

DIOXYDE DE TITANE 2012

MATIÈRES PREMIÈRES :

La teneur moyenne de l'écorce terrestre est de 0,44 % en Ti.

Dans les minerais, le titane, oxydé, est le plus souvent associé au fer, également oxydé, sous forme d'oxydes mixtes ce qui exclut la séparation purement physique des deux éléments. Les minerais se présentent plutôt sous forme de roches dans l'hémisphère nord et de sables dans l'hémisphère sud. Du zircon, silicate de zirconium, $ZrSiO_4$, est présent dans les minerais et est récupéré.

Les minerais de titane, ainsi que le zircon, sont des minéraux lourds, de densité supérieure à 2,87. Provenant de l'érosion de roches, ils se rassemblent souvent dans des placers, comme l'or également dense, sous forme de sables, présents en bordure de côtes (Australie, Afrique du Sud, Inde, Mozambique, Madagascar, Sénégal), sous une épaisseur d'une dizaine de mètres. Sous l'action du vent ces sables peuvent avoir formé des dunes, d'une centaine de mètres de hauteur, par exemple dans la province de KwaZulu-Natal, en Afrique du Sud.

Minerais :

- L'ilménite, oxyde mixte de formule (TiO_2, FeO, Fe_2O_3) avec une teneur en TiO_2 comprise entre 35 et 65 %. C'est le principal minerai de titane. Les ilménites contenant une fraction importante de fer (II) sont utilisées par le procédé sulfurique, celles contenant du fer (III) et de teneur élevée en dioxyde de titane, environ 60 %, peuvent être utilisées par le procédé au chlore.
- Le rutile (TiO_2) avec une teneur en TiO_2 comprise entre 92 et 96 %. C'est un minerai plus rare, qui accompagne, dans les gisements, l'ilménite.
- Autres : le leucoxène (ilménite altérée avec de 65 à 91 % de TiO_2), l'anatase (TiO_2), la pérovskite ($CaTiO_3$).

Minéralurgie :

Lorsque le minerai se présente sous forme de sables, en bord de mer, l'extraction a lieu à l'aide de dragues flottantes. Dans le cas de dunes fossiles, de puissants jets d'eau permettent d'entraîner le minerai.

La première étape de traitement, après l'extraction, consiste à éliminer les impuretés organiques, les argiles, le quartz et les autres minéraux légers. Cette opération est réalisée, en voie humide, par tamisage, séparation par un hydrocyclone puis par gravité, à l'aide de séries de spirales de Humphrey qui permettent d'éliminer, en particulier, le quartz. Ce triage gravimétrique utilise les différences de densité entre les minéraux lourds (4,5 à 5,0 pour l'ilménite, 4,2 à 4,3 pour le rutile, 4,7 pour le zircon) et les autres minéraux présents, principalement le quartz de densité 2,65. Le produit obtenu est un concentré de minéraux lourds. Cette étape est réalisée sur le lieu d'extraction minière.

Une deuxième étape permet, à partir du concentré de minéraux lourds, de séparer, à sec, les divers minéraux contenus : ilménite, rutile, leucoxène, zircon. Cette opération est effectuée à l'aide de procédés physiques utilisant les différences de propriétés magnétiques et électriques des divers minéraux. Le rutile et le zircon ont une faible susceptibilité magnétique contrairement à l'ilménite. Le zircon n'est pas conducteur, alors que le sont le rutile, le leucoxène et l'ilménite.

Le rutile et le leucoxène sont utilisés par le procédé au chlore d'élaboration du dioxyde de titane. L'ilménite contenant de 58 à 62 % de TiO₂ et du fer (III) peut être employée directement par le procédé au chlore, la société Du Pont de Nemours étant la seule à maîtriser cette utilisation. L'ilménite pauvre (35 à 45 % de TiO₂), peut être utilisée directement par le procédé sulfurique. Elle peut aussi subir des traitements thermiques et chimiques consistant à augmenter sa teneur en TiO₂ ce qui peut permettre de l'utiliser dans le procédé au chlore mais aussi de limiter les consommations d'acide et le volume des rejets dans le procédé sulfurique.

Traitements pyrométallurgiques et hydrométallurgiques :

Deux types de traitements sont effectués.

- L'un, pyrométallurgique à haute température, permet d'obtenir un laitier riche en TiO₂ (75 à 85 % de TiO₂), appelé slag, pouvant être utilisé par le procédé sulfurique et qui éventuellement après un traitement chimique complémentaire donnera du slag à haute teneur (upgraded slag, UGS), avec une teneur comprise entre 91 et 95 % et qui permettra son utilisation par le procédé au chlore.
- L'autre, associant un traitement pyrométallurgique, en phase solide, à plus basse température, à une traitement hydrométallurgique, donne du rutile synthétique avec une teneur de 85 à 95 % de TiO₂, pouvant être utilisé par le procédé au chlore.

Elaboration du slag : le minerai, additionné de charbon et de chaux, est traité dans un four électrique à arc, à 1600-1700°C, permettant d'atteindre la fusion. De la fonte est récupérée et valorisée ainsi qu'un laitier, slag, riche en TiO₂ (75 à 85 %).

Elaboration du rutile synthétique selon le procédé Becher : un premier traitement pyrométallurgique, à l'état solide, dans un four tournant, vers 1100°C, en présence de charbon, donnant du monoxyde de carbone, qui réduit l'oxyde de fer, permet de former du fer métallique. On obtient de l'ilménite réduite dans laquelle les particules de TiO₂ d'environ 100 micromètres se recouvrent de particules de fer de quelques micromètres. Un second traitement, hydrométallurgique, consiste à mettre en suspension l'ilménite réduite dans de l'eau, en présence de chlorure d'ammonium, jouant un rôle de catalyseur, à une concentration d'environ 1 %, et à injecter de l'air qui oxyde les particules de fer, en fines particules d'oxyde de fer (III) de 0,1 à 10 micromètres de diamètre. Les deux types de particules, fines particules d'oxyde de fer (III) et particules plus grosses de TiO₂, d'environ 100 micromètres, sont ainsi individualisées et peuvent être séparées dans un hydrocyclone. Enfin un dernier traitement par de l'acide sulfurique à 0,5 mol/L permet d'éliminer les particules d'oxyde de fer restantes. Le rutile synthétique obtenu a une teneur de 85 à 95 % de TiO₂.

Productions minières : en 2012, en milliers de t de TiO₂ contenu. Monde : 7 000 dont 6 200 d'ilménite et 830 de rutile.

| | | | |
|----------------|--------------------------|------------|-----|
| Australie | 1 420 dont 480 de rutile | Viet Nam | 500 |
| Afrique du Sud | 1 160 dont 130 de rutile | Mozambique | 390 |
| Canada | 700 | Ukraine | 360 |
| Chine | 700 | Norvège | 350 |
| Inde | 575 | Etats-Unis | 300 |

Source : USGS

En Australie, 3 régions sont productrices : dans l'ouest (région de Perth), dans le sud (Bassin d'Eucla) et dans le sud-est (Bassin de Murray).

En Afrique du Sud, 2 régions sont productrices, à l'ouest de la province du Cap et au sud-est, dans la province de KwaZulu-Natal.

Producteurs : en 2011, répartition d'une production de 6,5 millions de t.

| | | | |
|--|------|------------------------------------|-----|
| Rio Tinto (Canada) | 27 % | VV Minerals (Inde) | 4 % |
| Iluka (Australie) | 12 % | Pangang (Chine) | 3 % |
| Tronox (Australie) | 9 % | Irshansky (Ukraine) | 3 % |
| Cristal Global (Arabie Saoudite) | 5 % | Volnogorsk (Ukraine) | 2 % |
| Kenmare (Mozambique) | 4 % | TiZir (Norvège) | 2 % |

Source : Iluka

[Rio Tinto Iron & Titanium](#) (RTIT) : en 2012, la production minière de Rio Tinto a été de 1,594 million de t de TiO₂ contenu.

- Au Canada, la société [Rio Tinto Fer et Titane](#) (RTFT), filiale à 100 % de Rio Tinto, extrait, depuis 1950, à ciel ouvert à l'aide d'explosifs, du minerai d'ilménite rocheuse, au Lac Tio, à l'est du Québec, avec, en 2012, des réserves prouvées et probables de 48 millions de t de TiO₂ contenu. C'est le plus grand dépôt d'ilménite massive au monde. Le minerai est transporté sur 43 km par rail jusqu'au port du Havre-Saint-Pierre puis en bateaux sur 900 km sur le Saint-Laurent jusqu'à l'usine métallurgique de Sorel-Tracy, située au sud-ouest de la province, qui traite également du minerai malgache. La capacité de production de l'usine de Sorel-Tracy est de 1,3 million de t de TiO₂ et 1 million de t de fonte avec 9 fours électriques à arc. Le slag destiné à l'élaboration de pigments par le procédé au chlore subit un traitement complémentaire de purification à l'acide chlorhydrique, afin d'éliminer le calcium et le magnésium contenu, pour donner du slag à haute teneur (upgraded slag, UGS), comprise entre 91 et 95 %.

- En Afrique de Sud, la production est effectuée dans la province de KwaZulu-Natal, par la société [Richard's Bay](#), filiale, à 74 % de Rio Tinto, qui extrait, depuis 1977, l'ilménite de sables côtiers avec une capacité de production d'un million de t/an et, en 2012, des réserves prouvées et probables de 15,6 millions de t de TiO₂ contenu. La capacité de production de l'usine métallurgique est de 1,03 million de t de TiO₂ sous forme de slag et 550 000 t de fonte.

- A Madagascar, la production est réalisée à Fort Dauphin, au sud-est de l'île, par la société [QIT Madagascar Minerals](#) détenue à 80 % par RTIT, avec une capacité de 750 000 t/an et, en 2012, des réserves prouvées et probables de 7,4 millions de t de TiO₂ contenu. Le sable extrait, qui contient 95 % de quartz et 5 % de minéraux lourds, est dragué sur une profondeur de 20 m, au rythme de 22 millions de t/an. L'ilménite produite contient 60 % de TiO₂.

[Iluka Resources](#) a produit, en 2012, un total de 1,197 million de t de TiO₂ contenu dont 385 600 t dans de l'ilménite (dont 288 500 t transformées en rutile synthétique), 220 300 t dans du rutile, 248 300 t dans du rutile synthétique et 343 200 t de zircon. Les exploitations minières sont situées en Australie et aux Etats-Unis.

- En Australie, les mines de Tutunup et Eneabba, dans la région de Perth, dans l'ouest et de Jacinth-Ambrisa, dans le bassin d'Eucla, dans le sud, ont approvisionné les usines d'élaboration de rutile synthétique de Capel et de Narngulu, au sud et au nord de Perth, avec une production de 86 600 t d'ilménite, 50 000 t de rutile, 248 300 t de rutile synthétique et 158 200 t de zircon. En Australie de l'Est, la production du bassin de Murray a été de 96 300 t d'ilménite, 170 300 t de rutile et 135 600 t de zircon.

- Aux Etats-Unis, l'usine de Stony Creek, en Virginie, a produit, à partir de minerai provenant de 2 mines Brink à 53 km et Concord à 26 km, 202 500 t d'ilménite et 49 400 t de zircon.

[Tronox](#) a produit, en 2012, 723 000 t de TiO₂ contenu et 215 000 t de zircon. La société **exploite 3 mines** :

- en Australie de l'ouest, à Cooljarloo, au nord de Perth, le minerai est exploité à l'aide de 2 dragues et séparé et traité à Chalanda avec une capacité de 220 000 t/an de rutile synthétique, 37 000 t/an de rutile, 20 000 t/an de leucoxène et 80 000 t/an de zircon. Les réserves prouvées et probables sont de 310 millions de t de TiO₂ contenu.

- en Afrique du Sud, avec une participation de 74 % dans la société KZN Sands, à Hillendale, dans le KwaZulu-Natal, avec des réserves prouvées et probables de 147 millions de t de TiO₂ contenu, le minerai étant extrait sous l'action de jets d'eau à haute pression, puis séparé et transformé à Empangeni avec une capacité de production de 220 000 t/an de slag, 121 000 t/an de fonte, 30 000 t/an de rutile et 60 000 t/an de zircon et à Brand-se-Baai, 35 km au nord du Cap, sur le gisement de Namakwa, avec des réserves prouvées et probables de 458 millions de t de TiO₂ contenu, le minerai étant traité à Saldanha avec une capacité de production de 160 000 t/an de slag, 100 000 t/an de fonte, 31 000 t/an de rutile et 135 000 t/an de zircon.

[Cristal Global](#), exploite une mine au Brésil, à Paraiba, ainsi que les mines de Ginkgo et Snapper, en Australie de l'Est, et Gwindinup, en Australie de l'Ouest et à compter de 2013, produira 500 000 t/an de slag et 235 000 t/an de fonte, à Yanbu, en Arabie Saoudite.

[Kenmare](#), exploite la mine de Moma, sur le dépôt de Namalope, au Mozambique. En 2012, la production a été de 772 300 t de minéraux lourds dont 574 000 t d'ilménite et 46 900 t de zircon, à l'aide de deux dragues. Les réserves sont de 842 millions de t de sable contenant 3,0 % d'ilménite, 0,0613 % de rutile et 0,20 % de zircon.

[VV Minerals](#), exploite des sables, dans le Golfe de Mannar, au sud de l'Inde. Les capacités de production sont de 225 000 t/an d'ilménite, 5 000 t/an de rutile 12 000 t/an de zircon et 150 000 t/an de grenats utilisés comme abrasifs.

Irshansky produit, en Ukraine, 400 000 t/an d'ilménite.

Volnogorsk produit, en Ukraine, 220 000 t/an d'ilménite, 65 000 t/an de rutile et 35 000 t/an de zircon.

[TiZir](#), produit, à Tyssedal, en Norvège, à partir de minerai norvégien, 210 000 t/an de slag et 120 000 t/an de fonte. TiZir est une joint-venture 50-50 créée entre [Eramet](#), à travers sa filiale Eramet Titanium & Iron, et [Mineral Deposit Limited](#) pour exploiter des sables sénégalais, avec une production prévue, à compter de fin 2013, de 575 000 t/an d'ilménite, 85 000 t/an de zircon et 20 000 t/an de rutile et leucoxène. Le gisement, situé à 50 km au nord de Dakar, s'étend sur 100 km de côte et 4 km de largeur. Ses réserves prouvées et probables sont de 751 millions de t contenant 1,8 % de minéraux valorisables. Le minerai est destiné à augmenter la production de l'usine de Tyssedal.

Réserves : en 2012, en millions de t de TiO₂ contenu, dans le monde : 700 dont 650 d'ilménite et 42 de rutile.

| Pays | Ilménite | Rutile | Pays | Ilménite | Rutile |
|------|----------|--------|------|----------|--------|
|------|----------|--------|------|----------|--------|

| | | | | | |
|----------------|-----|-----|------------|----|-----|
| Chine | 200 | - | Brésil | 43 | 1,2 |
| Australie | 100 | 18 | Madagascar | 40 | - |
| Inde | 85 | 7,4 | Norvège | 37 | - |
| Afrique du Sud | 63 | 8,3 | Canada | 31 | - |

Source : USGS

Commerce international :

Les Etats-Unis sont le principal importateur de minerai avec, en 2012, 1,11 million de t de TiO₂ contenu. En 2011, les importations ont porté sur 513 000 t de slag, à 63 % d'Australie et 37 % du Canada, 377 000 t d'ilménite, à 65 % d'Australie et 30 % du Mozambique, 262 000 t de rutile naturel, à 51 % d'Afrique du Sud et 40 % d'Australie et 119 000 t de rutile synthétique, à 94 % d'Australie. Ils sont suivis par la Chine, l'Allemagne, le Japon, la Belgique.

Les principaux pays exportateurs sont dans l'ordre : l'Australie, l'Afrique du Sud, le Canada.

Consommations :

En 2010, la consommation mondiale a été de 6,184 millions de t de TiO₂ contenu, dont 2,808 millions de t destinées au procédé au chlore, 2,639 millions de t destinées au procédé sulfurique, 267 000 t destinées à la production de titane, 220 000 t destinées à l'élaboration de flux métallurgiques, 125 000 t destinées aux baguettes de soudure à l'arc.

En 2012, la consommation des Etats-Unis est de 1,41 million de t de TiO₂ contenu.

Utilisations :

Le dioxyde de titane est utilisé principalement comme pigment blanc, sa fabrication consomme environ 90 % de la production des minerais de titane. Les oxydes naturels, souvent fortement colorés, ne peuvent pas être utilisés directement. Environ 5 % des minerais de titane sont destinés à l'élaboration du [titane](#).

FABRICATION INDUSTRIELLE du dioxyde de titane destiné à l'élaboration de pigments selon deux procédés, l'un sulfurique, l'autre au chlore.

[Schéma des procédés sulfurique et au chlore](#) : document de la société Iluka.

Procédé sulfurique :

C'est le procédé le plus ancien et encore actuellement très employé en Europe et le seul utilisé en Chine. Il met en œuvre des ilménites pauvres (moins de 60 % en TiO₂) ou des laitiers sidérurgiques (le rutile, insoluble dans l'acide sulfurique, ne peut pas être utilisé). Le minerai, broyé, est attaqué par [H₂SO₄](#) (concentré à 85 - 92 %) vers 150°C. Ti (+IV), sous forme d'ion TiO²⁺, Fe²⁺ et Fe³⁺, passent en solution. Un ajout de [fer](#) permet de réduire les ions Fe³⁺ en Fe²⁺. Les boues (inattaquées) sont séparées par filtration ou décantation et, dans le cas du traitement des ilménites, une partie des ions Fe²⁺ est éliminée de la solution, lors du refroidissement, par cristallisation de FeSO₄.7H₂O (sel vert). Le traitement des slags (plus pauvres en Fe²⁺) évite, à ce stade, l'élimination des ions Fe²⁺ 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 Ti (+IV) est concentrée et hydrolysée vers 110°C pendant plusieurs heures. Le gel d'hydroxyde (TiO(OH)₂) obtenu est séparé par filtration, laver puis calciné dans des fours tournants. L'introduction de germes d'anatase ou de rutile permet d'orienter la cristallisation.

- La consommation de H₂SO₄ est comprise entre 2,2 et 4 t/t de TiO₂.

Les rejets d'effluents étaient une source importante de pollution : pour 1 t de TiO₂ produite à partir d'ilménite (à 54 % de TiO₂), les rejets pouvaient atteindre : 2 t de H₂SO₄ dilué (à 20 %) et 4 t de FeSO₄.7H₂O. Mais, ces dernières années, des progrès importants ont été réalisés :

- Par la cristallisation du sulfate de fer, avant hydrolyse. Par exemple, [Cristal Global](#), à Thann, valorise le sulfate de fer FeSO₄.7H₂O ainsi cristallisé, directement ou après transformation en chlorosulfate de fer FeClSO₄. Ces produits sont utilisés dans le [traitement des eaux](#). Le seul effluent restant est constitué par les ions Fe²⁺ restant en solution après hydrolyse soit, exprimé en FeSO₄.7H₂O, 1,4 t par t de TiO₂. 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](#) (CaSO₄.2H₂O) et d'oxyhydroxydes de titane et de fer qui sont valorisés dans la stabilisation des sols et l'industrie des ciments.

- Par la mise en œuvre de slags qui permet de réduire fortement la consommation d'acide et donc la quantité d'acide et d'ions fer résiduels.

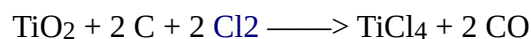
- L'acide peut également être recyclé après élimination des ions fer en solution. Dans ce cas, du sulfate de fer est récupéré et peut être utilisé dans le traitement des eaux ou ajouté au sol de vignobles (particulièrement en Espagne). [Tioxide Europe SAS](#), filiale du groupe américain [Huntsman](#), utilise depuis 2013, à Calais, un procédé de recyclage de H₂SO₄ en sulfate de magnésium destiné à l'industrie des engrais.

Procédé au chlore :

C'est un procédé mis au point vers 1960, notamment par la société Du Pont de Nemours.

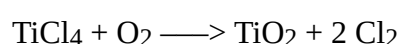
Ce procédé représentait 35 % des capacités mondiales de production en 1985, 55 à 60 % en 2012. Toute la production des États-Unis est effectuée selon ce procédé, [30 % de celle de l'Union européenne](#).

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 naturel ou synthétique. 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. Le tétrachlorure de titane, TiCl₄, est extrait sous forme gazeuse, sa température d'ébullition étant de 136°C, puis est condensé et purifié par distillation.

TiO₂ est ensuite élaboré vers 1400°C, en présence de [O₂](#), selon la réaction :



- Le dichlore 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 :

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 micromètres de diamètre) d'une ou plusieurs couches d'oxydes (de [Si](#), [Al](#), [Zr](#)...). La teneur en TiO₂ du produit commercialisé est de 90 à 95 %.

PRODUCTIONS :

En 2010, la production mondiale de TiO₂ utilisé comme pigment est estimée à 5,3 millions de tonnes, 55 à 60 % par le procédé au chlore, 40 à 45 % par le procédé sulfurique, principalement, en Chine.

En 2012, en milliers de tonnes de capacités annuelles de production de TiO₂. Monde : 6 550.

| | | | |
|-------------|-------|-----------|-----|
| Chine | 2 000 | Australie | 281 |
| États-Unis | 1 470 | Mexique | 130 |
| Allemagne | 440 | Finlande | 130 |
| Japon | 309 | France | 125 |
| Royaume-Uni | 300 | Ukraine | 120 |

Source : USGS

En 2011, la production de Union européenne est de 586 613 t dont 411 806 t, en Allemagne.

Aux Etats-Unis, toutes les productions sont réalisées selon le procédé au chlore.

- [Du Pont de Nemours](#) exploite 3 usines à Edgemoor, dans le Delaware, avec une capacité de 190 000 t/an, De Lisle, dans le Missouri, avec une capacité de 340 000 t/an et New Johnsonville, dans le Tennessee, avec une capacité de 400 000 t/an.
- [Cristal Global](#) exploite une usine de 220 000 t/an de capacité à Ashtabula, dans l'Ohio.
- [Louisiana Pigment](#), joint-venture entre [Kronos](#) et [Huntsman](#) exploite une usine de 146 000 t/an, à Lake Charles, en Californie.
- [Tronox](#) possède une usine à Hamilton, dans le Mississippi, de 230 000 t/an de capacité.

En Europe, la production est assurée dans 18 usines, dont 16 dans l'Union européenne.

- [Cristal Global](#), à Thann, en France, selon le procédé sulfurique et à Stallingborough, au Royaume Uni, selon le procédé au chlore.
- [Huntsman](#), à Greatham, au Royaume Uni, selon le procédé au chlore, à Huelva, en Espagne, selon le procédé sulfurique, à Scarlino, en Italie, selon le procédé sulfurique et à Calais, en France, selon le procédé sulfurique.
- [Kronos](#), à Leverkusen, en Allemagne, avec une capacité de 30 000 t/an selon le procédé sulfurique et 165 000 t/an selon le procédé au chlore, à Nordenham, en Allemagne, avec une capacité de 60 000 t/an selon le procédé sulfurique, à Fredrikstad, en Norvège, avec une capacité de 30 000 t/an

selon le procédé sulfurique et à Langerbrugge, en Belgique, avec une capacité de 85 000 t/an selon le procédé au chlore.

- Tronox, à Botlek-Rotterdam, aux Pays Bas, avec une capacité de 95 000 t/an selon le procédé au chlore.

- Saschleben, joint venture entre Rockwood (61 %) et Kemira (39 %), avec une capacité de production de 340 000 t/an selon le procédé sulfurique, à Duisburg (100 000 t/an) et Krefeld (107 000 t/an), en Allemagne et à Pori (130 000 t/an), en Finlande.

- Cinkana Celje, à Mozirje, en Slovénie, selon le procédé sulfurique.

- Precheza, à Prerov, en République Tchèque, selon le procédé sulfurique.

- Zaklady Chemiczne Police, société du groupe Azoty, à Czczecin, en Pologne, selon le procédé sulfurique.

- Crimea Titan, à Armyansk, au nord de la péninsule de Crimée, en Ukraine, avec une production, en 2011, de 108 069 t selon le procédé sulfurique.

Producteurs : en 2012, répartition de la production mondiale, les producteurs chinois comptant pour 21 %.

| | | | |
|---|------|-------------------------------|-----|
| <u>Du Pont</u> (Etats Unis) | 20 % | <u>Hunstman</u> (Etats-Unis) | 9 % |
| <u>Cristal Global</u> (Arabie Saoudite) | 13 % | <u>Tronox</u> (Australie) | 8 % |
| <u>Kronos</u> (Etats-Unis) | 10 % | <u>Sachtleben</u> (Allemagne) | 4 % |

Source : Tronox

Les usines de Du Pont sont situées aux Etats-Unis à Edgemoor, dans le Delaware, De Lisle, dans le Missouri, New Johnsonville, dans le Tennessee ainsi qu'au Mexique à Altamira et à Taïwan à Kuan Yin. Par ailleurs le groupe exploite la mine de Starke, en Floride.

Cristal Global possède 5 sites de production de TiO₂, aux Etats-Unis à Ashtabula, dans l'Ohio, avec 2 usines utilisant le procédé au chlore et fournissant 30 % de la production du groupe, au Brésil à Salvador de Bahia, selon le procédé sulfurique, en France à Thann, selon le procédé sulfurique, au Royaume Uni à Stallingborough, selon le procédé au chlore, en Australie à Bunbury, selon le procédé au chlore.

Huntsman, possède des usines de production à Greatham, au Royaume Uni, selon le procédé au chlore, à Huelva, en Espagne, selon le procédé sulfurique, à Scarlino, en Italie, selon le procédé sulfurique, à Calais, en France, selon le procédé sulfurique et aux Etats-Unis, possède, en joint-venture avec Kronos la société Louisiana Pigment qui exploite une usine, selon le procédé au chlore, à Lake Charles, en Californie.

Kronos, exploite une mine, en Norvège, à Hauge i Dalane, avec une capacité de 850 000 t/an de concentrés d'ilménite et 6 usines de production de TiO₂, avec une capacité globale de 520 000 t/an, à Varennes, au Québec, Canada, avec une capacité de 17 000 t/an selon le procédé sulfurique et 85 000 t/an selon le procédé au chlore, à Lake Charles, en Louisiane, Etats-Unis, en joint venture avec Huntsman avec une capacité de production de 156 000 t/an selon le procédé au chlore, à Leverkusen, en Allemagne, avec une capacité de 30 000 t/an selon le procédé sulfurique et 165 000 t/an selon le procédé au chlore, à Nordenham, en Allemagne, avec une capacité de 60 000 t/an selon le procédé sulfurique, à Fredrikstad, en Norvège, avec une capacité de 30 000 t/an selon le procédé sulfurique et à Langerbrugge, en Belgique, avec une capacité de 85 000 t/an selon le procédé au chlore.

Tronox exploite, avec 465 000 t/an de capacité de production, 3 usines de production de TiO₂, selon le procédé au chlore, à Hamilton, dans le Mississippi, aux Etats-Unis, avec 230 000 t/an, Botlek-Rotterdam, aux Pays Bas avec 95 000 t/an, et Kwinana, en Australie, avec 150 000 t/an.

SITUATION FRANÇAISE : en 2012.

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

Commerce extérieur :

- Importations de minerais et concentrés : 184 387 t à 68 % du Canada, 27 % du Brésil.
- Exportations de minerais et concentrés : 131 t à 40 % vers le Royaume Uni, 23 % les Pays Bas, 1 % l'Allemagne.

Production de pigments :

Environ 125 000 t, selon le procédé sulfurique.

Commerce extérieur :

- Importations : 10 318 t à 26 % d'Allemagne, 25 % d'Ukraine, 12 % de Belgique, 9 % de Chine.
- Exportations : 15 865 t à 40 % vers l'Allemagne, 9 % la Belgique, 5 % le Turkménistan.

Producteurs :

- Cristal Global, à Thann (68), avec une capacité de production de 40 000 t/an. L'usine de Thann fut, en 1922, la première usine au monde productrice de TiO₂.
- Huntsman, à Calais (62), avec une capacité de production de 90 000 t/an.

UTILISATIONS :

Propriétés :

- TiO₂ est le meilleur des pigments blancs. L'indice de réfraction du rutil, πουρ υνε λογυευρ δεονδε δε 590 nm, 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 2012, en milliers de t. Monde : environ 6 500.

| | | | |
|------------|-------|---------|-----|
| Chine | 1 136 | Inde | 205 |
| États-Unis | 826 | Brésil | 191 |
| Allemagne | 397 | Turquie | 125 |
| Japon | 211 | France | 119 |

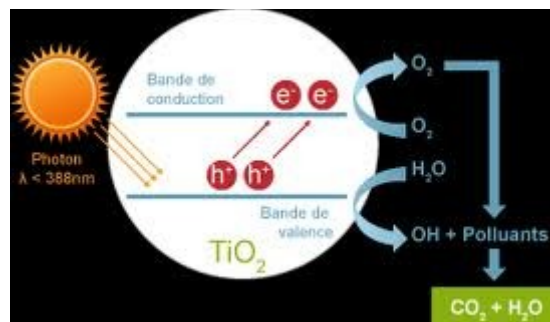
Source : Tronox

Secteurs d'utilisation :

Le pigment TiO₂, est utilisé à 58,5 % dans les peintures et revêtements, 27,9 % dans les matières plastiques et les caoutchoucs, 8,6 % dans le papier.

Utilisations diverses : l'élaboration du métal et du ferrotitane est traitée au chapitre titane.

- TiO_2 a supplanté les pigments blancs anciennement utilisés : le [blanc de zinc \(\$\text{ZnO}\$ \)](#), le blanc de plomb ou [céruse](#) ($2\text{PbCO}_3, \text{Pb}(\text{OH})_2$), 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](#).
 - Papiers : TiO_2 est utilisé comme agent opacifiant (charge représentant de 15 à 20 % de la masse du papier) soit dans la masse soit dans le couchage du papier.
 - La détection de faux en peinture peut être réalisée en étudiant la nature des blancs. La présence de TiO_2 implique que le tableau a été peint après 1920. La mise en évidence de la forme de TiO_2 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, dans des dentifrices.
 - Sous sa forme anatase, comme catalyseur photochimique, en particulier pour la purification de l'eau et de l'air avec la décomposition de composés organiques volatils.
- Le dioxyde de titane étant un semi-conducteur, un rayonnement UV d'une longueur d'onde de 388 nm (3,2 eV) peut permettre aux électrons de la bande de valence de TiO_2 de franchir la bande interdite et de se placer dans la bande de conduction, en créant des trous positifs dans la bande de valence.
- En présence d'eau et de dioxygène adsorbés à la surface des particules de TiO_2 , les électrons de la bande de conduction réduisent le dioxygène en radical superoxyde, $\text{O}_2^{\cdot -}$ et les trous de la bande de valence oxydent les molécules H_2O ou les ions hydroxyde OH^- en radical OH^{\cdot} . Les espèces formées, très réactives, peuvent à leur tour oxyder un grand nombre de molécules polluantes et au final les transformer en [dioxyde de carbone](#) et [eau](#).



Cette propriété photocatalytique est utilisée dans les verres autonettoyants dont la face extérieure est recouverte d'une couche très fine de TiO_2 qui dégrade les particules organiques et aussi confère à la surface du verre une propriété superhydrophile qui permet à l'eau de pluie de former un film au lieu de gouttes, ce film, par gravité, glissant sur la surface et lavant le verre. La société [Saint-Gobain](#) commercialise le [verre Bioclean](#) possédant cette propriété. De même, des particules de TiO_2 sont incorporées dans des ciments pour donner des façades autonettoyantes.

- Dans les écrans solaires utilisés comme cosmétiques : utilisation de particules très fines, de 15 à 50 micromètres.
- Incorporé dans le bitume de routes situées sous des tunnels, il donne une chaussée claire permettant un meilleur éclairage du tunnel et par action photocatalytique permet de décomposer les

oxydes d'azote émis par les automobiles. 130 t de TiO_2 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 appareillages 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.