

## DIOXYDE DE TITANE 2014

### 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 dans des ilménites, 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 souvent présent dans les minerais, dans un rapport de 1 pour 4 ou 5 par rapport au dioxyde de titane, et est récupéré. En 2014, la coproduction de zircon provenant des mines de dioxyde de titane a été de 1,1 million de t.

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 de l'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 TiO<sub>2</sub> et du fer (III) peut être employée directement par le procédé au chlore, la société Chemours étant la seule à maîtriser cette utilisation.

L'ilménite pauvre (35 à 45 % de TiO<sub>2</sub>), peut être utilisée directement par le procédé sulfurique. Elle peut aussi subir des traitements thermiques et chimiques consistant à augmenter sa teneur en TiO<sub>2</sub> 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 de l'ilménite sont effectués.

- L'un, pyrométallurgique à haute température, permet d'obtenir un laitier riche en TiO<sub>2</sub> (75 à 85 % de TiO<sub>2</sub>), 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 un traitement hydrométallurgique, donne du rutile synthétique avec une teneur de 85 à 95 % de TiO<sub>2</sub>, 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 TiO<sub>2</sub> (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 TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub>, 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 TiO<sub>2</sub>.

**Productions minières** : en 2014, en milliers de t de TiO<sub>2</sub> contenu. Monde : 7 450 dont 6 680 d'ilménite et 770 de rutile.

Australie	1 580 dont 480 de rutile	Viet Nam	500
Afrique du Sud	1 165 dont 65 de rutile	Norvège	400
Chine	1 000	Inde	340 dont 26 de rutile
Canada	900	Madagascar	340 dont 7 de rutile
Mozambique	500	Ukraine	260 dont 50 de rutile

Par ailleurs, la Sierra Leone a produit, en 2014, 120 000 t de rutile et la Malaisie, 14 000 t.

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.

La production minière est constituée à 90 % d'ilménite, renfermant environ 50 % de  $TiO_2$ , et à 10 % de rutile, renfermant environ 95 % de  $TiO_2$ . Après traitements pyrométallurgiques et hydrométallurgiques destinés à accroître la teneur en  $TiO_2$  de l'ilménite, la production est constituée de 47 % d'ilménite, 36 % de slag, renfermant environ 80 % de  $TiO_2$ , 10 % de rutile et 7 % de rutile synthétique, renfermant environ 92 % de  $TiO_2$ .

**Producteurs** : en 2014, répartition d'une production de 7,25 millions de t.

<a href="#">Rio Tinto</a> (Canada)	22 %	<a href="#">VV Mineral</a> (Inde)	4 %
<a href="#">Tronox</a> (Australie)	9 %	Irshansky (Ukraine)	4 %
<a href="#">Cristal</a> (Arabie Saoudite)	7 %	Pangang (Chine)	3 %
<a href="#">Kenmare</a> (Mozambique)	6 %	Volnogorsk (Ukraine)	3 %
<a href="#">Iluka</a> (Australie)	5 %	<a href="#">TiZir</a> (Norvège)	2 %

Source : Iluka et rapports des sociétés

[Rio Tinto Iron & Titanium](#) (RTIT) : en 2014, la production minière de Rio Tinto a été de 1,443 million de t de  $TiO_2$  contenu, réalisée à 50 % en Afrique du Sud, 36 % au Canada et 14 % à Madagascar.

- 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 2014, des réserves prouvées et probables de 121 millions de t de minerai renfermant 83,9 % de slag de  $TiO_2$ . 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/an de  $TiO_2$  et 1 million de t/an 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 2014, des réserves prouvées et probables de 1 847 millions de t de minerai renfermant 2,3 % de  $TiO_2$  et 0,3 % de zircon. La capacité de production de l'usine métallurgique est de 1,03 million de t/an de  $TiO_2$  sous forme de slag et 550 000 t/an 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 2014, des réserves prouvées et probables de 483 millions de t de minerai renfermant 3,7 % de  $TiO_2$  et 0,2 %

de zircon. 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 TiO<sub>2</sub>. La production est traitée au Canada dans l'usine métallurgique de Sorel-Tracy.

[Tronox](#) a produit, en 2014, 1,063 million de t d'ilménite, 91 000 t de rutile et leucoxène, 217 000 t de rutile synthétique, 269 000 t de slag et 178 000 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, à partir de 450 000 t/an d'ilménite, 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 238 millions de t de minerai renfermant 2,0 % de minéraux lourds soit 4,693 millions de t contenant 60,9 % d'ilménite, 5,1 % de rutile, 2,5 % de leucoxène et 9,7 % de zircon.

- en Afrique du Sud, avec une participation de 74 % dans la société KZN Sands, qui exploite, depuis 2015, la mine de Fairbreeze, dans le KwaZulu-Natal, qui a remplacé celle de Hillendale qui a fermé en 2013, avec des réserves prouvées et probables de 184 millions de t de minerai, renfermant 6,4 % de minéraux lourds, soit 11,990 millions de t contenant 60,5 % d'ilménite, 3,4 % de rutile, 1,7 % de leucoxène et 8,2 % de zircon. Le minerai est 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 668 millions de t de minerai renfermant 7,1 % de minéraux lourds, soit 47,173 millions de t contenant 39,9 % d'ilménite, 2,6 % de rutile, 5,8 % de leucoxène et 9,7 % de zircon. Le minerai est 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](#), 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 depuis 2013, produit 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 2014, la production a été de 34,12 millions de t de minerai, renfermant 4,53 % de minéraux lourds soit 1,287 million de t donnant 854 000 t d'ilménite, 6 100 t de rutile et 50 800 t de zircon, à l'aide de deux dragues. Les réserves sont de 815 millions de t de sable contenant 2,7 % d'ilménite, 0,064 % de rutile et 0,18 % de zircon. Iluka a proposé à Kenmare son achat.

[Iluka Resources](#) a produit, en 2014, un total de 360 000 t de TiO<sub>2</sub> dont 182 700 t dans 365 400 t d'ilménite et 177 200 t dans du rutile ainsi que 357 600 t de zircon. Les exploitations minières sont situées en Australie et aux Etats-Unis.

- En Australie, dans l'ouest, les mines de Tutunup et Eneabba, dans la région de Perth, qui approvisionnaient les usines d'élaboration de rutile synthétique de Capel et de Narngulu, au sud et au nord de Perth, ont eu une production nulle en 2014, mais ont vu leur production redémarrer en 2015. En Australie de l'Est, la production du bassin de Murray a été de 168 000 t d'ilménite, 147 500 t de rutile et 93 000 t de zircon, celle des mines de Jacinth et Ambrosia dans le bassin d'Eucla, ont été de 101 800 t d'ilménite, 29 500 t de rutile et 212 400 t de zircon. Le gisement de Jacinth-Ambrosia s'étend sur une longueur de 5 km, une largeur de 900 m et avec une profondeur de 20 m.

- 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, 94 800 t d'ilménite et 21 100 t de zircon. En 2015, cette production a été arrêtée.

Les réserves prouvées et probables d'Iluka sont de 460 millions de t de minerai renfermant 5,4 % de minéraux lourds soit 24,87 millions de t contenant 52 % d'ilménite, 6 % de rutile et 18 % de zircon. Ces réserves sont présentes à 69 % dans le bassin de Perth, 19 % dans celui d'Eucla, 8 % dans celui de Murray et 4 % aux Etats-Unis.

[VV Mineral](#), exploite des sables, dans le Golfe de Mannar, au sud de l'Inde. Les capacités de production sont de 500 000 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.

En Ukraine, le minerai extrait à Irshansky est séparé à Zhytomyr avec une capacité de production de 400 000 t/an d'ilménite. Par ailleurs, Volnogorskiy, à Dnipropetrovsk, produit 220 000 t/an d'ilménite, 65 000 t/an de rutile et 35 000 t/an de zircon.

[TiZir](#), a produit, en 2014, à Tyssedal, en Norvège, à partir de minerais norvégiens et sénégalais, 183 700 t/an de slag et 103 000 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 de 575 000 t/an d'ilménite, 85 000 t/an de zircon et 6 000 t/an de rutile et 10 000 t/an de leucoxène. Le gisement, situé à 50 km au nord de Dakar, s'étend sur 100 km de côte et 4 km de largeur. En 2014, la production, qui a débuté, a été de 14,102 millions de t de minerai qui ont donné 184 099 t de minéraux lourds puis 100 590 t d'ilménite, 663 t de rutile et de leucoxène et 9 040 t de zircon. Les réserves prouvées et probables sont de 1 530 millions de t de minerai contenant 1,4 % de minéraux lourds soit 21,7 millions de t renfermant 74,5 % d'ilménite, 2,5 % de rutile, 3,2 % de leucoxène et 10,7 % de zircon. Le minerai est destiné à augmenter la production de l'usine de Tyssedal.

**Réserves** : en 2014, en millions de t de TiO<sub>2</sub> contenu, dans le monde : 770 dont 720 d'ilménite et 47 de rutile.

Pays	Ilménite	Rutile	Pays	Ilménite	Rutile
Chine	200	-	Brésil	43	-
Australie	170	28	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 2014, 1,05 million de t de TiO<sub>2</sub> contenu. En 2013, les importations ont porté sur 682 000 t de slag, à 67 % d'Afrique du Sud et 33 % du Canada, 389 000 t d'ilménite, à 49 % d'Australie et 43 % du Mozambique, 279 000 t de rutile naturel, à 42 % d'Afrique du Sud, 34 % d'Australie et 15 % de Sierra Leone, 127 000 t de rutile synthétique, à 98 % d'Australie et 13 800 t de minerai titanifère du Canada.

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 2014, la consommation mondiale a été de 7,25 millions de t de  $\text{TiO}_2$  contenu, dont 3,4 millions de t destinées au procédé au chlore, 3,8 millions de t destinées au procédé sulfurique, 435 000 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 2014, la consommation des Etats-Unis est de 1,15 million de t de  $\text{TiO}_2$  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 6 % 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 en Chine. Il met en œuvre des ilménites pauvres (moins de 60 % en  $\text{TiO}_2$ ) ou des laitiers sidérurgiques (le rutile, insoluble dans l'acide sulfurique, ne peut pas être utilisé). En 2013, l'ilménite représente 73 % de la matière première utilisée, le slag, 27 %.

Le minerai, broyé, est attaqué par de l'[acide sulfurique](#) concentré à 85-92 %, vers 150°C.  $\text{Ti}$  (+IV), sous forme d'ion  $\text{TiO}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ , passent en solution. Un ajout de [fer](#) permet de réduire les ions  $\text{Fe}^{3+}$  en  $\text{Fe}^{2+}$ . Les boues (inattaquées) sont séparées par filtration ou décantation et, dans le cas du traitement des ilménites, une partie des ions  $\text{Fe}^{2+}$  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  $\text{Fe}^{2+}$ ) évite, à ce stade, l'élimination des ions  $\text{Fe}^{2+}$  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  $\text{Ti}$  (+IV) est concentrée et hydrolysée vers 110°C pendant plusieurs heures. Le gel d'hydroxyde ( $\text{TiO}(\text{OH})_2$ ) 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 d'acide sulfurique est comprise entre 2,2 et 4 t/t de  $\text{TiO}_2$ .

Les rejets d'effluents étaient une source importante de pollution : pour 1 t de  $\text{TiO}_2$  produite à partir d'ilménite (à 54 % de  $\text{TiO}_2$ ), les rejets pouvaient atteindre : 2 t de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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 la cristallisation du sulfate de fer, avant hydrolyse. Par exemple, [Cristal, à 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  $\text{FeClSO}_4$ . Ces produits sont utilisés dans le [traitement des eaux](#). Le seul effluent restant est constitué par les ions  $\text{Fe}^{2+}$  restant en solution après hydrolyse soit, exprimé en  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 1,4 t par t de  $\text{TiO}_2$ . 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](#)

(CaSO<sub>4</sub>,2H<sub>2</sub>O) 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 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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](#). En 2014, 52 % de la production provient du procédé sulfurique et 48 % du procédé au chlore.

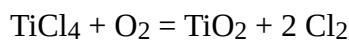
Il utilise des minerais riches en TiO<sub>2</sub> pour limiter la production de chlorures gênants ([FeCl<sub>3</sub>](#)...) : ilménites riches (plus de 60 % de TiO<sub>2</sub>), laitiers (à plus de 85 % de TiO<sub>2</sub>) et rutile naturel ou synthétique. En 2013, le slag représente 46 % de la matière première utilisée, le rutile, 21 %, l'ilménite, 18 %, le rutile synthétique, 15 %.

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, le dichlore est introduit à la place de l'air. La réaction est très exothermique. Le tétrachlorure de titane, TiCl<sub>4</sub>, est extrait sous forme gazeuse, sa température d'ébullition étant de 136°C, puis est condensé et purifié par distillation.

TiO<sub>2</sub> est ensuite élaboré vers 1400°C, en présence de [O<sub>2</sub>](#), 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 : Cl<sub>2</sub> (100 à 700 kg/t), coke (100 à 450 kg/t), O<sub>2</sub> (450 à 500 kg/t).

- Le procédé au chlore donne comme sous produit du [chlorure ferrique](#) (environ 0,5 t/t de TiO<sub>2</sub>) utilisé dans le [traitement de l'eau](#).

### **Traitement de surface de TiO<sub>2</sub> :**

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 TiO<sub>2</sub> du produit commercialisé est de 90 à 95 %.

## **PRODUCTIONS :**

En 2013, la production mondiale de TiO<sub>2</sub> utilisé comme pigment est estimée à 5,1 millions de tonnes.

En 2014, en milliers de tonnes de capacités annuelles de production de TiO<sub>2</sub>. Monde : 6 560.

Chine	2 000	Australie	280
États-Unis	1 470	Mexique	130
Allemagne	440	Finlande	130
Japon	310	France	125
Royaume-Uni	300	Ukraine	120

Source : USGS

En 2014, la production de Union européenne est de 542 468 t dont 381 262 t, en Allemagne.

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

- Chemours, issu de Du Pont, exploite 2 usines à 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. L'usine de Edge Moor, dans le Delaware, a fermé en septembre 2015.
- Cristal 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 156 000 t/an, à Lake Charles, en Louisiane.
- 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, 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 Duisburg, selon la procédé sulfurique et Uergingen, selon le procédé sulfurique, en Allemagne, à Pori, en Finlande, selon le procédé sulfurique, 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, selon le procédé sulfurique et selon le procédé au chlore, à Nordenham, en Allemagne, selon le procédé sulfurique, à Fredrikstad, en Norvège, selon le procédé sulfurique et à Langerbrugge, en Belgique, selon le procédé au chlore.
- Tronox, à Botlek-Rotterdam, aux Pays Bas, selon le procédé au chlore.
- 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 2014, répartition de la production mondiale, les producteurs chinois comptant pour 30 %.

<u>Chemours</u> (Etats Unis)	16 %	<u>Kronos</u> (Etats-Unis)	8 %
------------------------------	------	----------------------------	-----



<a href="#">Huntsman</a> (Etats-Unis)	13 %	<a href="#">Tronox</a> (Australie)	6 %
<a href="#">Cristal</a> (Arabie Saoudite)	11 %	<a href="#">Ishihara</a> (Japon)	4 %

Source : Kronos

Les principaux producteurs chinois sont [Sichuan Lomon Titanium Industry](#), avec une capacité de production de 360 000 t/an et Henan Billions Chemicals.

Les usines de [Chemours](#) sont situées aux Etats-Unis à 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. Les capacités de production sont, en 2015, de 1,2 million de t/an.

[Huntsman](#), possède des capacités de production de 1,002 million de t/an avec des usines à Greatham, au Royaume Uni, avec 150 000 t/an selon le procédé au chlore, à Duisburg, avec 100 000 t/an selon la procédé sulfurique et Uergingen, avec 107 000 t/an selon le procédé sulfurique, en Allemagne, à Pori, en Finlande, avec 130 000 t/an selon le procédé sulfurique, à Huelva, en Espagne, avec 80 000 t/an selon le procédé sulfurique, à Scarlino, en Italie, avec 80 000 t/an selon le procédé sulfurique, à Calais, en France, avec 95 000 t/an selon le procédé sulfurique, à Umbogintwini, en Afrique du Sud, avec 25 000 t/an selon le procédé sulfurique, à Teluk Kalung, en Malaisie, avec 60 000 t/an selon le procédé sulfurique et aux Etats-Unis, possède, en joint-venture avec [Kronos](#) la société [Louisiana Pigment](#) qui exploite une usine, avec 75 000 t/an pour chaque partenaire selon le procédé au chlore, à Lake Charles, en Louisiane. Huntsman a annoncé, en 2015, l'arrêt de la production de TiO<sub>2</sub> à l'usine française de Calais.

[Cristal](#) possède 6 sites de production de TiO<sub>2</sub>, 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 et à Yanbu, en Arabie Saoudite.

[Kronos](#), a produit, en 2014, 511 000 t de TiO<sub>2</sub>, avec l'exploitation de deux mines, en Norvège, à Hauge i Dalane, avec une capacité de 850 000 t/an de concentrés d'ilménite et 6 usines de production de TiO<sub>2</sub>, avec une capacité globale de 555 000 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 pour chaque partenaire de 75 000 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. Les consommations, en 2014, ont été pour les usines fonctionnant selon le procédé au chlore de 460 000 t de slag ou de rutile et pour celles utilisant le procédé sulfurique, de 330 000 t d'ilménite et 29 000 t de slag.

[Tronox](#) exploite, avec 465 000 t/an de capacité de production, 3 usines de production de TiO<sub>2</sub>, 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 de l'Ouest, avec 150 000 t/an.

[Ishihara](#) produit des pigments de TiO<sub>2</sub>, au Japon, à Yokkaichi.

## Commerce international :

Les exportations des Etats-Unis, en 2013, ont été de 670 000 t et les importations de 213 000 t.

## SITUATION FRANÇAISE : en 2014.

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

Commerce extérieur :

- Importations de minerais et concentrés : 161 215 t à 45 % du Canada, 31 % du Brésil, 19 % de Norvège.

- Exportations de minerais et concentrés : 147 t à 69 % vers le Royaume Uni, 13 % l'Italie, 10 % les Pays Bas.

## **Pigments** :

Production : environ 125 000 t, selon le procédé sulfurique.

Commerce extérieur :

- Importations : 7 569 t à 49 % d'Allemagne, 12 % de Chine, 6 % du Royaume Uni.

- Exportations : 25 709 t à 62 % vers la Belgique, 25 % vers l'Allemagne.

Producteurs :

- Cristal, 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 TiO<sub>2</sub>.

- Huntsman, à Calais (62), avec une capacité de production de 95 000 t/an. L'arrêt de la production de TiO<sub>2</sub> a été annoncé en 2015.

## UTILISATIONS :

### **Propriétés** :

- TiO<sub>2</sub> est le meilleur des pigments blancs. L'indice de réfraction du rutile, pour une longueur d'onde de 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). TiO<sub>2</sub> présente pour le spectre de la lumière visible un coefficient de diffusion élevé sans zone d'absorption. 96 % de la lumière incidente est réfléchi.

- TiO<sub>2</sub> 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** : à 95 % comme pigment.

En 2013, avec une consommation de 5,3 millions de t comme pigment, TiO<sub>2</sub> est utilisé à 31 % dans les peintures pour bâtiments, 25 % dans d'autres peintures, 24 % dans les matières plastiques et les caoutchoucs, 8 % dans le papier, 4 % dans des encres, 2 % dans des fibres...

**Utilisations diverses** : l'élaboration du métal et du ferrotitane est traitée au chapitre [titane](#).

-  $\text{TiO}_2$  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 ( $\text{ZnS}, \text{BaS}$ ). 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 :  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  implique que le tableau a été peint après 1920. La mise en évidence de la forme de  $\text{TiO}_2$  utilisée (anatase ou rutile) permet de donner des indications plus précises : anatase avant 1953, surtout rutile après.

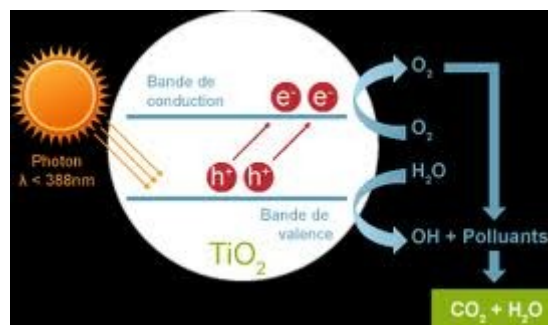
- Comme couverture des électrodes de soudure à l'arc.

- 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 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 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  $\text{TiO}_2$ , les électrons de la bande de conduction réduisent le dioxygène en radical superoxyde,  $\text{O}_2^{\bullet -}$  et les trous de la bande de valence oxydent les molécules  $\text{H}_2\text{O}$  ou les ions hydroxyde  $\text{OH}^-$  en radical  $\text{OH}^{\bullet}$ . 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  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  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.