorporation de 2 % de soufre au caoutchouc, afin de lui conserver son élasticité au froid et à la chaleur),
- industrie du textile artificiel (le disulfure de carbone constitue le solvant de la cellulose),
- fabrication de la pâte à papier (utilisation de bisulfite de calcium),
- élaboration de matériaux de construction.

L'agriculture utilise les sulfures fluents, le soufre en solution, le soufre mouillable micronisé, les polysulfures et les mélanges contenant du soufre.

L'industrie emploie, à côté du soufre liquide ou en paillettes, le soufre fluent, le soufre insoluble dans le disulfure de carbone et les sulfures imprégnés.

Plus de la moitié du soufre consommé l'est dans le secteur de l'agriculture, si l'on prend en compte les engrais, pesticides, fongicides et insecticides.

4. INDUSTRIE FRANÇAISE DU SOUFRE

Ce chapitre s'attache à identifier les principales sociétés productrices ou consommatrices de soufre en France. Les listes présentées ci-dessous ne sont pas exhaustives, et sont issues de recherches documentaires ainsi que d'un extrait de la base de données du MEDD.

4.1 PRODUCTEURS DE SOUFRE

La production de soufre en France est issue de la désulfuration du gaz naturel des gisements exploités à Lacq et de la désulfuration du pétrole dans plusieurs raffineries. Le pétrole étant dans certains cas désulfuré avant son transport vers les raffineries, toutes les raffineries françaises ne sont pas productrices de soufre.

La liste des raffineries productrices est issue du croisement de la liste des raffineries françaises ¹ et de l'extrait de la base de données du MEDD, présenté en annexe 2.

Société	Localisation	Activité	
TOTAL Exploration Production France	Lacq (64)	Production de soufre	Désulfuration du gaz naturel
TOTAL Raffinage Distribution Raffinerie de Normandie	Gonfreville l'Orcher (76)	Production de soufre (95 t/j)	Désulfuration du pétrole
ATOFINA	Gonfreville l'Orcher (76)	Production de soufre	Désulfuration du pétrole
ESSO Raffinage France	Notre-Dame-de-Gravenchon (76)	Production de soufre (70 t/j)	Désulfuration du pétrole
ESSO Raffinage S.A.F.	Fos-sur-Mer (13)	Production de soufre (80 t/j)	Désulfuration du pétrole
Société des Pétroles SHELL	Berre (13)	Production de soufre	Désulfuration du pétrole
BP Lavéra	Lavéra (13)	Production de soufre	Désulfuration du pétrole
LUBRIZOL France	Oudalle (76)	Production de soufre	Désulfuration du pétrole
Compagnie Rhénane de Raffinage	Reichstett (67)	Production de soufre	Désulfuration du pétrole
TREDI	Lagnieu (01)	Production de soufre	Traitement de déchets industriels par incinération

Tableau 11 : Principaux producteurs de soufre en France (année 2001)

¹ Source : Rapport d'activité 2001 de l'Union Française de l'Industrie Pétrolière (UFIP)

4.2 FOURNISSEURS DE SOUFRE BRUT ET TRANSFORME

De nombreuses sociétés proposent la vente de soufre, brut ou transformé. Le tableau suivant ¹ reproduit une liste des fournisseurs de soufre brut.

Almimet	Métamine	Groupe Arnaud
Charbonneaux Brabant	Moulin P.	Langlois Chimie
CIPEC	Shell Chimie	Merck
Districhimie	Brenntag	Métausel
Lambert Rivière	Chimiphar	Quarréchim
Laserson	Ciron	SPCI

Tableau 12 : Principaux fournisseurs de soufre brut en France (année 2002)

En ce qui concerne le soufre transformé, les fournisseurs dont le nom apparaît dans le tableau suivant ² ont pu être identifiés.

Soufre à usage agricole, horticole	BASF France Guyon Vaissiere France
Soufre colloïdal	Bayer Div Caoutchouc Distri B3 Laboratoire
Soufre de récupération	Exxonmobil Chemical France
Soufre insoluble dans le disulfure de carbone	Arnaud Groupe
Soufre manufacturé	Arnaud Groupe Districhimie Lavollee Chimie Métausel SCE
Soufre soluble dispersé	SCE
Soufre sublimé (fleur de soufre)	Arnaud Groupe Brenntag Laforge Vaissiere Favre
Soufre trituré à usage industriel	AXIM Vaissiere Favre

Tableau 13 : Principaux fournisseurs de soufre transformé en France (année 2001)

¹ Source : Guide international de la chimie et des sciences de la vie, CHIMEDIT, 2002

² Source : Guide 2001 achat chimie, parachimie, pharmacie, Info Chimie Magazine, 25^{ème} édition

Par ailleurs, deux sites de transformation du soufre brut ont été identifiés. Ils apparaissent dans le tableau suivant ¹.

Société	Localisation	Activité	
CEREXAGRI	Bassens (33)	Transformation du soufre	Transformation du soufre brut en soufre sublimé et en soufre mouillable Production de produits phytosanitaires
CEREXAGRI	Marseille (13)	Transformation du soufre	Transformation du soufre liquide en soufre atomisé Production de produits phytosanitaires

Tableau 14 : Sites français de transformation du soufre identifiés (année 2001)

4.3 UTILISATEURS DE SOUFRE

Les secteurs industriels consommateurs de soufre sont très variés. Plusieurs sociétés utilisant du soufre comme matière première ont pu être identifiées ².

Nom	Localisation	Activités	Capacités (kt)
CDF Chimie	Rouen-Grand Quevilly (76)	Engrais	600
	L'Ozeraie (76)	Engrais	137
Hydro Azote	Le Havre (76)	Engrais	594
	Ambarès (33)	Engrais	130
Rhone Poulenc	Roche de Condrieu (69)	Chimie	170
	Salindres (30)	Chimie	256
	Saint Fons (69)	Chimie	294
Toxide SA	Calais (62)	Chimie	206
ATOFINA	Pierre Bénite (69)	Chimie	182

Tableau 15 : Principales sociétés consommatrices de soufre en France (année 1994)

¹ Source : Info Chimie Magazine, Juillet-Août 2001, n°430, Spécial usines chimiques

² Source : Les chiffres clés, Matières premières minérales, Ministère de l'Industrie des Postes et Télécommunication et du Commerce Extérieur, 1994

D'autres sociétés consommant du soufre apparaissent dans le tableau suivant ¹.

Société	Localisation	Activité	
PCAS (Produits Chimiques Auxiliaires de Synthèse)	Couterne (61)	Consommation de soufre (300 t/an)	Production entre autres de produits soufrés (additifs pour lubrifiants et produits de protection)
ACTION PIN	Castets-des-Landes (40)	Consommation de soufre	Production de phytosanitaires
ATOFINA	Port-de-Bouc (13)	Consommation de soufre	
ATOFINA	Carling (57)	Consommation de soufre	Régénération d'acide sulfurique (fabrication de méthacrylate de méthyle)
CHAUMAT CHIMIE	Saint-Affrique (12)	Consommation de soufre	Production de bisulfite de sodium, de bisulfite de potassium, de métabisulfite de potassium et de sulfate de chrome
GRANDE PAROISSE	Le Grand-Quevilly (76)	Consommation de soufre	Production d'acide sulfurique
MILLENIUM CHEMICALS LE HAVRE SAS	Le Havre (76)	Consommation de soufre	Production d'oxydes de titane pigmentaires
SOFERTI	Bordeaux (33)	Consommation de soufre	Production d'acide sulfurique
TIOXYDE EUROPE SAS	Calais (62)	Consommation de soufre (65 000 t/an)	Production de pigments d'oxyde de titane
MILLENIUM CHEMICALS THANN	Thann (68)	Consommation de soufre liquide	Production de dioxyde de titane et d'acide sulfurique
LACQ	Lacq (64)	Consommation de soufre et d'hydrogène sulfuré	Production d'acide sulfurique, de sulfures et de polysulfures entre autres produits

¹ Source : Info Chimie Magazine, Juillet-Août 2001, n°430, Spécial usines chimiques

SYNGENTA PRODUCTION France SAS (CPI NUFARM)	Gaillon (27)	Consommation d'acide sulfurique (3 850 t/an)	Production de phytosanitaires
EURECAT	La-Voulte-sur- Rhône (07)	Consommation de produits soufrés	Présulfuration de catalyseurs
HUNTSMAN SURFACE SCIENCES France SAS	Saint-Mihiel (55)	Consommation de trioxyde de soufre	Producteur de produits sulfonés
MLPC INTERNATIONAL	Rion-des-Landes (40)	Consommation de monochlorure de soufre	Production entre autre d'accélérateurs de vulcanisation

Tableau 16 : Autres sociétés consommatrices de soufre en France (année 2001)

4.4 SYNDICATS ET ASSOCIATIONS CONCERNES

Les sociétés produisant, transformant ou consommant du soufre sont regroupées dans différents syndicats, chambres syndicales ou associations, par secteurs d'activité.

Une liste des noms de ces syndicats, chambres syndicales ou associations figure en annexe 3.

5. APPROCHE REGLEMENTAIRE EUROPEENNE ET FRANCAISE (HORS ICPE)

5.1 CLASSIFICATION, EMBALLAGE ET ETIQUETAGE DES SUBSTANCES DANGEREUSES

La directive européenne 67/548/CEE et ses mises à jour définissent les dispositions relatives au classement, à l'étiquetage et à l'emballage des substances dangereuses. Ces textes ont été transposés dans le code du travail français (art. L231-6 et R231-51) par le décret 94-181 du 1^{er} mars 1994 et l'arrêté du 20 avril 1994 modifiés. Ces dispositions concernent la gestion du risque chimique, du point de vue de la prévention des risques professionnels.

Le soufre n'est pas considéré comme une substance dangereuse par ces textes, aucun n° CEE (n° index CEE ou n° ELNICS) ne lui correspond, ainsi qu'aucun étiquetage au sens de la directive 67/548/CEE et qu'aucune phrase de risque (phrases R) ou de conseil de prudence (phrases S).

En revanche, les produits de combustion du soufre sont des substances dangereuses au sens de cette réglementation. Ces produits et leurs dangers sont décrits dans le paragraphe relatif à la toxicité du soufre.

5.2 TRANSPORT DE MARCHANDISES DANGEREUSES

L'arrêté ADR ¹ transpose en droit français l'accord européen relatif au transport international de marchandises dangereuses par route. Le soufre est considéré par cette réglementation comme une marchandise dangereuse et est visé par deux rubriques.

	Soufre solide	Soufre liquide
N° ONU	1350	2448
N° de danger	40 : matière solide inflammable, sans autre danger	44 : solide inflammable, qui, à température élevée, se trouve à l'état fondu
Classe	4.1 : matières solides inflammables, matières auto-réactives et matières explosibles désensibilisées solides	
Code de classement	F3 : matières solides inflammables, sans risque subsidiaire, inorganiques	
Groupe d'emballage	III : niveau de danger faible	

¹ Arrêté du 7 juillet 2003 modifiant l'Arrêté du 5 décembre 2002 relatif au transport des marchandises Dangereuses par Route (dit « arrêté ADR)

LQ (exemptions par quantité limitée)	9 : exemption d'application de l'ADR pour les quantités inférieures à : emballage combiné intérieur : 6 kg emballage combiné colis : 24 kg emballage en housse intérieur : 3 kg emballage en housse colis : 20 kg	0 : pas d'exemption
Disposition particulière ADR	641 : le soufre n'est pas soumis à l'ADR lorsqu'il est sous une forme particulière, par exemple en perles, granulés, paillettes...	538 : pour le soufre solide, se reporter au n° ONU 1350

Tableau 17 : Réglementation du transport de marchandises dangereuses relative au soufre

5.3 CLASSEMENT NFPA (NATIONAL FIRE PROTECTION ASSOCIATION)

La NFPA a mis au point un système de signalisation identifiant les risques des matières et des produits susceptibles de se former à partir de ces matières accidentellement ou en cas d'incendie, sous trois angles : toxicité, inflammabilité et réactivité. Ce classement indique la gravité correspondante à l'aide d'une échelle variant de 4 (grand risque) à 0 (sans risque).

	Soufre solide	Soufre liquide
Toxicité	1 : peu dangereux	2 : dangereux
Inflammabilité	1 : difficilement inflammable	1 : difficilement inflammable
Stabilité thermique	0 : normalement stable	0 : normalement stable

Tableau 18 : Classement NFPA du soufre

6. RETOUR D'EXPERIENCE

Le Bureau d'Analyse des Risques et Pollutions Industrielles (Ministère de l'écologie et du développement durable DPPR / SEI / BARPI) a recensé près de 110 accidents impliquant du soufre.

Les données analysées dans ce chapitre sont extraites des publications du bureau d'analyse des risques et pollutions industrielles suivantes :

- ED6669, rapportant 55 accidents impliquant le soufre au 05/05/2003,
- ED5911, rapportant 83 accidents impliquant du dioxyde de soufre, du trioxyde de soufre et du soufre au 16 mai 2002,
- ED3118, rapportant 15 cas d'accidents impliquant du soufre pulvérulent au 21 juillet 1999.

Cette étude ne prend pas en compte les accidents provoqués par le caractère corrosif de l'acide sulfurique (H₂SO₄), provenant de sa forte acidité.

Les principaux types d'accidents sont classés dans le tableau ci-dessous. Il est important de souligner que tous ces accidents ont en commun de provoquer, en plus des dégâts propres à chaque type de sinistre, des émissions de dérivés toxiques du soufre dans l'atmosphère.

Ces dérivés sont principalement du dioxyde de soufre (SO₂) et, dans une moindre mesure, de l'anhydride sulfurique (SO₃), quels que soient les produits mis en œuvre dans les divers procédés. En effet, la combustion de composés soufrés génère ces oxydes, dans des proportions dépendant des conditions propres à chaque cas : les incendies et explosions sont donc à l'origine de la formation de grandes quantités de ces polluants.

De plus, la mise en œuvre de composés soufrés (le bisulfite de soufre ou le chlorure de soufre par exemple) va également aboutir, en cas d'émissions directes dans l'atmosphère, à la formation de ces oxydes, par oxydation par l'oxygène de l'air.

Type d'accident	Nombre	Fréquence (%)
Emissions directes dans l'atmosphère	47	42,7
Emissions indirectes engendrées lors de combustions accidentelles	11	10,0
Incendies	32	29,1
Explosions	15	13,6
Réactions fortement exothermiques	2	1,8
Autre	3	2,7
Total	110	100

Tableau 19 : Répartition des types d'accidents impliquant du soufre

Pour chacune des causes mise en lumière à partir de l'étude bibliographique menée, des exemples d'accidents sont donnés à titre d'illustration.

6.1 EMISSIONS DIRECTES DE SOUFRE

Les accidents à l'origine des émissions directes dans l'atmosphère des oxydes de soufre (47) sont provoqués par des fuites survenant lors du stockage ou de la mise en œuvre de produits soufrés sous formes liquides ou solides. Ces accidents concernent principalement le secteur de la chimie fine.

Ainsi, le 1^{er} octobre 1988 à Richmond, Etats-Unis, 227 kg de soufre fondu se sont répandus sur le sol dans un complexe chimique. Ce soufre a généré un nuage toxique de dioxyde de soufre qui a dérivé jusqu'à une raffinerie voisine, incommodant ainsi 44 personnes.

6.2 EMISSIONS INDIRECTES ENGENDREES PAR LA COMBUSTION ACCIDENTELLE DE SOUFRE

Certains procédés industriels nécessitent la combustion d'effluents gazeux contenant de petites quantités de soufre. Des dysfonctionnements de natures diverses peuvent provoquer la combustion de quantités anormalement importantes de soufre, générant ainsi la formation de nuages polluants d'oxydes de soufre.

Ce type d'accidents s'est principalement produit dans les unités de désulfuration de pétrole : 5 accidents sur les 11 recensés.

Par exemple, le 2 avril 2002 à Mardyck (59), sur une unité de traitement de gaz d'une raffinerie, l'incinérateur a reçu une quantité importante de soufre à la suite du dysfonctionnement du système. Cet événement a engendré des émissions de dioxyde de soufre et d'hydrogène sulfureux en direction des villages voisins, intoxiquant trois personnes et obligeant des dizaines de milliers d'habitants à respecter certaines consignes sanitaires.

6.3 INCENDIES

De nombreux incendies ont été provoqués (27) par sa mise en œuvre ou son stockage sous forme solide ou liquide. Il suffit en effet de très faibles énergies d'inflammation pour provoquer celle-ci, comme une simple étincelle mécanique ou un point chaud, par exemple.

Ainsi, le 17 février 1992 à Rogerville (76), une étincelle produite par le choc d'un bloc de soufre sur un tapis roulant lors du déchargement d'un navire contenant une cargaison de 14 300 t de soufre a enflammé celui-ci, le feu se propageant ensuite à tout le bâtiment de stockage.

A plusieurs reprises (5), les incendies ont été provoqués par l'inflammation de résidus de soufre cristallisés sur les parois d'installations stockant du soufre.

Des installations industrielles à l'intérieur desquelles du soufre est mis en œuvre ou stocké sont parfois la proie d'un incendie sans que celui-ci en soit à l'origine : il contribue alors à le propager et à l'amplifier. Cinq accidents de cette nature ont été recensés : ainsi, le 17 décembre 1995 à Somerset West, Afrique du Sud, un feu de broussailles attisé par un fort vent, a sauté deux zones coupe-feu et provoqué l'inflammation d'un stock de 15 000 t de soufre, créant un nuage de dioxyde de soufre à l'origine de la mort de deux personnes et de l'hospitalisation d'une centaine de personnes ainsi que la formation de pluies acides.

6.4 EXPLOSIONS

Dans la plupart des cas, les explosions dans lequel le soufre est impliqué (15) proviennent de l'inflammation de mélanges très réactifs de différents combustibles soufrés et non soufrés avec des oxydants forts. Ainsi elles se sont majoritairement produites dans des installations pyrotechniques (3) (produisant des mélanges explosifs à base de soufre et de nitrate de baryum) ou des installations produisant des produits phytosanitaires (3).

Des inflammations de poussières de soufre sont également susceptibles de se produire et d'être à l'origine d'explosions (2) ou d'incendies (2).

Ainsi, le 19 septembre 2002, à Saint-Pierre-La-Garenne (27), une explosion s'est produite dans la trémie de collecte des poussières d'un filtre à manche situé en amont des silos de stockage de soufre micronisé, heureusement muni d'un clapet à explosion.

Le développement d'un incendie dans une installation mettant en œuvre ou stockant du soufre est également une origine non négligeable des explosions constatées (4).

6.5 REACTIONS EXOTHERMIQUES

Les composés soufrés sont également impliqués dans d'autres types d'accidents : des réactions violemment exothermiques (2) se sont produites lors de mélanges inopinés.

Ainsi, à Troyes (10), le 17 avril 2002, une réaction chimique a eu lieu dans un fût ouvert et exposé à la pluie, contenant un reliquat de 3 kg d'hydrosulfite de sodium, provoquant l'émission de dioxyde de soufre et l'hospitalisation de 25 employés du site.

7. RECOMMANDATIONS RELATIVES A LA MISE EN ŒUVRE DU SOUFRE

Les recommandations formulées ci-dessous visent à prévenir les risques associés à la mise en œuvre de soufre liquide ou solide, ainsi qu'à limiter les conséquences d'un éventuel accident.

Celles-ci s'appuient sur l'analyse des risques associés à la mise en œuvre de soufre, sur le retour d'expérience relatif aux accidents mettant en cause du soufre ainsi que sur des publications et des procédures publiées par des industriels concernés.

Toutefois, ce chapitre traite du cas général, et les pratiques recommandées doivent nécessairement être adaptées au cas particulier de chaque installation, du fait par exemple de contraintes techniques spécifiques.

7.1 DISPOSITIONS TECHNIQUES

7.1.1 Dispositions constructives

La distance d'isolement entre les différents bâtiments abritant les unités de fabrication et/ou les stockages doivent être d'au moins 8 m, afin d'éviter la propagation d'un incendie de l'un de ces bâtiments ou stockages aux autres.

A l'intérieur des bâtiments, les ateliers doivent être compartimentés par des cloisons séparatives présentant les caractéristiques des murs séparatifs ordinaires, conformes par exemple à la règle APSAD R15 « Règles de construction – Ouvrages séparatifs coupe-feu », au moins. Ceci est justifié par la nécessité d'empêcher la propagation rapide d'un sinistre, de faciliter l'intervention des secours, ainsi que de limiter l'impact des émissions gazeuses toxiques en cas d'incendie.

Par ailleurs, la température de fusion du soufre étant relativement basse, il convient d'empêcher la propagation d'un incendie par contact avec une fuite de soufre liquide enflammé, par des systèmes de rétention ou de canalisation des fuites liquides. De plus, l'écoulement de soufre liquide dans les réseaux de collecte des eaux doit être évité.

7.1.2 Conception des locaux

Afin de mettre en évidence les dépôts de poussières de soufre, lorsque des dégagements de soufre sont susceptibles de se produire, il est conseillé de peindre d'une couleur qui contraste avec le jaune du soufre le sol et les parois des locaux.

A l'intérieur des locaux, par construction, on évitera la présence de surfaces, en particulier horizontales, sur lesquelles peut s'accumuler la poussière. Quand ceci n'est pas possible, on aménagera des surfaces avec une pente d'au moins 45°¹.

Le chauffage des locaux contenant du soufre ne peut se faire qu'avec de l'eau ou de la vapeur d'eau chaude. Les modèles de radiateurs utilisés doivent être facilement nettoyables.

¹ Source : NFPA 655, Prevention of sulfur Fires and explosion

7.1.3 Conception des installations et des équipements

7.1.3.1 Stockage du soufre liquide

Les matériaux de construction ou les revêtements internes des bacs de stockage chauffés doivent être compatibles avec le soufre liquide.

L'alimentation en soufre liquide doit se faire par un tube plongeant au fond du réservoir, de telle sorte que les mouvements turbulents dus à l'introduction de produit soient limités. En effet, ces mouvements sont susceptibles d'être à l'origine de dégagements de sulfure d'hydrogène (H_2S) dissous, et éventuellement de générer une concentration explosive au dessus de la surface du liquide.

Dans le cas de stockages clos, l'installation d'un mesurage en continu de la teneur en sulfure d'hydrogène (H_2S) dans le ciel, associée à un asservissement mettant l'installation à l'arrêt lorsque la concentration atteint 35 % de la limite inférieure d'explosivité¹, peut être conseillée, mais n'est pas nécessaire dans tous les cas. En effet, certains producteurs proposent du soufre liquide épuré, contenant au plus 10 ppm de sulfure d'hydrogène (H_2S) dissous, ce qui élimine les risques liés à cette substance.

Le ciel des stockages doit être convenablement ventilé et muni d'un évent d'explosion. Il est recommandé de munir ces stockages clos d'un système d'inertage ou d'un système d'extinction à la vapeur d'eau, afin de pouvoir maîtriser un début d'incendie le cas échéant.

Dans le cas de stockages de petite taille, munis de couvercles présentant une bonne étanchéité, l'absence de système d'extinction peut être tolérée. En effet, en cas d'incendie, si le ciel gazeux est suffisamment isolé de l'atmosphère, celui-ci se sature rapidement en dioxyde de soufre (SO_2), ce qui a pour effet de priver la combustion de comburant.

Dans le cas des stockages ouverts, on peut prévoir des installations fixes d'extinction à brouillard d'eau.

7.1.3.2 Mise en œuvre du soufre solide

La mise en œuvre de soufre solide au cours des opérations élémentaires de stockage et de transformation est associée à des risques d'explosion de poussières, une fraction de faible granulométrie étant toujours présente.

Ainsi, il y a lieu d'éviter la mise en suspension des poussières de soufre et de limiter la probabilité de présence de sources d'inflammation actives.

L'énergie minimale d'inflammation du soufre pulvérulent est relativement faible. Le soufre est susceptible d'être enflammé par des sources d'inflammation telles qu'une étincelle d'origine électrique, mécanique (dus par exemple aux chocs ou frictions entre matériaux) ou électrostatique de faibles énergies. En ce qui concerne ce dernier point, le soufre étant un matériau particulièrement résistif, les charges électrostatiques sont susceptibles d'être générées et de s'accumuler lors de frottements. Des surfaces chaudes ou des particules incandescentes sont également en mesure d'enflammer le soufre.

Par ailleurs, il peut être nécessaire de protéger les installations contre les effets des explosions.

¹ Source : NFPA 655, Prevention of sulfur Fires and explosion

La mise en œuvre de soufre solide pulvérulent dans des locaux de travail est soumise à l'application des prescriptions issues de la transposition de la directive 1999/92/CE, concernant les prescriptions minimales visant à améliorer la protection en matière de sécurité et de santé des travailleurs susceptibles d'être exposés au risque d'atmosphères explosives (ATEX).

7.1.3.2.1 Limitation de la mise en suspension et captage à la source des poussières

Des dispositions doivent être prises pour éviter la mise en suspension et pour capter les émissions des poussières de soufre.

Les dispositifs de manutention doivent être étudiés de manière à limiter les émissions de poussières, à éviter les chutes et à réduire la hauteur de chute du produit.

Des systèmes de dépoussiérage doivent permettre l'aspiration des poussières. Ces équipements doivent être protégés contre les effets d'une explosion. Dans la mesure du possible, les dépoussiéreurs seront installés à l'extérieur des bâtiments.

Dans certains cas il est également possible de travailler par voie humide, afin de limiter la mise en suspension de poussières de soufre. Ceci est mis en œuvre dans certains procédés de broyage.

7.1.3.2.2 Limitation des sources d'inflammation

7.1.3.2.2.1 Adéquation des matériels électriques et non électriques avec le classement des emplacements où des ATEX peuvent se présenter

Afin de réduire la probabilité du risque d'explosion, il est nécessaire de limiter la probabilité de présence de sources d'inflammation potentiellement actives. Ainsi, les équipements de travail mis en œuvre dans les locaux d'exploitation ou à l'intérieur des équipements, comme les chariots élévateurs, transpalettes, palans, installations d'éclairage, moteurs, capteurs,... devront répondre aux prescriptions et exigences des textes de transposition des directives 1994/9/CE, concernant le rapprochement des législations des Etats membres pour les appareils et les systèmes de protection destinés à être utilisés en atmosphère explosible, et 1999/92/CE.

Les catégories d'appareils à installer en fonction du classement de zone établi par les chefs d'établissement concernés, en ce qui concerne les poussières de soufre, sont présentées dans le tableau 13.

Type de zone	Catégorie des matériels installés ou mis en œuvre dans la zone
Zone 20	Groupe II, catégorie 1 D
Zone 21	Groupe II, catégorie 2 D
Zone 22	Groupe II, catégorie 3 D

Tableau 20 : Correspondance entre type de zone à risque d'explosion et catégorie des appareils installés ou mis en œuvre

Les exigences relatives aux caractéristiques des matériels et systèmes de protection sont précisées dans le décret du 10 novembre 1996 (décret de transposition de la directive 1994/9/CE).

En particulier, lorsque des poussières de soufre sont susceptibles de former une ATEX, les matériels électriques (moteurs, interrupteurs, dispositifs d'éclairage, ...) devront être caractérisés par un indice de protection électrique IP6X. Lorsque l'emplacement considéré répond à la définition d'une zone 22, l'indice de protection électrique pourra être IP5X.

De plus, la température maximale de surface des matériels destinés à être utilisés dans des emplacements dangereux du fait de la formation éventuelle d'une ATEX doit être inférieure à la plus petite des deux valeurs suivantes :

- température d'auto-inflammation en nuage * 2/3,
- température d'auto-inflammation en couche de 5 mm – 75 °C.

Par ailleurs, les vis sans fin ainsi que les godets élévateurs doivent être placés dans des enveloppes étanches aux poussières. Les moteurs thermiques mis en œuvre dans des zones où des poussières de soufre peuvent être présentes doivent être munis de pare-étincelles à l'échappement.

Aucun appareil ne doit être ajouté à l'installation sans qu'il soit conforme et protégé vis-à-vis des risques d'explosion.

7.1.3.2.2 Equipotentialité et mise à la terre

La mise en œuvre de produits sous forme pulvérulente conduit à préconiser l'équipotentialité et la mise à la terre de l'ensemble des parties conductrices de l'installation, en particulier de part et d'autre des joints à priori résistifs équipant certains équipements comme les filtres par exemple. Ceci pourra être effectué au moyen de tresses conductrices solidaires des équipements et démontables uniquement à l'aide d'outils.

L'ensemble des éléments de construction et d'aménagement interne doit dans la mesure du possible permettre la dissipation des charges électrostatiques.

7.1.3.2.3 Corps étrangers

Il y a également lieu d'éviter la présence de corps étrangers, susceptible de donner lieu à des étincelles mécaniques lors de chocs contre les parois des installations, et constituant ainsi une source d'inflammation des ATEX éventuellement présentes.

Il est recommandé d'installer, en tête de la chaîne de traitement, un système d'aimant ou d'électroaimant permettant de séparer les objets métalliques du soufre. Un crible permet en outre de retenir les corps étrangers non métalliques et en particulier les pierres.

7.1.3.2.4 Cas particulier des fondoirs

Les fondoirs sont destinés à l'obtention de soufre liquide par fusion.

Un dégagement de sulfure d'hydrogène (H₂S) peut se produire dans ces équipements. Au vu du retour d'expérience, ce risque ne paraît pas particulièrement fréquent.

Toutefois, afin de limiter ce risque, le niveau de liquide dans les fondoirs doit demeurer au dessus des tubes ou du système de chauffage.

7.1.3.2.2.5 Sources d'inflammation externes au procédé

Lorsque le soufre solide est stocké en piles à l'extérieur, il convient de prendre garde au risque lié à un incendie extérieur. Aussi, la zone située autour de ce stockage doit être dépourvue de toute végétation et de tout produit combustible.

De plus, l'installation doit être protégée contre la foudre.

7.1.3.2.3 Inertage des installations

L'action des broyeurs est souvent complétée par des opérations de classification au moyen de cribles, tamis, etc. Au cours de ces opérations, les frottements sont souvent importants et peuvent générer des étincelles.

Ces équipements peuvent être inertés, afin de s'affranchir du risque d'inflammation du soufre.

7.1.3.2.3.1 Généralités relatives à l'inertage

Dans certaines installations, l'inertage est pratiqué depuis l'arrivée du soufre jusqu'à l'emballage du produit fini.

Cet inertage peut être complété par une mesure du taux d'oxygène dans l'atmosphère. Pour que l'appauvrissement de l'air en oxygène permette d'éviter l'inflammation des poussières de soufre en suspension, la concentration en oxygène dans l'atmosphère ne doit pas dépasser 12 % dans le cas de l'inertage par le dioxyde de carbone (CO₂) et 8 % dans le cas de l'inertage par l'azote (N₂)¹. Lorsque le taux d'oxygène dépasse un seuil prédéfini, un asservissement doit alors commander l'arrêt de l'installation.

L'inertage n'est pas toujours techniquement possible à mettre en oeuvre, par exemple dans le cas des broyeurs à jet d'air. Une approche moins complète consiste à inertier tous les équipements et parties de l'installation dans lesquels le soufre peut se trouver normalement en suspension.

7.1.3.2.3.2 Recommandations du guide NFPA 655 concernant l'inertage

Le guide NFPA 655 distingue quatre types d'équipements :

- le type 1 regroupe les concasseurs ainsi que les broyeurs à mâchoires, dans lesquels des pièces tournent à faible vitesse. Ce type d'équipement ne nécessite pas d'inertage,
- le type 2 rassemble les broyeurs primaires et les microniseurs dont les vitesses de rotation sont élevées mais présentant un volume inférieur à 8 litres. Ce type d'équipement ne nécessite pas d'inertage, à condition que les entrées et sorties du produit soient spécialement aménagées,
- le type 3 concerne les appareils présentant les mêmes caractéristiques que ceux du type 2, mais dont le volume interne est supérieur à 8 litres. L'inertage des ces équipements est recommandé,

¹ Source : INRS, Les mélanges explosifs (ED 335), 4^{ème} édition, 1994

- le type 4 regroupe les appareils dont aucune partie mécanique n'est mobile, tels que les broyeurs à jet d'air. Le type 4 ne requiert pas d'inertage mais des vannes d'isolement manuelles, qui doivent être installées sur toutes les alimentations, sont recommandées. Une surveillance constante doit être assurée pendant le fonctionnement ces équipements.

7.1.3.2.4 Protection contre les effets de pression

Les appareils ou volumes dans lesquels du soufre est mis en mouvement doivent être pourvus d'événements d'explosion, en particulier en ce qui concerne les silos de stockage de soufre solide.

Les magasins de stockage de soufre solide doivent être ouverts, suffisamment ventilés et munis d'une toiture faisant office d'évent en se déchirant sans être arrachée en cas d'explosion.

7.1.3.2.4.1 Découplage des différents éléments constitutifs de l'installation

Les éléments d'une chaîne de fabrication ou de traitement peuvent être séparés les uns des autres par des dispositifs de découplage tels que des écluses rotatives, des vannes ventex, ... ou des trémies pleines de produit.

7.1.3.2.4.2 Mise en œuvre de supresseurs d'explosion

La protection d'un équipement peut également être réalisée par la mise en œuvre d'un supresseur d'explosion. Il s'agit d'un dispositif assurant successivement et très rapidement les fonctions suivantes :

- détection d'une explosion naissante dans l'installation,
- décharge dans l'installation d'un agent extincteur en quantité suffisante pour empêcher la propagation de la flamme et donc pour supprimer l'explosion.

Contrairement aux événements d'explosion, il s'agit d'un dispositif actif, nécessitant des opérations de vérification et de maintenance régulières.

Ce moyen de protection paraît adapté aux équipements ne pouvant être ni inertés, ni équipés d'événements d'explosion, tels que les microniseurs.

7.2 DISPOSITIONS ORGANISATIONNELLES

7.2.1 Elimination des dépôts de poussière

Les dépôts de poussière de soufre dans les locaux d'exploitation et sur les pistes de circulation à l'extérieur des bâtiments constituent une source potentielle d'ATEX, lorsqu'ils sont mis en suspension. Ces dépôts doivent être éliminés régulièrement par aspiration. Si une telle procédure, permettant de garantir l'absence de dépôt, est adoptée, les locaux concernés peuvent être considérés comme des zones non dangereuses et non plus comme une zone 22, au sens des prescriptions issues de la transposition de la directive 1999/92/CE.

7.2.2 Procédures, autorisations de travail et formation du personnel

D'une façon générale, on peut recommander qu'une attention particulière soit accordée à la sensibilisation du personnel et à sa formation vis-à-vis des risques d'explosion, comme au respect des procédures relatives aux autorisations de travail (permis de feu et intervention des entreprises extérieures notamment) et à toute procédure de travail dont le non-respect augmenterait les risques d'explosion.

7.2.2.1 Autorisations de travail et permis de feu

Toute intervention sur une installation traitant du soufre doit être soumise à des conditions d'autorisation et faire l'objet de consignes.

Une procédure de permis de feu doit être établie et respectée.

L'emportage et le dépotage des wagons ou camions citernes doit suivre des procédures définies, et dont les opérateurs chargés de ces opérations doivent avoir connaissance.

7.2.2.2 Limitation des sources d'inflammation

L'intervention d'opérateurs est susceptible d'être à l'origine de l'inflammation de poussières de soufre, du fait de la faible valeur de l'énergie minimale d'inflammation de ce produit.

Aussi, les opérateurs doivent être équipés d'équipements de protection individuelle anti-statiques (chaussures et vêtements de travail) et veiller à être reliés électriquement à la terre lors des intervention à proximité des équipements.

Par ailleurs, l'emploi d'outils anti-étincelants est nécessaire.

7.2.2.3 Evacuation rapide des produits

Afin d'éviter l'accumulation de soufre pulvérulent dans les locaux de production, le produit fini doit être évacué dès que possible, vers un lieu de stockage.

7.2.2.4 Surveillance et détection des fuites de soufre liquide

Lors de la mise en œuvre de soufre liquide, une surveillance régulière doit permettre de détecter les éventuelles fuites, révélées par l'apparition de croûtes jaunes de soufre solidifié.

7.2.2.5 Surveillance et détection de la formation de sulfure de fer

Il y a lieu de surveiller et de nettoyer périodiquement les dépôts de soufre sur les matériaux métalliques, générant du sulfure de fer pyrophorique. Ceci concerne en particulier les événements.

7.2.2.6 Mise à disposition d'équipements de protection individuelle adaptés

Dans des conditions normales de travail, le personnel doit être protégé contre les risques dus aux poussières du point de vue de l'hygiène industrielle, lorsque celles-ci ne peuvent être captées à la source, au moyen de masques adaptés et de lunettes.

Il convient également de protéger le personnel contre les chutes dans des récipients contenant du soufre liquide et contre les dangers présentés par les flaques de soufre chaud. Pour se faire, il y a lieu de prévoir des bottes en matériau résistant à la chaleur, des vêtements de travail adaptés, des gants ainsi que des masques de protection respiratoire si nécessaire.

7.3 TRAITEMENT DES SITUATIONS ACCIDENTELLES

7.3.1 Incendie impliquant du soufre

Comme le montre l'étude du retour d'expérience en matière d'accidents impliquant du soufre, les effets thermiques d'un incendie de soufre sont secondaires vis-à-vis des effets toxiques de l'émission dans le voisinage du dioxyde de soufre (SO₂).

Les personnes chargées de l'intervention doivent être équipées d'une tenue de protection contre les effets thermiques ainsi que d'une protection respiratoire constituée de préférence par un appareil respiratoire isolant, les cartouches des masques filtrants risquant d'être rapidement saturées. Toutefois, il paraît judicieux de mettre à disposition du personnel des ateliers concernés des masques filtrants (masques de fuite) permettant leur mise en sécurité. Lorsque le risque d'intoxication par du sulfure d'hydrogène (H₂S) est présent, il est nécessaire d'équiper le personnel chargé de l'intervention de tenues de protection contre le risque chimique étanches au gaz.

En fonction de la masse de soufre impliquée et des conditions topographiques, orographiques et météorologiques, des mesures d'évacuation ou de confinement des personnes en deçà d'une distance au sinistre à définir sont à envisager au cours de l'intervention.

Un feu de soufre solide peut éventuellement à sa naissance être étouffé par une pelletée de soufre. L'agent extincteur à utiliser dans le cas du soufre solide est l'eau pulvérisée ou éventuellement la mousse, qui peuvent être mises en œuvre par des extincteurs mobiles, des installations fixes à commande manuelle ou automatique ou des lances en jet diffusé.

Un feu de soufre liquide dans un réservoir doit être éteint par injection de vapeur d'eau, au moyen d'installations fixes d'extinction. Lorsqu'il s'agit d'une petite fuite enflammée (joints, presses-étoupes, ...), l'emploi d'extincteurs à eau permet une solidification rapide du soufre et le colmatage de la fuite.

Lorsque des récipients contenant du soufre sont impliqués dans un incendie, il est possible de les refroidir en les arrosant.

D'une façon générale, il convient de proscrire l'introduction d'eau dans un réservoir de soufre en feu, en particulier en jet bâton.

7.3.2 Perte de confinement de soufre liquide

Une autre situation accidentelle est la perte de confinement de soufre liquide, suite à une rupture guillotine d'une canalisation par exemple.

Il est nécessaire d'endiguer la nappe et de laisser refroidir le soufre afin de le récupérer à l'état solide.

Lorsque l'écoulement atteint une voie d'eau, le soufre se solidifie par trempage et se dépose au fond de l'eau. Afin de neutraliser les acides éventuellement libérés, il est possible de recouvrir le dépôt de pierre à chaux, puis d'aspirer ce dépôt.

8. RÉFÉRENCES

- Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Fifth, Completely Revised Edition, Volume A25, Editors : Barbara Elvers, Stephen Hawkins, William Russey, 1994, ISBN 3-527-20125-4,
- Nouveau traité de chimie minérale, Tome XIII, sous la direction de P. Pascal, Masson, 1960,
- Environnement Canada - Service de la protection de l'environnement collection enviroguide "Le soufre" – Ottawa, 1984,
- INERIS, Etude sur le soufre (Réf. EXI-Clo R96-3013A 31MP50) du 3 juillet 1996, prestation pour le Ministère de l'Environnement – DPPR – SEI,
- Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitssicherheit (BIA), BIA-Report 11/97, Dokumentation Staubexplosionen – Analyse und Einzelfalldarstellung, Dezember 1997,
- INRS, Les mélanges explosifs (ED 335), 4^{ème} édition, 1994,
- Manufacturing Chemists Association, Chemical safety data sheet SD-74, Properties and essential information for safe handling and use of sulfur,
- Modélisation des effets toxiques d'un feu sur l'environnement d'un site industriel : importance des hypothèses relatives à la thermique, G. Marlair et Y. Mouilleau, INERIS, Journée d'études « Dispersion des effluents dans l'atmosphère » Société Française des Thermiciens, Paris, 18 mars 1998,
- Guide international de la chimie et des sciences de la vie, CHIMEDIT, 2002,
- Info Chimie Magazine, Juillet-Août 2001, n°430, Spécial usines chimiques,
- Guide 2001 achat chimie, parachimie, pharmacie, Info Chimie Magazine, 25^{ème} édition,
- Rapport d'activité 2001 de l'Union Française de l'Industrie Pétrolière (UFIP),
- Ministère de l'Industrie des Postes et Télécommunication et du Commerce Extérieur, Les chiffres clés, Matières premières minérales, 1994,
- G. Marlair - Approche expérimentale succincte du comportement des feux de stockages du soufre, rapport INERIS EXI/105/93/GMA du 20 octobre 1993,
- Ministère de l'écologie et du développement durable DPPR / SEI / BARPI, ED6669 (55 accidents impliquant le soufre au 05/05/2003), ED5911 (83 accidents impliquant du dioxyde de soufre, du trioxyde de soufre et du soufre au 16 mai 2002), ED3118 (15 cas d'accidents impliquant du soufre pulvérulent au 21 juillet 1999),
- J.C. GUICHARD, INERIS, Projet de rapport pour le Ministère chargé de l'Environnement relatif au soufre, 1999,
- NFPA 655, Prevention of sulfur Fires and explosion,
- Le soufre, revue Face au Risque n°94, 15 juin – 15 juillet 1973, HORBER et MAIGRE,
- Fire safety in bulk sulfur handling locations, Fire Prevention 208, April 1988, C. THOMPSON.

Sites internet :

- société Française de Chimie : www.sfc.fr,
- union de l'Industrie Chimique : www.uic.fr,
- union Française de l'Industrie Pétrolière : www.petrole.fr.

9. LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Viscosité relative du soufre liquide (référence : eau à 17 °C)	6
Tableau 2 : Principales propriétés physiques du soufre solide.....	8
Tableau 3 : Principales propriétés physiques du soufre liquide	8
Tableau 4: Principales caractéristiques d'inflammabilité et d'explosibilité du soufre	9
Tableau 5 : Réactions chimiques entre le soufre et le dioxygène.....	11
Tableau 6 : Données importantes relatives aux dangers des produits issus de la combustion du soufre	12
Tableau 7 : Modes d'exposition aux dangers possibles.....	13
Tableau 8 : Répartition des principales origines du soufre élémentaire produit en 1995....	14
Tableau 9 : Situation française de la production de soufre élémentaire en 1995	18
Tableau 10 : Données relatives à la consommation de soufre élémentaire en 1993 par les principaux pays utilisateurs	23
Tableau 11 : Principaux producteurs de soufre en France (année 2001).....	25
Tableau 12 : Principaux fournisseurs de soufre brut en France (année 2002)	26
Tableau 13 : Principaux fournisseurs de soufre transformé en France (année 2001).....	26
Tableau 14 : Sites français de transformation du soufre identifiés (année 2001)	27
Tableau 15 : Principales sociétés consommatrices de soufre en France (année 1994).....	27
Tableau 16 : Autres sociétés consommatrices de soufre en France (année 2001)	29
Tableau 17 : Réglementation du transport de marchandises dangereuses relative au soufre	31
Tableau 18 : Classement NFPA du soufre	31
Tableau 19 : Répartition des types d'accidents impliquant du soufre	32
Tableau 20 : Correspondance entre type de zone à risque d'explosion et catégorie des appareils installés ou mis en œuvre.....	37

10. LISTE DES FIGURES

Figure 2 : Chaîne de soufre	6
Figure 1 : cycle octogonal de soufre	6
Figure 4 : Molécule de S ²	7
Figure 3 : Molécule de S ⁶	7
Figure 5 : Principales sources de soufre et procédés de fabrication	15
Figure 6 : Procédés de transformation du soufre brut.....	20

11. LISTE DES ANNEXES

Repère	Désignation	
1	Description succincte des essais de caractérisation du soufre cités dans le chapitre relatif aux dangers présentés par le soufre	Non reproduite
2	Extrait de la base de données du MEDD, établissements déclarés ou autorisés au titre des rubriques 384 et 1523	Non reproduite
3	Liste des noms des syndicats, chambres syndicales ou associations auxquels peuvent appartenir les industriels français concernés par le soufre	Reproduite en partie

QUELQUES CHAMBRES SYNDICALES DES INDUSTRIES CHIMIQUES ET APPARENTÉES

(Source : site internet de la Société Française de Chimie, www.sfc.fr)

France

<http://www.gep-france.com/>

French Oil and Gas Suppliers Council : comme son nom l'indique, le GEP (Groupement des Entreprises Parapétrolières et Paragazières) est une association au service des industries pétrolière et gazière française. Le site est en anglais : dans ces industries, c'est élémentaire... Ce site portail offre une liste de manifestations à caractère essentiellement technique ainsi qu'une liste d'adresses URL comprenant aussi des organismes et associations utiles pour les chimistes intéressés par le secteur de la production

<http://www.uic.fr>

UIC : partenaire de la SFC l'Union des Industries chimiques (est l'organisme fédérateur chargé de l'action collective aux plans national et international. Il associe un réseau territorial des 20 chambres syndicales géographiques qui rassemblent les entreprises de la chimie au niveau régional et une vingtaine de syndicats sectoriels traitant des questions spécifiques à chaque grande famille de produits

<http://www.uicchampagne-ardenne.fr> ; <http://www.uic-idf.fr> ; <http://www.chimie-rhonealpes.org>

chambres syndicales régionales de Champagne-Ardenne, Ile-de-France et Rhône-Alpes

<http://62.160.68.25/>

Syndicat des producteurs de matières plastiques

<http://home.worldnet.fr/~prodarom/>

Syndicat national des producteurs de produits aromatiques

<http://www.unifa.fr/>

Industries de la fertilisation

<http://www.snip.fr/>

Syndicat national de l'industrie pharmaceutique propose une bourse de l'emploi et offre une liste très complète d'adresses d'organisations professionnelles du domaine à l'international

<http://www.fipec.org/>

Fédération des industries des peintures, encres, couleurs, colles et adhésifs

Europe

<http://www.cefic.org/>

CEFIC : Le Conseil européen des industries chimiques est l'organisme fédérateur au niveau européen et a par conséquent son siège à Bruxelles.

<http://www.cefic.org/activities/hse/>

Santé, Sécurité et Environnement, concernant les engagements de progrès (vide supra) et la gestion sociétale des produits chimiques ; une troisième rubrique sur la classification de produits chimiques n'est malheureusement pas accessible au simple chimiste

<http://www.cefic.org/activities/eco/FactsFigures/>

Economie et Statistiques, proposant un ensemble de documents téléchargeables (huit documents au format pdf) sur les performances de l'industrie chimique européenne dans le contexte mondial

<http://www.cefic.org/sustech/> ; <http://www.cefic.org/allcheme/>

Science et Education, rappelant les actions SUSTECH (partenariats en R & D à l'URL :) et AllChemE (Alliance for Chemical Sciences and Technologies in Europe) qui propose deux rapports sur "Chemistry - Europe & the Future" et "Chemistry - Working for Europe

<http://www.cia.org.uk/aboutcia/annual%20report.htm>

CIA : il s'agit bien de la Chemical Industries Association, l'équivalent britannique de l'UIC ! Le rapport qui présente des données économiques est disponible au format pdf

<http://www.vci.de>

VCI : le Verband Chemische Industrie est l'analogue allemand de l'UIC

<http://www.cefic.org/about/members/fede.htm>

les sites des chambres ou associations nationales appartenant au CEFIC

- Autres sites : les sites des chambres ou associations nationales appartenant au CEFIC peuvent être trouvés à la rubrique <http://www.cefic.org/about/members/fede.htm>.

A l'international

<http://www.icca-chem.org/> ; (<http://www.icca-chem.org/members.htm>)

ICCA : l'International Council of Chemical Associations) regroupe des chambres et associations des cinq continents mais n'offre pratiquement que les adresses URL de ses membres

<http://www.americanchemistry.com/>

ACC : L'American Chemistry Council est le porte parole de l'Industrie chimique américaine mais est relativement avare en informations si on le compare à son équivalent européen

http://www.nikkakyo.org/english/about/about_parent.html

JCIA L'équivalent japonais est un peu plus prolixe (tout au moins dans sa page en anglais) Il fournit une liste des entreprises chimiques implantées au Japon, mais seulement avec les coordonnées téléphone et télécopie.

<http://www.chemindustry.com/>

le portail de l'Industrie chimique mondiale.

