

DIOXYDE DE TITANE 1993

Utilisé principalement comme pigment blanc, sa fabrication consomme 95 % de la production des minerais de titane. Les oxydes naturels, souvent fortement colorés, ne peuvent pas être utilisés directement.

FABRICATION INDUSTRIELLE : 2 procédés : sulfurique et au chlore.

Procédé sulfurique : le plus ancien. Il utilise des ilménites pauvres (moins de 60 % en TiO_2) ou des laitiers sidérurgiques (le rutile, insoluble dans l'acide sulfurique, ne peut pas être utilisé). Le minerai, broyé, est attaqué par H_2SO_4 (concentré à 85 - 92 %) vers 200°C . $\text{Ti}(+\text{IV})$ (ion TiO^{2+}), Fe^{2+} et Fe^{3+} , passent en solution. Un ajout de fer permet de réduire les ions Fe^{3+} en Fe^{2+} . Les boues (inattaquées) sont séparées par filtration ou décantation et, dans le cas du traitement des ilménites, une partie des ions Fe^{2+} est éliminée de la solution, lors du refroidissement, par cristallisation de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (sel vert). Le traitement des slags (plus pauvres en Fe^{2+}) évite, à ce stade, l'élimination des ions Fe^{2+} et réduit ainsi les rejets de sulfate ferreux (l'oxydation des ions ferreux, longtemps déversés en mer, donne des ions ferriques et des boues rouges). La solution de $\text{Ti}(+\text{IV})$ est concentrée et hydrolysée vers 110°C pendant plusieurs heures. Le gel d'hydroxyde ($\text{Ti}(\text{OH})_2$) est séparé par filtration et lavages puis calciné vers 1000°C dans des fours tournants. L'introduction de germes danatase ou de rutile permet d'orienter la cristallisation.

- La consommation de H_2SO_4 est comprise entre 2,2 et 4 t/t de TiO_2 .

Les rejets d'effluents étaient une source importante de pollution : pour 1 t de TiO_2 produite à partir d'ilménite (à 54 % de TiO_2), les rejets pouvaient atteindre : 2 t de H_2SO_4 dilué (à 20 %) et 4 t de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Mais, ces dernières années, des progrès importants ont été réalisés :

- Par cristallisation du sulfate de fer, avant hydrolyse. Par exemple, la société Thann et Mulhouse, dans son usine de Thann, valorise le sulfate de fer $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ainsi cristallisé, directement ou après transformation en chlorosulfate de fer FeClSO_4 . Ces produits sont utilisés dans le traitement des eaux. Le seul effluent restant est constitué par les ions Fe^{2+} restant en solution après hydrolyse soit, exprimé en $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 1,4 t par t de TiO_2 . La neutralisation de cet effluent, par du calcaire et de la chaux, permet d'éliminer les rejets d'acide et de fer. Après neutralisation on obtient du titanogypse, mélange de gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et d'oxyhydroxydes de titane et de fer. Des études sont en cours pour valoriser ce produit, par exemple, dans la stabilisation des sols.

- La mise en oeuvre de slags permet de réduire fortement la consommation d'acide et

donc la quantité d'acide résiduel. De même, pour les ions fer. Par exemple, Thann et Mulhouse, dans son usine du Havre rejetait, avant la mise en oeuvre, en 1993, d'une neutralisation des rejets, par tonne de TiO₂, 0,7 t de Fe²⁺ exprimée en FeSO₄·7H₂O.

- L'acide peut également être recyclé après élimination des ions fer en solution. Dans ce cas, du sulfate de fer est récupéré et peut être utilisé dans le traitement des eaux ou ajouté au sol de vignobles (particulièrement en Espagne)). Tioxide met en oeuvre, à Calais, un procédé de recyclage de H₂SO₄ après grillage des sulfates. La capacité de l'unité qui a démarré en 1993 est de 500 t de H₂SO₄/j et permet de recycler 75 % de l'acide utilisé.

Procédé au chlore : mis au point vers 1960, notamment par la société Du Pont de Nemours.

Ce procédé représentait 35 % des capacités mondiales de production en 1985, 53 % en 1993. Il représente, en 1993, 91 % des capacités des États-Unis, 29 % des capacités de l'Union Européenne, 27 % des capacités japonaises.

Il utilise des minerais riches en TiO₂ pour limiter la production de chlorures gênants (FeCl₃...) : ilménites riches (plus de 60 % de TiO₂), laitiers (à plus de 85 % de TiO₂) et surtout rutile. La chloration directe d'ilménites est maîtrisée seulement par Du Pont. L'extraction du titane a lieu par carbochloration vers 800-1000°C selon la réaction :



Le minerai est chauffé, en lit fluidisé, dans un courant d'air à environ 650°C. Le coke broyé est introduit au dessus du minerai où il brûle en élevant la température. Quand la température de 800°C est atteinte, Cl₂ est introduit à la place de l'air. La réaction est très exothermique.

TiCl₄ gazeux (température d'ébullition : 136°C) est condensé puis purifié par distillation.

TiO₂ est ensuite élaboré vers 1400°C, en présence de O₂, selon la réaction :



- Cl₂ est recyclé. Ce procédé, utilisant une température élevée, ne conduit qu'à la formation de rutile (la forme stable à plus basse température étant l'anatase).
- Les consommations varient selon les minerais traités : Cl₂ (100 à 700 kg/t), coke (100 à 450 kg/t), O₂ (450 à 500 kg/t).
- Le procédé au chlore donne comme sous produit du chlorure ferrique (environ 0,5 t/t de TiO₂) utilisé dans le traitement de l'eau.

Traitement de surface de TiO₂ : obtention de TiO₂ à 90-95 %.

Les deux procédés conduisent à la production d'un pigment brut qui pour développer

au mieux ses qualités pigmentaires doit subir un traitement de surface qui consiste à recouvrir chaque grain d'oxyde (d'environ 0,2 µm de diamètre) d'une ou plusieurs couches d'oxydes (de Si, Al, Zr..).

PRODUCTIONS : en 1993, en milliers de t de capacités annuelles de production de TiO₂ dont () selon le procédé au chlore. Monde : 3 842 (2 029), Union Européenne : 1 153 (332).

États-Unis	1342 (1221), production 1992 : 1 263	France	232 (0)
Allemagne	385 (80)	Australie	156 (132)
Japon	349 (93), production 1992 : 252	ex URSS	120 (0)
Royaume-Uni	272 (167)	Finlande	84 (0)

Producteurs : en 1993, en milliers de t de capacités annuelles de production de TiO₂.

	Total	Procédé sulfurique	Procédé au chlore
Du Pont de Nemours (États-Unis)	800		800
Tioxide (ICI, Royaume-Uni)	580	450	130
S.C.M.(États-Unis)	499	121	378
Kronos (National Lead, États-Unis)	275	65	210
Kemira Oy (Finlande)	274	139	135
Ishihara Sanghio Kaisha (Japon)	249	114	135
Kerr McGee (États-Unis)	211		211
Bayer (Allemagne)	208	208	
Thann et Mulhouse (R-P, France)	132	132	

SITUATION FRANÇAISE :

Minerais : pas de production française. Il existe des gisements de rutil en Bretagne.

- Importations (1990) : 198 343 t à 60 % du Canada.

- Exportations (1990) : 38 t.

Dioxyde de titane :

- Production : environ 225 000 t/an par 2 producteurs utilisant le procédé sulfurique.

Thann et Mulhouse (filiale à 98 % de Rhône-Poulenc) : en 1993.

- Capacité annuelle de production : 132 000 t de TiO₂ et 20 000 t de TiCl₄.
- Chiffre d'affaires (1991) : 1,3 milliard de F (63 % à l'exportation).
- Effectifs : 1 153 personnes.
- Usines : Le Havre (76) : 100 000 t de TiO₂, Thann (68) : 32 000 t de TiO₂.

Tioxide France (filiale de Tioxide contrôlé par ICI, Royaume-Uni) :

- Capacité annuelle de production : 100 000 t de TiO₂, usine à Calais (62).
- Chiffre d'affaires (1990) : 1,27 milliard de francs (70 % à l'exportation).
- Effectifs : 540 personnes.

UTILISATIONS :

Propriétés :

- TiO₂ est le meilleur des pigments blancs. L'indice de réfraction du rutile à $\lambda = 5900 \text{ \AA}$ est de : 2,70, celui de l'anatase : 2,55. Pour comparaison : diamant (2,45), ZnS (2,38), ZnO (2,2), NaCl (1,54). TiO₂ présente pour le spectre de la lumière visible un coefficient de diffusion élevé sans zone d'absorption. 96 % de la lumière incidente est réfléchi.
- TiO₂ est chimiquement inerte, donc très stable et non toxique.

Consommations : en 1991, en milliers de t de TiO₂. Monde : 2 900.

Europe, Moyen Orient, Afrique	1 130	Asie, Océanie	580
États-Unis	1 060	Amérique latine	145

Secteurs d'utilisation (en %) : TiO₂ est utilisé comme pigment pour 94 % de la production.

	Total (1991)	Anatase (1988)	Rutile (1988)
Peintures	58 %	1,8 %	59,4 %
Plastiques	16 %	1,0 %	12,0 %
Papiers	14 %	7,7 %	4,2 %
Textiles, céramiques, caoutchoucs, pharmacie	12 %	4,5 %	9,4 %
Répartition entre les 2 formes en 1988		15 %	85 %

Utilisations diverses :

- TiO₂ a supplanté les pigments blancs anciennement utilisés : le blanc de zinc (ZnO), le blanc de plomb ou céruse (2PbCO₃, Pb(OH)₂), le lithopone (ZnS, BaS). Il représente environ les 3/4 de la production mondiale de pigments minéraux

synthétiques, devant les oxydes de fer (pigments rouge, noir et jaune), le noir de carbone, le jaune de chrome... La consommation de pigments des pays occidentaux a été, en 1990, de 2,75 millions de t.

- Papiers : TiO₂ est utilisé comme agent opacifiant (charge représentant de 15 à 20 % du poids du papier) soit dans la masse soit dans le couchage du papier.

Consommations dans ce secteur, aux États-Unis, en 1992 : kaolin : 5 à 7 millions de t, CaCO₃ : 1,5 million de t, TiO₂ : 250 000 t (1/4 de la consommation nord américaine de TiO₂).

- La détection de faux en peinture peut être réalisée en étudiant la nature des blancs. La présence de TiO₂ implique que le tableau a été peint après 1920. La mise en évidence de la forme de TiO₂ utilisée (anatase ou rutile) permet de donner des indications plus précises : anatase avant 1953, surtout rutile après.

- Comme couverture des électrodes de soudure à l'arc.

- Comme agent de polissage doux : pour automobiles.

- Comme support de catalyseurs.

- Dans les écrans solaires utilisés comme cosmétiques : utilisation de particules très fines : de 15 à 50 nm.

- Incorporé dans le bitume de routes situées sous des tunnels, il donne une chaussée claire permettant un meilleur éclairage du tunnel. 130 t de TiO₂ ont été employées pour 3 tunnels autoroutiers de contournement de Genève.

- Pour la fabrication du titanate de baryum : céramique ayant les propriétés d'une thermistance (résistance à coefficient de température positif, CTP), utilisée comme élément chauffant de petits appareils électroménagers : cafetières électriques, chauffe-biberons, plaques chauffantes. Sa résistance augmentant avec la température, lorsque la température voulue est atteinte, la résistance est suffisante pour empêcher le passage du courant électrique et ainsi arrêter le chauffage, puis le réguler.

Bibliographie :

- Techniques de l'Ingénieur, TiO₂, 1986.

- Informations Chimie, n°300, décembre 1988; n°319, juin-juillet 1990; n°330, juin-juillet 1991, n°341, septembre 1992, n°347, avril 1993, n°351, septembre 1993.

- Documents Tioxide France, BP 89, 62102 Calais Cedex.

- Documents Thann et Mulhouse "Thann et Mulhouse"§, Route du Pont VII, 76080 Le Havre et 95 rue du Général de Gaulle, BP 34, 68801 Thann Cedex.

- Industrial Minerals, juin 1992.

PEINTURES

Ce sont des produits de revêtement de surface qui par séchage décoorent et protègent

la surface revêtue. A l'industrie des peintures sont traditionnellement rattachées celles des vernis, des mastics, des enduits, des encres et des produits bitumineux.

COMPOSITION : ou formulation. Elle dépend du secteur d'utilisation de la peinture. Ceux-ci sont extrêmement variés : bâtiment, automobile, construction navale, aéronautique, boîtes de conserves alimentaires... Les peintures renferment 3 constituants principaux.

- Le liant : qui donnera après séchage le film (ou "feuil") protecteur. On distingue plus de 150 types de peintures en fonction des liants qui les composent. Types de liants :

- Caoutchoucs chlorés et cyclisés.

- Résines vinyliques (acétates et acétochlorures de polyvinyle, butyrals polyvinyliques, copolymères styrène-butadiène...).

- Résines acryliques (polyméthacrylates, polyacrylates...).

- Huiles siccatives (huile de lin) : en voie de disparition.

- Résines alkydes (glycérophthaliques modifiées par des huiles). Les plus utilisées sont à base d'anhydride phtalique.

- Résines époxydes, polyuréthanes, polyesters, acryliques...

- Le solvant : qui permet de dissoudre ou de disperser le liant. Il s'évapore lors du séchage.

- Mélanges d'hydrocarbures, d'alcools, d'éthers ou de dérivés chlorés. En 1992, consommation de solvants organiques par l'industrie européenne des peintures, en milliers de t :

Hydrocarbures aliphatiques	750	Esters	95
Hydrocarbures aromatiques	475	Cétones	50
Éthers de glycol	175	Autres	75
Alcools secondaires et tertiaires	105		

- Eau : utilisée pour les peintures en émulsion : 50 % du marché des peintures pour le bâtiment et les particuliers. Également, utilisation de plus en plus importante en peintures industrielles pour la cataphorèse (industrie automobile).

- Les pigments : ce sont des substances pulvérulentes d'origine minérale ou organique, insolubles, qui confèrent à la peinture des propriétés anticorrosion (minium, poussière de zinc), d'opacité, d'étanchéité, de tenue mécanique du film et donnent sa coloration.

- Blanc : rutile, oxyde de zinc. TiO₂ représente 75 % des 1,1 million de t de pigments utilisés dans l'industrie des peintures.

- Jaune : chromate de plomb (en forte diminution), sulfure de cadmium, oxydes de fer (en forte croissance), produits organiques.

- Vert : oxyde de chrome (en forte diminution), produits organiques (vert de phtalocyanine).
- Rouge : sulfoséléniure de cadmium, oxyde de fer, produits organiques.
- Bleu : produits organiques (bleu de phtalocyanine).
- Noir : noir de carbone, graphite.
- Des charges diverses (principalement : carbonate de calcium ou kaolin, talc, mica, verre, silice, alumine...) et des adjuvants (plastifiants, siccatifs, agents de mouillage...) sont souvent ajoutés à la peinture.

Part des différents constituants dans la formulation des peintures : en tonnage et () en valeur.

Solvants	35 % (18 %)	Eau	8 %
Liants	23 % (33 %)	Pigments de couleur	4 % (14 %)
Pigments blancs	18 % (32 %)	Additifs	1 % (1 %)
Charges	13 % (4 %)		

Évolutions :

- Les peintures cellulosiques et les peintures à l'huile et à l'eau (badigeons) sont d'un emploi de plus en plus restreint.
- On assiste à une diminution importante de la teneur des peintures, en phase solvant. Cela se traduit par le développement des ventes de :
 - peintures à haut extrait sec : 75 % au lieu de 50 %.
 - peintures en poudre thermodurcissables, sans solvant : production, en Europe, en 1992, de 167 450 t.
 - peintures en phase aqueuse : déjà fortement utilisées dans le bâtiment, leur emploi se développe sur tous les marchés, notamment pour les carrosseries automobiles (voir dans le chapitre utilisations).

PRODUCTIONS : en 1990, en millions de t.

Europe de l'Ouest	4,75	Japon	2,2
États-Unis	4,5		

PRODUCTEURS : en millions de litres de capacité de production annuelle et () en parts de marché mondial en 1991.

ICI (Royaume-Uni)	805 (6,3 %)	Nippon Paint (Japon)	350 (2,2 %)
BASF (Allemagne)	500 (3,9 %)	Kansai (Japon)	280 (2,2 %)
PPG (États-Unis)	515 (3,8 %)	Courtaulds (Royaume-Uni)	300 (1,6 %)

Akzo (Pays-Bas)	490 (3,4 %)	Casco Nobel (Suède)	350 (1,4 %)
Sherwin Williams (E-U)	533 (2,9 %)	Du Pont (États-Unis)	265

- En 1994, fusion d'activités (en particuliers les peintures) entre Akzo et Nobel Industries. Le nouveau groupe devient n°1 mondial, 6,5 % du marché.
- ICI est n°1 pour les peintures pour décoration (bâtiment) et emballages.
- PPG est n°1 pour les peintures pour automobiles.
- BASF est n°1 pour les peintures pour emballages.
- Courtaulds est n°1 pour les peintures marines : 1/3 du marché mondial.

SITUATION FRANÇAISE : en 1992.

Chiffre d'affaires : 14 milliards de F.

Production : 659 291 t dont :

- Peintures et vernis en émulsion : 127 022 t
- Peintures et vernis glycérophtaliques : 150 299 t
- Peintures et vernis aux autres résines : 289 110 t
- Revêtements épais : 74 312 t
- Peintures et vernis à l'huile : 15 861 t
- Couleurs fines : 2 687 t

Importations : 115 250 t

Exportations : 106 022 t

Producteurs : selon leur chiffre d'affaires 1992 en millions de F. () : effectifs.

- Total : 2 539 (2 632 personnes) à 70 % dans le bâtiment, usines : Genlis, Ruitz (62), Monvaux (59)_. Marques : Avi, La Seigneurie, Ripolin...
 - Lafarge Nouveaux Matériaux : 1 865 (1 630 personnes) à 75 % dans le bâtiment, 18 % dans les peintures routières. Marque : Tollens...
 - PPG Industries : 1 710 (1 233 personnes). Marque : Corona...
 - Akzo : 1 281 (1 305 personnes), usine : Montataire (60), 40 000 t/an. Marques : Astral, Lefranc...
 - Herberts (Hoechst et 4 % Renault) : 1 150 (782 personnes) à 72 % dans l'automobile, usines au Mans (72), Mantes (78).
 - ICI Valentine : 904 (754 personnes) à 45 % pour le grand public, usine au Grand Quevilly (76). Marques : Valentine...
 - BASF : 850 (664 personnes) à 72 % dans l'automobile, usine : Clermont (60).
- Restructuration de l'industrie française des peintures : en 1991, regroupement chez Total, des activités peinture d'Orkem (Avi, Cofidep) et d'Atochem (La Seigneurie).
Prise de contrôle de Tollens par Lafarge. En 1984, Hoechst avait acheté la division peintures de Renault et ICI pris le contrôle de Valentine.

UTILISATIONS :

Consommations : en 1991. Monde : 12 milliards de litres répartis de la façon suivante :

Amérique du Nord	31 %	Japon	13 %
Europe	29 %	Asie-Pacifique	11 %

En Europe : en 1990, 4,5 milliards de litres répartis de la façon suivante :

Allemagne	21,3 %	Royaume-Uni	11,7 %
Italie	16,1 %	Espagne	8,4 %
France	15,8 %		

Secteurs d'utilisation : dans le monde, en 1991.

Décoration (bâtiment)	50 %	Automobile	10 %
Autres usages industriels	37 %	Emballage	3 %

- En 1991, dans l'Union européenne, consommation de 3,05 millions de t dans le bâtiment.

Utilisations diverses :

- Une carrosserie automobile comprend de 3 à 4 couches de peintures de natures différentes : 17 µm de cataphorèse, 10 à 20 µm d'apprêt, 10 à 40 µm de laque de base, 20 à 30 µm de vernis. On assiste au développement, dans ce secteur, des peintures à l'eau. En France, Renault a installé, à Flins, une ligne pilote, 3 000 Clio en 1993.
- Pour un Airbus, utilisation d'une tonne de peinture qui après séchage alourdit l'avion de 200 à 300 kg.
- Un appartement de 3 pièces est revêtu de 50 à 70 kg de peinture.
- Une voiture voyageur de la SNCF utilise 800 kg de peinture.
- Un pétrolier de 125 000 t est recouvert de 65 t de peinture.