

BORATES 2015

De façon générale la teneur des minerais et des borates (sels contenant des anions de type $(B_mO_n)^{x-}$) est exprimée en oxyde de bore (B_2O_3). Par exemple, la teneur du borax pur, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, est de 36,5 % en B_2O_3 .

ÉTAT NATUREL :

La teneur moyenne de l'écorce terrestre en bore est de l'ordre de 3 ppm, celle de l'eau de mer de 4 à 5 mg/L.

Minerais : les gisements exploitables, résultant d'une activité volcanique et d'un climat aride, se rencontrent principalement en Turquie, aux États-Unis, en Californie, dans le désert de Mojave et dans le massif andin.

Les principaux minéraux exploités sont le borax ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) appelé tincal, aux États-Unis, la kernite ($Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$, associée au borax), la colémanite ($Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$), exploitée principalement en Turquie et l'ulexite ($NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O$) exploitée principalement en Amérique du Sud. Ces 4 minéraux fournissent 90 % de la production mondiale.

Les autres minéraux exploités sont nombreux. Parmi ceux-ci : la pricéite ($Ca_2B_{10}O_{19} \cdot 7H_2O$, en Turquie), la szaibelyite ($MgBO_2(OH)$, en Russie), la sassolite ($B(OH)_2$), la boracite ($Mg_3B_7O_{13}Cl$)...

Exploitations minières : les deux principaux gisements mondiaux, exploités à ciel ouvert, contiennent de moins de 50 à plus de 80 % de borates. Ils sont situés en Turquie et aux États-Unis, en Californie.

En Turquie, les gisements exploités sont situés entre la mer Égée et la ville de Kütahya (250 km à l'ouest d'Ankara). L'ensemble de la production est contrôlé par le groupe d'état [Eti Madem](#) avec trois exploitations principales :

- Emet : gisement découvert en 1956, produisant 1 million de t/an de minerai de colémanite contenant de 28 à 30 % de B_2O_3 .
- Kirka : gisement découvert vers 1970, produisant 2,5 millions de t/an de minerai de borax contenant 26 % de B_2O_3 .
- Bigadiç : produisant 800 000 t/an de minerais d'ulexite et de colémanite contenant de 29 à 31 % de B_2O_3 .

Aux États-Unis, en Californie, les gisements sont ceux de :

- Boron : découvert en 1913 et exploité, souterrainement à partir de 1927 puis, à ciel ouvert, depuis la fin des années 1950. Le gisement est situé à 150 km au Nord-Est de Los Angeles dans le désert de Mojave. Le gisement se présente sous la forme d'une lentille de 2 km par 1 km et de 100 m d'épaisseur moyenne, enfouie sous environ 80 mètres de stérile. Le principal minerai extrait par [Rio Tinto Minerals](#) est le borax (tincal), avec une production, en 2015, de 475 000 t exprimées en B_2O_3 et des réserves de 23 millions de t exprimées en B_2O_3 .
- Searles Lake : découvert en 1863, dans un lac au centre d'une vallée désertique située entre la Vallée de la Mort et Boron. Dans le lac, les ions borates, à une teneur de 1,5 %, sont associés à de

nombreux autres ions, la production principale étant celle de [carbonate de sodium](#). Exploité par [Searles Valley Minerals](#), filiale du groupe indien [Nirma](#), avec une capacité de production de 110 000 t/an exprimées en B₂O₃.

Traitement du minerais :

- Dans le cas de gisements de borax, le minerai broyé est mis en présence d'eau à l'ébullition. Le borax passe en solution et est ainsi séparé de la gangue insoluble. Il est récupéré par évaporation de l'eau, cristallisation avec 5 (pentahydraté) ou 10 (décahydraté) molécules d'eau puis centrifugation. Les produits sont ensuite séchés dans des fours tournants.

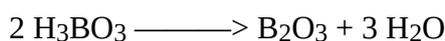
On obtient ainsi le principal produit commercialisé, le borax ou tétraborate de disodium décahydraté (Na₂B₄O₇·10H₂O). La consommation d'énergie est de l'ordre de 8,6 GJ/t de B₂O₃. Le borax anhydre, Na₂B₄O₇, est obtenu par chauffage vers 400°C.

L'acide borique (H₃BO₃ ou acide orthoborique) est préparé par attaque sulfurique du borax :



Le [sulfate de sodium](#) ainsi coproduit a de nombreuses utilisations dans les produits détergents, l'industrie du verre..., voir ce chapitre.

L'oxyde de bore (B₂O₃) est obtenu par déshydratation, à 300°C, de l'acide borique :



- Dans le cas de minerai de colémanite, celui-ci est soit directement utilisé après purification, soit il subit un traitement à l'aide de [carbonate de sodium](#) qui donne le borax ou une attaque sulfurique qui donne l'acide borique.

- Dans le cas des saumures du lac Searles, une cristallisation fractionnée donne le borax ou une extraction par solvant et acidification donne l'acide borique.

PRODUCTIONS : en 2012, en milliers de t, exprimées en B₂O₃. Monde : 1 900.

Turquie	914	Russie (estimation)	100
États-Unis	520	Chine (estimation)	60
Amérique du Sud	300		

Source : National Boron Research Institute

En Amérique du Sud, la production provient, en ordre décroissant, d'Argentine, du Chili, du Pérou et de Bolivie.

En Argentine, la production provient de la région de Puna, au Nord-Ouest du pays. Les principales mines, Tincalaya, Porvenir et Sijes, sont exploitées, à ciel ouvert, à 4 100 m d'altitude, par Borax Argentina, filiale du groupe australien [Orocobre](#). En 2015, la production a été de 44 400 t de produits (concentrés de minerai, borax, acide borique).

Au Chili, la société [Quiborax](#), exploite, à 4 050 m d'altitude, la saline de Surire avec une capacité de production de 36 000 t/an d'acide borique et 100 000 t/an de concentré de minerai. La production est à 99 % exportée. Les réserves d'ulexite sont de 1 500 millions de t de minerai soit 30 millions de t de B₂O₃.

Réserves : estimées, en 2012, à 1 200 millions de t exprimées en B₂O₃. Répartition :

Turquie	72,5 %	Chili	3,2 %
Russie	7,7 %	Serbie	1,7 %
États-Unis	6,2 %	Pérou	1,7 %
Chine	3,6 %	Bolivie	1,5 %

Source : National Boron Research Institute

Les réserves de Turquie sont constituées à 76 % de colémanite, 22 % de borax et 2 % d'ulexite.

Principaux producteurs :

- [Eti Madem](#), contrôle la production turque. En 2014, a produit 2,1 millions de t de composés de bore soit 914 000 t, exprimées en B₂O₃. Devenu n°1 mondial en 2005, le groupe approvisionne, en 2015, environ la moitié de la demande mondiale.

- [Rio Tinto Minerals](#) filiale du groupe minier britannique [Rio Tinto](#) qui exploite, aux États-Unis, le gisement de Boron. Les capacités de production sont de 3 millions de t de minerai et 1 million de t de composés de bore. En 2015, la production minière exprimée en B₂O₃ est de 475 000 t. En France, ce groupe est présent à travers sa filiale Borax Français. Les minerais produits par la société, ou importés de Turquie, sont raffinés en Californie et en France. Le groupe assure 23 % de la demande mondiale.

Commerce extérieur :

Il porte, dans le monde, en 2014, sur 3,49 millions de t, dont, en 2013, 1,578 million de t sous forme de borax, 825 000 t sous forme d'acide borique et 803 000 t sous forme de concentrés miniers destinés à l'industrie céramique et à l'agriculture.

La Turquie a exporté, en 2013, un total 1,847 million de t de produits sous différentes formes, soit 96 % de sa production.

En 2014, les exportations des États-Unis sont de 225 000 t d'acide borique et 584 000 t de borates, principalement vers la Chine, la Malaisie et les Pays Bas.

SITUATION FRANÇAISE : en 2015.

Production :

- Pas de production minière.

- Production de divers borates à partir de minerais importés, à Coudequerque (59) par [Borax Français](#), filiale de [Rio Tinto Minerals](#). La capacité de production de l'usine est de 100 000 t/an de produits, soit 6 t/h de borax à partir de minerai importé des États-Unis et 10 t/h d'acide borique cristallisé à partir de colémanite importée de Turquie. La production est exportée à 80 %.

Commerce extérieur :

Borates naturels :

- Exportations : 8 t vers l'Allemagne à 38 %, la Corée du Sud à 38 %, le Congo à 25 %.

- Importations : 7 792 t de Turquie à 92 %.

Tétraborate anhydre et hydraté :

- Exportations : 66 t vers la Belgique à 67 %, l'Allemagne à 18 %.

- Importations : 19 849 t de Turquie à 46 %, des États-Unis à 24 %.

Autres borates :

- Exportations : 2 382 t vers l'Allemagne à 41 %, la Belgique à 20 %, les États-Unis à 13 %, les Pays Bas à 8 %.

- Importations : 994 t de Belgique à 27 %, des États-Unis à 23 %, d'Italie à 18 %, d'Allemagne à 10 %.

Perborates :

- Exportations : confidentielles.

- Importations : 74 t d'Allemagne à 78 %, de Belgique à 20 %.

UTILISATIONS : les principaux composés du bore sont utilisés, à plus de 99 % des quantités consommées, sous forme de borates ou de perborates.

Consommations : en 2012, la consommation mondiale est de 2,1 millions de t, exprimées en B₂O₃.

Secteurs d'utilisation des borates et des composés du bore, dans le monde, en 2011.

Fibres de verre	46 %	Verre borosilicaté	10 %
Émaux, céramiques	15 %	Détergents	6 %
Agriculture	11 %	Ferrobore	2 %

Source : rapport de Eti Madem

En 2015, le verre, les céramiques, l'agriculture et les détergents représentent 84 % des utilisations des composés de bore.

Industrie du verre : les borates sont principalement employés dans l'élaboration des fibres de verre d'isolation et de renforcement de plastiques. Les fibres de verre d'isolation (laine de verre) contiennent de 4 à 5 % de B₂O₃, apporté sous forme de borax pentahydraté, qui facilite la fusion du verre, empêche la dévitrification et améliore la résistance à l'eau. Les fibres de renforcement de matières plastiques contiennent de 6 à 8 % de B₂O₃ introduit généralement sous forme de colémanite car ces fibres n'admettent pas des teneurs élevées en sodium. Ces fibres sont utilisées pour la fabrication de coques de voiliers, cannes à pêche et matériaux composites utilisés dans la furtivité (leur non-conductibilité et leur faible constante diélectrique les rendent transparents aux ondes radar).

Ils sont également employés dans la fabrication du verre borosilicaté (Pyrex[®]) qui renferme de l'ordre de 12,5 % de B₂O₃ qui apporte la résistance aux chocs thermiques et aux acides. L'oxyde de bore est apporté sous forme de borax hydraté ou anhydre ou d'acide borique.

Émaux et glaçures céramiques : comme dans le cas des verres (les émaux et les glaçures sont des verres), l'oxyde de bore facilite la formation du [verre](#) et sa teneur permet d'ajuster les coefficients de dilatation thermique du support et du revêtement. Il augmente l'indice de réfraction et la résistance aux attaques chimiques et aqueuses.

Agriculture : le bore est un oligoélément essentiel à la croissance et au développement des plantes (il est un des constituants des parois cellulaires). Des borates, sous forme de borax ou d'octoborate (Na₂B₈O₁₃·4H₂O) peuvent être ajoutés aux [engrais](#).

Détergents : utilisation aux États-Unis sous forme de borax et en Europe et plus récemment aux États-Unis sous forme de perborates de sodium (NaBO_3) mono ou tétrahydratés. Les perborates entrent, à des teneurs de 10 à 20 % en masse, dans les lessives en poudre. Le monohydrate est utilisé dans les poudres compactes.

- Le perborate de sodium est fabriqué, après attaque par la soude (avec parfois ajout de Na_2CO_3) du borax qui donne une solution de métaborate de sodium, par précipitation à l'aide de H_2O_2 vers 20°C.



En Europe, la production est assurée par le groupe Solvay, dans son usine de Bad Hönningen, en Allemagne, par Evonik, en Allemagne, par Belinka Perkemija, filiale du groupe Helios, en Slovénie.

- Les perborates qui libèrent H_2O_2 au-dessus de 60°C, qui ont été les principaux agents de blanchiment utilisés en Europe, sont actuellement remplacés par les percarbonates qui libèrent le peroxyde d'hydrogène à plus basse température.

Sidérurgie et métallurgie : les borates dissolvent les oxydes métalliques et sont donc utilisés comme flux dans la soudure et le brasage (utilisation de borate de potassium) ainsi que pour favoriser, en métallurgie, l'obtention de laitiers fusibles. Cette propriété de dissolution des oxydes métalliques est utilisée en chimie, en analyse qualitative : en formant des perles de borax, on obtient des verres de couleurs caractéristiques des métaux dont les oxydes ont été dissous.

L'acide borique est utilisé, en galvanoplastie dans les bains de nickelage.

Le bore (voir plus loin) entre dans la composition d'alliages divers.

Autres utilisations :

- Peintures : le borate de zinc ($2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$) est utilisé comme pigment anticorrosion.

- Inhibiteur de corrosion des métaux : par exemple dans les circuits de refroidissement d'eau des automobiles.

- Ignifugation : de fibres cellulosiques (par exemple dans les matelas en coton) et de plastiques sous forme de borax, acide borique, borate de zinc.

- Ciments et bétons : le borax ralentit leur vitesse de durcissement.

- Fongicide et insecticide : pour traiter les bois de construction, en particulier contre les termites.

- Pharmacie : antiseptiques, les borates, sont utilisés dans de nombreux produits d'usage courant : cosmétiques, produits d'hygiène...

- Centrales nucléaires : le bore et en particulier l'isotope naturel ^{10}B étant absorbeur de neutrons, des borates sont utilisées, en solution, dans le circuit primaire des réacteurs REP. Lors de l'accident de la centrale nucléaire de Fukushima, au Japon, l'eau déversée sur les réacteurs était additionnée de borax.

- Chimie : les borates sont les produits de départ de tous les composés du bore vus plus loin. L'acide borique est utilisé comme catalyseur lors de l'oxydation du cyclohexane destiné à produire le Nylon.