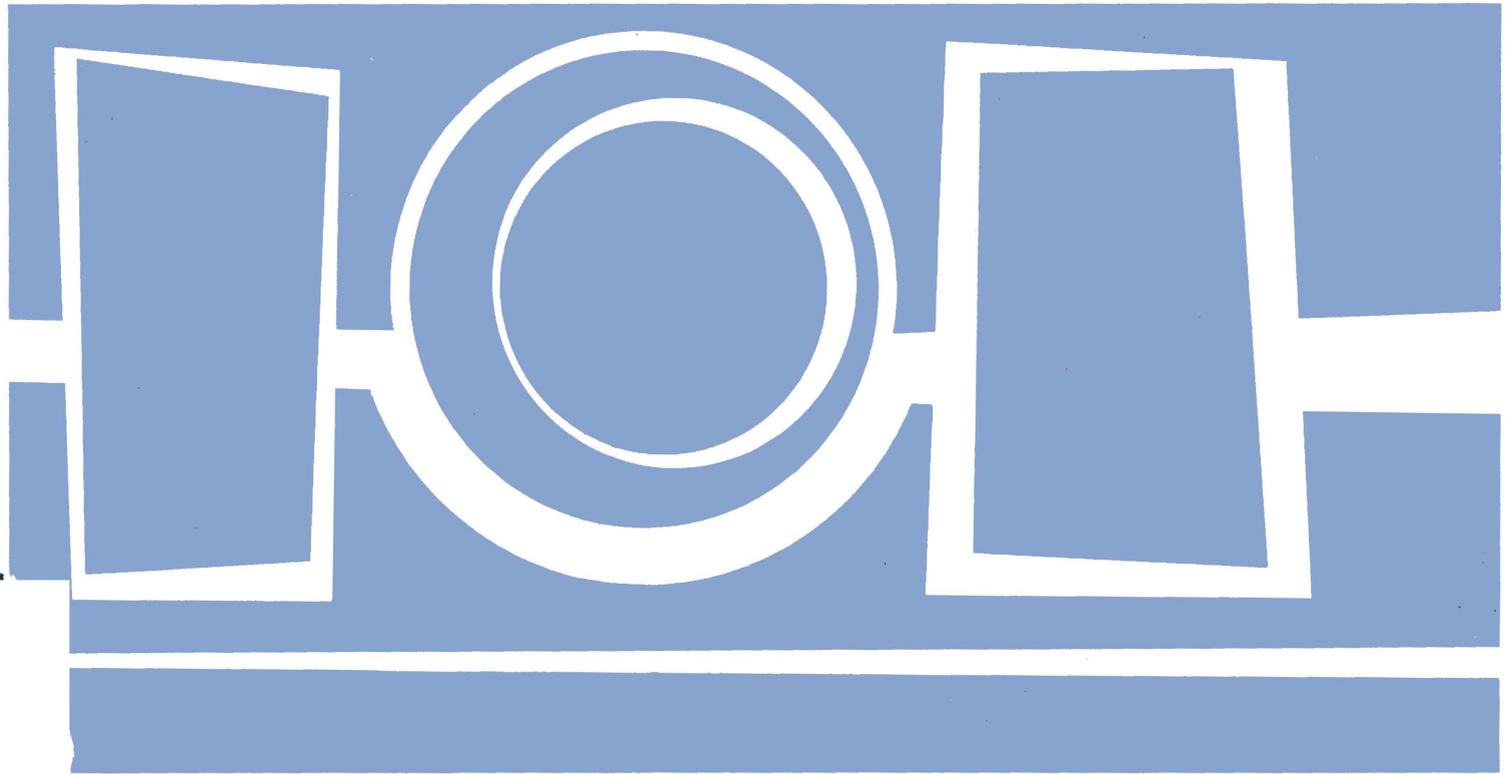


COMMISSION DES COMMUNAUTÉS EUROPÉENNES

environnement et qualité de la vie

**LES PROBLÈMES DE POLLUTION ASSOCIÉS À LA PRODUCTION
DE BIOXYDE DE TITANE**



SEPTEMBRE 1974

EUR 5195 f



COMMISSION DES COMMUNAUTÉS EUROPÉENNES

environnement et qualité de la vie

LES PROBLÈMES DE POLLUTION ASSOCIÉS À LA PRODUCTION DE BIOXYDE DE TITANE

Rapport établi pour le compte de la Commission
des Communautés européennes
– Service de l'Environnement et de la Protection
des Consommateurs

par Chimie Développement International
43, rue de la Chaussée d'Antin
F – 75009 Paris (France)

SEPTEMBRE 1974

EUR 5195 f

AVERTISSEMENT

Le présent document a été élaboré sous les auspices de la Commission des Communautés européennes.

Il est précisé que la Commission des Communautés européennes, ses contractants, ou toute personne agissant en leur nom :

ne garantissent pas l'exactitude ou le caractère complet des informations contenues dans ce document, ni que l'utilisation d'une information, d'un équipement, d'une méthode ou d'un procédé quelconque décrits dans le présent document ne porte pas atteinte à des droits privatifs;

n'assument aucune responsabilité pour les dommages qui pourraient résulter de l'utilisation d'informations, d'équipements, de méthodes ou procédés décrits dans le présent document.

**Commission des
Communautés européennes
D.G. XIII
29, rue Aldringen
L u x e m b o u r g
Septembre 1974**

Le présent document a été reproduit à partir de la meilleure copie disponible.

T A B L E d e s M A T I E R E S

- INTRODUCTION	I
- <u>Section 1</u>	
GENERALITES	
1.1. - LES PRODUITS	I.I
1.1.1. - Propriétés Pigmentaires	I.I
1.1.2. - Utilisations	I.3
1.1.3. - Situation économique	I.4
1.2. - LES PROCEDES	I.5
1.3. - LES MATIERES PREMIERES	I.6
- <u>Section 2</u>	
PROCEDES DE FABRICATIONS DE TiO ₂	
2.1. - PROCEDE SULFATE	2.I
2.1.1. - Description du procédé	2.I
2.1.2. - Investissement	2.I3
2.1.3. - Coût de production	2.I3
2.1.4. - Prix des produits finis	2.I5
2.2. - PROCEDE CHLORE	2.I6
2.2.1. - Description du procédé	2.I6
2.2.2. - Investissement	2.26
2.2.3. - Coût de production	2.26
2.2.4. - Marché	2.28
- <u>Section 3</u>	
R E J E T S	
3.1. - TERMINOLOGIE	3.I

3.2. - PROCEDE SULFATE	3.7
3.2.1. - Rejets de procédé	3.7
3.2.2. - Traitements	3.52
3.2.3. - Ensembles de traitements et rejets finaux	3.93
3.3. - PROCEDE CHLORE	3.I32
3.3.1. - Rejets de procédé	3.I32
3.3.2. - Traitements	3.I45
3.3.3. - Ensembles de traitements	3.I56

- Section 4

 PRODUCTEURS DE DIOXYDE DE TITANE

4.1. - Historique	4.I
4.2. - Liste des Unités de production de TiO ₂ dans le monde	4.8
4.3. - Description des Unités Européennes de production de TiO ₂	4.I3
4.4. - Description sommaire des Unités de production de TiO ₂ dans le monde.	4.38

- Section 5

 MATIERES PREMIERES

5.1. - MINERAIS NATURELS	5.I
5.1.1. - Description	5.I
5.1.2. - Localisations	5.4
5.1.3. - Producteurs	5.8
5.1.4. - Productions et marché	5.20
5.1.5. - Prix	5.22
5.2. - MINERAIS ENRICHIS	5.24
5.2.1. - Les Slags	5.24
5.2.2. - Rutile Synthétique	5.29

I N T R O D U C T I O N

A - OBJECTIFS DE L'ETUDE

Par l'importance de ses productions et le tonnage des rejets qui y sont associés, l'industrie du bioxyde de Titane a nécessité un examen prioritaire sur le plan environnement. Il s'agit en effet, de déterminer le degré effectif de gravité des problèmes posés, et les mesures qu'il y aurait éventuellement lieu de prendre, tout en restant dans un cadre économique raisonnable.

Le Service de l'Environnement de la COMMISSION des COMMUNAUTES EUROPEENNES a donc, pour orienter sa politique, désiré disposer d'un ensemble cohérent d'éléments économiques basés sur une analyse technique. Elle a confié cette étude à CHIMIE DEVELOPPEMENT INTERNATIONAL.

Une telle analyse nécessitait :

- Une connaissance de l'état actuel de l'industrie tant du point de vue de ses productions que de ses techniques.
- Une connaissance des grandes perspectives de cette industrie: ses possibilités d'approvisionnement en matières premières, et les grandes options de procédés.
- Une évaluation qualitative et quantitative des rejets actuels.
- Un répertoire des principaux procédés de traitement des effluents.

Note

Document reçu en juillet 1974.

Disposant de ces éléments de base, il a été possible, au prix de certaines hypothèses, de définir les ensembles de traitements les plus performants, permettant de réduire l'importance des rejets et d'en aménager les caractéristiques.

Pour chacun de ces ensembles de traitements nous avons indiqué les principales caractéristiques techniques, les coûts et les performances.

Nous avons notamment voulu donner à cette étude un caractère général et ouvert, c'est-à-dire que nous n'avons fait aucun "à priori" sur les grandes options relatives à cette industrie, tant sur le plan des procédés que sur celui des matières premières. Toutes les éventualités ont été considérées avec les mêmes méthodes d'approche.

Il est certain que quelques cas, tel que par exemple l'utilisation d'un minerai très enrichi pour le procédé au sulfate sont assez théoriques. Mais l'examen de tels cas permet de fixer des ordres de grandeurs suffisants pour évaluer l'intérêt potentiel de ces solutions.

Bien entendu chacun des cas a été traité de manière typique de façon à le rendre indépendant des nombreux contextes locaux.

Il est certain que cela implique de légers écarts avec les cas réels, sans que ces écarts soient susceptibles de modifier les conclusions obtenues. De plus une représentation des cas d'espèces pourra être obtenue au prix de légères adaptations des données typiques présentées ici.

Cette étude doit permettre de déterminer avec une bonne approximation l'impact économique de toute solution qui serait jugée nécessaire à partir de considérations écologiques. Une étude technico-économique plus affinée serait néanmoins nécessaire pour préciser les investissements et les coûts opératoires de voies choisies dans le contexte réel d'application.

B - PRESENTATION DES RESULTATS

L'analyse de la situation des matières premières nous a montré les points suivants:

- Les ressources en Ilménite sont très importantes.
- Les capacités de production de Slag sont tout à fait saturées et il n'y a pas de projet immédiat d'extension de ces capacités. Actuellement seule une partie de l'industrie du Bioxyde de Titane peut donc utiliser cette matière première.
- Les réserves de Rutile naturel sont très limitées.
- L'industrie du Rutile synthétique n'est que dans une phase préliminaire.

Ces contraintes expliquent que l'industrie Européenne du TiO_2 reste très attachée au procédé Sulfate, d'autant plus que les performances techniques de celui-ci sont maintenant presque égales à celles du procédé au Chlore.

Les usines basées sur le procédé au Sulfate ne pourront pas utiliser que du Slag et devront également utiliser de l'Ilménite.

On notera que si l'utilisation du Slag permet de réduire les quantités de Fer dans les rejets, le problème des rejets acides et des métaux secondaires subsiste.

En ce qui concerne les traitements des Rejets, il n'existe actuellement aucune usine européenne importante réalisant un traitement complet.

On peut penser que le traitement complet des rejets d'une usine de TiO_2 sera réalisé à l'aide de plusieurs types de procédés utilisés conjointement.

Les principales sociétés disposant de tels procédés sont: LURGI, I.F.P., WOODALL-DUCKHAM, BAYER, BERTRAMS, BUTTNER. De plus les sociétés productrices ont également à des degrés divers travaillé cette question.

Nous avons examiné six possibilités correspondant à différentes associations de ces procédés. On notera qu'il n'existe aucun de ces ensembles dont tous les éléments aient déjà été prouvés industriellement. Les éléments les moins bien prouvés actuellement sont les unités de concentration d'acide.

Le procédé I.F.P. bien que testé pour chacune de ses phases n'a pas encore été globalement réalisé.

En nous basant sur les indications des engineering, nous avons estimé les investissements et les prix de revient correspondant à ces ensembles de traitement.

On notera qu'en ce qui concerne les investissements, les montants indiqués sont transmis ou adaptés sans coefficient de sécurité et qu'ils sont donc certainement entachés d'un certain optimisme.

En ce qui concerne les prix de revient, l'importance des consommations d'énergie et des crédits matières rend ces prix de revient très sensibles aux valeurs affectées à ces divers éléments.

Ces prix de revient devront être très soigneusement rattachés aux hypothèses de base.

De plus certaines hypothèses sur la nature des rejets bruts, peuvent avoir pour certains traitements des conséquences importantes. On notera particulièrement l'influence de la concentration de l'acide dilué sur les consommations d'énergie relatives à des procédés d'évaporation.

Enfin sur le plan des rejets finaux, on remarquera que si les traitements permettent d'avoir des rejets liquides propres, il subsiste des volumes importants de rejets solides. Une partie seulement de ces rejets est valorisable dans le cas d'une alimentation en Ilménite. Dans le cas d'une alimentation en Slag, cette valorisation semble très difficile.

Dans le cas des traitements les plus complets, les rejets finaux sont constitués des oxydes, des hydroxydes ou des sulfures des métaux présents dans le minerai.

Nous avons indiqué ci-après les prix de revient des différents traitements. Les Chiffres romains sont les références de ces traitements dans la présente étude.

Les traitements V et VI nous semblent de par leur technique et leur économie, des solutions qui méritent le plus d'être approfondies.

ENSEMBLES DE TRAITEMENT ENVISAGEABLES
POUR L'INDUSTRIE DU DIOXYDE DE TITANE
(Procédé Sulfate)

Eléments	Réf	Investissem. (U.C)/t.an de TiO ₂	Rejets après traitement
-(Déshydratation)-Lurgi - Grillage -Lurgi - Concentration -Lurgi - Neutralisation	I	Ilm. 263 Slag 195	-(Oxyde de fer) * - Oxydes de fer + divers - CaSO ₄ , Fe(OH) ₂ - Eau
-(Déshydratation)-Lurgi - Grillage -Lurgi - Concentration N.J.Z. - Neutralisation	II	Ilm. 273 Slag 195	-(Oxyde de Fer) * - Oxydes de fer + divers - CaSO ₄ , Fe(OH) ₂ - Eau
-(Déshydratation)-Lurgi -(Grillage) -Lurgi - Procédé IFP - Neutralisation	III	Ilm. 338 Slag. 245	-(Oxyde de Fer) * - Fe(OH) ₂ +sulfures divers - CaSO ₄ , Fe(OH) ₂ - Eau
Procédé I F P	IV	Ilm. 339 Slag 254	-(Hydroxyde de Fer) * - Fe(OH) ₂ + sulfures divers - Eau
-(Déshydratation)-Lurgi -(Grillage) -Lurgi - Procédé I F P	V	Ilm. 351 Slag 259	-(Oxyde de Fer) * - Fe(OH) ₂ + sulfures divers - Eau
-(Déshydratation)-Lurgi - Grillage -Lurgi - Concentration N.J.Z.	VI	Ilm. 312 Slag 233	-(Oxyde de Fer) * - Oxyde de Fer + divers - Eau

Nota 1- Les éléments entre parenthèses disparaissent dans le cas d'une utilisation de Slags.

Nota 2- Les rejets marqués d'un (*) peuvent être valorisables.

PRIX DE REVIENT DES PRINCIPAUX TRAITEMENTS ENVISAGEABLES

POUR L'INDUSTRIE DU DIOXYDE DE TITANE

(Procédé Sulfate)

Traitement	M.P.	Hypothèses		
		Fuel: 50 UC/t Soufre 52 UC/t H2SO4: 29 UC/t	Fuel 50 UC/t + Rés. Dist. 40 UC/t Soufre:52 UC/t H2SO4:29 UC/t	Fuel 50 UC/t + Rés. Dist. 40 UC/t Soufre 30 UC/t H2SO4:22 UC/t
		U.C./t de TiO2	U.C./t TiO2	U.C./t TiO2
I	Ilm.	97,3	90,8	113,6
	Slag	77	72,8	86
II	Ilm.	77,4	74,7	95,2
	Slag	53,8	53,4	64,7
III	Ilm.	134	124,2	145,7
	Slag	105,6	97,6	110,8
IV	Ilm.	126	100	130
	Slag	94,3	82,9	112,2
V	Ilm.	122	108	138,4
	Slag	89,3	77,9	112,2
VI	Ilm.	95,4	92,1	108
	Slag	52,1	50,9	66,4

CARACTERES PARTICULIERS DES PRINCIPAUX TRAITEMENTS
ENVISAGEABLES POUR L'INDUSTRIE DU DIOXYDE DE TITANE

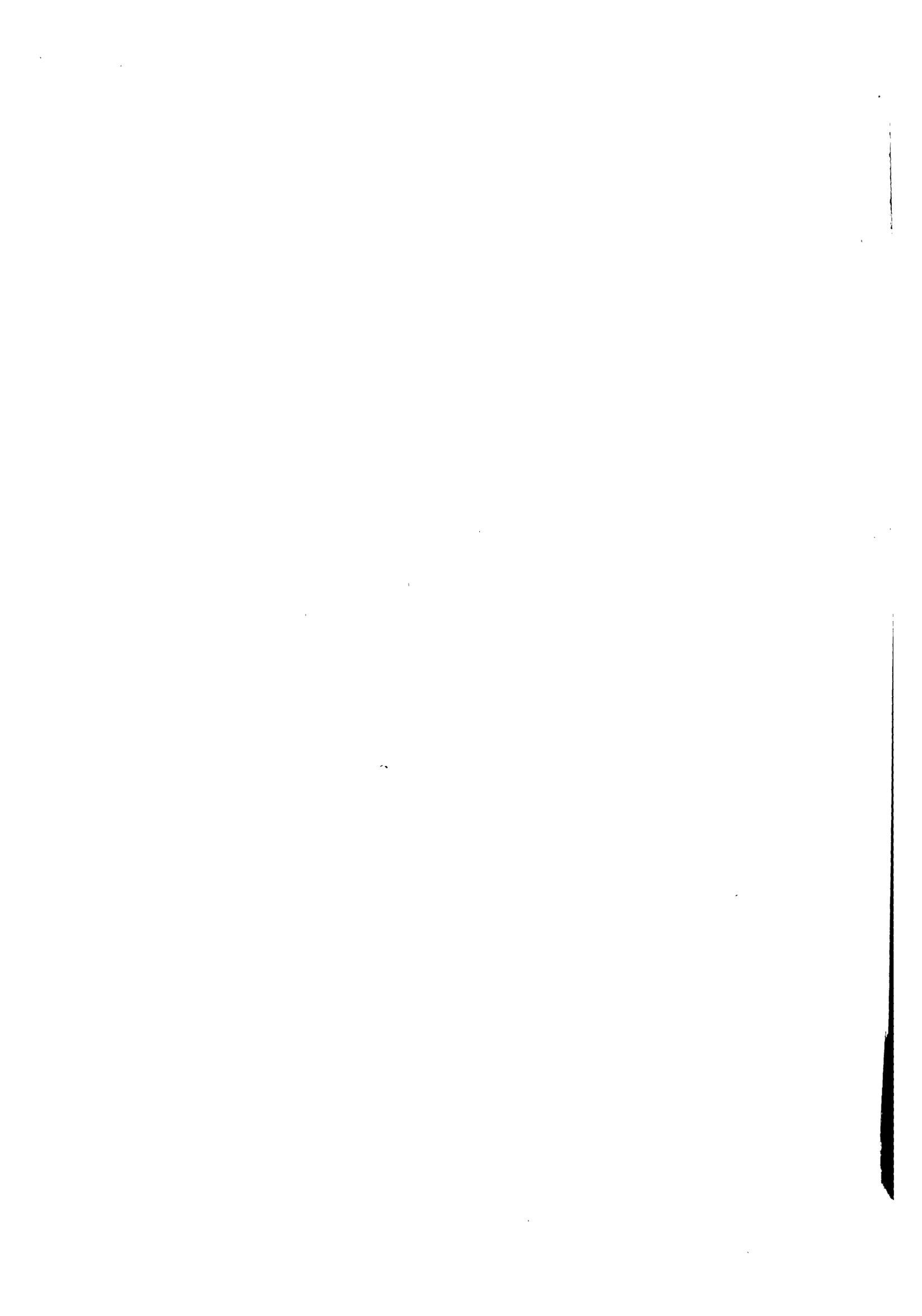
(Procédé Sulfate)

- TRAITEMENT I - Faible prix de revient
 - Procédé de concentration pas encore prouvé
 industriellement
 - Rejets de la neutralisation assez peu
 commodes à stocker
- TRAITEMENT II - Mêmes remarques que pour le Traitement I.
- TRAITEMENT III - Juxtaposition de plusieurs procédés assez
 fiables
 - Prix de revient élevé
 - Rejets de la neutralisation assez peu
 commodes à stocker
- TRAITEMENT IV - Un seul procédé utilisé (I F P).
 - Prix de revient relativement élevé
 - Rejets finaux à priori moins commodes que
 les oxydes
- TRAITEMENT V - Ensemble de procédés plutôt fiable
 - Prix de revient assez élevé
 - Rejets finaux à priori moins commodes que
 les oxydes
- TRAITEMENT VI - "Section concentration" pas prouvée indus-
 triellement
 - Prix de revient sensible à la concentration
 de l'acide faible
 - Rejets finaux assez commodes à stocker ou
 à "vendre".

Section 1

GENERALITES

1.1. - <u>LES PRODUITS</u>	I.I
1.1.1. - PROPRIETES PIGMENTAIRES	I.I
1.1.2. - UTILISATIONS	I.3
1.1.3. - SITUATION ECONOMIQUE	I.4
1.2. - <u>LES PROCEDES</u>	I.5
PRESENTATION DES PROCEDES	
1.3. - <u>LES MATIERES PREMIERES</u>	I.6



1.1. - LES PRODUITS

1.1.1. - PROPRIETES PIGMENTAIRES

Actuellement le Dioxyde de Titane est considéré comme le meilleur pigment blanc. Nous verrons par la suite les principales propriétés qui contribuent à assurer cette supériorité.

Au préalable on notera que les deux formes commerciales de ce pigment, l'"Anatase" et le "Rutile" correspondent à deux formes cristallines du Dioxyde de Titane. Ces même noms sont utilisés pour désigner les formes cristallines analogues que l'on peut trouver dans la nature avec un moindre degré de pureté.

La qualité essentielle d'un pigment est son opacité c'est-à-dire le pouvoir de réflexion de ce pigment en dispersion dans un milieu.

Ce pouvoir réfléchissant de la lumière est dû à la réflexion de la lumière sur les interfaces cristaux-milieu.

Ce pouvoir sera fonction de l'indice de réfraction du cristal et, pour une concentration donnée de pigment, du nombre de facettes de cristaux.

La première valeur est intrinsèque au cristal, la seconde est améliorée par des dimensions de cristaux très petites mais toutefois supérieures à une dimension minimum liée à la longueur d'onde de la lumière à réfléchir.

Le Dioxyde de Titane :

- qui a l'indice de réfraction le plus élevé de tous les pigments traditionnels (indice moyen du Rutile synthétique pour une longueur d'onde de 450 nm : 2,921).
- dont il est possible de synthétiser des cristaux de dimension optimum (0,05 - 1,5 μ)
- qui a une très bonne transparence dans le domaine visible

est donc un pigment très performant.

Le Rutile et l'anatase diffèrent par leur comportement dans le domaine des ultra violets. Ce comportement se traduit par des différences de résistance à la lumière, des peintures dans lesquelles ils sont utilisés.

Enfin, on notera que des enductions par des oxydes métalliques permettent d'améliorer la mouillabilité et la dispersibilité des pigments, et par suite d'améliorer la qualité des dispersions.

1.1.2 UTILISATIONS

Nous avons vu les caractéristiques fondamentales des cristaux de Rutile et d'Anatase. Ces propriétés ont entraîné une très grande diffusion du Dioxyde de Titane dans de nombreux domaines.

On relèvera comme principales catégories * :

- les peintures et vernis	50 %
- les papiers	20 %
- les plastiques	10 %
- le caoutchouc	4,5 %
- les revêtements de sols	4 %
- les encres	2,5 %
- les céramiques	2,5 %
- les fibres synthétiques	1,2 %
- divers, dont cosmétiques et produits pharmaceutiques	5,3 %

Le champ d'application d'application du Dioxyde de Titane, par son étendue et ses caractéristiques, fait que la consommation de ce pigment peut, dans une certaine mesure, être considérée comme un indice du degré de développement industriel d'un pays.

En ce qui concerne les répartitions entre secteurs d'application, celles-ci peuvent changer d'un pays à l'autre, mais on notera toutefois que les peintures et vernis représentent plus de la moitié de la consommation totale, les autres secteurs représentant des parts de 3 à 15 % du total.

Dans toutes ces applications, le Dioxyde de Titane constitue une suspension dans les différents milieux.

* La répartition des utilisations qui est indiquée, correspond à la situation U.S. Cette répartition est extraite de l'étude EPA-230/1-73-015

1.1.3. - SITUATION ECONOMIQUE

Il est évident que l'avenir du Dioxyde de Titane est lié au développement de ses domaines d'applications traditionnels. Les effets de concurrence par des produits analogues sont faibles dans ces domaines.

L'accroissement annuel moyen de la consommation mondiale de Dioxyde de Titane est estimé à environ 5%. Toutefois ce taux est actuellement plus important et atteint pour certains pays, l e s U.S.A. notamment, des valeurs de 10 à 15%.

Cette demande importante se traduit par une augmentation des prix qui se situent actuellement aux environs de 430 - 530 U.C. tonne d'Anatase et de 510 - 750 U.C./tonne de Rutile.

Les prix des produits japonais sont des plus élevés ; viennent ensuite les prix européens à l'exception de la France et de la Grande-Bretagne qui sont soumis à la taxation. Enfin, les prix américains seraient inférieurs.

Si l'on considère que les prix moyens européens sont au niveau 1, les prix japonais seraient au niveau 1,6, les prix américains entre 0,85 et 0,95, enfin les prix français et anglais seraient à 0,8. Toutefois il faut noter que ces derniers prix correspondent à une situation de taxation.

1.2. - LES PROCÉDES

PRESENTATION DES PROCÉDES

La fabrication des pigments "Dioxyde de Titane" consiste à préparer un Dioxyde de Titane de très haute pureté à partir d'un minerai qui le contient déjà, mais mélangé à d'autres éléments.

Aucun procédé industriel de préparation de Dioxyde de Titane ne permet d'"extraire" sélectivement le Dioxyde de Titane.

En fait les deux seuls procédés industriels existant consistent en une attaque de l'ensemble du minerai, suivie d'opérations sélectives pour extraire le composé du Titane. Une dernière étape permet d'obtenir le Dioxyde de Titane à partir du composé intermédiaire.

Ces deux procédés sont, le procédé dit "au sulfate" et le procédé "au chlore".

Dans le premier, l'ensemble du minerai est attaqué par de l'acide sulfurique, puis l'hydroxyde de Titane est précipité sélectivement. Enfin le Dioxyde de Titane est obtenu par calcination de l'hydroxyde.

Dans le cas du procédé au Chlore, l'ensemble du minerai est chloré, le Tetra-chlorure de Titane formé est d'abord séparé des autres chlorures par des moyens mécaniques, puis il est distillé. Enfin le Dioxyde de Titane est obtenu par oxydation du Tétra-chlorure de Titane.

1.3. - LES MATIERES PREMIERES

(On pourra se reporter au chapitre 5)

La totalité du Dioxyde de Titane est préparée à partir de minerai naturel. Le Titane y est essentiellement contenu à l'état de Titanate de Fer pour les minerais les plus ordinaires (Ilménite) et déjà sous forme de TiO_2 cristallisé (forme Rutile) pour les minerais les plus riches.

Si les réserves de minerai du type Rutile sont faibles et en voie d'épuisement, par contre les réserves de minerais ordinaires tels que l'Ilménite sont extrêmement importantes.

Il en existe notamment d'énormes gisements au Canada et en Norvège.

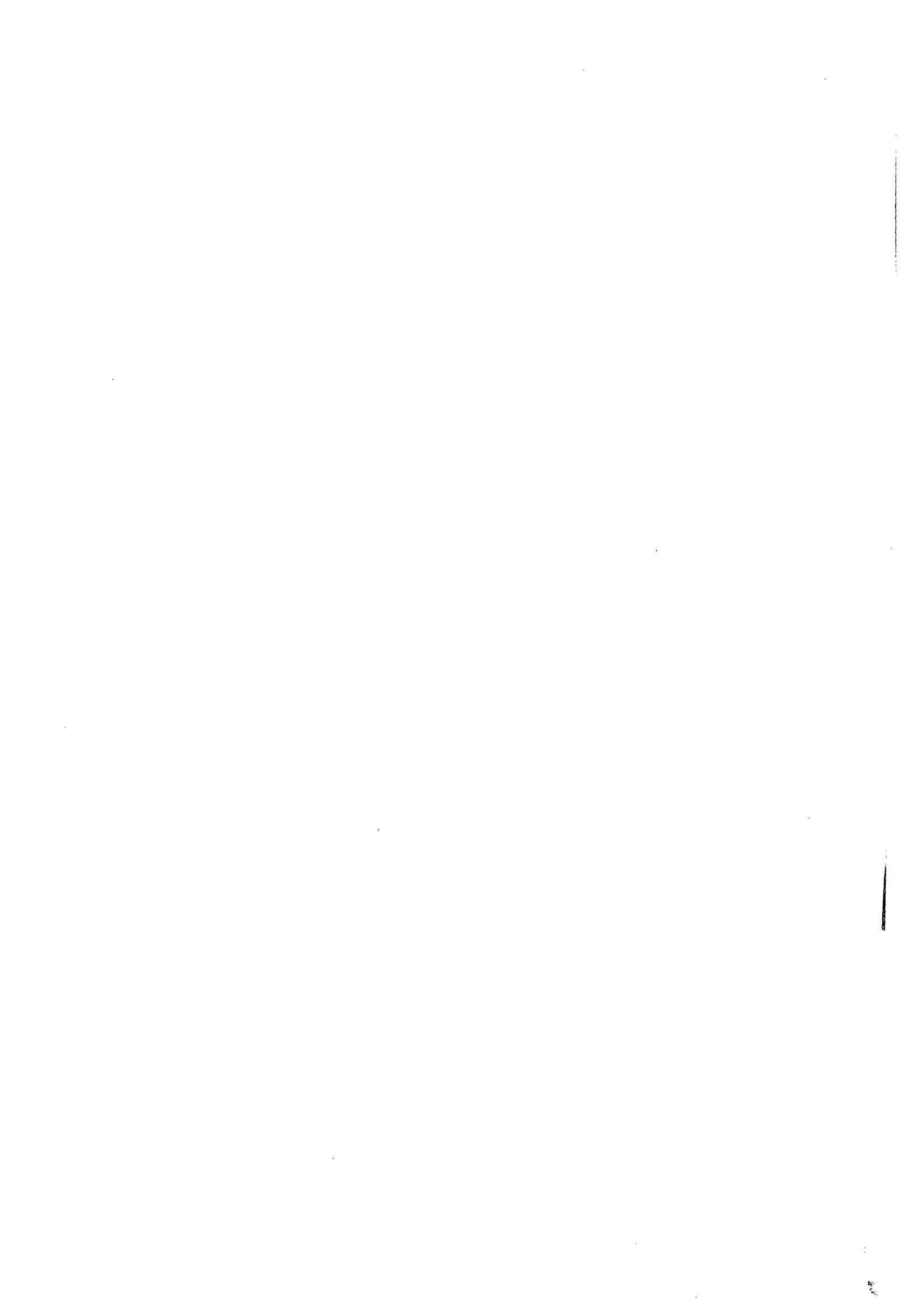
Globalement la disponibilité en minerai ne devrait pas poser de problèmes dans les soixantes quinze années à venir.

Enfin on notera (voir chapitre 5) un très gros effort de recherche et de développement pour la préparation d'un minerai très riche en TiO_2 (Rutile synthétique) à partir de minerai du type de l'Ilménite.

Section 2

PROCEDES DE FABRICATION DE TiO₂

2.1. - <u>PROCEDE SULFATE</u>	2.I
2.1.1. - Description du procédé	2.I
2.1.2. - Investissement	2.I3
2.1.3. - Coût de production	2.I3
2.1.4. - Prix des produits finis	2.I5
2.2. - <u>PROCEDE CHLORE</u>	2.I6
2.2.1. - Description du procédé	2.I6
2.2.2. - Investissement	2.26
2.2.3. - Coût de production	2.26
2.2.4. - Marché	2.28



2.1. - PROCÉDE SULFATE

2.1.1. - DESCRIPTION DU PROCÉDE

Les procédés de préparation du Dioxyde de Titane consistent à obtenir un composé très pur à partir d'un minerai qui contient déjà du TiO_2 sous forme cristalline en association avec d'autres composants qui sont alors considérés comme des impuretés (voir chapitre 5 "Producteurs de Minerai").

Pour réaliser la séparation du TiO_2 des autres composants il est possible de mettre en solution la totalité du minerai, puis d'effectuer une précipitation sélective du Titane sous forme d'hydroxyde. Cet hydroxyde est ensuite calciné pour donner le Dioxyde de Titane pur. Le procédé sulfate suit ces grandes étapes.

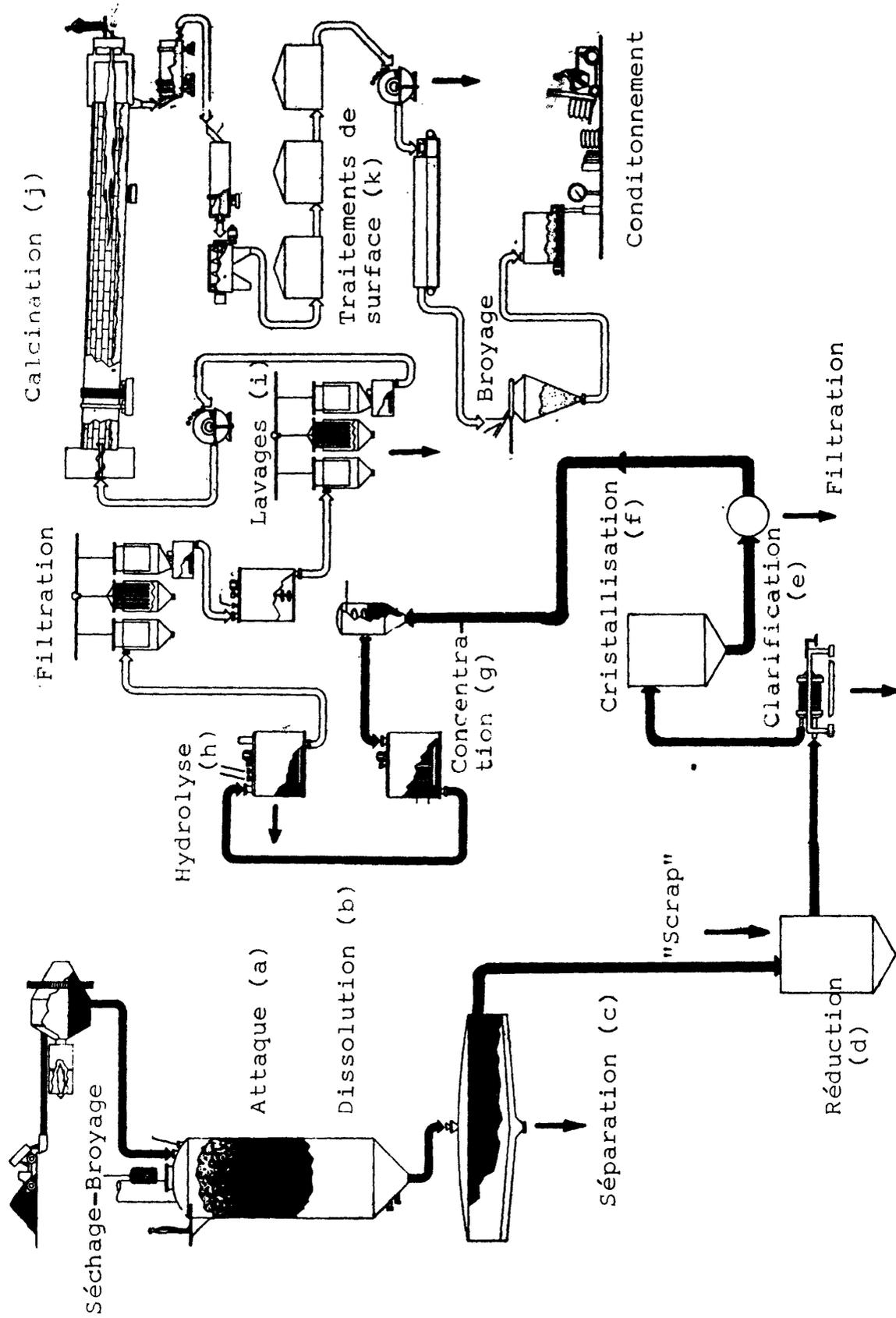
Si le principe du procédé est particulièrement simple sa pratique conduit à des opérations complexes nécessitant un contrôle très précis de nombreux paramètres. Ces principales opérations sont:

- . Attaque du Minerai par de l'acide sulfurique concentré.
- . Dissolution de la masse formée après attaque sulfurique.
- . Séparation de la fraction de minerai non attaquée
- . Réduction des ions ferriques en solution.
- . Clarification de la solution.
- . Cristallisation et séparation d'une partie du sulfate ferreux en solution.
- . Concentration de la solution.
- . Hydrolyse du sulfate de Titanyle et séparation de l'hydroxyde de Titane ainsi formé.
- . Lavages de l'hydroxyde de Titane.
- . Calcination de l'hydroxyde de Titane pour former le Dioxyde de Titane.
- . Traitement de surface du pigment brut (finition).

Ces différentes étapes sont reprises plus en détails dans la suite du chapitre. On peut également se reporter au schéma n° 2.1. de la page suivante:

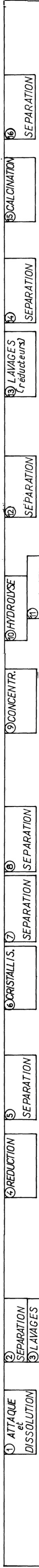
Nota: Les références indiquées sur ces schémas seront utilisées dans le chapitre 3 "Les Rejets".

PRINCIPALES ETAPES DU PROCEDE SULFATE



SCHEMA 2.1.





MINERAL	%
TiO ₂	45,2
FeO	33,5
Fe ₂ O ₃	12,5
divers	8,8
TOTAL	100

ACIDE SULFURIQUE	(100%)
H ₂ SO ₄	404,8

TiOSO ₄	2131,8
FeSO ₄	1892
Fe ₂ (SO ₄) ₃	781,2
H ₂ SO ₄	1714,8
divers	163,7

TiOSO ₄	6
FeSO ₄	124
H ₂ SO ₄	300
H ₂ O	114,3
divers	3,8

TiOSO ₄	2131,8
FeSO ₄	1199,8
Fe ₂ (SO ₄) ₃	1595,5
divers	341

TiOSO ₄	2131,8
FeSO ₄	1199,8
Fe ₂ (SO ₄) ₃	1595,5
divers	341

TiOSO ₄	2131,8
FeSO ₄	1199,8
Fe ₂ (SO ₄) ₃	1595,5
divers	341

TiOSO ₄	2131,8
FeSO ₄	1199,8
Fe ₂ (SO ₄) ₃	1595,5
divers	341

TiOSO ₄	2131,8
FeSO ₄	1199,8
Fe ₂ (SO ₄) ₃	1595,5
divers	341

TiOSO ₄	2131,8
FeSO ₄	1199,8
Fe ₂ (SO ₄) ₃	1595,5
divers	341

TiOSO ₄	2131,8
FeSO ₄	1199,8
Fe ₂ (SO ₄) ₃	1595,5
divers	341

TiOSO ₄	2131,8
FeSO ₄	1199,8
Fe ₂ (SO ₄) ₃	1595,5
divers	341

TiOSO ₄	2131,8
FeSO ₄	1199,8
Fe ₂ (SO ₄) ₃	1595,5
divers	341

TiOSO ₄	2131,8
FeSO ₄	1199,8
Fe ₂ (SO ₄) ₃	1595,5
divers	341

TiOSO ₄	2131,8
FeSO ₄	1199,8
Fe ₂ (SO ₄) ₃	1595,5
divers	341

TiO ₂ (H ₂ O) ₂	1479
H ₂ SO ₄	100

TiO ₂ (H ₂ O) ₂	1479
H ₂ SO ₄	660
divers	113,6
H ₂ SO ₄	400

H ₂ SO ₄	250
--------------------------------	-----

TiOSO ₄	6
FeSO ₄	124
H ₂ SO ₄	300
H ₂ O	114,3
divers	3,8

TiOSO ₄	3
FeSO ₄	46
H ₂ SO ₄	800
H ₂ O	2237
divers	7380
	2174

TiOSO ₄	40
FeSO ₄	1076
H ₂ SO ₄	2847
H ₂ O	16237
divers	333

TiOSO ₄	40
FeSO ₄	2808
H ₂ SO ₄	2870
H ₂ O	16237
divers	586

TiOSO ₄	1732
FeSO ₄	23
H ₂ SO ₄	460
divers	253

TiOSO ₄	1614
divers	

TiOSO ₄	2131,8
FeSO ₄	1892
Fe ₂ (SO ₄) ₃	781,2
H ₂ SO ₄	1544,8
divers	325,1

TiO ₂	1000
------------------	------

NOTE
- LES MASSES FIGURANT SUR
CE SCHEMA NE SONT QU'INDICATIVES.
- POUR LE BILAN MATIERE, ON SE
REPORTERA AU CHAPITRE 3.2.1.

CHIMIE DEVELOPPEMENT INTERNATIONAL
(29.01) 4 - 1974
M.P.: ILMENITE NORVEGIENNE

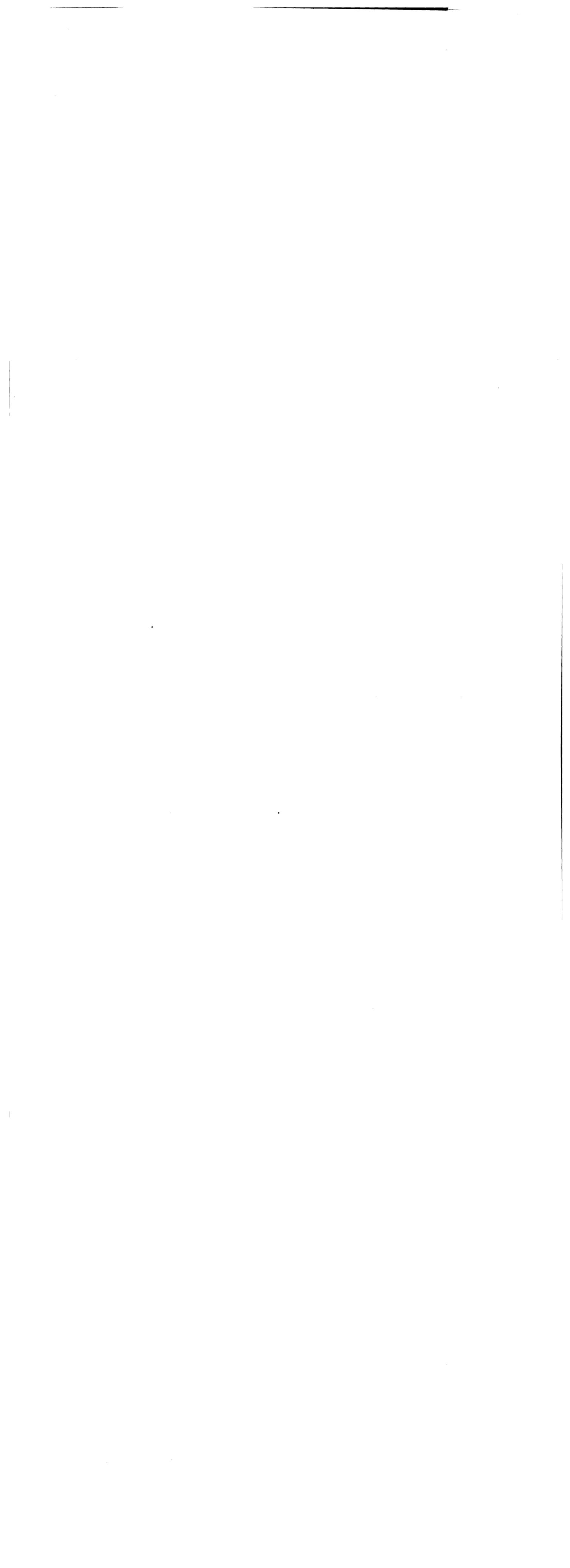
EFFLUENT 4	
H ₂ SO ₄	910
H ₂ O	10 000
divers	12316
FeSO ₄	400

EFFLUENT LIQUIDE GLOBAL	
TiOSO ₄	40
FeSO ₄	1076
H ₂ SO ₄	2847
H ₂ O	16237
divers	333

Mise en solution des cristaux dans l'effl. liquide	
TiOSO ₄	40
FeSO ₄	2808
H ₂ SO ₄	2870
H ₂ O	16237
divers	586

EFFLUENT 2 (copperas)	
TiOSO ₄	1732
FeSO ₄	23
H ₂ SO ₄	460
divers	253

EFFLUENT 1 (insolubles)	
SiO ₂	
TiO ₂	
Al ₂ O ₃	
Cr ₂ O ₃	
+ Oxydes divers	1614



a) Attaque du Minerai par l'acide sulfurique

L'Ilménite est insoluble dans l'eau et dans les acides dilués. Le but de l'attaque par l'acide sulfurique est donc de transformer l'Ilménite en un composé qui pourra être dissous dans l'eau.

Pour effectuer cette attaque, il est nécessaire d'utiliser de l'acide sulfurique concentré, à environ 89%; de plus l'ilménite doit être préalablement broyée et séchée. La réaction se déclenche brutalement à partir d'une certaine température qui dépend entre autre de la composition du minerai. En effet, la résistance de la structure cristalline du minerai à l'acide sulfurique dépend beaucoup de la fraction de TiO_2 contenu dans cette structure.

La réaction s'accompagne d'un important dégagement de vapeur et conduit à la formation d'une masse poreuse constituée:

- . de sulfate de Titanyle ($TiOSO_4$)
- . des sulfates ferreux et ferriques
- . des sulfates des métaux secondaires
- . des composés non attaqués.

Les composés non attaqués sont essentiellement, la Silice (SiO_2), le silicate de Zirconium, et la fraction de TiO_2 qui dans le minerai avait déjà la structure cristalline du Rutile.

La dissolution par l'eau, de cette masse ne se fait qu'après quelques heures de mûrissement.

En ce qui concerne cette étape, on retiendra:

- . La sensibilité des paramètres à la composition du minerai.
- . Qu'une partie du minerai n'est pas attaquée.
- . Que la nature chimique du produit résultat de l'attaque n'est pas très bien définie.
- . Que certains producteurs utilisent des additifs (par ex. Sb_2O_3) au cours de cette étape.

Cette attaque est presque exclusivement réalisée en discontinu .

b) Dissolution de la masse formée après attaque

La formation d'une masse poreuse lors de l'attaque, en permet la dissolution dans la cuve d'attaque même.

Cette dissolution est effectuée à l'aide d'eaux de lavages en provenance du procédé. Ces eaux sont légèrement acides.

La température doit être assez haute pour permettre une dissolution rapide, mais assez basse pour éviter une hydrolyse de sulfate de Titanyle qui entrainerait des pertes en Titane.

On obtient une solution de:

- . Sulfate de Titanyle
- . Sulfates de Fer
- . Sulfates de métaux secondaires

avec en suspension les éléments non-attaqués, précédemment décrits.

c) Séparation de la fraction de minerai non-attaqué

La solution obtenue lors de l'étape précédente, est décantée de façon à séparer la suspension des résidus non attaqués. Ces résidus sont appelés "insolubles".

L'essentiel de ces "insolubles" est constitué de Silice (SiO_2), d'Alumine, de silicate de Zirconium, de Rutile (TiO_2) et d'oxydes divers pouvant contenir des métaux lourds.

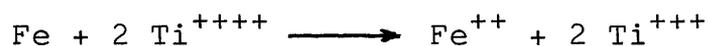
d) Réduction des ions ferriques en solution

Nous avons vu qu'une des étapes "clés" du procédé était la précipitation sélective de l'hydroxyde de Titane, or la zone de pH à l'intérieur de laquelle l'oxyde ferrique est insoluble est très proche de celle de l'hydroxyde de Titane. En réduisant les ions ferriques à l'état d'ions ferreux on diminue les risques d'une co-précipitation nuisible à la pureté du produit final.

Les méthodes possibles de réduction sont diverses, on peut citer entre autre la réduction électrique. Toutefois, industriellement, on n'utilise que la réduction par des ferrailles ("Iron scrap")



La quasi totalité des ions ferriques est réduite ainsi qu'une petite fraction des ions Titane (environ 5%)



La présence d'ion Titane trivalent permet de maintenir des conditions réductrices dans le milieu.

e) Clarification de la solution après réduction

A ce stade, la clarification de la solution nécessite des agents auxiliaires du type "floculant". La séparation se fait ensuite par décantation et filtration. Les produits séparés sont mélangés aux insolubles.

f) Cristallisation du sulfate ferreux

Afin d'éviter une co-précipitation du Fer lors de l'hydrolyse du sulfate de Titanyle, il est nécessaire de réduire la concentration des ions ferreux dans la solution. Toutefois la quantité résiduelle de sulfate ferreux doit être contrôlée, dans la mesure ou le rapport des concentrations "ions Fer/ions Titane" est un paramètre important lors des étapes ultérieures.

La cristallisation du sulfate ferreux par refroidissement de la solution à environ 10°C permet d'atteindre la concentration résiduelle de sulfate ferreux souhaitable. Le sulfate ferreux est ensuite séparé à l'aide de filtres rotatifs. La forme chimique du sulfate ferreux ainsi cristallisé est $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, et contient de plus une certaine quantité d'acide absorbé. Ce composé est communément appelé "Copperas".

On remarquera que la cristallisation du sulfate ferreux entraîne d'autres ions présents dans la solution. Ce dernier point sera repris dans le chapitre 3 "Rejets".

Enfin il faut noter que le but de cette cristallisation étant de réduire la concentration du sulfate ferreux dans la solution, elle n'est pas nécessaire, quand cette concentration est déjà faible. C'est le cas notamment lorsque le minerai utilisé est du slag canadien qui ne contient qu'une assez faible quantité d'oxyde ferreux.

g) Concentration de la solution

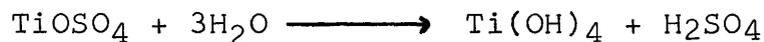
La concentration se fait sous pression réduite de façon à limiter la température d'ébullition et ainsi prévenir une hydrolyse prématurée.

En fin d'opération la concentration de TiO_2 dans la solution est environ 250 g/l.

h) Hydrolyse du sulfate de Titanyle et séparation de l'hydroxyde de Titane

Cette étape est probablement la plus importante et la plus délicate de l'ensemble du procédé.

Globalement la réaction d'hydrolyse peut s'écrire:



mais les mécanismes de formation sont en fait très complexes.

L'hydrolyse se fait par chauffage et addition de germes de Rutile très purs qui favorisent la formation des structures cristallines souhaitées. La solution ne doit pas contenir d'ions ferriques qui co-précipiteraient et nuiraient à la qualité du produit.

Les principaux paramètres de l'hydrolyse sont:

Le type et la quantité de germes utilisés.

- . la concentration de la solution
- . l'indice d'Acide
- . le chauffage (durée, intensité)

En fin d'hydrolyse, on peut ajouter une certaine quantité d'eau pour augmenter le rendement de l'opération par rapport au TiO_2 .

On notera qu'une certaine quantité d'impuretés telles que Fer, Chrome et Vanadium, est entraînée avec le précipité d'hydroxyde de Titane; de plus, de l'acide sulfurique est très fortement absorbé dans ce précipité.

i) Lavages de l'hydroxyde de Titane

Lors de la précipitation de l'hydroxyde de Titane, certaines impuretés sont entraînées avec le précipité et pourraient être très gênantes par la suite.

Pour éliminer ces impuretés, l'hydroxyde de Titane est remis en suspension dans un milieu réducteur constitué par une solution d'acide sulfurique et de Zinc. Les impuretés telles que le Fer, le Chrome et le Vanadium sont ainsi remises en solution et peuvent être séparées de l'hydroxyde de titane insoluble. Un dernier rinçage permet d'éliminer une partie de l'acide sulfurique absorbé.

Toutefois une quantité résiduelle (environ 7% /poids TiO_2) d'acide sulfurique ne peut pas être éliminée par simple rinçage. Cet acide sera éliminé au cours de la calcination.

j) Calcination de l'hydroxyde de Titane

La calcination se fait dans un four rotatif dans lequel le produit progresse lentement. Le temps de séjour est de l'ordre de 12 heures.

Après les derniers rinçages et avant la calcination, on a ajouté à l'hydroxyde, divers additifs qui influenceront sur la croissance des cristaux de pigment. On peut citer comme additifs, des carbonates ou phosphates alcalins, l'oxyde d'antimoine..... etc.

Au cours de la calcination, l'hydroxyde de Titane est d'abord séché puis deshydraté, pour former le Dioxyde de Titane. Simultanément le SO_3 absorbé est éliminé. Quand le produit arrive en fin de calcination, il y a transformation du produit en une structure cristalline particulière de Rutile.

Ces différentes étapes correspondent à une progression dans le four et correspondent également à une évolution de la température de $250^\circ C$ jusqu'à environ $1000^\circ C$.

Après calcination le produit est désagrégé de façon à séparer les cristaux élémentaires. Une partie importante du produit est vendue telle quelle . Il s'agit plus particulièrement de produits destinés à l'industrie des matières plastiques et des peintures extérieures (environ 40% de la totalité) Le restant du produit subira des traitements de surface.

k) Traitement de surface (finition)

Le but des traitements de surface est d'améliorer les propriétés de dispersion et de tenue à la lumière des pigments.

Ce traitement se fait par voie humide et consiste à co-précipiter sur les grains de Dioxyde de Titane, des hydroxydes de silice et d'Aluminium. Les quantités déposées sont variables suivant les qualités de pigments désirées.

Enfin le pigment est séché puis à nouveau désagrégé dans un broyeur à jet de vapeur surchauffée pour donner le produit final. Il est possible d'ajouter des agents de dispersion organiques, lors de cette dernière étape.

On notera que c'est dans ces opérations de finitions du Pigment que réside une part importante du know-how des différents producteurs.

Le temps de séjour du produit dans l'unité de production pour l'ensemble de ces opérations est d'environ 24 h.

2.1.2. - INVESTISSEMENT

Le montant des investissements de production dépend dans une très large mesure, de la localisation des unités. D'autre part, les investissements indiqués pour certaines extensions ne peuvent pas être considérés comme très significatifs.

De l'avis des producteurs on peut estimer à environ 1100 - 1200 U.C./t/an de TiO_2 l'investissement total correspondant à une unité d'une capacité de l'ordre de 100 t/j de TiO_2 fonctionnant avec le procédé au sulfate. Les usines de capacités plus importantes sont souvent constituées de sections dont les capacités unitaires sont de l'ordre de 100t/j. Cette fourchette relative au coût d'investissement restera donc valable pour des usines de plus fortes capacités.

2.1.3. - COÛT DE PRODUCTION

Nous avons fait figurer page suivante une économie de procédé calculée dans le cas de l'utilisation d'Ilménite comme matière première.

L'étape de finition représente une part importante de la valorisation du produit.

ÉTUDE ÉCONOMIQUE DE PROCÉDÉ

2-14

1974

PRODUCTION de TiO₂
PAR LE PROCÉDÉ SULFATE

Emplacement : Europe
Capacité :
Production : 60.000 t/an de TiO₂

Inv. limites de batterie _____
Inv. Off-sites _____
Inv. Total 66 millions U.C.
Fonds Roult. Initial _____
Inv. +Fonds Initial _____

MATIERES PREMIERES et autres consommables	Quantité	Unité	Prix U.C.	Coût/An U.C.	Coût/Unité U.C.
Acide sulfurique	174.000	t	30	5.220.000	
Ilménite	120.000	t	29	3.480.000	
Matières diverses	36.000	t	30	1.080.000	
COUT des MATIERES PREMIERES Total Partiel :				9.780.000	163,00
UTILITES	Quantité	Unité	Prix U.C.	Coût/An U.C.	Coût/Unité U.C.
Electricité	60 M*	kwh	0,016	960.000	
Eau de réfrigération	10,2 M*	m3	0,008	81.600	
Eau de chaudière					
Eau de procédé	4,4 M*	m3	0,08	352.000	
Vapeur	384.000	t	5	1.920.000	
fuel	40.800	t	50	2.040.000	
COUT des UTILITES Total Partiel :				5.353.600	89,22
DEPENSES d'EXPLOITATION	Nombre	Coût Unitaire		Coût/An U.C.	Coût/Unité U.C.
Main d'oeuvre	472	10.000/an		4.720.000	
Main d'oeuvre Supervision					
Entretien (Matière & Personnel)= 3 %ILB+ 3 % IOS				1.980.000	
COUT d'EXPLOITATION Total Partiel :				6.700.000	111,66
FRAIS GENERAUX					
Amortissement 10% Invest. total				6.600.000	
Assurances et Taxes 1,5% Invest. Total				990.000	
Frais généraux usine voir main d'oeuvre					
Frais généraux siège 20% /main d'oeuvre				944.000	
COUT des FRAIS GENERAUX Total Partiel :				8.534.000	142,23
SOUS-PRODUITS CREDIT	Quantité	Unité	Prix	Crédit/An	Crédit
CREDIT des SOUS-PRODUITS Total Partiel :					
PRIX de REVIENT				30.367.600	506,11
REMUNERATION du CAPITAL NON COMPTEE					
Frais de Vente (Administratifs, Emballages, etc.)					
PRIX de CESSION					

NB= M* = Million

2.1.4. - PRIX DES PRODUITS FINIS

Les prix indiqués ci-dessous sont ceux publiés par la revue European Chemical News.

Prix hors Taxe		U.S.A.	BELG.	FRANCE	R.F.A.	Holl.	Ital.	G.B.
Lots de 20 t		Cents/ lb	Francs/ Kg	Francs/ Kg	D.M./ Kg	Fl/ Kg	Lire/ Kg	£/ 100 Kg
Aout 1971	Anatase	26,0	20,5	2,12	1,65	1,71	294	21,00
	Rutile	26,5	25,5	2,53	2,05	1,91	336	23,40
Janv. 72	Anatase	26,0	20,5	2,12	1,46	1,71	291	21,00
	Rutile	26,5	25,5	2,53	2,05	1,91	333	23,40
Aout 1972	Anatase	26,0	20,5	2,12	1,46	1,71	296	21,00
	Rutile	26,5	25,5	2,53	2,05	1,91	338	23,40
Janv. 73	Anatase	26,0	21,7	2,12	1,46	1,71	307	21,00
	Rutile	26,5	26,8	2,53	2,05	1,91	348	23,40
Oct. 73	Anatase	27,5	21,2	2,12	1,46	1,70	350	21,00
	Rutile	27,5	26,8	2,93	2,05	1,93	420	23,40
Avril 74	Anatase	27,5	28,00	2,12	1,46	1,95	350	21,00
	Rutile	28,5	32,00	2,53	2,05	2,18	425	23,40

Prix hors taxe		U.C/kg						
Lots de 20 t								
Juillet 74	Anatase	0,458	0,570	0,333	0,432	0,561	0,585	0,380
	Rutile	0,500	0,676	0,580	0,674	0,671	0,713	0,424

Les prix en U.C/kg de Juillet 1974, sont basés sur les cours du 16.7.74 et en considérant que 1 U.C = 50 FB.

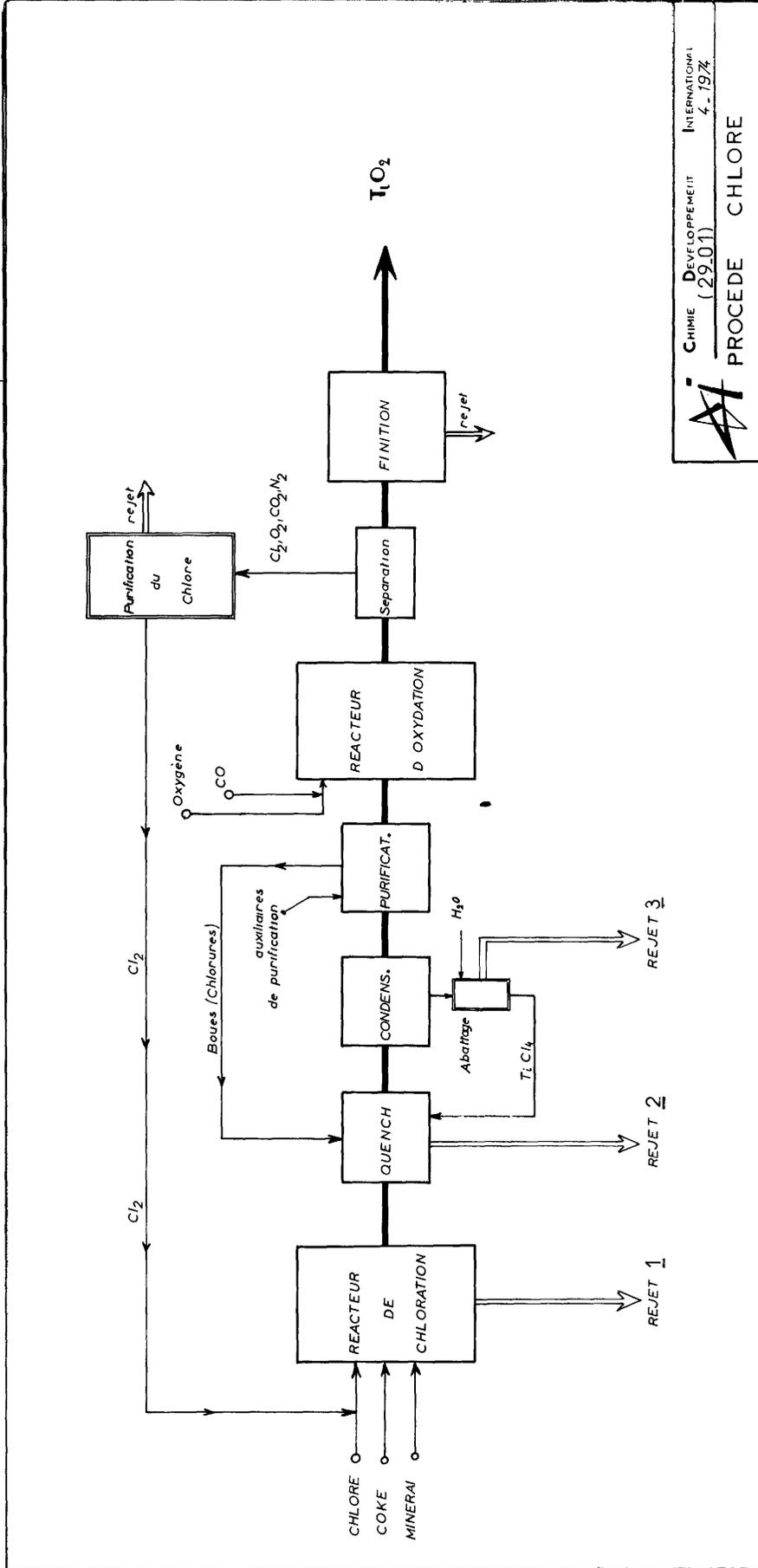
2.2. - PROCEDE CHLORE

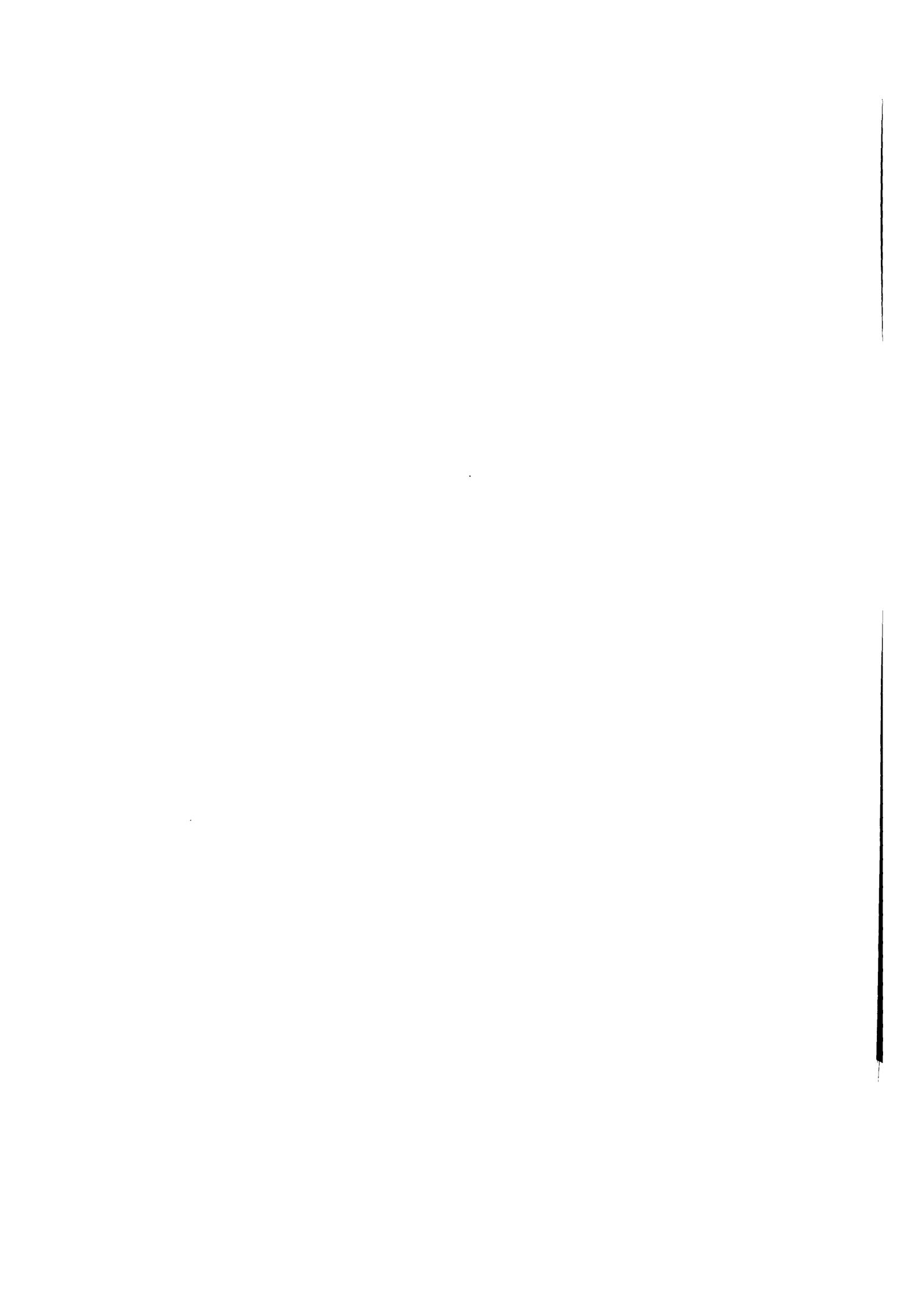
2.2.1. - DESCRIPTION DU PROCEDE

Le procédé au chlore se compose schématiquement des étapes ci-après:

- . Chloration du minerai pour le transformer en un mélange gazeux
- . Condensation fractionnée des impuretés, principalement du chlorure de Fer, et du tétrachlorure de Titane.
- . Purification du tétrachlorure de Titane $TiCl_4$
- . Conversion du tétrachlorure $TiCl_4$ en dioxyde de Titane TiO_2 par action de l'oxygène, avec libération du chlore et recyclage de celui-ci à la première étape.

Ces différentes étapes sont passées en revue ci-après, avec indication des diverses variantes de mise en oeuvre. Il semble que, contrairement au procédé au sulfate, qui est mis en oeuvre de façon assez similaire par les différents producteurs, il existe des différences beaucoup plus profondes entre les façons de procéder des opérateurs de procédés au chlore.





a) Chloration du minerai

Nous reviendrons ci-après sur les matières premières utilisables. Toutefois, le minerai type pour le procédé au chlore est le rutile dont les compositions typiques sont données au chapitre 2.2.

Il s'agit donc d'une matière première très riche en TiO_2 , de l'ordre de 96% au minimum. Un tel minerai est d'ailleurs insensible à l'acide sulfurique qui ne peut attaquer une structure cristalline à plus d'environ 90% de titane exprimé en TiO_2 .

Par action du chlore à haute température (800-1000°C) la plupart des oxydes métalliques contenus dans le minerai sont transformés en chlorures sublimables, une faible fraction (2%) environ restant inattaquée.

La réaction nécessite l'emploi d'un agent réducteur pour fixer l'oxygène des oxydes, la réaction principale s'écrivant par exemple:



En pratique, on utilise généralement du coke de pétrole pour jouer ce rôle réducteur. Cette réaction est effectuée dans un réacteur cylindrique vertical. La littérature décrit des réacteurs fluidisés et des réacteurs à lit mobile où les réactifs sont introduits sous forme de briquettes. Il semble toutefois que les installations industrielles existantes reposent exclusivement sur des réacteurs à lit fluidisé.

La technologie de ces réacteurs est évidemment difficile puisque le milieu réactionnel, à la température où il est porté, attaque violemment tous les métaux et une bonne partie des produits réfractaires. Il est donc indispensable que les enveloppes soient maintenues à des températures plus basses leur permettant de résister à la corrosion. Les grilles de fluidisation portant la masse solide et assurant la distribution du gaz posent également des problèmes difficiles, et un certain nombre de brevets portent sur les modes de réalisation de ces dispositifs.

Le rutile et le coke d'alimentation sont d'abord séchés, puis envoyés au réacteur sous forme d'un mélange finement broyé. Les résidus qui ont échappé à la volatilisation correspondent aux éléments les plus difficiles à chlorer (oxyde de Zirconium, silice), ou dont les chlorures sont les moins volatils (chrome, manganèse, potassium). Le tableau - 2.2.-1 - donne les points de fusion et de volatilisation des chlorures des éléments susceptibles de se rencontrer dans les minerais. Il s'y ajoute une petite quantité de minerai non attaquée, la réaction se faisant en léger défaut de chlore pour éviter d'avoir du chlore libre en sortie de réacteur, ainsi qu'un léger excès de coke.

Au total, la récupération du TiO_2 présent dans l'alimentation sous forme de $TiCl_4$ vaporisé se fait à 98% environ.

b) Condensation

Le gaz à haute température sortant du réacteur sont refroidis en 2 stades:

Le premier stade constitue un quench où on ramène les gaz vers 150°C par injection de TiCl_4 liquide. Outre le tétrachlorure, on injecte à ce quench les boues, résidus de purification du tétrachlorure. Ces boues contiennent divers chlorures solides, imprégnés de TiCl_4 , et cette opération permet de récupérer ce dernier qui se trouve revaporisé et renvoyé à la condensation finale. On pulvérise cette suspension par exemple au moyen d'une turbine tournant à grande vitesse, en haut d'une chambre parcourue de bas en haut par les gaz chauds. A la température de 150-160°C utilisée, il n'y a pas de condensation de TiCl_4 , mais au contraire une revaporisation de celui qui est contenu dans les suspensions recyclées. Par contre on se trouve au dessous du point de solidification des autres chlorures, sauf en ce qui concerne le chlorure de vanadium.

On arrive ainsi, à précipiter sous forme solide un mélange de chlorures de Fer et des divers autres métaux correspondant à la majeure partie de ce qui a été introduit avec le minerai.

La condensation finale comporte un arrosage au TiCl_4 dans une tour à contre-courant, suivi d'une condensation sur condenseur à surface réfrigérée vers - 15°C. On peut régler les températures dans la tour à contre-courant de telle manière qu'il n'y ait pas de condensation nette de TiCl_4 à son niveau, de telle façon que la production nette provienne uniquement de la condensation finale, donnant ainsi un produit de pureté maximum.

Le tétrachlorure de Titane ainsi obtenu contient de petites quantités de Silicium, Vanadium, Aluminium et très peu de Fer. Il est acheminé vers la purification finale.

Le gaz sortant de la condensation finale est composé principalement de CO et CO₂ provenant de la réduction des oxydes par le Coke introduit au réacteur, avec un peu d'azote provenant du recyclage de chlore.

Ce gaz contient en outre un peu de TiCl₄ et d'HCl provenant de l'action des traces d'eau qui ont pu s'introduire dans le système. Il peut être rejeté à l'atmosphère après passage dans un scrubber à circulation d'eau.

c) Purification

Le $TiCl_4$ obtenu précédemment peut être amené au degré de purification désiré par une redistillation, sauf en ce qui concerne l'impureté vanadium. Le chlorure de vanadium a déjà un point de distillation proche de celui du $TiCl_4$ ($154^\circ C$ contre $136,4^\circ C$). D'autre part le vanadium est en partie présent sous forme d'une oxychlorure qui a un point d'ébullition encore plus voisin ($126,7^\circ C$).

Une méthode chimique est donc nécessaire pour éliminer l'oxychlorure de vanadium. Un agent réducteur, par exemple une huile minérale ou végétale ou un mélange plus ou moins complexe de divers produits, est ajouté au $TiCl_4$ brut et on le fait ainsi bouillir à reflux, avant de distiller le produit. Dans ces conditions, on obtient un dépôt carboné qui fixe les impuretés sous forme non volatile, et on recueille d'une part le $TiCl_4$ redistillé qui constitue le produit final et une suspension contenant le carbone et les impuretés avec une certaine quantité de $TiCl_4$.

En effet, il n'est pas bon de chercher à pousser à fond cette récupération, sous peine de retrouver à nouveau une partie des impuretés dans le tétrachlorure distillé.

Cette bouillie peut être recyclé au premier quench, pour récupération du $TiCl_4$ comme il a été indiqué au paragraphe b).

d) Oxydation du tétrachlorure de Titane

Le tétrachlorure de Titane très pur ainsi obtenu est transformé en oxyde par action de l'oxygène à très haute température (2.000°C).

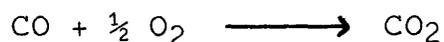
Il y a deux variantes principales du procédé pour l'obtention de cette haute température:

- . Préchauffer de l'oxygène
- . Utiliser un combustible gazeux auxiliaire de préférence CO qui ne produit pas d'eau.

La réaction principale s'écrit:



avec éventuellement la réaction auxiliaire



Le bioxyde de Titane en microcristaux propres à l'utilisation comme pigment est obtenu directement. La taille des cristaux peut être contrôlée et ajustée en agissant sur la proportion de gaz inerte porteur.

Le chlore régénéré dans cette réaction peut être recyclé à la réaction de chloration.

Dans le cas du procédé avec préchauffage d'oxygène, le chlore obtenu est suffisamment concentré pour être renvoyé directement à la chloration.

Par contre dans le cas de l'utilisation d'un gaz combustible auxiliaire destiné à la production in situ des calories nécessaires, le chlore régénéré se trouve dilué par le CO_2 ainsi produit. Il ne peut donc être recyclé directement et on doit d'abord le séparer par liquéfaction pour pouvoir le renvoyer à la chloration.

Bien que cette opération soit simple dans son principe, il est facile de comprendre que la réalisation technologique est difficile et coûteuse.

Le préchauffage d'oxygène à haute température nécessite des métaux très nobles. D'autre part le réacteur d'oxydation lui-même doit résister aux hautes températures en présence de chlore et d'oxygène, et il doit également assurer une évacuation régulière du bioxyde de titane produit, sans être sujet à des bouchages.

Ces techniques n'ont pu vraiment être maîtrisées que par un petit nombre de sociétés, au prix d'efforts de développement considérables et d'un coût élevé.

De nombreux brevets couvrent les dispositifs de réalisation. Mais il n'est pas aisé de savoir ce que sont exactement les techniques effectivement utilisées, ces détails étant considérés comme hautement confidentiels par les producteurs.

Cette information est d'ailleurs de peu d'intérêt dans le cadre de la présente étude, d'autant plus qu'il s'agit d'une opération essentiellement propre: on part d'un intermédiaire très pur le TiCl_4 , et on arrive directement au produit fini solide, tandis qu'on recycle l'effluent gazeux.

Une purge gazeuse est néanmoins nécessaire dans le cas de l'utilisation d'un gaz combustible auxiliaire. Elle est constituée par le CO_2 de combustion après liquéfaction du chlore. Elle contiendra donc un peu de chlore libre qui peut être retenu par un scrubber à la soude où il est transformé en hypochlorite.

e) Traitement de surface

Les cristallites obtenus dans l'oxydation du TiCl_4 peuvent être utilisés directement comme pigments. Ils peuvent subir un traitement de surface comme dans le cas des produits du procédé au sulfate.

Ces traitements peuvent donner lieu à divers effluents. Sur ce sujet nous renvoyons le lecteur au chapitre 3.1.

f) Variantes de procédé

Nous avons signalé au cours de l'exposé les principales variantes de réalisation des diverses étapes du procédé.

Une variante plus fondamentale est constituée par l'utilisation de matières premières moins riches que le rutil.

En fait, un seul producteur au monde, DuPont de Nemours utilise actuellement de semblables alimentations, et il n'a pour le moment aucune exploitation de ce type en Europe.

Il semble que DuPont utilise des alimentations complexes, correspondant à l'ensemble de ses ressources minières: Rutil, Leucoxène, Ilménite. Une usine américaine est donnée comme ayant une alimentation moyenne à 66% de TiO_2 .

Nous n'avons pas connaissance des détails du procédé utilisé par DuPont. On peut néanmoins penser que dans son principe, la chloration se fait en deux stades.

En effet, si on chlore un minerai riche en Fer, dans des conditions suffisamment modérées, la chloration est sélective et élimine d'abord le Fer, laissant le titane essentiellement inattaqué. On peut donc imaginer qu'une telle opération peut se diviser en 2 phases:

- . Enrichissement par chloration du Fer et volatilisation du chlorure de Fer.
- . Traitement du minerai enrichi dans des conditions voisines de celles d'un procédé normal sur rutil.

2.2.2. - INVESTISSEMENT

Le faible développement du procédé au Chlore en Europe et les difficultés rencontrées lors des démarrages de ces unités rendent difficile l'estimation des investissements. On peut toutefois considérer qu'un investissement de l'ordre de 1.000 U.C./t an de TiO₂ est assez typique pour des unités d'une capacité de 100t/j de TiO₂.

2.2.3. - COÛT DE PRODUCTION

Le manque d'informations relatives à ce procédé ne nous a pas permis d'établir une économie de procédé suivant un cas européen. L'économie de procédé qui figure page suivante et recalculée à partir de données de bases extraites du rapport 230/1-73-015 publié par l'"U.S. Environmental Protection Agency".

ÉTUDE ÉCONOMIQUE DE PROCÉDÉ

2-27
1974

PRODUCTION DE TiO₂
PAR LE PROCÉDÉ AU CHLORE
Emplacement : Europe
Capacité :
Production : 33.000 t/an

Inv. limites de batterie _____
Inv. Off-sites _____
Inv. Total 33 millions
Fonds Roult. Initial U.C.
Inv. +Fonds Initial _____

MATIERES PREMIERES et autres consommables	Quantité	Unité	Prix U.C.	Coût/An U.C.	Coût/Unité U.C.
Rutile	38.610	t	180	6.949.800	
Coke	11.550	t	24	277.200	
Chlore	6.930	t	50	346.500	
COUT des MATIERES PREMIERES Total Partiel :				7.573.500	229,5
UTILITES	Quantité	Unité	Prix	Coût/An	Coût/Unité
Electricité	24,7	kwh	0,016	395.200	
Eau de réfrigération	759.000	m3	0,008	6.072	
Eau de chaudière					
Eau de procédé					
Froid	82.500		3,0	247.500	
Vapeur	8.672	t	50	433.600	32,8
COUT des UTILITES Total Partiel :					
DEPENSES d'EXPLOITATION	Nombre	Coût Unitaire		Coût/An	Coût/Unité
Main d'oeuvre	151	8.000/an		1.208.000	
Main d'oeuvre Supervision	107	12.000/an		1.284.000	
Entretien (Matière & Personnel) = 5 %ILB + 5 % IOS				1.650.000	
COUT d'EXPLOITATION Total Partiel :				4.142.000	125,5
FRAIS GENERAUX					
Amortissement	10% Invest. total			3.300.000	
Assurances et Taxes	1,5% Invest. total			495.000	
Frais généraux usine	voir main d'oeuvre				
Frais généraux siège	20% main d'oeuvre			498.400	
COUT des FRAIS GENERAUX Total Partiel :				4.293.000	130,0
SOUS-PRODUITS CREDIT	Quantité	Unité	Prix	Crédit/An	Crédit
CREDIT des SOUS-PRODUITS Total Partiel :				17.090.872	517,8
PRIX de REVIENT					
REMUNERATION du CAPITAL NON COMPTEE					
Frais de Vente (Administratifs, Emballages, etc.)					
PRIX de CESSION					

2.2.4. - MARCHE

Le marché du Dioxyde de Titane est très international. Ce caractère résulte essentiellement des 2 points suivants:

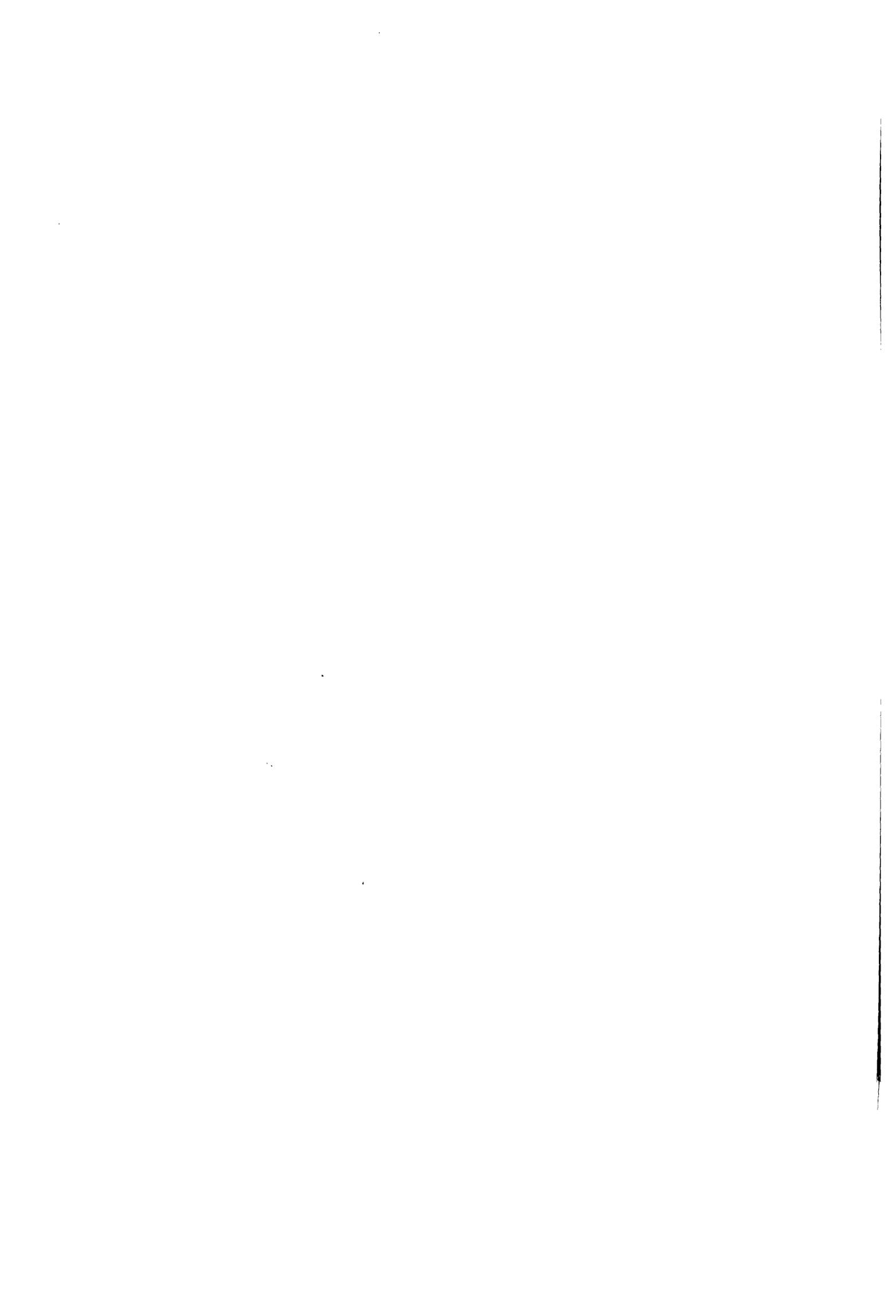
- D'une part, l'importance des investissements nécessaires et le haut degré de technologie font que l'ensemble de la production mondiale est assurée par un petit nombre de sociétés dont plusieurs sont intégrées verticalement. De telles intégrations rendent le marché fermé au niveau de ces sociétés et entraînent d'importants mouvements d'exportation et d'importations.

- D'autre part, la dimension minimum des unités de production est telle qu'elle ne peut pas se justifier dans des pays en voie de développement qui ne sont encore que des petits consommateurs. Ceux-ci constituent donc pour les grands producteurs un marché international très diversifié.

TABLEAU: 2.2.1.

Températures de fusion et températures d'ébullition des Chlorures des principaux métaux et métalloïdes présents dans le Rutile et l'Ilménite.

Composés	Chlorures	Temp. de fusion	Temp. d'ébullition (°C)
Titane	Ti Cl ₄	- 25	136,4
Fer	Fe Cl ₂	672	1025
	Fe Cl ₃	306	315
Silice	Si Cl ₄	- 70	57,6
Zirconium	Zr Cl ₄	se sublime à 300°C	
Aluminium	Al Cl ₃	se sublime à 178°C	
Phosphore	P Cl ₃	- 118	76
Manganèse	Mn Cl ₂	650	1190
Magnesium	Mg Cl ₂	708	1412
Chrome	Cr Cl ₂	824	
	Cr Cl ₃	1150	1300
Vanadium	V Cl ₄	- 28	154
Calcium	Ca Cl ₂	772	sup à 1600
Sodium	Na Cl	801	1413
Potassium	K Cl	790	se sublime à 1500°C
Nickel	Ni Cl ₂	1001	
Zinc	Zn Cl ₂	290	732
Cuivre	Cu Cl ₂	430	1490
Cadmium	Cd Cl ₂	568	960
Niobium	Nb Cl ₅	205	254
Phosphore	PO Cl ₃	107	125



Section 3

R E J E T S

3.1. - <u>TERMINOLOGIE</u>	3.1
a) "Rejets de Procédé" et "Rejets finaux"	3.1
b) Notion de "Bilan matière" et "Méthodologie"	3.2
c) "Traitement des Rejets"	3.4
3.2. - <u>PROCEDE SULFATE</u>	3.7
3.2.1. - REJETS DE PROCEDE	3.7
A - Généralités	3.7
B - Cas "Ilménite Norvégienne"	3.20
C - Cas "Ilménite Australienne"	3.28
D - Cas "Slag Canadien"	3.36
E - Cas "Minerai Enrichi"	3.43
F - Récapitulatif	3.50
3.2.2. - TRAITEMENTS	3.52
A - Effluents considérés	3.52
B - Principaux procédés	3.53
- Rejet en mer (1)	3.59
- Stockage à terre (2)	3.61
- Procédé de neutralisation (3)	3.63
- Procédé Lurgi de deshydratation des Copperas (4)	3.68
- Procédé Lurgi de Grillage du sulfate ferreux et de l'acide sulfurique (5)	3.71
- Procédé de grillage (6)	3.75
- Procédé New Jersey Zinc (7)	3.76
- Procédé Lurgi de Concentration d'acide (8)	3.81
- Procédé Bayer de Concentration d'acide (9)	3.84
- Procédé Bayer-Bertrams (10)	3.85
- Procédé I F P (11)	3.88

3.2.3. - ENSEMBLES DE TRAITEMENTS ET REJETS FINAUX	3.93
A - Objectifs	3.93
B - Données de base	3.94
C - Evolution des coûts de traitement	3.96
Traitements I - II - III - IV - V - VI	3.101
D - Récapitulatif	3.131
3.3. - <u>PROCEDE CHLORE</u>	3.132
3.3.1. - Rejets de procédé	3.132
A - Généralités	3.132
B - Cas "Rutile Naturel"	3.136
C - Cas "Rutile Synthétique"	3.139
D - Cas "Ilménite Australienne"	3.142
3.3.2. - Traitements	3.145
A - Effluents considérés	3.145
B - Principaux procédés	3.147
(Lurgi - Woodall Duckham)	
3.3.3. - Ensembles de Traitements et Rejets finaux	3.156
A - Objectifs	3.156
B - Données de base	3.156
C - Evaluation des coûts de traitements	3.157
(Procédés Lurgi - Woodall Duckham)	

3.1. - TERMINOLOGIE

a) "Rejets de Procédé" et "Rejets finaux"

Dans ce chapitre nous considérerons les rejets, d'un point de vue quantitatif. Nous distinguerons d'abord les "Rejets de procédé ", c'est-à-dire ceux qui correspondent aux différentes séparations intervenant dans le procédé lui-même et qui sont caractérisés avant tout traitement. Puis nous considérerons les "Rejets finaux", c'est-à-dire, ceux obtenus après traitement des "Rejets de procédé ". Ces "Rejets finaux" correspondent dans une certaine mesure aux rejets réels d'une usine.

Nous avons considéré comme "traitement de rejet" toute intervention qui entraîne une modification des caractéristiques des rejets de procédé . Ces traitements peuvent aller de la simple dilution pour diminuer les concentrations, jusqu'à des opérations très évoluées qui modifient profondément la nature du rejet.

En ce qui concerne les "Rejets de procédé " nous verrons les principaux facteurs qui peuvent entraîner des variations de leurs natures et de leurs quantités.

b) Notion de "Bilan matière" et Méthodologie

Avant d'aborder plus en détails ce chapitre sur les rejets, il est intéressant de remarquer que la production de l'industrie des pigments "TiO₂" est très simple dans sa définition puisqu'il s'agit de Dioxyde de Titane de haute pureté. Dans l'immédiat, nous négligerons les additifs particuliers qui permettent d'améliorer les performances des pigments, ainsi que les quantités résiduelles d'impuretés qui sont extrêmement faibles.

La production n'étant constituée que de Dioxyde de Titane, toute matière première, autre que le Dioxyde de Titane, sera donc nécessairement rejetée à l'un des stades du procédé. De plus, la production du Dioxyde de Titane se faisant avec un certain rendement, on aura également du dioxyde de Titane dans les rejets.

C'est pourquoi dans le chapitre 3.2. nous considérerons pour le procédé sulfate quatre cas de production de TiO₂ basés sur les minerais suivants:

- . Ilménite Norvégienne
- . Ilménite Australienne
- . Slag Canadien
- . Minerai enrichi (hypothétique) qui contiendrait environ 88% de TiO₂ (maximum possible pour le procédé sulfate).

De même dans le chapitre 3.3. nous considérerons pour le procédé Chlore trois cas de production basés sur les minerais suivants:

- Rutile naturel
- Rutile Synthétique
- Ilménite (hypothétique)

Pour chacune de ces productions :

Nous analyserons les quantités de matières premières mises en oeuvre.

Nous indiquerons les masses de rejets globales correspondant à ces matières premières.

Nous indiquerons les grandes catégories de rejets, en précisant leurs natures et leurs masses.

C'est ainsi que l'on verra la distribution des différents constituants de départ dans les principaux rejets de procédé.

Il faut noter que ces différentes expressions sont des résultats de calculs basés sur des hypothèses typiques se rapportant aux grandes catégories de procédés au sulfate et que les valeurs indiquées ne sont donc que des valeurs moyennes qui doivent être considérées en tant que telles.

Lorsque certaines indications se sont avérées très différentes selon les producteurs, nous avons fait quelques restrictions quant au caractère typique de celles-ci.

Cette première approche nous permettra donc d'évaluer pour les différentes matières premières et pour les différentes capacités de production, la nature et la quantité des rejets de procédé à considérer.

Dans la section 4 "Industrie du TiO₂" nous avons fait figurer les résultats de ces évaluations sur chaque fiche correspondant aux différentes usines de la C.E.E., de façon à vérifier si possible le caractère représentatif de ces évaluations.

En fin de chapitre 3.1.2. "Rejets de procédé", nous indiquerons certaines valeurs globalisées correspondant à l'ensemble de l'industrie Européenne et Mondiale.

c) "Traitement de Rejets"

Nous avons déjà indiqué ce que l'on entendait par traitement de rejet.

Nous considèrerons d'abord les différents traitements déjà mis en oeuvre ou envisageables, indépendamment du contexte général de l'industrie du TiO₂.

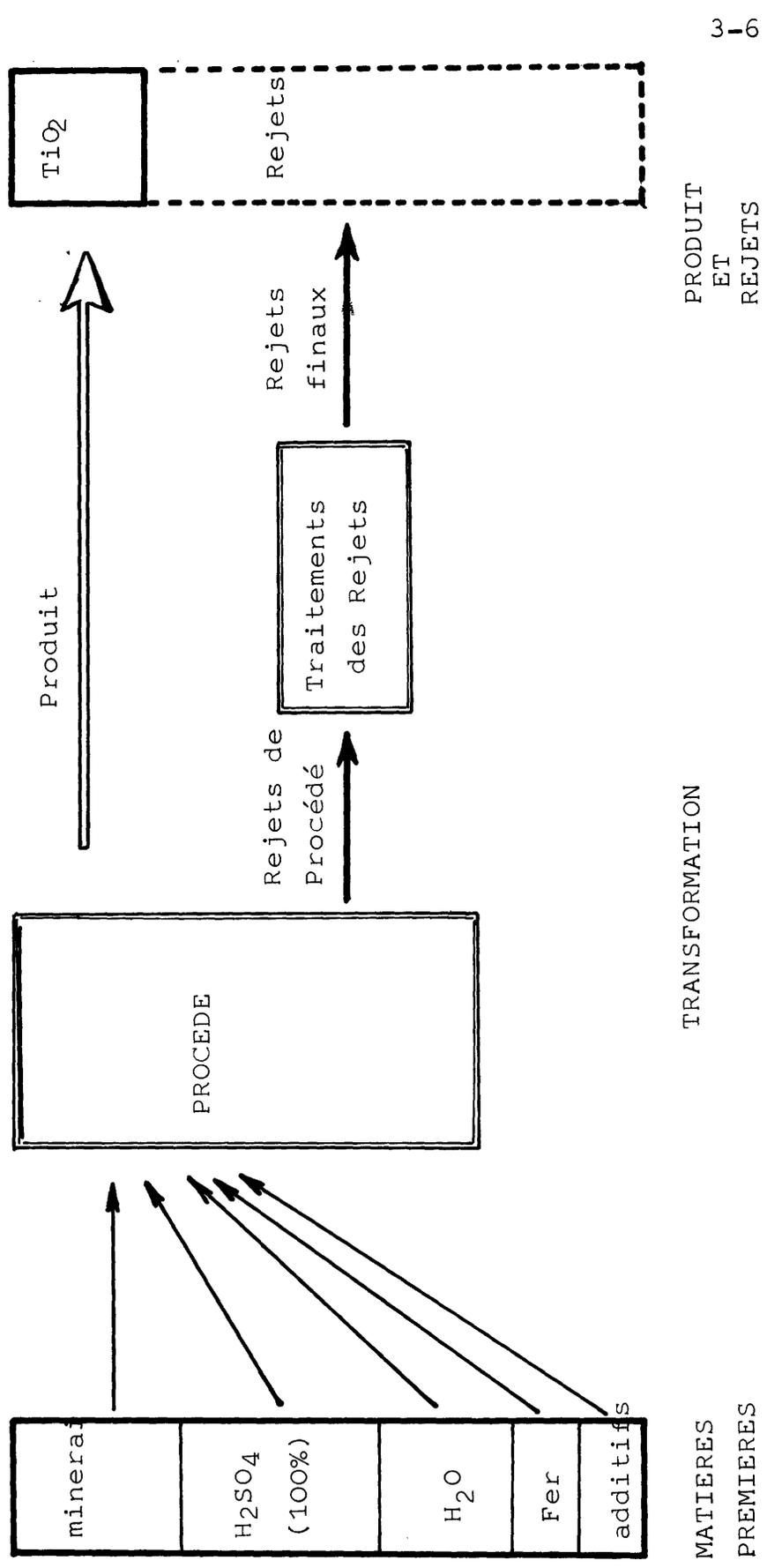
Ce premier répertoire sera fait dans les sections 3.2.2. et 3.3.2. pour, respectivement, les procédés au sulfate et au Chlore.

Dans la section 3.2.3 et 3.3.3, nous verrons les possibilités d'applications de ces traitements dans le contexte actuel de l'industrie du TiO₂.

Pour chacun de ces traitements nous préciserons:

- . son principe
- . le matériel nécessaire
- . les investissements nécessaires
- . les coûts d'exploitation
- . si ce traitement est déjà réalisé ou à quel stade en sont les recherches.
- . les détenteurs du procédé.

B I L A N



3.2. - PROCEDE SULFATE

3.2.1. - REJETS DE PROCEDE

A - Généralités

Le but des calculs présentés dans ce chapitre, ne saurait être l'obtention de compositions exactes d'effluents.

En fait, si nous avons tenté un tel calcul c'est plutôt pour obtenir une analyse globale cohérente, basée sur des hypothèses bien définies.

Ces hypothèses peuvent être discutées et les calculs adaptés, mais en ce qui concerne les principaux rejets, elles permettent une approche quantitative valable pour les différents types de production et les différentes capacités d'usines représentant les principaux producteurs européens.

Avant de considérer les cas particuliers correspondant aux quatre types de matières premières, nous tenterons de dégager les paramètres du procédé qui sont relatifs aux quantités de matières utilisées.

Pour ces paramètres nous analyserons:

- leurs sensibilités à la qualité de matière première
- leurs caractères représentatifs pour l'ensemble des producteurs
- leurs incidences sur les quantités et distribution des rejets.

L'ensemble de ces éléments permettra d'évaluer la représentativité des rejets typiques décrits pour chaque type de matière première.

Pour dégager ces paramètres nous reprendrons rapidement la description du procédé qui a déjà été faite dans la section 2.

Simultanément, nous indiquerons les principales sources de rejets de procédé, en leur donnant un numéro de référence.

On pourra se reporter aux schémas 3.1. et 3.2. pages 3-100bis et 3-100ter.

- Attaque (a) -

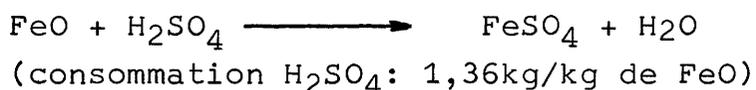
Minerai: La quantité de minerai à utiliser par tonne de TiO_2 produite dépend d'une part de sa teneur en TiO_2 , d'autre part du rendement de l'opération par rapport au TiO_2 .

Pour chaque catégorie de minerai nous avons choisi une composition typique et par suite une teneur en TiO_2 .

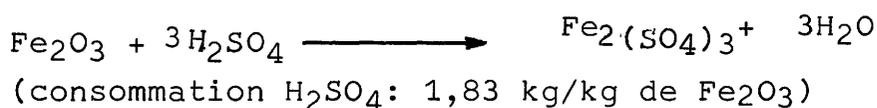
En ce qui concerne le rendement global de l'opération, celui-ci se situe à 85 - 89%. Nous avons choisi 88,5% comme valeur typique du rendement global pour les quatre catégories de matière première.

H_2SO_4 : La concentration de l'acide sulfurique à l'attaque est environ 89%, mais peut varier de quelques pourcents. Pour évaluer les quantités d'acide sulfurique nécessaires nous avons considéré que

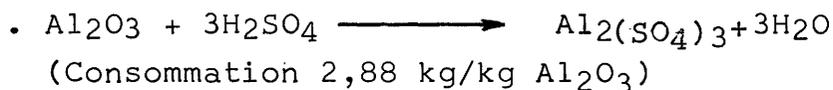
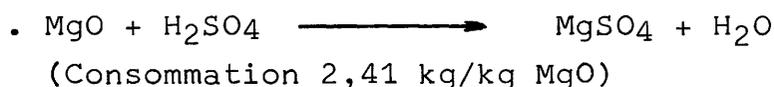
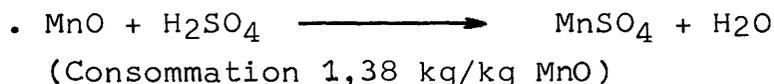
- La totalité du Fer ferreux passe à l'état de sulfate ferreux.



- La totalité du Fer ferrique passe à l'état de sulfate ferrique

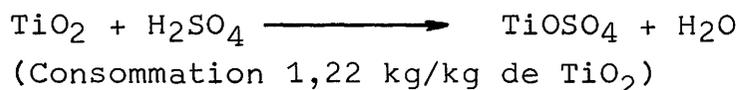


- Les autres impuretés principales - Al- Mn- Mg passent à l'état de sulfates.



En fait une partie de l'Alumine est insoluble.

- La totalité du TiO_2 passe à l'état de sulfate de Titanyle.
 (On néglige le Rutile présent dans le minerai).



- Les autres éléments sont considérés comme négligeables relativement à la consommation d'acide sulfurique.
- L'excès d'acide sulfurique par rapport aux quantités indiquées ci-dessus est égal à 0,3 fois la quantité totale d'acide sulfurique nécessaire pour l'attaque du TiO_2 .

- Dissolution (b) -

L'eau de dissolution après attaque du minerai provient en grande partie d'eaux de lavages recyclées.

- Séparation (c) -

A ce stade, sont séparés les éléments qui ne peuvent pas être dissous par l'acide sulfurique.

Ces composés appelés "INSOLUBLES" constituent le "REJET n°1" (voir schéma 3.1.)

Les insolubles sont lavés de façon à en extraire au maximum les sels solubles entraînés, notamment ceux du Titane.

On trouve dans ces insolubles:

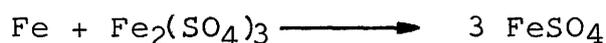
- La totalité de la Silice (SiO_2) contenue dans le minerai.
- Le Rutile (TiO_2) contenu dans le minerai.
- De 10 à 50% d'Alumine contenue dans le minerai.

Cette fraction d'Alumine inattaquée semble dépendre, en partie de sa teneur dans le minerai et par suite de sa quantité absolue. Pratiquement on considérera comme fractions non attaquées:

- . 20% dans le cas des Ilménites
 - . 50% dans le cas du Slag.
- 80% du Chrome et du Nickel contenus dans le minerai.
 - 50% du Cuivre contenu dans le minerai.
 - de 7% à 10% du Vanadium contenu dans le minerai.
 - Enfin pour chacun des oxydes, on estimera à 3% de leurs masses présentent dans le minerai, la fraction restant inattaquée. Il est évident qu'une telle valeur n'a pas d'autre but que de borner certains aspects quantitatifs; en aucun cas elle ne peut être considérée comme représentative d'une composition exacte.

- Réduction (d) -

Nous avons déjà vu qu'il était nécessaire de réduire les ions ferriques présents dans la solution, à l'état d'ions ferreux.



(0,35 kg de Fer/kg de Fe_2O_3)

En fait on utilise un excès de Fer. La quantité totale est égale à 1,5 fois la quantité nécessaire à la réduction du Fer ferrique.

On considère que l'excès de Fer est transformé en sulfate ferreux. La consommation supplémentaire d'acide sulfurique est de 1,75 kg/kg de Fe.

Certaines matières premières ne contiennent que très peu de fer ferrique et ne nécessitent donc pas cette étape de réduction.

La réduction peut également être réalisée électriquement.

Des variations sur les quantités de fer ajoutées à cette étape ne se traduisent que par de faibles variations relatives de la quantité de fer dans l'effluent "Copperas".

- Séparation - clarification (e) -

Après réduction, la solution est à nouveau filtrée. Les sels séparés sont regroupés avec les "insolubles" définis précédemment.

Sur le plan quantitatif ces sels sont assimilés aux "insolubles" (Rejet 1).

- Cristallisation (f) -

La quantité de FeSO_4 cristallisée à cette étape est variable suivant les unités de production.

Cette quantité dépend de la concentration relative de FeSO_4 désirée à l'étape d'hydrolyse.

Dans le cas du Slag Canadien, la concentration de FeSO_4 est déjà assez faible pour ne pas nécessiter de séparation par cristallisation.

Dans le cas de l'Ilménite nous avons considéré qu'après cristallisation la quantité résiduelle de FeSO_4 était égale à 0,9 fois la quantité de TiOSO_4 exprimée en TiO_2 .

Le sulfate de fer cristallisé est séparé par filtration, sa forme chimique est le sel heptahydrate ($\text{FeSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$).

Ce sulfate de fer cristallisé est communément appelé "COPPERAS" et constitue le "REJET n° 2" (voir schéma 3.1).

D'autres sels précipitent avec le sulfate de Fer notamment le sulfate de Magnésium.

- Nous avons considéré que dans le cas de l'Ilménite norvégienne 55% du Magnésium contenu dans le minerai se retrouvaient dans les "Copperas" sous forme de $\text{MgSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$. Dans le cas de l'Ilménite australienne ce pourcentage serait de 70%.
- En ce qui concerne les autres sels, nous avons considéré que

- . 10% de l'Aluminium était présent sous forme de $\text{Al}_2\text{SO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$
 - . 16% du Manganèse était présent sous forme de $\text{MgSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$
 - . 10% du Phosphore était présent sous forme de P_2O_5 .
- Nous avons considéré qu'une fraction de 1% des autres éléments se retrouvait également dans les "Copperas".
- Enfin nous avons estimé à environ 0,6% de la masse de Copperas la quantité d'acide sulfurique libre contenu dans les Copperas.

- Concentration (g) -

L'étape de concentration permet d'amener la solution à une concentration d'environ 230 - 250 g/l de sulfate de Titanyle (exprimé en TiO_2).

Le seul élément séparé dans ce cas est de la vapeur d'eau.

"Remarque"

Les étapes suivantes, hydrolyse, lavages, calcination, traitement de surface, lavages ... conduisent à la séparation de solutions acides de concentrations diverses et contenant des sels dissous.

Pour chaque étape nous donnerons une distribution des différents effluents. Mais, il faut remarquer que les caractéristiques respectives de ceux-ci peuvent varier d'un producteur à l'autre suivant la façon dont les différentes sources d'effluents sont séparées ou regroupées.

- Hydrolyse (h) et filtration -

Nous avons déjà noté l'importance de cette étape. On peut écrire la réaction d'hydrolyse sous forme simplifiée



Après hydrolyse, on sépare une solution mère contenant de l'acide sulfurique des sels dissous et du TiO_2 en suspension.

Pour caractériser cette solution:

- . Nous avons considéré que la quantité d'acide sulfurique libre est égale à 65% de la totalité de l'acide sulfurique libre potentiel à cette étape. C'est-à-dire la quantité calculée en ajoutant à l'excès d'acide sulfurique défini au (a), la quantité d'acide régénérée par l'hydrolyse du sulfate de Titanyle, et en retranchant les pertes en acide libre dans les étapes précédentes.
- . Nous avons considéré pour les sels dissous, une définition et une répartition analogue.
- . Nous avons considéré que 3% du TiO_2 engagé était entraîné sous forme de suspension (Il y a également une très faible fraction d'autres éléments en suspension).
- . Enfin nous avons choisi une concentration moyenne de 20% en acide sulfurique.

Cet effluent dit "ACIDE FORT" constitue le "REJET 3".

- Lavages (i) et filtration -

L'hydroxyde de Titane séparé a entraîné une quantité importante d'acide et de sels.

Plusieurs lavages permettent d'éliminer cette solution absorbée. De plus un lavage acide en milieu réducteur permet de resolubiliser certaines impuretés et ainsi de parfaire la purification. Nous avons estimé la quantité d'acide sulfurique ajoutée à cette étape à 300 kg.

L'agent réducteur peut être de la poudre de zinc (nous ne ferons que mentionner sa présence en solution dans l'effluent correspondant).

Nous ne considérerons pour cette étape qu'un seul effluent global, regroupant les lavages successifs.

Pour caractériser cette solution nous avons considéré:

- . Que la quantité d'acide sulfurique libre correspond à 35% de l'acide sulfurique libre potentiel, précédemment défini, auquel il faut ajouter 230 kg par tonne de produit fini.
- . Les sels dissous suivent la même distribution que l'acide sulfurique.
- . La quantité de TiO_2 en suspension représente 2% de la totalité du TiO_2 engagé.
- . La concentration en acide sulfurique est de 10%.

Cet effluent dit "ACIDE FAIBLE" constitue le "REJET 4"

Il faut rappeler que pour ce rejet nous avons globalisé des lavages successifs, qui pourraient éventuellement être séparés.

- Calcination (j) -

Nous ne considérerons pas en détail la calcination. Nous remarquerons simplement qu'elle est une source importante d'effluent par

- L'acide sulfurique fortement absorbé par l'hydrolyse de Titane et qui ne peut être libéré que par chauffage intense. La quantité d'acide ainsi absorbé est de 7%/poids TiO_2 .
- Des poussières de TiO_2 entraînées.

Des dispositifs d'abattage existent déjà. Nous considérerons que l'acide libéré et abattu est mélangé aux eaux de lavages (soit 70 kg de H_2SO_4 /t de TiO_2). (REJET 4, "Acide Faible").

Quant aux poussières de TiO_2 , nous les assimilerons au 2%/ TiO_2 engagé, précédemment défini.

- Finition (k) -

La finition du pigment après calcination consiste en une précipitation de métaux ou de métalloïdes sur les cristaux (SiO_2 , Al_2O_3 , Zn?, Mg ?).

Ce traitement se fait en remettant le pigment en suspension dans une solution de sels de ces éléments et en neutralisant avec de la soude. Après séparation, l'effluent liquide contient donc du sulfate de soude ainsi qu'une certaine quantité de ces métaux et métalloïdes, suivant le rendement de l'opération.

Cette étape de finition étant une partie très importante du Know-how des producteurs, il est très difficile d'obtenir des éléments quantitatifs.

Nous considérerons que la solution séparée constitue des petites eaux "REJET 5" qui peuvent être mélangées au "REJET 4".

Ces "petites eaux" contiennent une certaine quantité de TiO_2 en suspension, nous avons estimé à 0,5%/TiO₂ engagé cette quantité.

NOTA -

Nous indiquons dans les pages suivantes des masses de rejets. Ces masses sont obtenues uniquement par des calculs basés sur les hypothèses précédemment énoncées.

- La composition du minerai utilisé et le rendement de l'opération/ TiO_2 permet de déterminer la masse globale de chacun des métaux dans l'ensemble des rejets.

- Les hypothèses sur la distribution de ces métaux dans chacun des rejets, et sur la forme chimique de leurs composés, permettent d'établir les masses de chacun de ces composés dans les différents rejets.

- Enfin quelques hypothèses sur les concentrations permettent d'établir les masses d'eau correspondant à chaque rejet.

B - Cas - "Ilménite Norvégienne"a) Matières premières

Minerai :

- On trouvera page suivante toutes les indications relatives au minerai.

Acide sulfurique :

- Nous détaillons ci-dessous l'évaluation de la quantité globale d'acide sulfurique consommée.

(voir hypothèses, chapitre 3.2.1. a) généralités)

. FeO	1139,00	kg H ₂ SO ₄ /t de TiO ₂	
. Fe ₂ O ₃	571,80	"	"
. MnO	6,90	"	"
. Al ₂ O ₃	43,20	"	"
. TiO ₂	1378,00	"	"
. MgO	301,25	"	"
. Excès	413,00	"	"
. Fe réduction (d)	95,37	"	"
. Ajout (i)	300,00	"	"

Total 4248,50 kg H₂SO₄/t de TiO₂
(100%)

Fer de réduction :

Ajout de 164 kg dont 55 kg sont en excès.

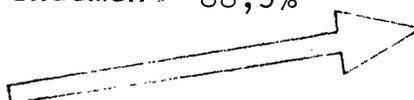
REJETS CORRESPONDANT AU MINERAI 3-21

ILMENITE NORVEGIENNE

MINERAI de DEPART		
ILMENITE NORVEGIENNE		
	%	Kg
TiO ₂	44-45	1130,000
FeO	33-34	837,500
Fe ₂ O ₃	12-13	312,500
SiO ₂	2,5-3,0	68,700
ZrO ₂	-	-
Al ₂ O ₃	0,5-0,7	15,000
P ₂ O ₅	<0,03	0,700
MnO	0,2-0,3	5,000
MgO	4,5-5,5	125,000
Cr ₂ O ₃	<0,07	1,700
V ₂ O ₅	0,15-0,17	4,000
CaO	0,2-0,3	6,200
Na ₂ O	-	-
S	<0,04	<1,000

	p.p.m	grammes
Ni	84-119	253,000
Zn	57-93	187,000
Cu	6,8-8,2	18,000
Cd	1,3-1,9	4,000
Pb,Be	<1	<2,5 chac.
Sb,Hg	<1	<2,5 chac.

Rendement 88,5%



PRODUIT
TiO ₂ : 1 tonne

Rejets

REJETS FATALS	
exprimés en quantités de métal (Kg)	
Ti	78,000
Fe	766,000
Si	32,000
Zr	-
Al	4,000
P	0,142
Mn	3,870
Mg	75,000
Cr	0,559
V	1,060
Ca	4,275

	en grammes
S	<1000,
Ni	253,000
Zn	187,000
Cu	18,000
Cd	4,000
Pb,Be	<2,5 chacun
Sb,Hg	<2,5 chacun

Masse de minerai correspondante 2500 KG

N.B.: Le total de la colonne ne correspond pas à 2500 Kg. Les masses de chaque constituant ayant des valeurs moyennes par rapport à différentes compositions d'Ilménite.

b) Distribution des effluents

Nous avons évalué dans le paragraphe a) les quantités de matières premières nécessaires.

Dans le tableau 3.1 page suivante, nous indiquons pour chaque métal ou métalloïde, sa distribution dans les quatre grands "rejets de procédé".

Nous avons déjà rappelé la signification des valeurs indiquées dans ce tableau (page 3-3).

Disposant de la distribution des métaux et métalloïdes, nous considèrerons leurs formes chimiques dans chacun des rejets.

En effet, seule la considération des formes chimiques, et notamment des degrés d'hydratation des sels, permet d'obtenir une approche valable de la masse des rejets principaux.

Réciproquement, la comparaison de différentes masses de rejet, doit comprendre la considération de leurs formes chimiques particulières.

Enfin, dans le paragraphe c), nous indiquerons des masses d'effluents pour différentes capacités d'unités.

La même démarche sera suivie pour les quatre cas de matière première.

BILAN POUR 1 TONNE DE TiO₂

Minerai: Ilménite norvégienne

Toutes les quantités sont exprimées en Kg.

	M.première	Rejet 1 Insolub.	Rejet 2 Copperas	Rejet 3 Ac. fort	Rejet 4 Ac. faible
H ₂ SO ₄ (libre)	4248		23	1482	800
H ₂ SO ₄ (comb)			1203	480	260
TiO ₂ solide	1130,0	5,00			
TiO ₂ solution				40,8	22,1
TiO ₂ suspension				33,9	28,2
Fe	760 + 164		592,0	215	116
Si	32,0	32,000	-	-	Ajout
Zr	-	-	-	-	-
Al	4,0	0,800	0,400	1,820	0,980 + *
P	0,2	0,006	0,020	0,113	0,061
Mn	3,8	0,114	0,608	2,000	1,078
Mg	75,0	2,250	41,250	20,475	11,025
Cr	0,6	0,500	0,006	0,061	0,033
V	1,0	0,100	0,010	0,578	0,312
Ca	4,2	0,126	0,042	2,620	1,412
Na	Ajout	-	-	-	Ajout
(grammes)		(grammes)	(grammes)	(grammes)	(grammes)
S	1000	30	10	624,000	336
Ni	253,0	202,000	2,52	31,512	16,968
Zn	Ajout	-	-	-	Ajout
Cu	18,0	9,000	0,180	5,733	3,087
Cd	4,0	0,120	0,040	2,496	1,344
Pb, Be, Sb, Hg	2,5 chacun	0,075	0,025	1,560	0,840

- Les quantités indiquées ne sont que des valeurs calculées à partir des hypothèses énoncées dans le chapitre 3.2.1 a), et n'ont pour but que de fixer des ordres de grandeur valables.

Il faut ajouter à cette masse une certaine quantité qui dépend de l'ajout réalisé dans l'étape de finition.

REJET 1 "Insolubles"

Ilménite norvégienne

Les masses indiquées sont rapportées à 1 tonne de produit fini. (ces masses sont directement calculées à partir des valeurs indiquées dans le tableau 3.1.).

. SiO ₂	:	66,480 Kg/t de TiO ₂
. TiO ₂	:	5,000 " "
. Al ₂ O ₃	:	3,000 " "
. P ₂ O ₅	:	0,020 " "
. MnO	:	0,147 " "
. MgO	:	3,749 " "
. Cr ₂ O ₃	:	1,519 " "
. V ₂ O ₅	:	0,376 " "
. CaO	:	0,182 " "
. S	:	30 grammes
. Ni	:	202
. Zn	:	-
. Cu	:	9,
. Cd	:	0,12
. Be, Sb, Hg	:	0,075 chacun
		<hr/>
Sous total		80,714 Kg/t de TiO ₂
H ₂ O		80,714 " "
		<hr/>
Hyp.H ₂ O=50%/Poids total	Total	: 161,428 Kg/t TiO ₂

REJET 2 "COPPERAS"

Ilménite Norvégienne

Les masses indiquées sont rapportées à 1 tonne de produit fini. (Ces masses sont directement calculées à partir des valeurs indiquées dans le tableau 3.1.)

. FeSO ₄ , 7H ₂ O	:	2941,288	kg/t	TiO ₂
. Al ₂ (SO ₄) ₃ , 18H ₂ O	:	9,866	"	"
. P exp. en P ₂ O ₅	:	0,098	"	"
. MnSO ₄ , 4H ₂ O	:	2,465	"	"
. MgSO ₄ , 7H ₂ O	:	418,440	"	"
. Cr ₂ SO ₄ ₃ , 15H ₂ O	:	0,076	"	"
. VOSO ₄ , 2H ₂ O	:	0,039	"	"
. Ca SO ₄ , 2H ₂ O	:	0,180	"	"
. S, Ni, Zn, Cu, Cd	:	-		
<hr/>				
Sous total		3372,452	Kg/t	TiO ₂
H ₂ O		460,000	"	"
H ₂ SO ₄ libre (100%)		23,000	"	"
<hr/>				
Total		3855,452	Kg/t	TiO ₂

Nota: La masse correspondante de H₂SO₄ combiné sous forme de sulfates, est de 1203 kg.

REJET 3 "Acide fort"

Ilménite norvégienne

Les masses indiquées sont rapportées à 1 tonne de produit fini (Ces masses sont directement calculées à partir des valeurs indiquées dans le tableau 3.1.)

. FeSO ₄	:	584,910	kg/t	TiO ₂	
. Al ₂ (SO ₄) ₃	:	23,053	"	"	
. P exp. en P ₂ O ₅	:	0,554	"	"	
. MnSO ₄	:	5,490	"	"	
. MgSO ₄	:	101,531	"	"	
. Cr ₂ (SO ₄) ₃	:	0,466	"	"	
. VO SO ₄	:	1,874	"	"	
. Ca SO ₄	:	8,900	"	"	
. S, N, Zn, Cu, Cd	:	-			
		<hr/>			
Sous total		726,751	kg/t	TiO ₂	
TiO ₂ en suspension		33,900	"	"	
TiO ₂ en solution		40,800	"	"	
H ₂ SO ₄ (exp. en 100%)		1482,000	"	"	Conc.20%
H ₂ O		5126,549	"	"	
		<hr/>			

Hyp:H₂SO₄ 20 % Total 7410, - kg/t TiO₂

Nota: La masse correspondante de H₂SO₄ combiné sous forme de sulfates, est de 480 kg.

REJET 4 "Acide faible"

Ilménite norvégienne

Les masses indiquées sont rapportées à 1 tonne de produit fini. (Ces masses sont directement calculées à partir des valeurs indiquées dans le tableau 3.1.).

. FeSO ₄	:	314,847 kg/t de TiO ₂	
. Al ₂ (SO ₄) ₃	:	12,413	+ Ajout
. P, exp. en P ₂ O ₅	:	0,299	
. MnSO ₄	:	2,959	
. MgSO ₄	:	54,670	
. Cr ₂ (SO ₄) ₃	:	0,252	
. VOSO ₄	:	0,997	
. CaSO ₄	:	4,800	
. S, Ni, Zn, Cu, Cd	:	Ajout	
		<hr/>	
Sous total		391,237 kg/t de TiO ₂	
TiO ₂ en suspension		28,200	
TiO ₂ en solution		22,100	
H ₂ SO ₄ (100%)		800,000	conc. 10%
H ₂ O		6758,463	
		<hr/>	
Hyp:H ₂ SO ₄ .10 %	Total	8000,000 kg/t de TiO ₂	

Nota: La masse correspondante de H₂SO₄ combiné sous forme de sulfates, est de 260 kg.

C - Cas - "Ilménite australienne"a) Matières premières

Minerai:

- On trouvera page suivante toutes les indications relatives au minerai.

Acide sulfurique:

- Nous détaillons ci-dessous l'évaluation de la quantité globale d'acide sulfurique consommée.

(voir hypothèses, chapitre 3.2.1. a) généralités)

. FeO	660,20	kg H ₂ SO ₄ /t	de TiO ₂
. Fe ₂ O ₃	630,98	"	"
. MnO	20,28	"	"
. Al ₂ O ₃	55,20	"	"
. TiO ₂	1378,60	"	"
. MgO	13,25	"	"
. Excès	413,00	"	"
. Fe réduction (d)	105,52	"	"
. Ajout (i)	300,00	"	"

Total 3171,50 kg H₂SO₄(100%)/t de TiO₂

Fer de réduction:

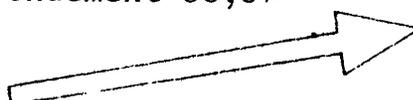
Ajout de 181 kg dont 60 kg sont en excès.

REJETS CORRESPONDANT AU MINERAI 3-29

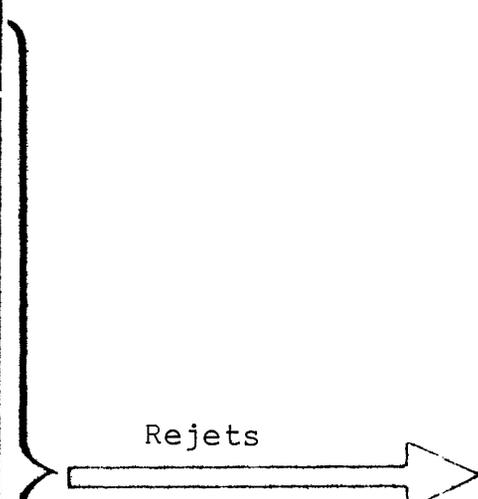
ILMENITE AUSTRALIENNE

MINERAI de DEPART		
ILMENITE AUSTRALIENNE		
	%	Kg
TiO ₂	55,4	1130,000
FeO	23,8	485,450
Fe ₂ O ₃	16,9	344,800
SiO ₂	0,15	3,060
ZrO ₂	-	-
Al ₂ O ₃	0,94	19,200
P ₂ O ₅	0,08	1,650
MnO	0,72	14,700
MgO	0,27	5,500
Cr ₂ O ₃	0,14	2,850
V ₂ O ₅	0,17	3,500
CaO	0,02	0,400
Na ₂ O	-	-
K ₂ O	-	-
S	0,01	0,200
Ni	-	-
Zn	-	-
Cu	-	-
Cd	-	-
Pb, Be	-	-
Sb, Hg	-	-

rendement 88,5%



PRODUIT
TiO ₂ : 1 tonne



REJETS FATALS	
Exprimés en quantités de métal(Kg)	
Ti	78,000
Fe	498, 00
Si	1,400
Zr	-
Al	5,080
P	0,330
Mn	11,370
Mg	3,300
Cr	0,940
V	0,920
Ca	0,280
S	0,200
Ni	-
Zn	-
Cu	-
Cd	-
Pb, Be	-

Masse de minerai correspondante 2040KG

N.B.: Le total de la colonne ne correspond pas à 2040 kg. Les masses de chaque constituant ayant des valeurs moyennes par rapport à différentes compositions d'Ilménite.

b). Distribution des effluents

Comme nous l'avons déjà indiqué dans le paragraphe 3.2.1. A

- Le tableau 3.2. page suivante indique la distribution des métaux et métalloïdes dans les quatre grands "Rejets de procédé".

- Les masses de ces rejets sont évaluées dans les pages suivantes pour des formes chimiques définies.

- Des masses globales sont indiquées pour différentes capacités d'unités de production.

BILAN POUR 1 TONNE DE TiO₂

Minerai: Ilménite australienne

Toutes les quantités sont exprimées en Kg.

	M.première	Rejet 1 Insolub.	Rejet 2 Copperas	Rejet 3 Ac. fort	Rejet 4 Ac. faible
H ₂ SO ₄ (libre)	3171		12	1250	671
H ₂ SO ₄ (comb.)			617	403	217
TiO ₂ solide	1130	9,000			
TiO ₂ solution		-		38,28	20,62
TiO ₂ suspension		-		33,9	28,2
(Exprimés en quantités de métal)					
Fe	498 + 181		347,5	215,5	116
Si	1,4	1,4000	-	-	-
Zr	-	-	-	-	-
Al	5,0	1,000	0,500	2,275	1,225 + *
P	0,3	0,009	0,030	0,169	0,092
Mn	11,4	0,342	1,824	6,000	3,234
Mg	3,3	0,099	2,310	0,579	0,312
Cr	1,0	0,800	0,010	0,123	0,067
V	1,0	0,100	0,010	0,578	0,312
Ca	0,3	0,009	0,003	0,187	0,101
Na	Ajout	-			Ajout
S	0,200	0,006	0,002	0,124	0,068
Ni	-	-	-		-
Zn	Ajout	-	-		Ajout
Cu					
Cd					
Pb, Be, Sb, Hg					

.B.- Les quantités indiquées ne sont que des valeurs calculées à partir des hypothèses énoncées dans le chapitre 3.2.1 a), et n'ont pour but que de fixer des ordres de grandeur valables.

* - Il faut ajouter à cette masse une certaine quantité, qui dépend de l'ajout réalisé dans l'étape de finition.

REJET 1 "Insolubles"

Ilménite australienne

Les masses indiquées sont rapportées à 1 tonne de produit fini. (Ces masses sont directement calculées à partir des valeurs indiquées dans le tableau 3.2.).

. SiO ₂	:	3,000 kg/t TiO ₂
. TiO ₂	:	9,000 " "
. Al ₂ O ₃	:	3,770 " "
. P ₂ O ₅	:	0,050 " "
. MnO	:	0,441 " "
. MgO	:	0,165 " "
. Cr ₂ O ₃	:	2,430 " "
. V ₂ O ₅	:	0,376 " "
. CaO	:	0,013 " "
. S	:	0,006 " "
. Ni	:	-
. Zn	:	-
. Cu	:	-
. Cd	:	-
. Be, Sb, Hg	:	-
Sous Total		19,251 kg/t TiO ₁
H ₂ O		19,251

Hyp: H₂O= 50%/Poids total Total 38,502 kg/t TiO₂

REJET 2 "COPPERAS"

Ilménite australienne

Les masses indiquées sont rapportées à 1 tonne de produit fini. (Ces masses sont directement calculées à partir des valeurs indiquées dans le tableau 3.2.).

. FeSO ₄ , 7H ₂ O	:	1725,059 kg/t TiO ₂	
. Al ₂ (SO ₄) ₃ , 18H ₂ O	:	12,333 "	"
. P exp. en P ₂ O ₅	:	0,147 "	"
. MnSO ₄ , 4H ₂ O	:	7,395 "	"
. MgSO ₄ , 7H ₂ O	:	23,432 "	"
. Cr ₂ SO ₄ 3, 15H ₂ O	:	0,127 "	"
. VOSO ₄ , 2H ₂ O	:	0,039 "	"
. Ca SO ₄ , 2H ₂ O	:	0,012 "	"
. S, Ni, Zn, Cu, Cd	:	-	
<hr/>			
Sous total		1768,544 kg/t TiO ₂	
H ₂ O		241,000	soit 12%
H ₂ SO ₄ libre (100%)		12,000	soit 0,6%
<hr/>			
Total		2021, - kg/t TiO ₂	

Nota: La masse correspondante de H₂SO₄ combiné sous forme de sulfates est de 617 kg.

REJET 3 "Acide fort"

Ilménite australienne

Les masses indiquées sont rapportées à 1 tonne de produit fini. (Ces masses sont directement calculées à partir des valeurs indiquées dans le tableau 3.2.).

. FeSO ₄	:	584,910 kg/t de TiO ₂	
. Al ₂ (SO ₄) ₃	:	28,816 "	"
. P exp. en P ₂ O ₅	:	0,828 "	"
. MnSO ₄	:	16,472 "	"
. Cr ₂ (SO ₄) ₃	:	0,941 "	"
. MgSO ₄	:	2,871 "	"
. VOSO ₄	:	1,847 "	"
. CaSO ₄	:	0,635 "	"
. S, Ni, Zn, Cu, Cd	:	-	
		<hr/>	
Sous total		637,320 kg/t de TiO ₂	
TiO ₂ en suspension		33,900	
TiO ₂ en solution		38,280	
H ₂ SO ₄ (100%)		1250,000	conc. 20%
H ₂ O		4290,500	
		<hr/>	
Hyp: H ₂ SO ₄ 20 %	Total	6250,000 kg/t de TiO ₂	

Nota: La masse correspondante de H₂SO₄ combiné sous forme de sulfates est de 403 kg.

REJET 4 "Acide faible"

Ilménite australienne

Les masses indiquées sont rapportées à 1 tonne de produit fini. (Ces masses sont directement calculées à partir des valeurs indiquées dans le tableau 3.2.)

. FeSO ₄	:	314,847 kg/t de TiO ₂	
. Al ₂ (SO ₄) ₃	:	15,516 "	" + Ajout
. P, exp. en P ₂ O ₅	:	0,451 "	"
. MnSO ₄	:	8,878 "	"
. MgSO ₄	:	1,547 "	"
. Cr ₂ (SO) ₃	:	0,512 "	"
. VOSO ₄	:	0,997 "	"
. CaSO ₄	:	0,343 "	"
. S, Ni, Sn, Cu, Cd	:	Ajout	
<hr/>			
Sous total		343,091 kg/t de TiO ₂	
TiO ₂ en suspension		28,200	
TiO ₂ en solution		20,620	
H ₂ SO ₄ (100%)		672,000	conc. 10%
H ₂ O		5662,809	
<hr/>			

Hyp: H₂SO₄ 10 % Total 6720 kg/t de TiO₂

Nota: La masse correspondante de H₂SO₄ combiné sous forme de sulfate est de 217 kg.

D - Cas - "Slag canadien"a) Matières premières

Minerai:

- On trouvera page suivante toutes les indications relatives au minerai.

Acide sulfurique:

- Nous détaillons ci-dessous l'évaluation de la quantité globale d'acide sulfurique consommée.
(voir hypothèses, chapitre 3.2.1. a) généralités)

. FeO	264,00	kg H ₂ SO ₄ /t de TiO ₂	
. Fe ₂ O ₃	43,80	"	"
. MnO	4,40	"	"
. Al ₂ O ₃	230,00	"	"
. TiO ₂	1378,60	"	"
. MgO	192,30	"	"
. Excès	413,00	"	"
. Fe réduction (d)	7,30	"	"
. Ajout	300,00	"	"
<hr/>			
Total	2833,4	kg H ₂ SO ₄ (100%)/t de TiO ₂	

Fer de réduction:

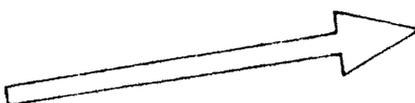
Ajout théorique de 12,5 kg de Fer.

REJETS CORRESPONDANT AU MINERAI 3-37

SLAG CANADIEN

MINERAI de DEPART		
S L A G CANADIEN		
	%	Kg
TiO2	70,72	1130,000
FeO	12,15	194,138
Fe2O3	1,50	23,960
SiO2	3,5-5,0	67,100
ZrO2	-	-
Al2O3	4,0-6,0	79,890
P2O5	0,025	0,399
MnO	0,2	3,195
MgO	4,5-5,5	79,892
Cr2O3	0,25	3,994
V2O5	0,5-0,6	8,788
CaO	1,2	19,174
Na2O	-	-
K2O	-	-
S	0,05	0,798
NiO	0,085	1,358
Zn	-	1,1
CuO	0,015	0,239
Cd	-	-
Pb, Be	-	0,07
Sb, Hg	-	-

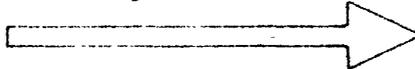
rendement 88,5%



PRODUIT	
	TiO2: 1 tonne



Rejets



REJETS FATALS	
exprimés en quantités de métal (Kg)	
Ti	78,000
Fe	159,751
Si	31,3
Zr	-
Al	21,14
P	0,081
Mn	2,472
Mg	47,935
Cr	1,314
V	2,33
Ca	13,210
Na	-
S	0,798
Ni	1,068
Zn	(1,1)
Cu	0,189
Pb	(0,07)

Masse de minerai correspondante: 1600 kg

N.B.: Le total de la colonne ne correspond pas à 1600 kg. Les masses de chaque constituant ayant des valeurs moyennes par rapport à différentes compositions de slag.

b) Distribution des effluents

Comme nous l'avons déjà indiqué dans le paragraphe 3.2.1.-A -

- Le tableau 3.3. page suivante indique la distribution des métaux et métalloïdes dans les quatre grands "rejets de procédé"

- Les masses de ces rejets sont évaluées dans les pages suivantes pour des formes chimiques définies.

- Des masses globales sont indiquées pour différentes capacités d'unités de production.

TABLEAU : 3.3

BILAN POUR 1 TONNE DE TiO₂Minerai: Slag canadienToutes les quantités sont exprimées en Kg.

	M.première	Rejet 1 Insolub.	Rejet 2 Copperas	Rejet 3 Ac. fort	Rejet 4 Ac. faible
H ₂ SO ₄ (libre)	2833			1440	778
H ₂ SO ₄ (comb)				400	215
TiO ₂ solide	1130,0	16,950			
TiO ₂ solution		-		33,1	17,85
TiO ₂ suspension		-		33,9	28,20
(Exprimés en quantités de métal)					
Fe	159 + 12,5			111,5	60,000
Si	30,9	30,900		-	Ajout
Zr	-			-	-
Al	21,1	4,220		10,972	5,908 + Aj
P	0,1	0,003		0,063	0,034
Mn	2,5	0,075		1,576	0,849
Mg	48,0	1,440		30,264	16,296
Cr	1,3	1,000		0,195	0,105
V	2,3	0,230		1,345	0,725
Ca	13,2	0,396		8,322	4,482
Na	Ajout	-		-	Ajout
S	0,8			0,504	0,272
Ni	1,1			0,130	
Zn	Ajout			-	Ajout
Cu	0,2			0,065	0,035
Cd					
Pb, Be, Sb, Hg					

3 : Les quantités indiquées ne sont que des valeurs calculées à partir des hypothèses énoncées dans le chapitre 3.2.I a), et n'ont pour but que de fixer des ordres de grandeur valables.

REJET 1 "Insolubles"

Slag Canadien

Les masses indiquées sont rapportées à 1 tonne de produit fini. (Ces masses sont directement calculées à partir des valeurs indiquées dans le tableau 3.3.)

. SiO ₂	:	66,120 kg/t de TiO ₂
. TiO ₂	:	16,950 " "
. Al ₂ O ₃	:	15,940 " "
. P ₂ O ₅	:	0,015 " "
. MnO	:	0,096 " "
. MgO	:	2,399 " "
. Cr ₂ O ₃	:	3,038 " "
. V ₂ O ₅	:	0,865 " "
. CaO	:	0,574 " "
. S	:	0,024 " "
. Ni	:	0,900 " "
. Zn	:	- " "
. Cu	:	0,100 " "
. Cd	:	-
. Be, Sb, Hg	:	-

 Sous total
107,021 kg/t de TiO₂H₂O107,021 kg/t de TiO₂

 Hyp:H₂O=50%/Poids total Total
214,04 kg/t de TiO₂

REJET 3 "Acide fort"

Slag canadien

Les masses indiquées sont rapportées à 1 tonne de produit fini. (Ces masses sont directement calculées à partir des valeurs indiquées dans le tableau 3.3.)

. FeSO ₄	:	302,630 kg/t de TiO ₂	
. Al ₂ (SO ₄) ₃	:	138,970 "	"
. P, exp. en P ₂ O ₅	:	0,308 "	"
. MnSO ₄	:	4,326 "	"
. MgSO ₄	:	150,073 "	"
. Cr ₂ (SO ₄) ₃	:	1,492 "	"
. VOSO ₄	:	4,298 "	"
. CaSO ₄	:	28,294 "	"
. S, Ni, Zn, Cu, Cd	:	-	
<hr/>			
Sous total		630,391 kg/t de TiO ₂	
TiO ₂ en suspension		33,900	
TiO ₂ en solution		33,100	
H ₂ SO ₄ (100%)		1440,000	Conc.20%
H ₂ O		5062,609	
<hr/>			
Hyp. H ₂ SO ₄ 20 %	Total	7200,000 kg/t de TiO ₂	

Nota: La masse correspondante de H₂SO₄ combiné sous forme de sulfates, est de 400 kg.

REJET 4 "Acide faible"

Slag Canadien

Les masses indiquées sont rapportées à 1 tonne de produit fini. (Ces masses sont directement calculées à partir des valeurs indiquées dans le tableau 3.3.)

. FeSO ₄	:	162,852 kg/t de TiO ₂	
. Al ₂ (SO ₄) ₃	:	74,834 "	"
. P, exp. en P ₂ O ₅	:	0,166 "	"
. MnSO ₄	:	2,330 "	"
. MgSO ₄	:	80,808 "	"
. Cr ₂ (SO ₄) ₃	:	0,803 "	"
. VOSO ₄	:	2,317 "	"
. CaSO ₄	:	15,238 "	"
. S, Ni, Zn, Cu, Cd	:	Ajouts	
<hr/>			
Sous total		339,348 kg/t de TiO ₂	
TiO ₂ en suspension		28,200	
TiO ₂ en solution		17,850	
H ₂ SO ₄ (100%)		778,000	conc. 10%
H ₂ O		6624,382	
<hr/>			
Hyp. H ₂ SO ₄ 10 %	Total	7780,000 kg/t de TiO ₂	

Nota: La masse correspondante de H₂SO₄ combiné sous forme de sulfates est de 215 kg.

E - Cas - "Minerai enrichi"a) Matières premières

Minerai:

Ce minerai est un minerai théorique dont la composition hypothétique est analogue à celle d'un Slag canadien dont la teneur en TiO_2 serait de 88 %.

- On trouvera page suivante toutes les indications relatives au minerai.

Acide sulfurique:

- Nous détaillons ci-dessous l'évaluation de la quantité globale d'acide sulfurique consommée.

(voir hypothèses, chapitre 3.2.1. a) généralités)

. FeO	87,30	kg H_2SO_4 /t de TiO_2	
. Fe_2O_3	11,74	"	"
. MnO	1,41	"	"
. Al_2O_3	73,95	"	"
. TiO_2	1378,60	"	"
. MgO	61,88	"	"
. Excès	413,00	"	"
. Fe réduction (d)	2,00	"	"
. Ajout	300,00	"	"
	<hr/>		
Total	2329,80	kg H_2SO_4 (100%)/t de TiO_2	

Fer de réduction:

Ajout théorique 3,5 kg de Fer.

REJETS CORRESPONDANT AU MINERAI 3-44

MINERAI ENRICHI (Hypothétique)
(Analogue au Slag Canadien)

MINERAI de DEPART		
MINERAI ENRICHI		
	%	Kg
TiO ₂	88,00	1130,000
FeO	5,00	64,204
Fe ₂ O ₃	0,50	6,420
SiO ₂	1,65	21,187
ZrO ₂	-	-
Al ₂ O ₃	2,00	25,681
P ₂ O ₅	0,01	0,128
MnO	0,08	1,027
MgO	2,00	25,681
Cr ₂ O ₃	0,10	1,284
V ₂ O ₅	0,20	2,568
CaO	0,40	5,136
Na ₂ O	-	-
V ₂ O	-	-
S	0,02	0,256
NiO	0,03	0,385
Zn	-	-
CuO	0,01	0,128
Cd	-	-
Pb, Be	-	-
Sb, Hg	-	-

Rendement 88,5%

PRODUIT
TiO ₂ : 1 tonne

Rejets

REJETS FATALS	
Exprimés en quantités de métal(Kg)	
Ti	78,000
Fe	52,133
Si	9,746
Zr	-
Al	6,779
P	0,026
Mn	0,795
Mg	15,408
Cr	0,422
V	0,680
Ca	3,538
Na	-
S	0,256
Ni	1,068
Zn	-
Cu	0,101

Masse de minerai correspondante: 1284 kg

b) Distribution des effluents

Comme nous l'avons déjà indiqué dans le paragraphe
3.2.1. - A -

- Le tableau 3.4. page suivante indique la distribution
des métaux et métalloïdes dans les quatre grands
"rejets de procédé".

- Les masses de ces rejets sont évaluées dans les pages
suivantes pour des formes chimiques définies.

- Des masses globales sont indiquées pour différentes
capacités d'unités de production.

BILAN POUR 1 TONNE DE TiO₂

Minerai: Minerai enrichi

Toutes les quantités sont exprimées en Kg.

	M.première	Rejet 1 Insolub.	Rejet 2 Copperas	Rejet 3 Ac. fort	Rejet 4 Ac. faible
H ₂ SO ₄ (libre)	2330			1395	750
H ₂ SO ₄ (comb)				120	65
TiO ₂ solide	1130,0	20			
TiO ₂ solution		-		31,1	16,8
TiO ₂ suspension		-		33,9	28,2
(Exprimés en quantités de métal)	Fe	52 + 3,5		36,0	19,5
	Si	10	10,000	-	Ajout
	Zr	-	-	-	-
	Al	6,8	3,400	2,210	1,19
	P	0,03	0,001	0,019	0,010
	Mn	0,8	0,024	0,504	0,272
	Mg	15,5	0,465	0,772	5,263
	Cr	0,5	0,400	0,065	0,035
	V	0,7	0,070	0,409	0,221
	Ca	3,5	0,105	2,206	1,189
	Na	Ajout	-	-	Ajout
	S	0,25	0,008	0,157	0,085
	Ni	0,35	0,270	0,052	0,028
	Zn	Ajout	-	-	Ajout
	Cu	0,10	0,050	0,032	0,078
	Cd				
	Pb, Be, Sb, Hg	-			

NB : Les quantités indiquées ne sont que des valeurs calculées à partir des hypothèses énoncées dans le chapitre 3.2.1 a), et n'ont pour but que de fixer des ordres de grandeur valables.

REJET 1 "Insolubles"

Minerai enrichi

Les masses indiquées sont rapportées à 1 tonne de produit fini. (Ces masses sont directement calculées à partir des valeurs indiquées dans le tableau 3.4.)

. SiO ₂	:	21,400 kg/t de TiO ₂	
. TiO ₂	:	20,000 "	"
. Al ₂ O ₃	:	12,800 "	"
. P ₂ O ₅	:	0,004 "	"
. MnO	:	0,030 "	"
. MgO	:	0,774 "	"
. Cr ₂ O ₃	:	1,215 "	"
. V ₂ O ₅	:	0,263 "	"
. CaO	:	0,152 "	"
. S	:	0,008 "	"
. Ni	:	0,270 "	"
. Zn	:	-	
. Cu	:	0,050 "	"
. Cd	:	-	
. Be, Sb, Hg	:	-	
Sous total		56,966 kg/t de TiO ₂	
H ₂ O		56,966 kg/t de TiO ₂	

Hyp: H₂SO₄ = 50%/Poids total Total : 113,932 kg/t de TiO₂

REJET 3 "Acide fort"

Minerai enrichi

Les masses indiquées sont rapportées à 1 tonne de produit fini. (Ces masses sont directement calculées à partir des valeurs indiquées dans le tableau 3.4.).

. FeSO ₄	:	97,710 kg/t de TiO ₂	
. Al ₂ (SO ₄) ₃	:	27,993 "	"
. P exp. en P ₂ O ₅	:	0,093 "	"
. MnSO ₄	:	48,457 "	"
. Cr ₂ (SO ₄) ₃	:	0,497 "	"
. VOSO ₄	:	1,307 "	"
. CaSO ₄	:	7,500 "	"
. S, N, Zn, Ca, Cd	:	-	
		<hr/>	
Sous total		184,940 kg/t de TiO ₂	
TiO ₂ en suspension		33,900	
TiO ₂ en solution		31,100	
H ₂ SO ₄ (100%)		1395,000	conc.20%
H ₂ O		5330,060	
		<hr/>	
Hyp:H ₂ SO ₄ 20 %	Total	6975,000 kg/t de TiO ₂	

Nota: La masse correspondante de H₂SO₄ combiné sous forme de sulfates est de 120 kg.

REJET 4 "Acide faible"

Minerai enrichi

Les masses indiquées sont rapportées à 1 tonne de produit fini. (Ces masses sont directement calculées à partir des valeurs indiquées dans le tableau 3.4.).

. FeSO ₄	:	52,926 kg/t de TiO ₂	
. Al ₂ (SO ₄) ₃	:	15,073 "	"
. P exp. en P ₂ O ₅	:	0,049 "	"
. MgSO ₄	:	26,098 "	"
. Cr ₂ (SO ₄) ₃	:	0,267 "	"
. VOSO ₄	:	0,706 "	"
. CaSO ₄	:	4,042 "	"
. S, Ni, Zn, Cu, Cd,	:	Ajouts	
		<hr/>	
Sous Total		99,907 kg/t de TiO ₂	
TiO ₂ en suspension		28,200	
TiO ₂ en solution		16,800	
H ₂ SO ₄ (100%)		750,000	conc. 10%
H ₂ O		6605,093	
		<hr/>	
Hyp: H ₂ SO ₄ 10 %	Total	7500,000 kg/t de TiO ₂	

Nota: La masse correspondante de H₂SO₄ combiné sous forme de sulfates est de 65 kg.

F - Récapitulatif

Pour les caractéristiques détaillées des différents rejets on peut se reporter aux paragraphes B, C, D, E de ce chapitre.

Matière première: Ilménite norvégienne

Acide Sulfurique consommé: 4.248,5 kg H₂SO₄ 100%/ t de TiO₂
 Rejet 1 - Insolubles : 161,4 kg/t TiO₂
 Rejet 2 - "Copperas" : 3.855,4 kg/t TiO₂
 Rejet 3 - Acide fort : 7.410,0 kg/t TiO₂
 Rejet 4 - Acide faible : 8.000,0 kg/t TiO₂

Matière première: Ilménite australienne

Acide sulfurique consommé: 3.171,5 kg H₂SO₄ 100%/ t de TiO₂
 Rejet 1 - Insolubles : 38,5 kg/t TiO₂
 Rejet 2 - "Copperas" : 2.021,0 kg/t TiO₂
 Rejet 3 - Acide fort : 6.250,0 kg/t TiO₂
 Rejet 4 - Acide faible : 6.270,0 kg/t TiO₂

Matière première: Slag Canadien

Acide sulfurique consommé: 2.833,4 kg H₂SO₄ 100%/ t de TiO₂
 Rejet 1 - Insolubles : 214,0 kg/t TiO₂
 Rejet 2 - "Copperas" : n'existe pas
 Rejet 3 - Acide fort : 7.200,0 kg/t TiO₂
 Rejet 4 - Acide faible : 7.780,0 kg/t TiO₂

Matière première: Minerai enrichi

Acide sulfurique consommé : 2.329,8 kg H₂SO₄ 100%/t de TiO₂
Rejet 1 - Insolubles : 113,9 kg/t TiO₂
Rejet 2 - "Copperas" : n'existe pas
Rejet 3 - Acide fort : 6.975 kg/t TiO₂
Rejet 4 - Acide faible : 7.500 kg/t TiO₂

3.2.2. - TRAITEMENTS

A - Effluents considérés

Dans le paragraphe 3.2.1., nous avons répertorié et quantifié les principales catégories de rejets correspondant au procédé sulfate pour différents types de matières premières.

Seuls les effluents gazeux n'ont pas été considérés en détail. Dans de nombreux cas ceux-ci sont déjà traités.

Dans ce paragraphe nous ferons un simple répertoire des différentes méthodes de traitement et de leurs caractéristiques essentielles.

C'est dans le paragraphe 3.2.3. que nous verrons comment un ou plusieurs de ces traitements peut permettre de modifier les caractéristiques des rejets finaux.

Pour un ensemble proposé, nous définirons les rejets finaux correspondants.

Cette liste comporte tous les procédés présentant actuellement un intérêt potentiel. Toutefois il est certain que d'autres sociétés que celles qui y sont indiquées sont susceptibles de développer des procédés dont les principes en seraient voisins.

B - Principaux procédés

Dans ce paragraphe, nous ferons un répertoire des principales catégories de traitements envisageables pour les rejets définis dans le chapitre 3.2.1.

On peut distinguer la catégorie des traitements qui ont déjà été réalisés à l'échelle industrielle.

Certains de ces traitements sont parfois très anciens et avaient alors un objectif de rentabilité avant que la notion de rejets polluants n'ait l'importance qu'elle a actuellement.

Ces réalisations constituent des expériences intéressantes. Toutefois, il faut remarquer que ces procédés sont souvent étroitement liés au contexte local, et ne peuvent pas, de ce fait, être immédiatement généralisés aux autres unités de production. De plus, les investissements correspondants à ces installations anciennes sont difficiles à évaluer.

Nous considérerons ensuite des traitements qui sont plus spécialement conçus dans l'esprit anti-pollution, avec bien sûr comme premier objectif, peut-être pas la rentabilité, mais tout au moins des prix de revient minimum.

La plupart de ces traitements sont assez facilement généralisables à l'ensemble des unités de TiO_2 et peuvent constituer un ensemble permettant d'obtenir des rejets finaux moins polluants.

LISTE DES PRINCIPAUX TRAITEMENTS ENVISAGEABLESPOUR LES REJETS DE PROCEDE

Nous avons écrit en "MAJUSCULES" les traitements qui peuvent s'appliquer dans le contexte européen et qui seront donc décrits et chiffrés plus en détails.

- REJET EN MER (1) Peut être fait directement à partir de la côte ou par épandage en mer. Cette méthode est largement utilisée pour les rejets solubles (Copperas et solutions acides).

- "Injection souterraine" Nécessite des conditions géologiques particulières - Son utilisation aux U.S.A. (DuPont) soulève de vives critiques. Les effluents "injectés" ne doivent pas contenir de suspensions qui colmateront le puits.

- STOCKAGE A TERRE (2) Est utilisé sans difficultés pour les rejets insolubles. Le stockage à terre des rejets solubles ("Copperas") posent d'avantage de problèmes de par cette solubilité et de par leurs quantités importantes. La société THANN et MULHOUSE à Thann (France), stocke à terre, les insolubles, les "Copperas", ainsi que les produits de neutralisation de ses jus acides (production 20.000 tonnes/an de TiO₂).

- NEUTRALISATION (3) Cette méthode qui conduit à un volume très important de produit de neutralisation est très peu utilisée. Son coût est élevé. Actuellement en Europe, seul THANN et MULHOUSE utilise cette méthode pour ses jus acides (à THANN). Aux Etats-Unis, la "SCM" neutralise la fraction d'acide dilué. Les produits neutralisés sont redilués et rejetés.

Production de Gypse: La production de gypse à partir de la neutralisation des jus acides nécessite un contexte local particulier. Aux U.S.A. la société American Cyanamid, réalise une usine pour la production d'éléments de construction en Gypse. Il faut noter que dans ce cas il n'y a pas de ressources locales de Gypse; de plus, le type des constructions locales est bien adapté à l'utilisation d'un tel matériau.

- PROCEDE LURGI DE SECHAGE DES COPPERAS (4) Le procédé permet de déshydrater les "Copperas" en les transformant en Sulfate de Fer monohydrate qui peut être grillé dans un four à lit fluidisé - Unité existante à Spinetta (Italie) et en cours de montage à Celje (Yougoslavie)

- Séchage des Copperas en lit fluidisé Procédé utilisé par BAYER pour permettre le grillage du sulfate de Fer dans des fours rotatifs.

PROCEDE LURGI
DE GRILLAGE EN
LIT FLUIDISE (5)

Le procédé de grillage LURGI permet de traiter du sulfate de Fer monohydrate ("Copperas" après déshydratation) ou des acides concentrés (70%) contenant des sels en solution. A partir de l'alimentation solide ou liquide on obtient d'une part du SO_2 qui peut être directement utilisé dans une unité de synthèse de H_2SO_4 , d'autre part les oxydes des métaux correspondant aux sels en solution - Pas encore d'expérience dans le cas d'une alimentation liquide.

GRILLAGE DANS UN
FOUR ROTATIF (6)

Cette technique, qui est ancienne, permet le traitement des "Copperas" après déshydratation, ou des sels précipités lors de la concentration des jus acides. En fait, la nécessité d'utiliser du soufre ou des pyrites pour réaliser la combustion entraîne la production de quantités de H_2SO_4 très excédentaires par rapport aux besoins d'une unité de TiO_2 . Ce procédé a été utilisé de façon marginale, par Bayer, Titangesellschaft, Pigment Chemie en Allemagne, ainsi que par British Titan Products à Grimsby (G-B).

- PROCEDE
"NEW-JERSEY-ZINC" (7)

Ce procédé permet le traitement des jus acides. Après traitement on obtient un acide sulfurique pur et du sulfate de fer monohydrate mélangé avec les autres éléments présents dans la solution. Actuellement la seule réalisation basée sur ce procédé est un petit pilote aux U.S.A.

- PROCEDE LURGI DE
CONCENTRATION D'ACIDE
(8)

Ce procédé "traite" les jus acides en les amenant à une concentration de 70%. L'acide n'est pas évaporé et l'acide à 70% contient encore la totalité des sels en solution. Aucune réalisation basée sur ce principe.
- PROCEDE BAYER DE
CONCENTRATION D'ACIDE
(9)

Bayer utilise un procédé de concentration par flamme immergée. Ce procédé s'est avéré très peu satisfaisant.
- PROCEDE BAYER-BERTRAMS
DE CONCENTRATION
D'ACIDE (10)

Ce procédé de concentration des jus acides utilise un évaporateur à film. Encore peu d'informations en ce qui concerne ses possibilités d'utilisation dans l'industrie du TiO₂.
- Production de
Superphosphate

Le Superphosphate est un engrais dont l'utilisation en Europe a considérablement baissé. Il est obtenu par attaque du phosphate tricalcique naturel par de l'acide sulfurique. Actuellement seule une société nationale en Pologne utilise ce procédé, qui nécessite, au préalable, une concentration des jus acides jusque 65%.
- Production de
Sulfate d'Amonium

Ce procédé permet la production de sulfate d'ammonium à partir des jus acides. Ishihara Sangyo Kaisha, détient un procédé permettant un traitement optimum des jus acides par cette voie. Actuellement, le sulfate d'Amonium n'est plus utilisé en Europe, aussi

ce procédé ne présente-t-il à ce jour que peu d'intérêt, tout au moins en Europe.

- PROCEDE I.F.P. (11) Ce procédé permet de traiter les sulfates en solutions. Il permet donc de traiter soit exclusivement les jus acides, soit les jus acides dans lesquels on a préalablement redissous les "Copperas". Les produits obtenus sont du Soufre, des hydroxydes et des sulfures des métaux en solutions.

A ces procédés on ajoutera ceux des sociétés BUTTNER et SAINT GOBAIN "Techniques nouvelles" dans le domaine de la concentration d'acide.

Nota: Il existe en Hollande un système de taxation sur les effluents. Le montant représente actuellement environ 3,5% du prix de revient du TiO_2 . Cette taxe serait doublée chaque année.

REJET EN MER (1)

Nous ne considérerons pas en détails cette méthode de rejet; en effet de très nombreux documents à caractères techniques et écologiques ont déjà été publiés sur ce sujet. On citera notamment le "Livre Blanc".

On rappellera que les deux grandes méthodes de rejet sont

- a) Le rejet par Pipe-line à partir de la côte.
- b) l'épandage en mer par bateaux spéciaux.

La première méthode nécessite une forte dilution préalable de l'effluent et un lieu de rejet favorisant une dispersion rapide de l'effluent. On pourra citer la société THANN et MULHOUSE au Havre, qui rejette par Pipe-line un effluent déjà dilué. Les mouvements de la marée dans l'estuaire de la Seine entraînent une dilution rapide de l'effluent et une neutralisation par effet tampon.

La deuxième méthode, qui consiste en un épandage en mer, nécessite l'utilisation de bateaux-citerne spécialement équipés, qui permettent de rejeter l'effluent acide directement dans le flux de l'hélice, provoquant ainsi une dilution instantanée et un entrainement vers des couches plus profondes. La dilution instantanée obtenue dans le flux de l'hélice serait de 1/7000.

On notera de plus, en ce qui concerne cette méthode de rejet, qu'elle est accompagnée d'un contrôle biologique des zones de rejet "affectées" à l'épandage.

Il est bien évident, qu'une telle méthode de rejet peut s'appliquer à n'importe quel type d'effluent. En fait, les sociétés qui ont adopté cette méthode ne l'utilisent que pour les rejets solubles (copperas compris). Les rejets insolubles qui sont en beaucoup plus faible quantité, sont stockés à terre.

En ce qui concerne le coût de cette méthode, il dépend très largement de la situation de l'usine par rapport à la zone d'épandage.

En Allemagne, une société fait la collecte et l'épandage des effluents acides de plusieurs usines situées sur le Rhin. Les investissements nécessaires ont été de 13,69 millions U.C., les frais d'exploitation sont 3,7 millions U.C./an. Cette société faisant la collecte pour plusieurs usines, il est difficile de rapporter ces investissements et ces coûts à des volumes d'effluents rejetés.

On peut toutefois considérer comme assez typique le cas de l'usine "Pigment Chemie" à Homberg (R.F.A.), située sur le Rhin à 300 km de Rotterdam qui rejette ses effluents acides (à 20%) par cette méthode.

Dans ce cas, le rejet en mer représente (amortissement compris) une part de 8% du prix de revient du Dioxyde de Titane.

Il faut noter qu'étant donné les situations assez favorables de ces usines, ce coût représente plutôt une valeur minimum pour une unité non située en bord de mer.

STOCKAGE A TERRE (2)

Le stockage à terre, en "terril" a déjà été utilisé par de nombreuses industries.

Dans l'industrie du Dioxyde de Titane, ce type de stockage est réservé à la petite fraction des insolubles. On peut toutefois citer les Sociétés Montedison et "Thann & Mulhouse" qui stockent des produits de neutralisation. Il est vrai que dans le cas de Montedison, cette solution est provisoire. Quant à "Thann & Mulhouse", l'unité de production correspondante est de faible capacité.

Le stockage de quantités importantes de produits solubles, pose non seulement des problèmes d'encombrement et de dégradation du paysage, mais comporte également un certain risque de pollution des nappes souterraines par entraînement par les eaux pluviales, de produits solubles.

"Thann & Mulhouse" qui stocke des Copperas en extérieur, d'une part recouvre ces Copperas d'un remblai de protection, d'autre part effectue de fréquents contrôles des nappes souterraines.

En ce qui concerne les problèmes d'encombrement et de transport, on prendra comme exemple théorique une unité de 60.000 tonnes/an de TiO_2 telle que TIOXIDE à Calais.

Le stockage du gypse obtenu par neutralisation des jus acides, mobilise environ 2000 m³/jour, ce qui représente chaque année le volume d'un parallélépipède qui aurait pour dimensions 100 x 100 x 66 m.

Le stockage à terre des produits de neutralisation est donc très difficilement envisageable pour des unités de capacité importante .

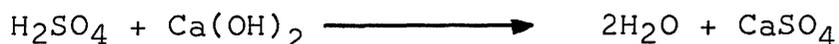
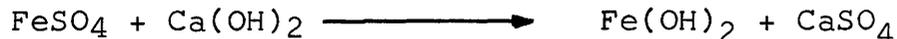
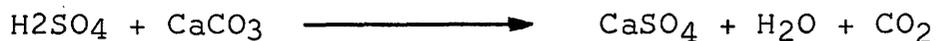
PROCEDE DE NEUTRALISATION (3)

A - Principe

Les jus acides peuvent être neutralisés par du carbonate de calcium (calcaire) et de la chaux éteinte (Ca(OH)₂) sous forme de lait de chaux.

Le lait de chaux est généralement utilisé en complément du calcaire, en effet, grâce à son pH plus élevé, il permet un meilleur ajustement du pH de la solution et donc une très bonne neutralisation.

Les réactions principales sont:



Les autres métaux précipitent également sous forme d'hydroxydes.

B - Performance

La "performance limite" de ce procédé correspond à la solubilité du sulfate de calcium dans l'eau. La Société THANN & MULHOUSE qui utilise ce procédé, contrôle la qualité de l'eau de neutralisation à l'aide de tests analytiques et de tests biologiques.

THANN et MULHOUSE indique comme teneurs dans l'eau de neutralisation:

- Mn : de 3,5 à 0,9 mg/l
- Cr : 0,001 mg/l
- V : 0,056 - 0,011 mg/l

C - Description

Seul, THANN et MULHOUSE pratique à Thann la neutralisation de la totalité de ses effluents liquides.

Après neutralisation, le précipité de sulfate de calcium et d'hydroxyde de fer est séparé sur filtre rotatif puis réempâté avec un minimum d'eau pour rendre la suspension "pompable".

Le dépôt des produits de neutralisation se fait à proximité de l'unité de neutralisation sur un terrain plat. Des remblais constitués de copperas et de "tout-venant" permettent de limiter l'étendue de l'épandage.

Des vérifications de la nappe phréatique permettent de contrôler d'éventuelles infiltrations.

D - Investissement

Dans le cas de THANN et MULHOUSE l'investissement relatif à leur unité, est de 1,8 million U.C. Cet investissement correspond à la neutralisation de l'acide fort et de l'acide faible d'une unité de 20.000 tonnes/an de TiO₂ et alimentée en Ilménite australienne.

Pour calculer d'autres montants d'investissements, on rapportera cet investissement à la masse de solide séparée.

E - Frais de fonctionnement

Dans le cas de THANN et MULHOUSE le prix de revient du traitement serait de 1,8 millions U.C. /an pour l'unité de Thann.

F - Masses de Calcaire et de chaux consommées Masses de Sulfate de calcium et d'hydroxyde formées

Pour l'évaluation des précipités on négligera dans un premier temps les précipités correspondant aux métaux secondaires.

Nous avons considéré que le calcaire neutralisait l'acide sulfurique tandis que la chaux précipitait le Fer.

Nous avons fait figurer la masse du gâteau de gypse correspondant au précipité de CaSO_4 (2,5 fois la masse de $\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$).

Les valeurs indiquées sont rapportées à une production de 100 t/j de TiO_2

Ilménite norvégienne

. Acide fort (20%)

Calcaire :	151 t/j	
Chaux :	28 t/j	
CaSO_4 :	257 t/j	gâteau de gypse: 642 t/j
$\text{Fe}(\text{OH})_3$. :	34 t/j	

. Acide faible (10%)

Calcaire	:	81 t/j	
Chaux	:	15 t/j	
CaSO ₄	:	139 t/j	gâteau de gypse: 347 t/j
Fe(OH) ₂	:	18 t/j	

Ilménite australienne

. Acide fort (20%)

Calcaire	:	127 t/j	
Chaux	:	28 t/j	
CaSO ₄	:	225 t/j	gâteau de gypse: 562 t/j
Fe(OH) ₂	:	34 t/j	

. Acide faible (10%)

Calcaire	:	68 t/j	
Chaux	:	15 t/j	
CaSO ₄	:	121 t/j	gâteau de gypse: 302 t/j
Fe(OH) ₂	:	18 t/j	

Slag canadien

. Acide fort (20%)

Calcaire	:	147 t/j	
Chaux	:	14 t/j	
CaSO ₄	:	227 t/j	gâteau de gypse: 567 t/j
Fe(OH) ₂	:	18 t/j	

. Acide faible (10%)

Calcaire	:	79 t/j	
Chaux	:	48 t/j	
CaSO ₄	:	121 t/j	gâteau de gypse: 302 t/j
Fe(OH) ₂	:	10 t/j	

Minerai enrichi

. Acide fort (20%)

Calcaire : 142 t/j
Chaux : 5 t/j
CaSO₄ : 202 t/j gâteau de gypse: 505 t/j
Fe(OH)₂ : 6 t/j

. Acide faible (10%)

Calcaire : 76 t/j
Chaux : 3 t/j
CaSO₄ : 108 t/j gâteau de gypse: 270 t/j
Fe(OH)₂ : 3 t/j

PROCEDE L U R G I (4)DE DESHYDRATATION DES COPPERAS

(voir schéma 3.2.2.-1)

A - Description

La deshydratation des Copperas est réalisée en faisant tomber en "pluie" les Copperas dans une tour (3) dans laquelle circule de l'air chaud à contre-courant. Le sulfate de fer obtenu au bas de la tour correspond à la formule monohydrate (1½).

La petite fraction de solides entraînés par le courant d'air chaud est séparée dans un cyclone (4) puis séchée dans un petit sécheur annexe à lit fluidisé et enfin remélangée au sulfate monohydrate obtenu dans la tour.

Après séparation des solides entraînés, les gaz traversent une colonne d'abattage (6) avant d'être rejetés à l'atmosphère.

B - Investissements (début 1974)

Capacité: 6 t/h de Copperas - Invest.: 0,48 millions U.C.

Capacité: 40 t/h de Copperas - Invest.: 1,30 millions U.C.

C - Consommations

Electricité: 100 kwh/t de Copperas

Fuel : 52 kg/t de Copperas

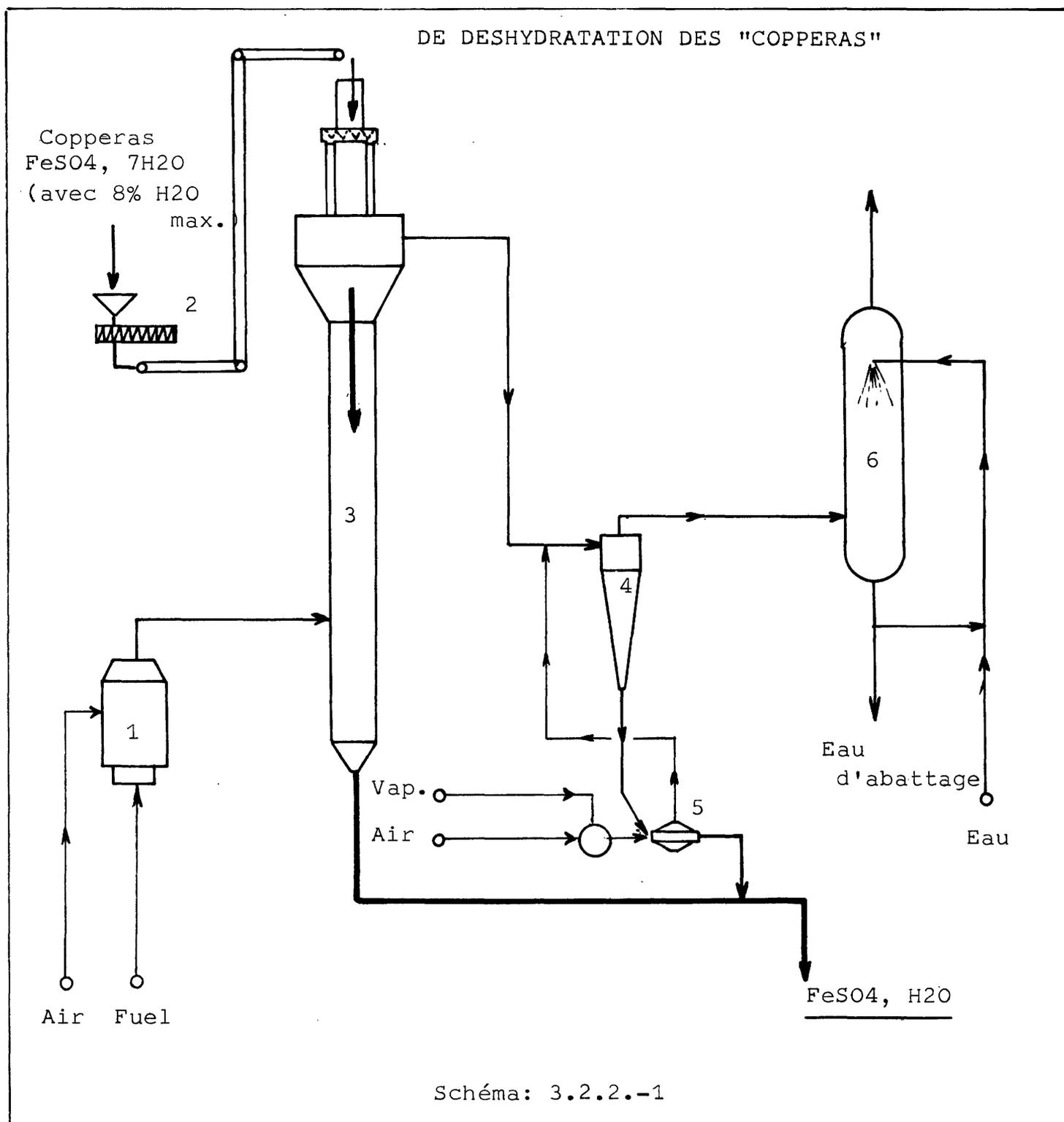
D - Expérience

Des réalisations de ce type sont en cours, en Yougoslavie à Celje (Cinkarna) et en Italie à Spinetta (Montedison). L'unité de Spinetta permet la production de 30 t/h de sulfate ferreux monohydrate.

"Pigment Chemie" (R.F.A.) disposerait également d'une telle installation, toutefois sa capacité n'a pas été précisée (pilote en collaboration avec LURGI).

PROCEDE L U R G I

DE DESHYDRATATION DES "COPPERAS"



- 1 - GENERATEUR D'AIR CHAUD
- 2 - DISPOSITIF D'ALIMENTATION DES COPPERAS
- 3 - SECHEUR (Type Spray-Dryer)

- 4 - CYCLONE (séparation des Coppe entraînés)
- 5 - SECHEUR à lit fluidisé (pour séchage des entrainements)
- 6 - DISPOSITIF D'ABATTAGE

PROCEDE L U R G I (5)DE GRILLAGE DU SULFATE FERREUX MONOHYDRATE
ET DE L'ACIDE SULFURIQUE CONCENTRE

(voir schéma 3.2.2.-2)

A - Description:

Le schéma n°3.2.2.-2 représente le traitement complet des Copperas. En fait nous avons considéré à part l'unité de déshydratation des Copperas.

Le grillage du sulfate ferreux monohydrate ou de l'acide sulfurique concentré est réalisé dans un four à lit fluidisé dont la masse elle-même est constituée par l'oxyde de fer formé.

La réaction peut s'écrire:



Cette réaction est endothermique et nécessite donc un combustible d'appoint. Ce combustible peut être constitué par des pyrites, du Soufre, du Fuel Lourd, ou du Coke. Il est certain que l'utilisation exclusive du Soufre comme combustible conduirait à des quantités excédentaires d'acide sulfurique.

En fait l'alimentation peut être mixte. Il sera donc possible de n'utiliser qu'une quantité de Soufre correspondant aux pertes d'acide sulfurique dans l'ensemble du système et d'utiliser du fuel lourd comme combustible d'appoint.

L'oxyde de Fer formé est extrait du lit fluidisé.

Les gaz (SO_2) sont refroidis puis dépoussiérés. Ils peuvent être utilisés dans une unité spécifique d'acide sulfurique, ou être mélangés avec les gaz d'une unité déjà existante.

Nota: L'alimentation du lit fluidisé peut se faire avec de l'acide sulfurique chargé en sels. Dans ce cas encore, le lit fluidisé est constitué par de l'oxyde de Fer formé à partir du sulfate ferreux en solution.

B - Investissement:

L'investissement total pour:

- Le séchage des Copperas
- Le grillage
- La purification des gaz
- La production d'acide sulfurique

est de 20.350 - 20.200 U.C./t x j de H_2SO_4 100% produit (pour des unités de 300 à 500 t/j de H_2SO_4 100%).

Si on se limite au séchage, au grillage et à la purification des gaz, l'investissement correspondant est égal à 60% de l'investissement précédemment défini.

C - Consommation:

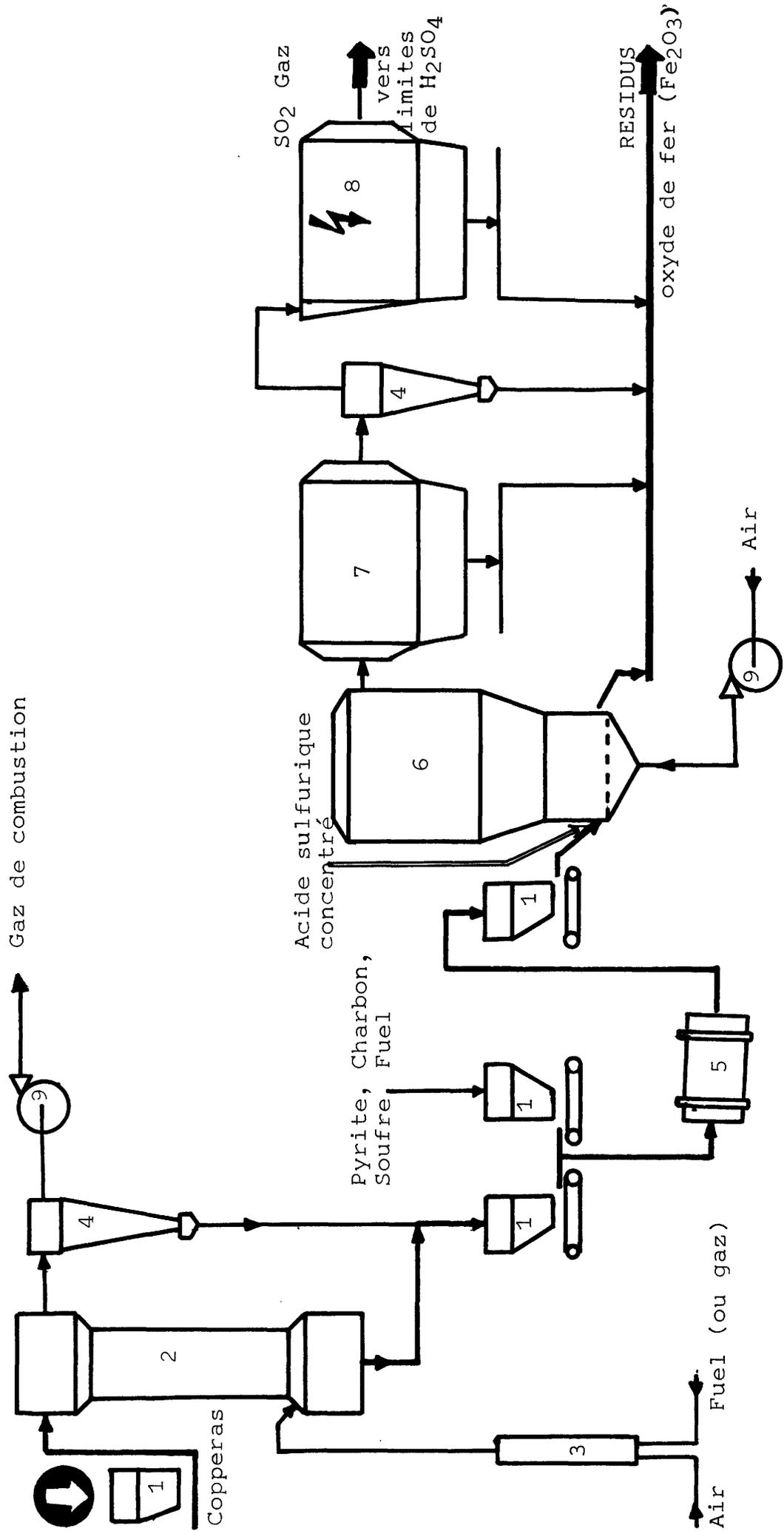
- 1) 1000 kcal/kg de sulfate ferreux monohydrate à décomposer
- 2) 2500 kcal/kg d'acide sulfurique (100%) à décomposer
- 3) Electricité: 30 - 40 kwh/t de $FeSO_4$.

D - Expérience

.Une expérience analogue de grillage de sulfate ferreux avec la société "Imperial Smelting Co"

PROCEDE LURGI

TRAITEMENT COMPLET des COPPERAS
Avec production de SO₂ et de Fe₂O₃



- 1 : TREMIERES
- 2 : SPRAY DRYER
- 3 : CHAMBRE de COMBUSTION

- 4 : CYCLONES
- 5 : MALAXEUR
- 6 : FOUR à LIT FLUIDISE

- 7 : REFROIDISSEUR
- 8 : FILTRE ELECTRIQUE
- 9 : SOUFFLANTES

PROCEDE DE GRILLAGE

DANS LES FOURS ROTATIFS

D'anciennes installations de fours rotatifs pour le grillage des pyrites peuvent être utilisées pour le grillage du sulfate ferreux.

Le sulfate ferreux heptahydrate doit être préalablement deshydraté jusqu'à l'état mono-hydrate. Il est ensuite décomposé dans le four, en utilisant du Soufre liquide comme combustible. Au cours de la décomposition il se forme du SO_2 et du SO_3 qui est réduit par le Soufre.

Une tonne de sulfate mono-hydraté, qui correspond à 0,547 tonne de H_2SO_4 consommé, nécessite 2 tonnes de Soufre et conduit donc à la production de 6,7 tonnes d'acide sulfurique.

Les quantités très importantes d'acide sulfurique produit empêchent la généralisation d'un tel procédé.

Pratiquement, seules de petites quantités de Copperas sont mélangées aux alimentations traditionnelles. Cette fraction d'ajout est de l'ordre de 3 à 5% de l'alimentation totale.

PROCEDE NEW JERSEY ZINC (7)

DE CONCENTRATION D'ACIDE SULFURIQUE

(voir schéma 3.2.2.-3)

Nous donnons ci-dessous, les caractéristiques du procédé. Ces caractéristiques sont celles communiquées par les détenteurs de ces procédés. Nous verrons dans le chapitre 3.2.3. leur adaptation à une unité de TiO_2 .

a) Description

Alimentation: Jus sulfurique contenant 20% d'acide sulfurique (exprimé en 100%) et 10% de sulfates divers.

Produits: - Acide sulfurique à 85%, contenant une faible quantité de sulfates (entraînements)

- Sulfates anhydres, contenant de 6 à 12% d'acide sulfurique libre et ayant une densité de 0,4.

Les grandes étapes du procédé sont:

- Préconcentration du jus sulfurique à 35 - 40%, par combustion submergée.
- Evaporation totale de l'acide sulfurique dans un "Spray-Dryer" par atomisation du jus préconcentré.

./..

Cette évaporation va jusqu'à la déshydratation du sulfate ferreux qui peut être récupéré sous la forme $\text{FeSO}_4, 1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$.

Il faut remarquer qu'une partie (50-75%) sulfate ferreux est oxydé suivant les réactions.



Ces réactions entraînent une certaine consommation d'acide sulfurique et une production de SO_2 .

- Séparation par cyclones de la majeure partie des produits solides entraînés.
- Condensation partielle des vapeurs, à l'aide d'un recyclage d'acide dilué.
Cette phase de condensation partielle permet de produire un acide à 85%.
- Condensation de l'acide sulfurique résiduel. Cette 2ème condensation conduit à une solution d'acide dilué qui est recyclé dans le procédé.

Enfin on notera les différentes phases d'élimination de brouillard et de lavages de gaz.

b) Caractéristiques

- Répartition de l'acide sulfurique suivant les formes finales.

- Acide sulfurique à 85% (pour recyclage): 86%
- Pertes d'acide sulfurique par consommation, pour le sulfate ferrique: 5%
- Acide sulfurique libre dans le produit solide: 7%
- Pertes sous forme d'anhydride sulfureux: 2%

. Composition des gaz

- SO_2 (avant laveur): de 450 à 780 p.p.m.
- Brouillard H_2SO_4 : 77 mg/Nm³

. Composition des solides

- Suivant le type d'alimentation
- La quantité résiduelle d'acide sulfurique est environ 7 %

. Consommation de Fuel

70,2 kg/tonne de jus sulfurique

(Basée sur une concentration d'acide sulfurique de 20%)

La consommation de fuel par tonne d'acide effectivement recyclé est donc de 408 kg.

. Investissement

Ne disposant pas de coûts d'investissement spécifique à une installation basée sur ce procédé, et étant donnée une certaine similitude de conception avec le procédé WOODALL-DUCKHAM, nous avons établi la comparaison en nous basant sur le débit gazeux dans le "Spray Dryer".

Cette comparaison nous conduit à un investissement de 2,25 millions d'U.C. pour une capacité de traitement

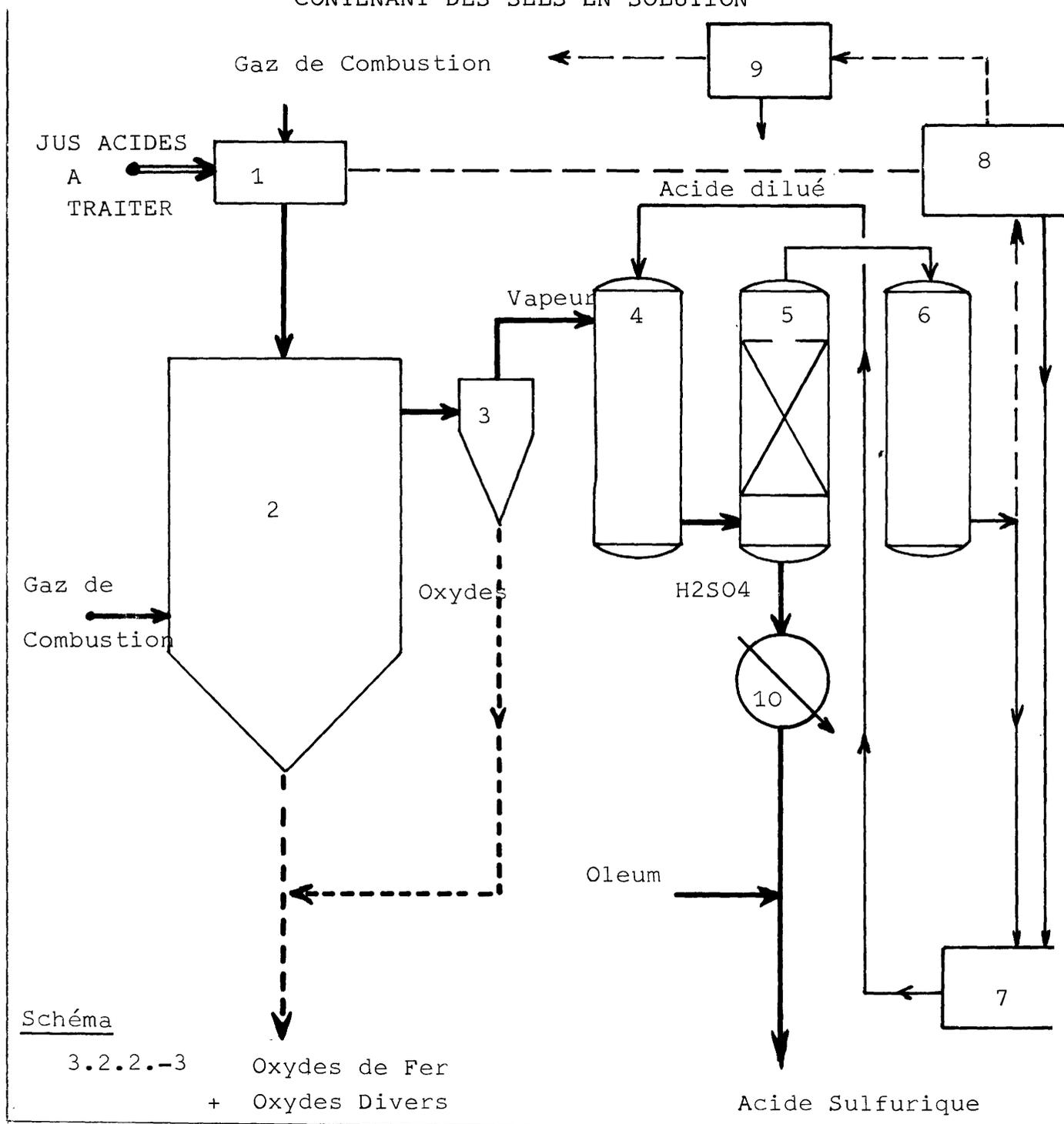
d'environ 200.000 tonnes/an de jus acide et donc pour la récupération d'environ 34.400 tonnes/an d'acide sulfurique (compté en 100%).

c) Avancement des recherches

Il n'existe actuellement qu'un seul pilote, aux U.S.A. (Palmerton en Pennsylvanie) dont la capacité journalière correspond à 2 t/jour (660 t/an) d'acide sulfurique 100%.

PROCEDE NEW JERSEY ZINC

POUR LE TRAITEMENT DES JUS ACIDES
CONTENANT DES SELS EN SOLUTION



- | | | |
|-------------------------------|---------------------------------|----------------|
| 1 - PRECONCENTRATION | 5 - SEPARATION VAPEUR LIQUIDE | 9 - ABATTAGE |
| 2 - EVAPORATION (Spray-dryer) | 6 - CONDENSATION SECONDAIRE | 10 - REFRIGERA |
| 3 - SEPARATION (Cyclone) | 7 - RECIRCULATION D'ACIDE DILUE | |
| 4 - CONDENSATION PRIMAIRE | 8 - ELIMINATION des Brouillards | |

PROCEDE L U R G I (8)

DE CONCENTRATION D'ACIDE SULFURIQUE

(voir schéma 3.2.2.-4)

A - Description

Les 2 étapes de ce procédé sont :

- . Préconcentration de l'acide de 20 à 32 %
- . Concentration de l'acide de 32% à 70% par Spray-drying.

Dans ce procédé, seule de l'eau est évaporée et ne pose donc pas de problème particulier d'effluent gazeux. L'acide sulfurique est à 80°C dans la première étape, et à 200°C dans la deuxième; ces températures permettent de maintenir les sels en solution -Aucune séparation nécessaire-.

Cet acide, qui est impropre à un recyclage direct, alimente une unité de grillage.

B - Investissements (début 1974)

Capacité annuelle: 350.000 t/an d'acide à 20%
soit 70.000 t/an d'acide à 100%

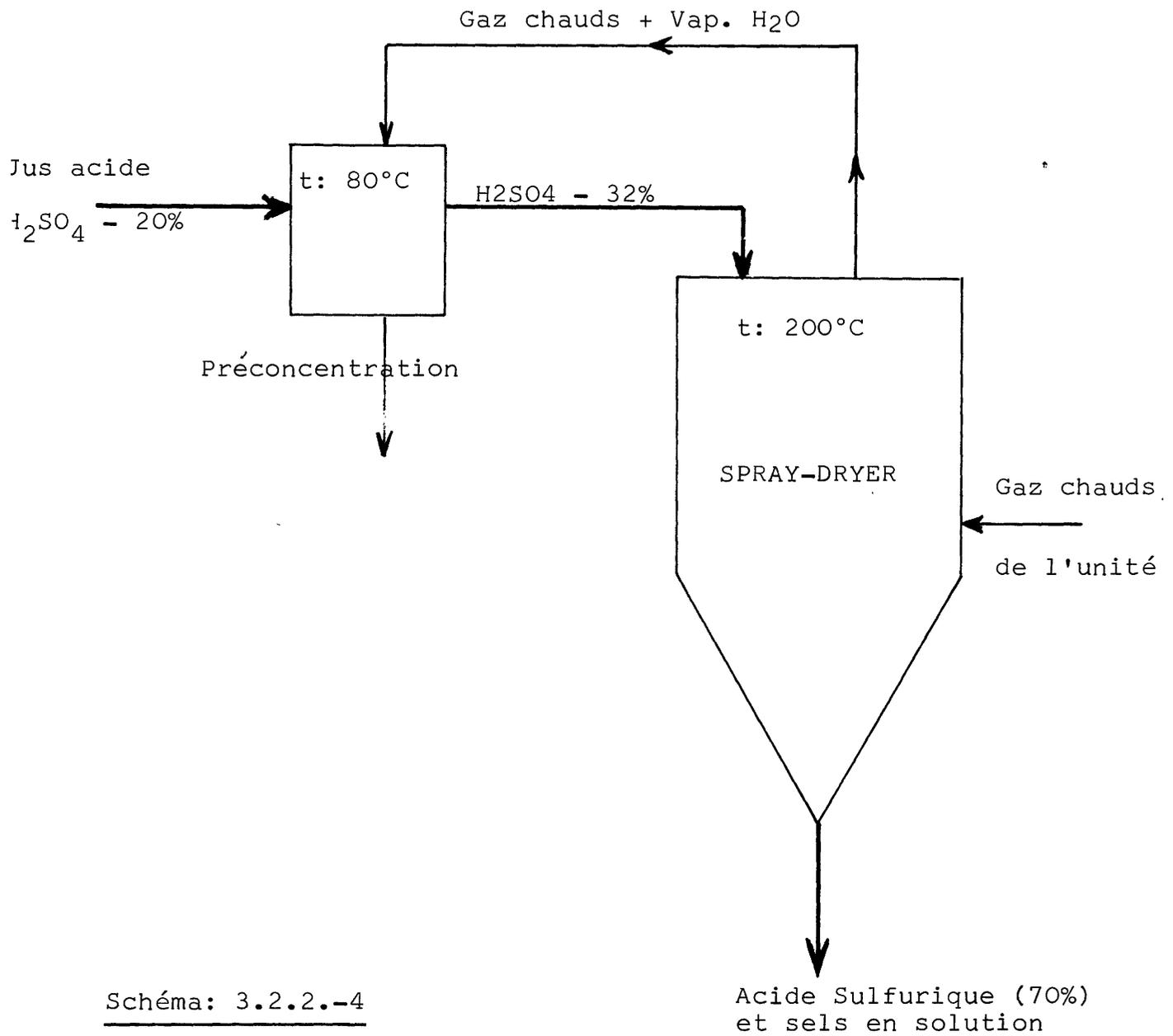
investissement: 2 millions U.C.

C - Consommations

Electricité: 8 kwh/t d'acide à 20%
soit 40 kwh/t d'acide à 100%
Fuel 720 kcal/kg d'eau évaporée

D - Expérience

Il n'existe actuellement aucune installation industrielle basée sur ce procédé. La construction d'un pilote est prévue dans le courant de l'année 1974. Ce pilote serait réalisé chez "Pigment Chemie" à Homberg (R.F.A.)

PROCEDE L U R G IDE CONCENTRATION D'ACIDE SULFURIQUESchéma: 3.2.2.-4

PROCEDE BAYER (9)DE CONCENTRATION D'ACIDE SULFURIQUE

Bayer utilise déjà en R.F.A. un procédé de reconcentration d'acide.

La première étape de concentration est réalisée par combustion immergée, elle permet d'amener l'acide d'une concentration de 20% à une concentration de 65 - 70%. L'acide est ensuite amené à une concentration de 98% par évaporation (Procédé Plinke).

Les sulfates précipités et séparés, sont grillés dans des unités de production de H_2SO_4 . Dans le cas de Bayer la très grande intégration des différentes productions permet une telle utilisation des sulfates.

On ne s'attardera pas d'avantage sur ce procédé qui est considéré par Bayer comme peu satisfaisant pour les raisons suivantes:

- La combustion immergée, qui est un moyen de chauffage assez brutal, entraîne de très gros problèmes d'émission de SO_2 , particulièrement dans le cas des concentrations élevées.
- Les frais d'entretien se sont avérés extrêmement importants.

Le coût de l'acide recyclé par ce procédé serait égal à 2,5 fois le coût de l'acide frais (coût usine).

PROCEDE BAYER - BERTRAMS (10)

DE CONCENTRATION D'ACIDE SULFURIQUE

(voir schéma 3.2.2.-5)

Ce procédé est actuellement à l'étude par la société BERTRAMS en colaboration avec BAYER à Leverkusen.

A - Description

- . L'élément principal de l'installation est constitué par un évaporateur à film à pression atmosphérique.
- . Pour une concentration initiale d'acide de 65% la concentration finale est de 96%.
(Un acide plus faible peut être préconcentré par les moyens classiques).
- . L'énergie calorifique est fournie par un circuit de sels fondus.
- . Les parties en contact avec l'acide sont en matériaux résistants, notamment en quartz.
- . La construction de l'élément de concentration est modulaire est peut donc facilement s'adapter à différentes capacités de concentration.

B.- Expérience

On notera l'intérêt de Bayer pour ce procédé. En ce qui concerne les acides chargés d'impuretés, seuls des essais au stade laboratoire ont été réalisés à ce jour, cependant une unité pilote doit être construite dans le courant de l'année 1974 pour tester le procédé avec différents jus acides.

PROCEDE DE CONCENTRATION D'ACIDE SULFURIQUE
SELON LE PROCEDE BAYER-BERTRAMS

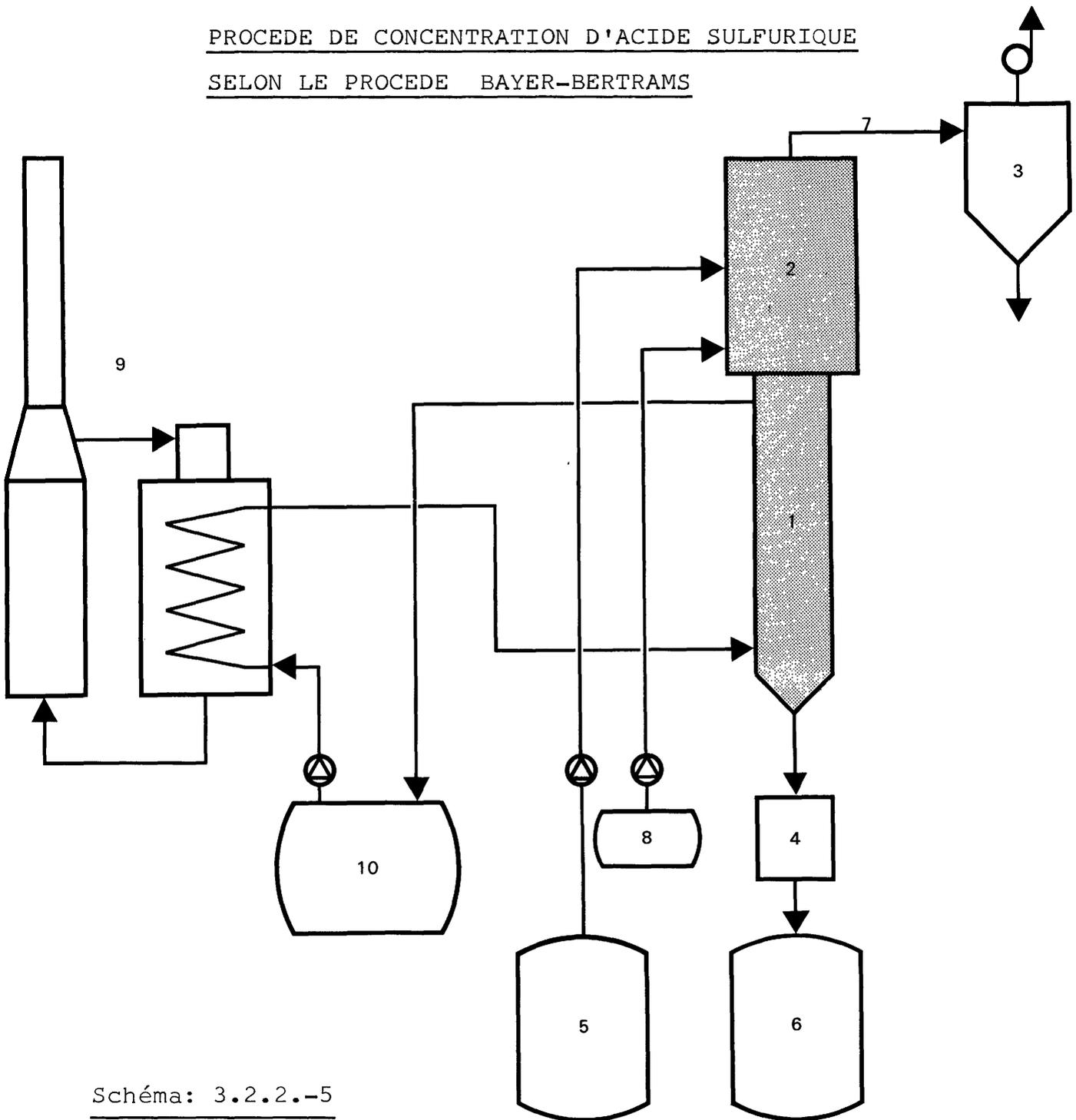


Schéma: 3.2.2.-5

- | | |
|-----------------------------------|--------------------------------------|
| 1 - Evaporateur à film tombant | 6 - Acide sulfurique régénéré |
| 2 - Colonne de rectification | 7 - Buées |
| 3 - Condenseur de buées | 8 - Agent de nettoyage |
| 4 - Réfrigérant d'acide concentré | 9 - Unité de chauffage |
| 5 - Acide sulfurique brut | 10 - Réservoir des sels caloporteurs |

PROCEDE I.F.P. (11)

(voir schéma 3.2.2.-6)

A - Description

Ce procédé étant protégé par des accords de secret nous n'avons pu en avoir les détails. Toutefois l'expérience de l'I.F.P. déjà acquise dans ce domaine laisse supposer que les grandes étapes de ce procédé sont (voir schéma 3.2.2-6 page 3-92)

- . Neutralisation des sulfates par l'ammoniac
- . Précipitation et séparation de la majeure partie des hydroxydes métalliques.
- . Attaque du Sulfate d'Ammonium par un sulfure d'alcalinoterreux
- . Séparation du sulfate correspondant.
- . Réaction de Claus avec régénération de l'ammoniac et production de soufre élémentaire.
- . Réduction du Sulfate d'alcalinoterreux en sulfure

La totalité du soufre et donc obtenu sous forme de soufre élémentaire.

Les métaux sont obtenus sous forme d'hydroxydes et de sulfures.

Les quantités résiduelles de métaux dans l'eau n'ont pas été précisées.

B - Investissement et frais d'exploitation

Les chiffres indiqués ci-dessous sont ceux communiqués par l'I.F.P.

Ces chiffres sont établis pour 3 cas de base qui peuvent être considérés comme typiques.

- Base 8000 heures/an

a) Cas n° 1 unité de TiO₂ fonctionnant sur Ilménite

- . Capacité annuelle: 83 000 tonnes de TiO₂ soit 10,4 t/h
- . Effluents traités:

H ₂ SO ₄	:	16,6 t/h
FeSO ₄	:	24,6 t/h
H ₂ O	:	61 t/h

Cet effluent correspond à la remise en suspension des Copperas.

- . Investissement (fin 1973)
 - Unité + Engineering (hors licence) 13 millions U.C.
- . Consommations:
 - Coke de pétrole: 17 t/h
 - Fuel (soufré) : 13 t/h
- . Produits
 - Soufre: 10 t/h
 - Vapeur: 120 t/h
 - Hydroxydes ferreux: 14,8 t/h
- . Personnel
 - 4 opérateurs par poste

C - Expérience

L'I.F.P. ne dispose pas encore de pilote correspondant à l'ensemble du procédé, toutefois chaque élément du procédé a déjà été expérimenté.

Nota - De récents essais, réalisés par l'I F P, semblent indiquer que l'utilisation d'un autre alcalino-terreux conduirait à une réduction de la consommation d'utilité de l'ordre de 15 %. Ces essais étant trop récents, et les dépouillements inachevés, nous n'avons pas tenu compte de ce dernier facteur dans nos propres calculs.

PROCEDE I.F.P.

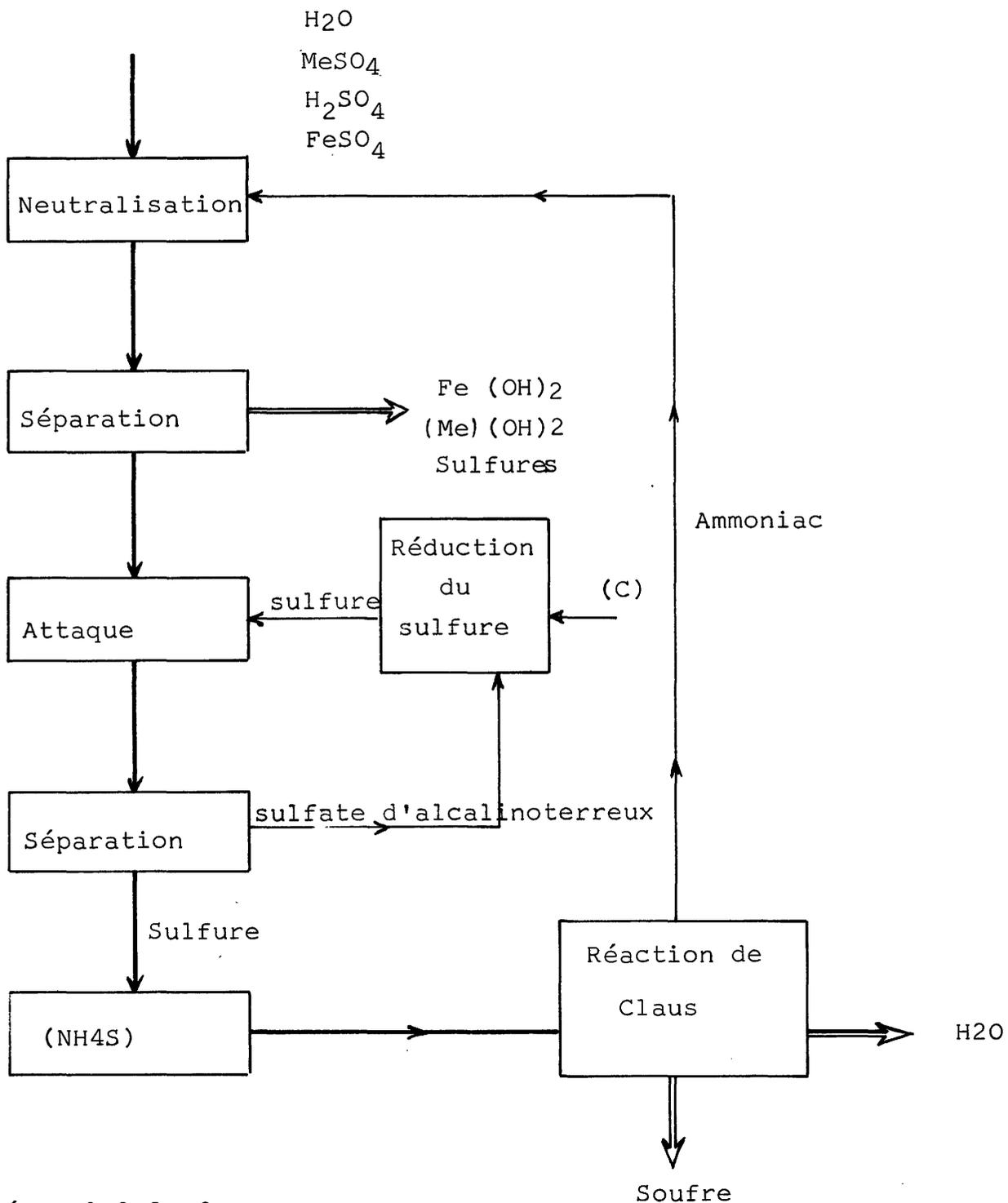


Schéma: 3.2.2.-6

3.2.3. - ENSEMBLES DE TRAITEMENTS

ET REJETS FINAUX

A - OBJECTIFS

Dans le chapitre 3.2.2. nous avons fait un répertoire des procédés susceptibles d'être utilisés pour le traitement des rejets de procédé.

Dans ce chapitre nous tenterons, en associant les différents procédés proposés, d'établir des ensembles complets de traitement. Il est bien entendu qu'il existe un très grand nombre de possibilités et que nous n'avons considéré que les plus caractéristiques.

De plus, suivant le degré de traitement que l'on désire obtenir, les ensembles proposés peuvent être globalement adoptés ou certains de leurs éléments remplacés ou même supprimés.

Pour chacun de ces ensembles nous définirons les investissements et les coûts de fonctionnement. Nous indiquerons également les caractéristiques et volumes des effluents finaux.

Ces solutions seront envisagées pour les différents types de matières premières.

B - DONNEES DE BASE

Nous indiquons ci-dessous et page suivante, pour les 4 types de matières premières, les masses d'effluents à traiter correspondant à une production de 100 t/j de TiO₂.

	Ilménite Norvégienne	Ilménite Australienne	Slag Canadien	Minerai Enrichi
1) <u>INSOLUBLES</u>				
Masse Totale	16 t/j	3,8 t/j	21 t/j	11 t/j
volume si d=2*	32 m ³ /j	7,6 m ³ /j	42 m ³ /j	22 m ³ /j
masse en "sec" **	8 t/j	1,9 t/j	10,5 t/j	5,5 t/j
2) <u>COPPERAS</u>	t/j	t/j	t/j	t/j
Masse Totale	385	202		
FeSO ₄ , 1½H ₂ O	189	111	n'existe pas	n'existe pas
MgSO ₄	20,4	1,1		
exp. en H ₂ SO ₄	122	62		
exp. en F ₂ O ₃	169	99		

* d : densité de l'ensemble des insolubles
(d = 2 est une hypothèse)

** représente la masse des insolubles si l'on exclut l'eau.

	Ilménite Norvégienne	Ilménite Australienne	Slag Canadien	Minerai enrichi
) <u>JUS ACIDE</u> (Hypothèse 20%)	t/j	t/j	t/j	t/j
Masse Totale	741	625	720	697
H ₂ O	512	429	506	533
H ₂ SO ₄ libre	148	125	144	140
FeSO ₄	58	58	30	10
Sulfates divers	14	5	32	9
H ₂ SO ₄ (libre + comb.)	196	165	184	152
Exp. en Fe ₂ O ₃	61	61	31	11
Exp. en Soufre	64	54	60	50
<u>ACIDE DILUE</u> (Hypothèse 10%)	t/j	t/j	t/j	t/j
Masse Totale	800	672	778	750
H ₂ SO ₄ libre	80	67	78	75
H ₂ O	675	566	662	660
FeSO ₄	31	31	16	5
Sulfates divers	8	3	18	5
H ₂ SO ₄ (libre + comb.)	106	89	99	82
Exp. en Fe ₂ O ₃	33	33	17	5
Exp. en Soufre	35	29	32	27

C - EVALUATION DES COUTS DE TRAITEMENT

a) Investissements

Pour chaque ensemble de traitement, nous déterminerons l'investissement global à partir des investissements correspondant à chaque élément.

Dans chaque cas

Nous déterminerons deux niveaux d'investissements, correspondant aux possibilités d'utilisations d'Ilménite ou de Slag.

En fait certaines unités sont amenées à utiliser l'une ou l'autre de ces alimentations et l'investissement correspondant à l'Ilménite devra être considéré comme le plus représentatif.

Les investissements indiqués correspondent à la période fin 1973 - début 1974, et doivent donc être adaptés en tenant compte de l'inflation générale.

En ce qui concerne les UNITES DE CONTACT qui font partie de la section production, leur dimension est théoriquement fonction du type de recyclage utilisé. Un procédé comme celui de New Jersey Zinc, qui permet de recycler directement de l'acide sulfurique, allège d'autant l'unité de production. En fait, ce bénéfice apparaît dans le CREDIT MATIERE, et suivant que l'acide sulfurique est décomposé ou non par le procédé, nous aurons un crédit compté en soufre ou en acide sulfurique.

On se rappellera donc que le fait de compter l'acide sulfurique recyclé au prix commercial implique que l'on tient compte de

l'allègement de l'unité de production d'acide sulfurique. Ce qui n'est pas tout à fait juste dans le cas d'une unité ancienne et spécifique.

b) Consommations d'énergie

Pour chaque traitement nous avons établi les consommations d'énergie pour les différents types de matières premières.

Dans certains cas les consommations d'eau de réfrigération n'ont pas été établies avec précision et sont obtenues à l'aide de coefficients par rapport aux consommations de fuel. Le faible coût relatif de l'eau de réfrigération rend minime les conséquences de cette imprécision.

En ce qui concerne le prix du fuel nous avons considéré un prix moyen de 50 U.C./tonne. Il faut cependant noter que les procédés qui traitent des gaz contenant du SO₂ ne sont pas gênés par l'utilisation de Fuel très soufrés tels que les "résidus sous vide". Ces deux procédés sont le procédé de grillage (LURGI) et le procédé I.F.P.

La valeur des "résidus sous vide" toujours inférieure à celle du fuel, dépendra des situations particulières de chaque groupe pétrolier, de la localisation de la raffinerie, et de la distance de celle-ci à l'usine consommatrice. Suivant les situations, le "résidu sous vide" pourra être payé par le consommateur entre 80% et (exceptionnellement) 60% du prix du fuel lourd ordinaire. Nous avons considéré dans le cas présent l'éventualité de l'utilisation de "résidus de distillation" à 40 U.C./tonne.

NB: On se rappellera qu'en ce qui concerne le grillage, le soufre peut être utilisé comme combustible, ce qui permet dans

certain cas de réduire la consommation de Fuel. Cette éventualité dépend beaucoup des situations locales, on retiendra simplement que les consommations de Fuel indiquées pour le grillage sont des valeurs supérieures.

c) Sous-produits

- Pratiquement nous ne considérerons que trois catégories de sous-produits:

- le soufre
- L'acide sulfurique
- l'Oxyde de Fer (une partie)
ou l'Hydroxyde de Fer (une partie)

Nous considérerons un crédit soufre dans les cas où les sulfates et/ou l'acide sulfurique est décomposé sous forme de SO₂ ou de soufre élémentaire.

Nous considérerons un crédit "Acide sulfurique" chaque fois que le recyclage de cet acide peut être fait directement et ne nécessite donc pas d'investissement supplémentaire.

Les économies sont basées sur les valeurs suivantes :

Soufre 52 U.C./t

Acide Sulfurique 29 U.C./t

NB: Le prix du soufre étant extrêmement variable, nous avons également indiqué un coût de traitement correspondant à un prix de soufre de 30 U.C./tonne et donc à un prix d'acide sulfurique de 22 U.C./tonne.

En ce qui concerne le Fer sous forme d'oxyde ou d'hydroxyde, seul le Fer en provenance des Copperas sera considéré comme un sous-produit valorisable. En effet, dans ce cas il ne contient comme autres impuretés que de l'Aluminium et du Magnésium qui ne sont pas gênants pour d'éventuelles utilisations. Il faut noter que cette option implique un traitement distinct des sulfates suivant leurs origines. Un tel traitement peut être envisagé dans une même installation mais avec des lots successifs.

Dans les "économies" nous n'avons considéré aucun crédit pour l'Oxyde de Fer, considérant que dans leur ensemble ces rejets n'entraîneraient ni crédit, ni dépense.

d) Rejets finaux

Nous avons déjà vu que pour les rejets types oxyde ou hydroxyde de Fer nous considérerons une valeur globale nulle.

En ce qui concerne les rejets résultant de la neutralisation, le coût de leur stockage est compris dans le coût global de neutralisation.

c) Personnel

L'évaluation globale du nombre d'opérateurs est faite sur les bases suivantes:

Opérateurs: - Déshydratation : 1
- Concentration (LURGI): 2
- Procédé I.F.P.: 3 ou 4
- Grillage (LURGI): 2
- Neutralisation (compté dans le coût de neutralisation)

Supervision :
1 ou 2 pour 1 poste sur trois.

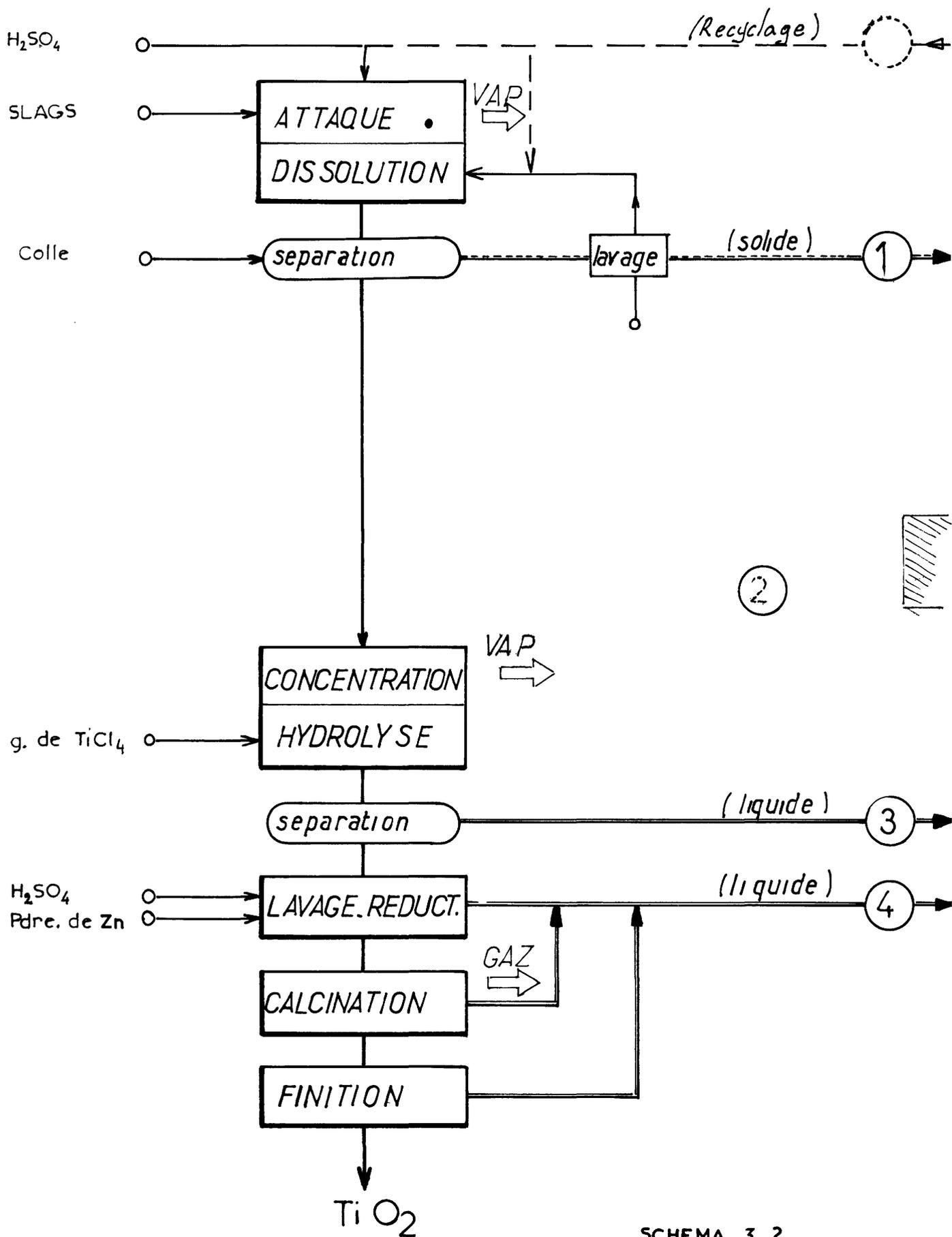
NB: Le coût de neutralisation est compté globalement et hors investissement.

Pour l'extrapolation des investissements, de même que pour celle des consommations d'énergie, nous avons pris pour chaque procédé un paramètre caractéristique.

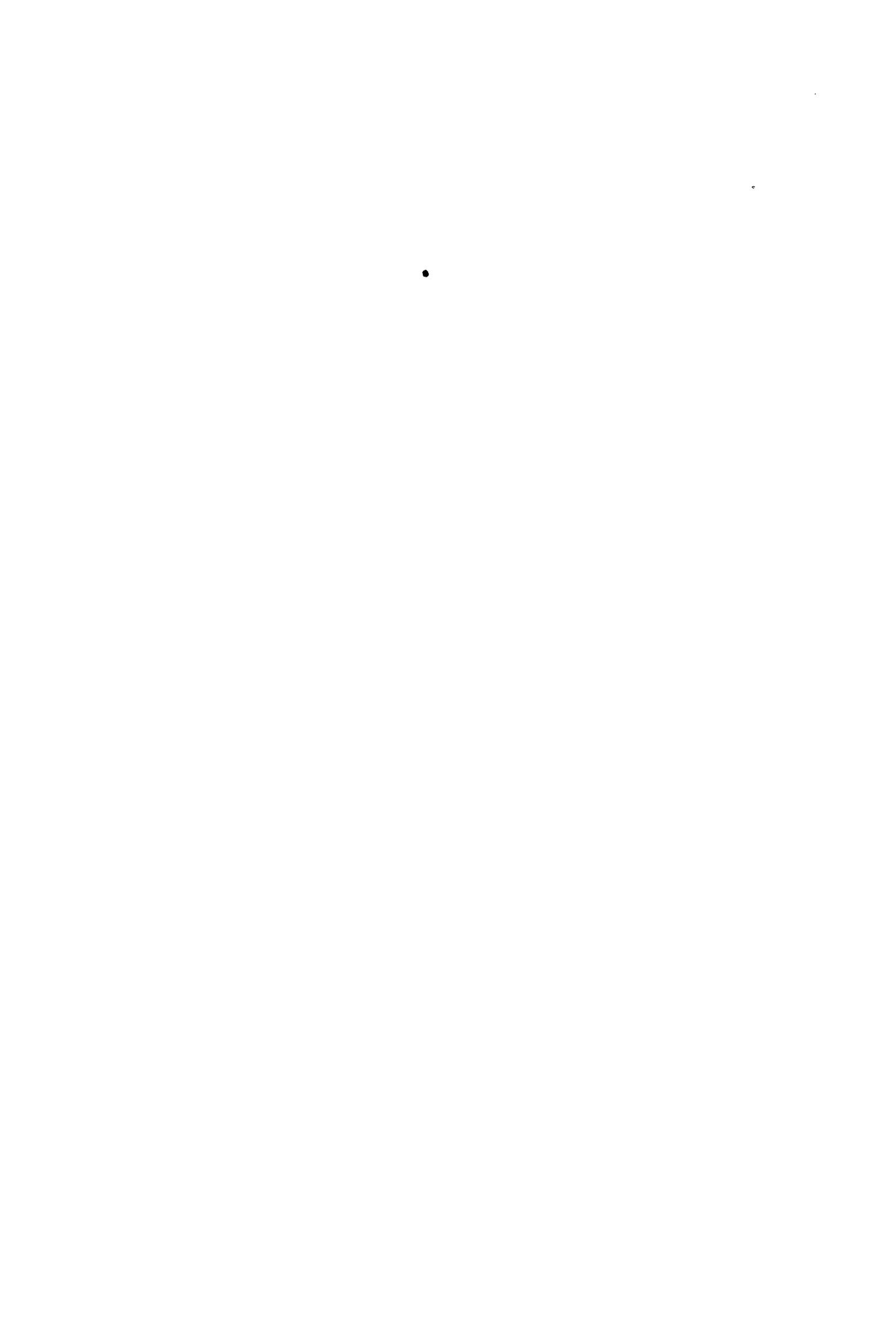
- Masse de produit évaporé pour les procédés de concentration, masse de produit précipité pour les procédés chimiques...

Pour le calcul des investissements, nous avons considéré des puissances de 0,6 à 1 suivant les types de matériel utilisé.

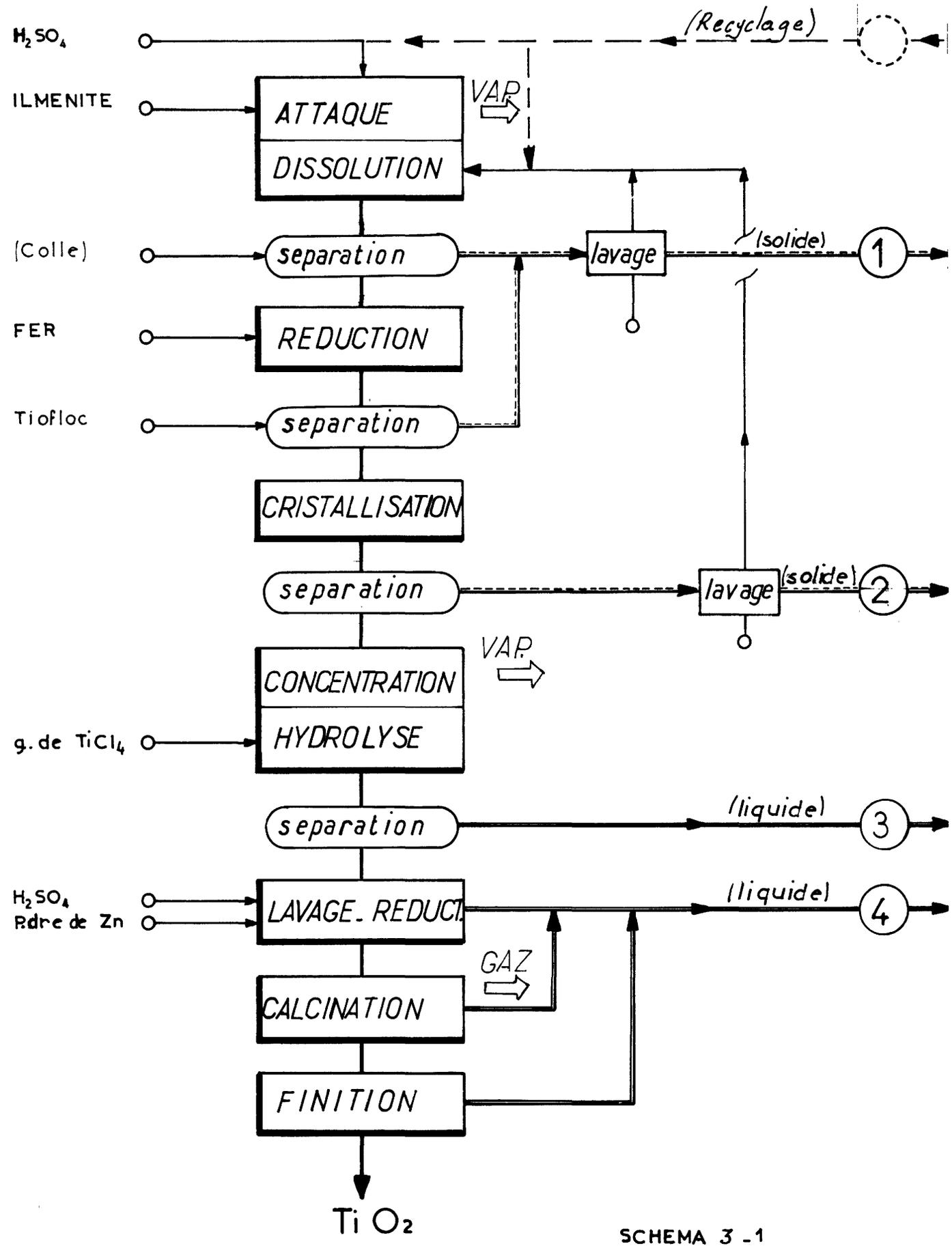
TiO₂ PROCÉDE SULFATE (SLAGS)



SCHEMA 3.2



TiO₂-PROCEDE SULFATE (ILMENITE)



SCHEMA 3 - 1

TRAITEMENT I

- Le "Traitement" comprend quatre unités:

DESHYDRATATION - CONCENTRATION - GRILLAGE - NEUTRALISATION

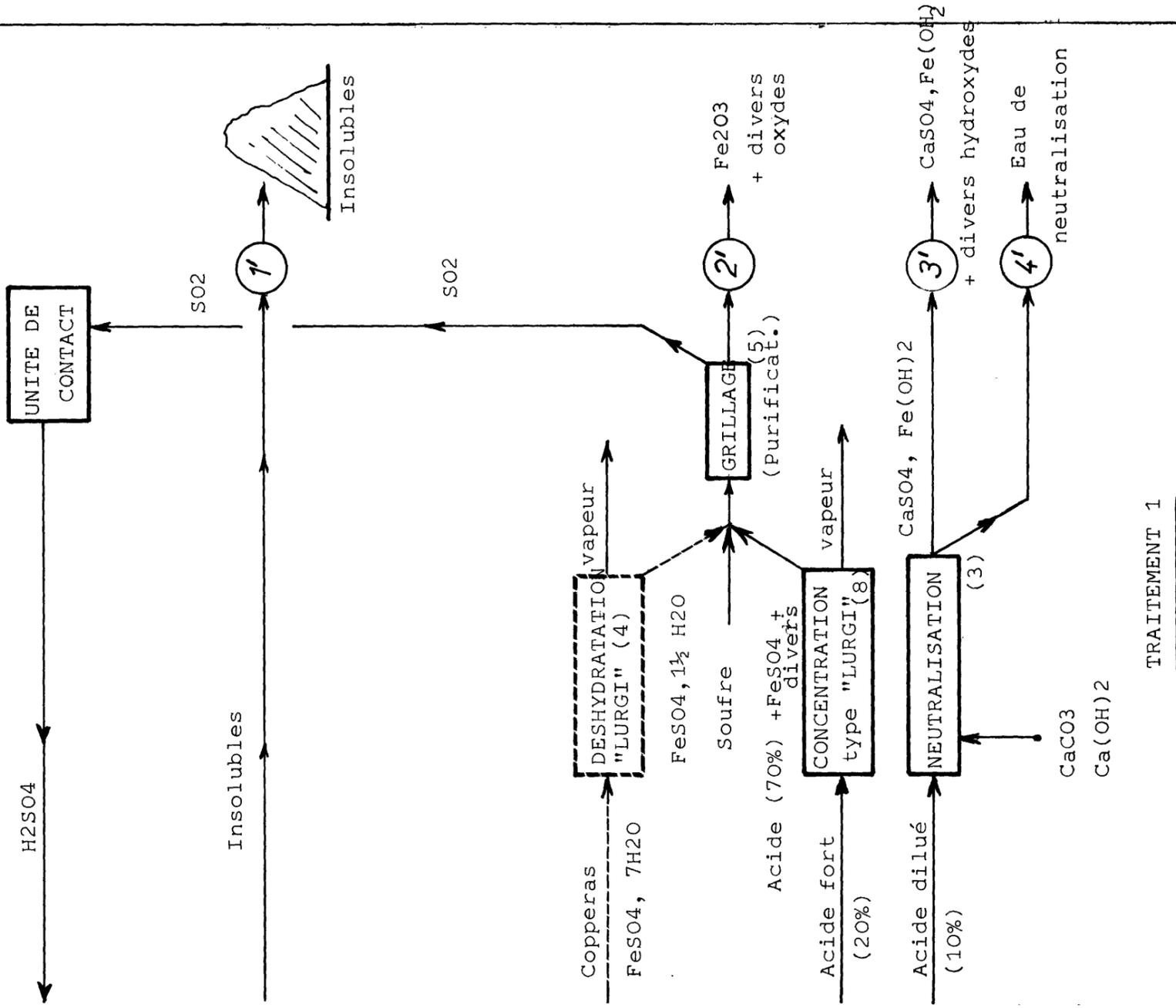
- De ces quatre unités seule la "CONCENTRATION" n'a pas encore été testée industriellement, ainsi que le grillage du jus sulfurique concentré.
- Ce traitement implique la production d'Oxyde de Fer dont une partie au moins est valorisable, et d'un mélange de gypse et d'hydroxyde de Fer qui n'est pas valorisable (quantités pages suivantes).

a) Coûts de traitement rapportés à 1 tonne de TiO2

- Nous avons considéré les incidences du prix du Soufre et les possibilités d'utiliser du "Résidu de distillation" dans certaines unités (Grillage et Procédé I.F.P.)

	Ilménite	Slag
Totalité Fuel: 50 U.C./t Soufre à 52 U.C./t	97,3 U.C./t TiO2	77 U.C./t TiO2
Fuel: 50 U.C./t + Résidus de Dist. (Grillage): 40 U.C./t Soufre: 52 U.C./t Acide sulfurique: 29 U.C./t	90,8 U.C./t TiO2	72,8 U.C./t TiO2
Fuel: 50 U.C./t + Résidus de Dist. (Grillage): 40 U.C./t Soufre à 30 U.C./t Ac. Sulfurique: 22 U.C./t	113,6 U.C./t TiO2	86 U.C./t TiO2

TRAITEMENT I



TRAITEMENT 1

(Les chiffres entre-parenthèses sont des références aux procédés décrits dans le chapitre 3.2.2.)

b) Investissements

- Déshydratation (LURGI)	:	0,804 million U.C.
- Concentration (LURGI)	:	1,440 "
- Grillage (LURGI)	:	2,600 "
- Neutralisation	:	1,36 "
- Off-Sites	:	2,48 "
<hr/>		
Total	:	8,68 millions U.C.

c) Investissements dans le cas du Slag

- Concentration (LURGI)	:	1,44 million U.C.
- Grillage (LURGI)	:	1,80 "
- Neutralisation	:	1,36 "
- Off-Sites	:	1,84 "
<hr/>		
Total	:	6,44 millions U.C.

d) Consommations d'énergie (par 100 t/j de TiO₂)

	I. Norvég.	I. Austr.	Slag Canad.	Miner.enr.
Déshydrat. Fuel Electr.	20 t/j 38.500kwh/j	10,5t/j 20.200kwh/j	X	X
Concentr. Fuel Electr.	38 t/j 6.000kwh/j	32 t/j 5.000kwh/j	38 t/j 5.700kwh/j	40 t/j 5.500kwh/j
Grillage (val.max.) Fuel Electr.	65 t/j 95.600kwh/j	52 t/j 12.500kwh/j	42 t/j 10.000kwh/j	39 t/j 9.400kwh/j
Neutralis. Fuel Electr.	X Seront exprimés globalement dans le fonctionnement.	X	X	X
TOTAUX	123 t/j 60.100kwh/j	94,5t/j 37.700kwh/j	80 t/j 15.700kwh/j	79 t/j 14.900kwh/j

e) Personnel

	Ilménite	Slag
Opérateurs par poste	5	3
Supervision (1/3 postes)	2	2

f) Sous-produits (/100 t/j de TiO₂)

t/j	I.Norvégienne	I.Australienne	Slag Can.	Minerai enrichi
- Soufre	104 t/j	74 t/j	60 t/j	50 t/j
- Oxyde de Fer *	169 t/j	99 t/j	0	0

* - Ne contenant que de l'Aluminium et du Magnésium comme impuretés.

g) Rejets finaux (/100 t/j de TiO₂)

t/j	I.Norvégienne	I.Australienne	Slag Can.	Minerai enrichi
- Oxyde de Fer *	61 t/j	61 t/j	31 t/j	11 t/J
- CaSO ₄	147 t/j	123 t/j	137 t/j	114 t/j
- Fe(OH) ₂	18 t/j	18 t/j	10 t/j	3 t/j

* - Contient des impuretés qui le rendent très difficilement réutilisable.

Ensemble de traitement:"I" Production 33.000 t/an de TiO₂ (330j):
 Matières premières: Ilménite Investissement TOTAL: 8,68 millions U.C.

	Prix /unité U.C.	I Norvégienne		I Australienne	
		Quantité /an	Prix U.C./an	Quantité /an	Prix U.C./an
UTILITES					
- Electricité	0,016	19.833.000	317.310	12.441.000	199.050
- Eau de réfrigér. 1000 m3	8	10.400	83.200	7.892	63.196
- Fuel	50	40.590	2.029.500	31.170	1.558.500
- Coke					
-					
- Divers					
-					
COUT UTILITES			2.430.010		1.820.686
EXPLOITATION					
- Main d'oeuvre	10.000	20	200.000	20	200.000
- Supervision	15.000	2	30.000	2	30.000
- Entretien	3% I.T		260.400		260.400
COUT D'EXPLOITATION			490.400		490.400
FRAIS GENERAUX					
- Amortissement	10%I.T		868.000		868.000
- Assurances et Taxes	1,5%IT		130.200		130.200
- Frais généraux Usine et siège	60%M.O		138.000		138.000
COUT FRAIS GENERAUX			1.136.200		1.136.200
CREDIT SOUS-PRODUIT					
- Soufre	52	34.320	1.784.640	24.420	1.269.870
- Acide sulfurique	29				
- Oxyde de Fer	0	55.770	0	32.670	0
- HCl					
TOTAL CREDIT			1.784.640		1.269.870
COUT NEUTRALISATION (hors investissem.)			940.000		940.000
PRIX DE REVIENT			3.211.970		3.117.416

Ensemble de traitement: "I" Production 33.000 t/an de TiO₂ (330j):

Matières premières: Slag

Investissement TOTAL: 6,44 Millions U.C.

	Prix /unité U.C.	Slag canadien		Minerai enrichi	
		Quantité /an	Prix U.C./an	Quantité /an	Prix U.C./an
UTILITES					
- Electricité	0,016	5.156.000	82.890	4.917.000	78.860
- Eau de réfrigér. 1000 m3	8	6.859	54.872	6.991	55.928
- Fuel	50	26.400	1.320.000	26.070	1.303.500
- Coke					
- Divers					
COUT UTILITES			1.457.762		1.438.288
EXPLOITATION					
- Main d'oeuvre	10.000	12	120.000	12	120.000
- Supervision	15.000	2	30.000	2	30.000
- Entretien	3% I.T		193.200		193.200
COUT D'EXPLOITATION			343.200		343.200
FRAIS GENERAUX					
- Amortissement	10% I.T		644.000		644.000
- Assurances et Taxes	1,5% IT		96.600		96.600
- Frais généraux Usine et siège	60% MO		90.000		90.000
COUT FRAIS GENERAUX			830.600		830.600
CREDIT SOUS-PRODUIT					
- Soufre	52	19.800	1.029.600	16.500	858.000
- Acide sulfurique	29				
- Oxyde de Fer	0	0	0	0	0
- HCl					
TOTAL CREDIT			1.029.600		858.000
COUT NEUTRALISATION (hors investissem.)			940.000		940.000
PRIX DE REVIENT			2.541.962		2.694.088

TRAITEMENT II

- Le "Traitement" comprend quatre unités:

DESHYDRATATION - CONCENTRATION N.J.Z.- GRILLAGE - NEUTRALISATION

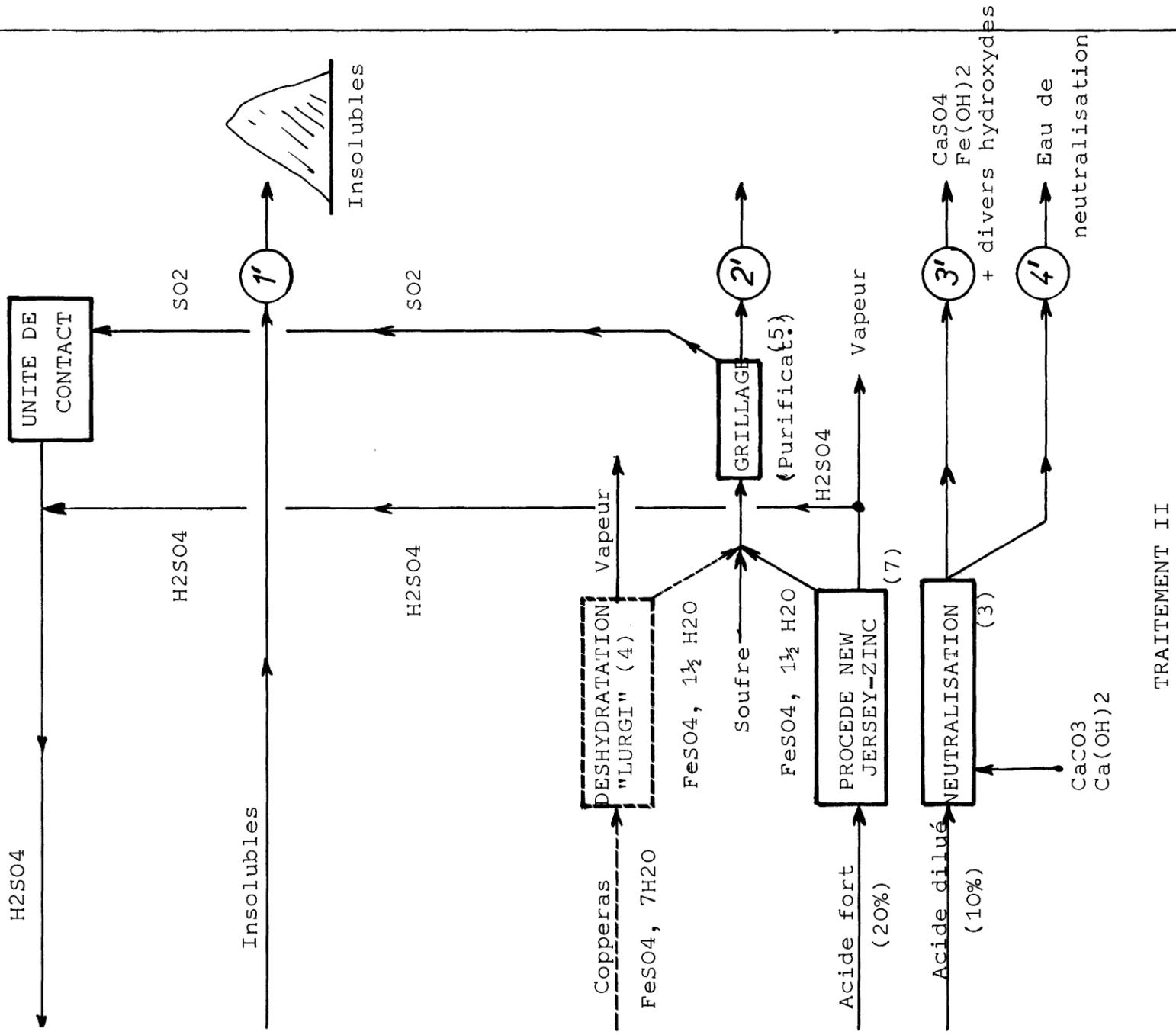
- La "CONCENTRATION N.J.Z." n'a été testée qu'à l'échelle Pilote, les autres unités sont déjà réalisées industriellement.

- Les rejets finaux sont identiques à ceux obtenus avec le "Traitement" I.

a) Coûts de traitement rapportés à 1 tonne de TiO2

	Ilménite	Slag
Totalité Fuel: 50 U.C./t Soufre à 52 U.C./t	77,4 U.C./t TiO2	53,8 U.C./t TiO2
Fuel: 50 U.C./t + Résidus de Dist. (Grillage): 40 U.C./t Soufre: 52 U.C./t Acide sulfurique: 29 U.C./t	74,7 U.C./t TiO2	53,4 U.C./t TiO2
Fuel: 50 U.C./t + Résidus de Dist. (Grillage): 40 U.C./t Soufre à 30 U.C./t Ac. sulfurique: 22 U.C./t	95,2 U.C./t TiO2	64,7 U.C./t TiO2

TRAITEMENT II



TRAITEMENT II

(Les chiffres entre-parenthèses sont des références aux procédés décrits dans le chapitre 3.2.2.)

b) Investissements

- Deshydratation (LURGI)	:	0,804 millions U.C.
- Concentration (N.J.Z.)*	:	2,550 " "
- Grillage (LURGI)	:	1,730 " "
- Neutralisation	:	1,36 " "
- Off Sites	:	2,57 " "
-	:	
Total	:	9,02 millions U.C.

c) Investissements dans le cas du Slag

- Concentration (N.J.Z.)*	:	2,55 millions U.C.
- Grillage	:	0,70 " "
- Neutralisation	:	1,36 " "
- Off-Sites	:	1,84 " "
Total	:	6,45 millions U.C.

c) Consommations d'énergie (/100 t de TiO₂)

		I. Norvèg.	I. Austr.	Slag Canad.	Min. Enr.
Deshyd.	Fuel	20 t/j	10,5 t/j	non	non
	Elec.	38.500 kwh/j	20.200 kwh/j		
Concent. N.J.Z.	Fuel	52 t/j	43 t/j	50 t/j	49 t/j
	Elec.	34.500 kwh/j	28.500 kwh/j	33.100 kwh/j	32.500kwh/j
Grillage	Fuel	27 t/j	19 t/j	4 t/j	1,5 t/j
	Elec.	7.630 kwh/j	5.320 kwh/j	1.050 kwh/j	350kwh/j
Neutral.	Fuel	x	x	x	x
	Elec.	seront exprimés globalement dans le coût de fonctionnement			
TOTAUX:	Fuel	99 t/j	72,5 t/j	54 t/j	50,5 t/j
	Elec.	80.630 kwh/j	54.020 kwh/j	34.150 kwh/j	32.850kwh/j

e) Personnel

	Ilménite	Slag
Opérateurs par Poste	5	3
Supervision (1/3 postes)	2	2

f) Sous-produits (/100 t/j de TiO₂)

t/j	I. Norvégienne	I. Australien.	Slag Can.	Minerai enrichi
- Acide sulfurique	148 t/j	125 t/j	144 t/j	140 t/j
- Soufre	46 t/j	32 t/j	6 t/j	2 t/j
- Oxyde de Fer*	169 t/j	99 t/j	-	-

* - Ne contenant que de l'Aluminium et du Magnésium comme impuretés.

g) Rejets finaux (/100 t/j de TiO₂)

t/j	I. Norvégienne	I. Australien.	Slag Can.	Minerai enrichi
- Oxyde de Fer*	61 t/j	61 t/j	31 t/j	11 t/j
- Ca SO ₄	147 t/j	123 t/j	137 t/j	114 t/j
- Fe(OH) ₂	18 t/j	18 t/j	10 t/j	3 t/j

* - Contient des impuretés qui le rendent très difficilement réutilisable.

Ensemble de traitement: II Production 33.000 t/an de TiO₂ (330j):

Matières premières: Slags

Investissement TOTAL: 6,45 Millions U.C

	Prix /unité U.C.	Slag canadien		Minerai enrichi	
		Quantité /an	Prix U.C./an	Quantité /an	Prix U.C./an
UTILITES					
- Electricité	0,016	11.269.500	180.300	10.840.500	173.430
- Eau de réfrigér. 1000 m3	8	6.775	54.200	6.533	52.264
- Fuel	50	17.820	891.000	16.665	831.000
- Coke					
- Divers					
-					
COUT UTILITES			1.125.500		1.056.694
EXPLOITATION					
- Main d'oeuvre	10.000	12	120.000	12	120.000
- Supervision	15.000	2	30.000	2	30.000
- Entretien	3% T.T.		193.500		193.500
COUT D'EXPLOITATION			343.500		343.500
FRAIS GENERAUX					
- Amortissement	10% T.T.		645.000		645.000
- Assurances et Taxes	1,5% JT		96.750		96.750
- Frais généraux Usine et siège	60% MO.		90.000		90.000
COUT FRAIS GENERAUX			831.750		831.750
CREDIT SOUS-PRODUIT					
- Soufre	52	1.980	102.960	660	34.320
- Acide sulfurique	29	47.520	1.361.880	46.200	1.339.800
- Oxyde de Fer	0				
- HCl					
TOTAL CREDIT			1.464.840		1.374.120
COUT NEUTRALISATION			940.000		940.000
PRIX DE REVIENT			1.775.910		1.797.824

Ensemble de traitement "II" Production 33.000 t/an de TiO₂ (330j):

Matières premières: Ilménites Investissement TOTAL: 9,02 millions UC

	Prix /unité U.C.	I Norvégienne		I Australienne	
		Quantité /an	Prix U.C. /an	Quantité /an	Prix U.C./an
UTILITES					
- Electricité	0,016	26.607.900	425.700	17.826.600	235.210
- Eau de réfrigér. 1000 m3	0	10.689	85.512	7.895	63.160
- Fuel	50	32.670	1.633.500	23.925	1.194.000
- Coke					
-					
- Divers					
-					
COUT UTILITES			2.144.712		1.542.370
EXPLOITATION					
- Main d'oeuvre	10.000	20	200.000	20	200.000
- Supervision	15.000	2	30.000	2	30.000
- Entretien	3% I.T		270.600		270.600
COUT D'EXPLOITATION			500.600		500.600
FRAIS GENERAUX					
- Amortissement	10% I.T		902.000		902.000
- Assurances et Taxes	1,5% I.T		135.300		135.300
- Frais généraux Usine et siège	60% M.O.		138.000		138.000
COUT FRAIS GENERAUX			1.175.300		1.175.300
CREDIT SOUS-PRODUIT					
- Soufre	52	15.180	789.350	10.550	549.120
- Acide sulfurique	29	48.840	1.416.350	41.250	1.196.250
- Oxyde de Fer	0	55.770	0	32.670	0
- HCl					
TOTAL CREDIT			2.205.720		1.745.370
COUT NEUTRALISATION			940.000		940.000
PRIX DE REVIENT			2.554.892		2.412.900

TRAITEMENT III

- Le "Traitement" comprend quatre unités:

DESHYDRATATION - PROCEDE I.F.P. - GRILLAGE - NEUTRALISATION

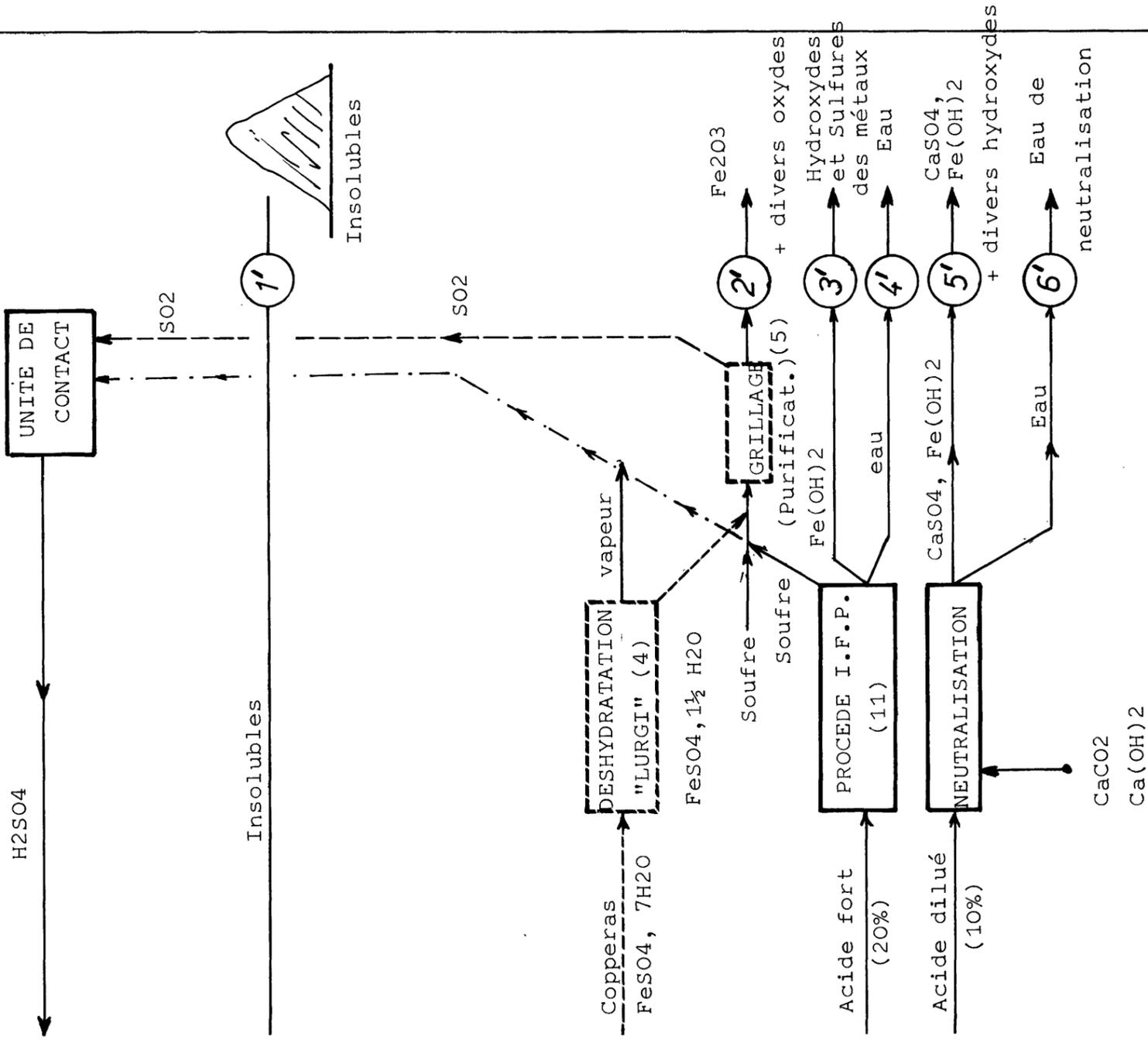
- Le "PROCEDE I.F.P." n'a pas encore été testé dans son ensemble mais chaque élément a déjà été réalisé indépendamment. Les autres unités ont déjà été réalisées industriellement.

- Les Rejets finaux sont constitués d'oxyde et d'hydroxyde de Fer éventuellement valorisable et d'un mélange de gypse et d'hydroxyde de Fer non valorisable.

a) Coûts de Traitement rapportés à 1 tonne de TiO2

	Ilménite	Slag
Totalité Fuel: 50 U.C./t Soufre à 52 U.C./t	134 U.C./t TiO2	105,6 U.C./t TiO2
Fuel: 50 U.C./t + Résidus de Dist. (Grillage et I.F.P. 40 U.C./t Soufre à 52 U.C./t Ac. Sulfurique 29 U.C./t	124,2 U.C./t TiO2	97,6 U.C./t TiO2
Fuel: 50 U.C./t + Résidus de Dist. (Grillage et I.F.P.) 40 UC/t Soufre à 30 U.C./t Ac. Sulfurique: 22 U.C./t	145,7 U.C./t TiO2	110,8 U.C./t TiO2

TRAITEMENT III



TRAITEMENT III

(Les chiffres entre-parenthèses sont des références aux procédés décrits dans le chapitre 3.2.2.)

b) Investissements

- Deshydratation (Lurgi)	:	0,804 millions U.C.
- Procédé I. F. P.	:	4,43 "
- Grillage	:	1,39 "
- Neutralisation	:	1,36 "
- Off Sites	:	3,19 "
Total		<u>11,17 millions U.C.</u>

c) Investissements dans le cas du Slag

Dans ce cas le grillage devient également inutile

- Procédé I.F.P.	:	4,43 millions U.C.
- Neutralisation	:	1,36 "
- Off -Sites	:	2,31 "
Total		<u>8,10 millions U.C.</u>

d) Consommations d'énergie (/100 t de TiO2)

	I. Norvèg.	I. Austr.	Slag Can.	Min. Enr.
Deshyd. Fuel Elec.	20 t/j 38.500 kwh/j	10,5 t/j 20.200 kwh/j	non	non
Procedé I.F.P. Fuel Elec. Coke	78 t/j 55.000 kwh/j 102 t/j	67 t/j 47.000 kwh/j 87 t/j	74 t/j 52.000 kwh/j 97 t/j	61 t/j 43.000kwh/j 80 t/j
Grillage Fuel Elec.	20 t/j 4.800 t/j	12 t/j 2.880 t/j	non	non
Neutrali. Fuel Elec.	seront exprimés globalement dans le coût de fonction.			
TOTAUX Fuel Coke Elec.	118 t/j 102 t/j 98.300 kwh/j	89,5 t/j 87 t/j 70.000 kwh/j	74 t/j 97 t/j 52.000 kwh/j	61 t/j 80 t/j 43.000kwh/j

e) Personnel

	Ilménite	Slag
Opérateurs par poste	7	5
Supervision (1/3 postes)	2	2

Neutralisation non comptée

f) Sous-produits (/100 t/j de TiO₂)

T/j	I. Norvégienne	I. Australien.	Slag Can.	Minerai enrichi
- Soufre	98 t/j	74 t/j	60 t/j	50 t/j
- Oxyde de Fer*	166 t/j	99 t/j	-	-

*- Ne contenant que de l'Aluminium et du Magnésium comme impuretés.

g) Rejets finaux (/100 t/j de TiO₂)

t/j	I. Norvégienne	I. Australien.	Slag Can.	Minerai enrichi
- Fe(OH) ₂ et sulfures*	34 t/j	34 t/j	17 t/j	6 t/j
- CaSO ₄	147 t/j	123 t/j	137 t/j	114 t/j
- Fe(OH) ₂	18 t/j	18 t/j	10 t/j	3 t/j

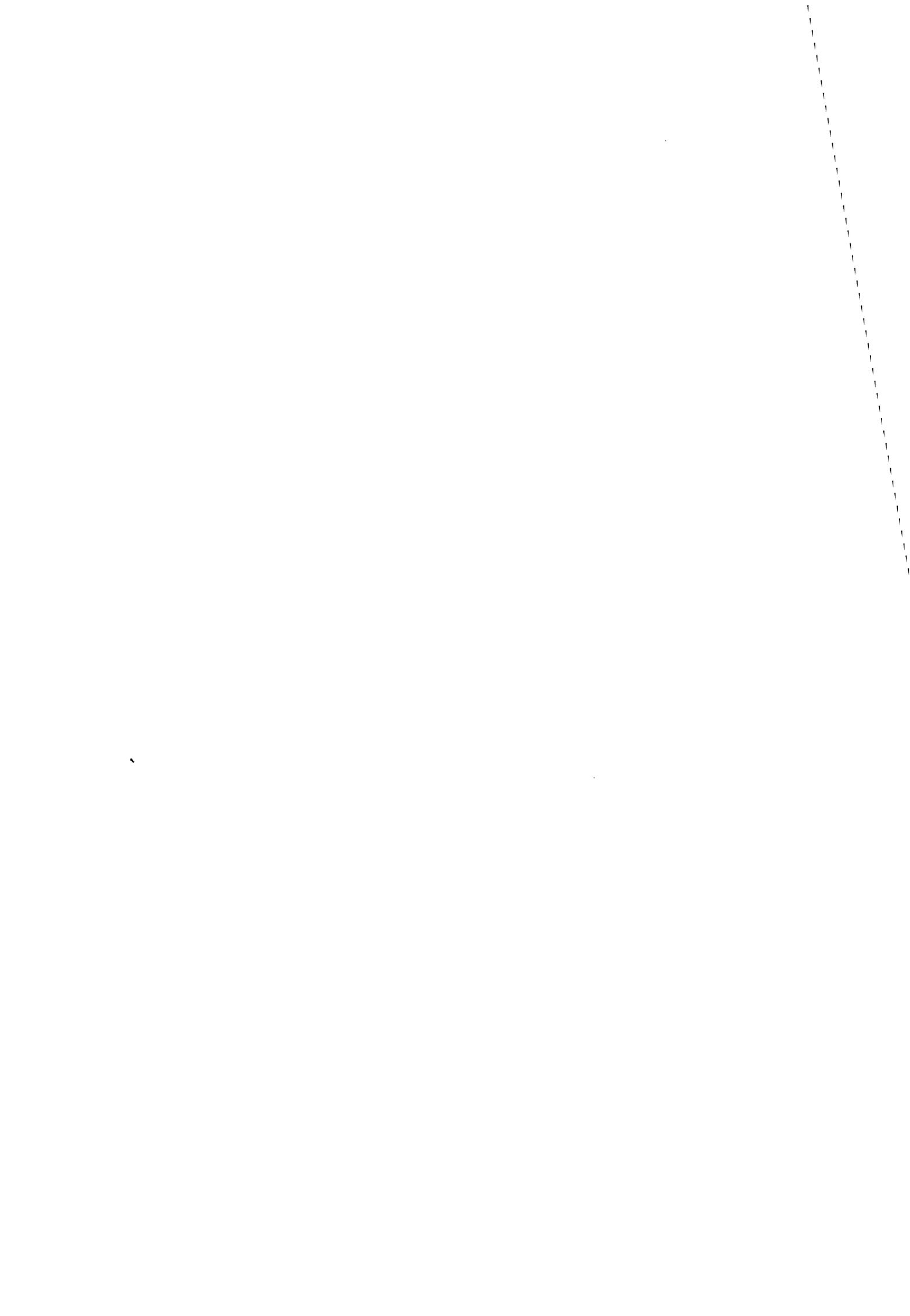
* Cette fraction de rejet correspond à l'acide fort.

Ensemble de traitement: III Production 33.000 t/an de TiO₂ (330j):
 Matières premières: Ilménites Investissement TOTAL: 11,17 millions U.C.

		I Norvégienne		I Australienne	
	Prix /unité U.C.	Quantité /an	Prix U.C./an	Quantité /an	Prix U.C./an
UTILITES					
- Electricité	0,016	32.439.000	519.000	23.100.000	369.600
- Eau de Refrigér. 1000 m3	8	6.940	55.520	4.853	38.824
- Fuel	50	38.940	1.938.000	29.535	1.476.000
- Coke	16	33.660	538.560	28.710	459.360
-					
- Divers					
-					
COUT UTILITES			3.051.080		2.343.784
EXPLOITATION					
- Main d'oeuvre	10.000	28	280.000	28	280.000
- Supervision	15.000	2	30.000	2	30.000
- Entretien	3%I.T		335.100		335.100
COUT D'EXPLOITATION			645.100		645.100
FRAIS GENERAUX					
- Amortissement	10%I.T		1.117.000		1.117.000
- Assurances et Taxes	1,5I.T		167.550		167.550
- Frais généraux Usine et siège	60% M.O.		186.000		186.000
COUT FRAIS GENERAUX			1.470.550		1.470.550
CREDIT SOUS-PRODUIT					
- Soufre	52	32.340	1.681.680	24.420	1.269.840
- Acide sulfurique	29				
- Oxyde de Fer	0	54.780	0	32.670	0
- HCl					
TOTAL CREDIT			1.681.680		1.269.840
COUT NEUTRALISATION			940.000		940.000
PRIX DE REVIENT			4.425.050		4.129.594

Ensemble de traitement: III Production 33.000 t/an de TiO₂ (330j):
 Matières premières: Slag Investissement TOTAL: 8,10 Millions
 U.C

	Prix /unité U.C.	Slag canadien		Mineral enrichi	
		Quantité /an	Prix U.C.	Quantité /an	Prix U.C.
UTILITES					
- Electricité	0,016	17.160.000	274.560	14.190.000	277.040
- Eau de Refrigér. 1000 m3	8	3.247	25.976	2.677	21.416
- Fuel	50	24.420	1.221.000	20.130	1.006.500
- Coke	16	32.010	512.160	26.400	422.400
-					
- Divers					
-					
COUT UTILITES			2.033.696		1.677.356
EXPLOITATION					
- Main d'oeuvre	10.000	20	200.000	20	200.000
- Supervision	15.000	2	30.000	2	30.000
- Entretien	3%I.T.		243.000		243.000
COUT D'EXPLOITATION			473.000		473.000
FRAIS GENERAUX					
- Amortissement	10%I.T.		810.000		810.000
- Assurances et Taxes	1,5I.T.		121.500		121.500
- Frais généraux Usine et siège	60%M.O.		138.000		138.000
COUT FRAIS GENERAUX			1.069.500		1.069.500
CREDIT SOUS-PRODUIT					
- Soufre	52	19.800	1.029.600	16.500	858.000
- Acide sulfurique	29				
- Oxyde de Fer	0				
- HCl					
TOTAL CREDIT			1.029.600		858.000
COUT NEUTRALISATION			940.000		940.000
PRIX DE REVIENT			3.486.596		3.301.856



TRAITEMENT IV

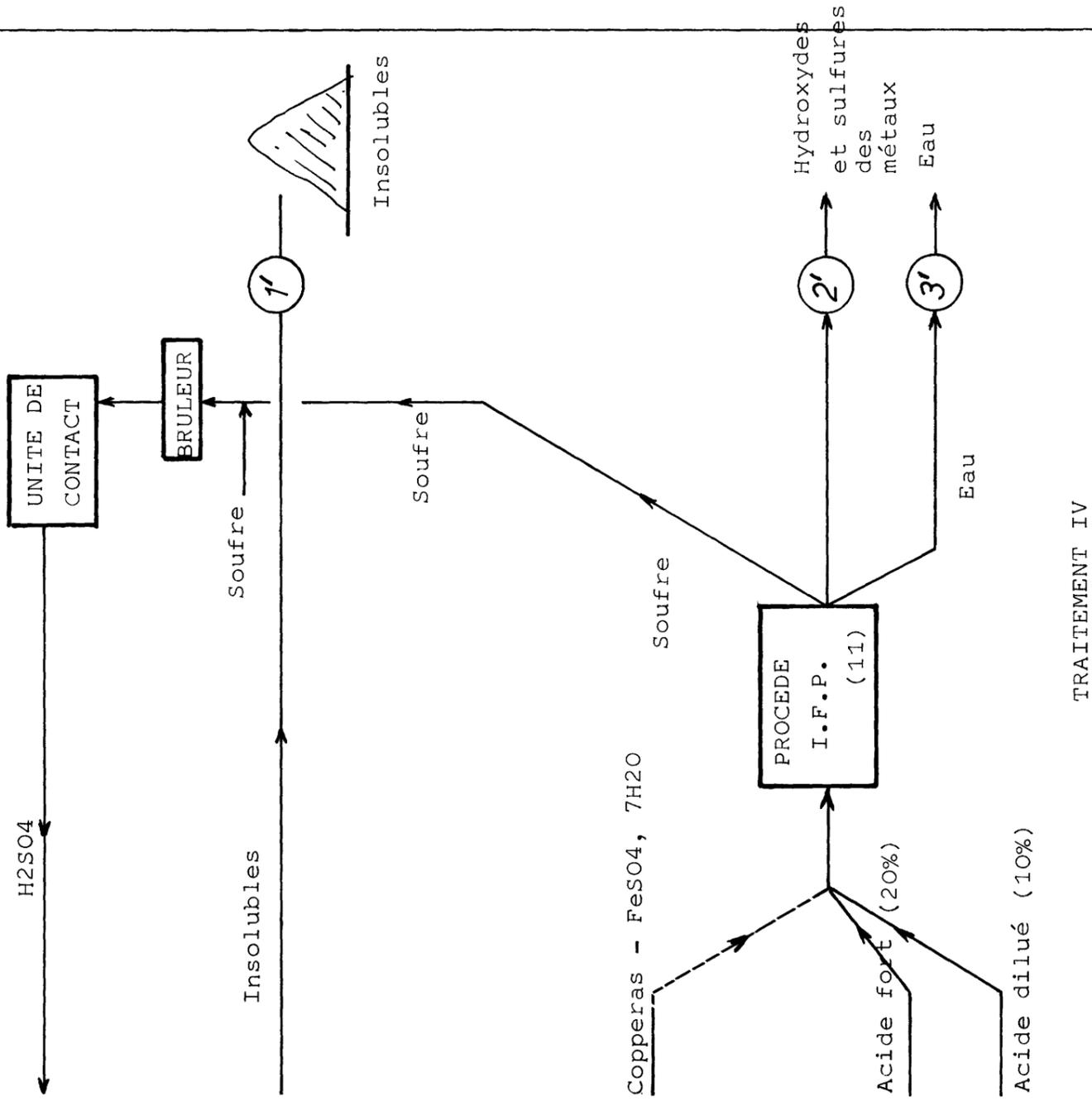
- Le "Traitement" repose entièrement sur le "PROCEDE I.F.P."
- Les Rejets finaux sont constitués par de l'hydroxyde de Fer et des sulfures des métaux en solution.

a) Coûts de Traitement rapportés à 1 tonne de TiO2

	Ilménite	Slag
Totalité Fuel: 50 U.C./t Soufre à 52 U.C./t	126 U.C./t TiO2	94,3 U.C./t TiO2
Fuel: 50 U.C./t + Résidus de Dist. (I.F.P.) 40 U.C./t Soufre à 52 U.C./t Ac. Sulfurique 29 U.C./t	100 U.C./t TiO2	82,9 U.C./t TiO2
Fuel: 50 U.C./t + Résidus de Dist. (I.F.P.) 40 U.C./t Soufre à 30 U.C./t Ac. Sulfurique: 22 U.C./t	130 U.C./t TiO2	112,2 U.C./t TiO2

NB : Hypothèse - REJET 4 = Acide (10%)

TRAITEMENT IV



TRAITEMENT IV

(Les chiffres entre-parenthèses sont des références aux procédés décrits dans le chapitre 3.2.2.)

b) Investissements

- Procédé I.F.P.	:	8,0 millions U.C.
- Off Sites	:	3,2 " "
-	:	
Total	:	11,2 millions U.C.

c) Investissements dans le cas du Slag

- Procédé I.F.P.	:	6 millions U.C. (environ)
- Off Sites	:	2,4 " "
Total	:	8,4 millions U.C.

d) Consommations d'énergie (/100 tonne de TiO₂)

Procédé I.F.P.

	I. Norvég.	I. Austr.	Slag Can.	Min Enri.
Procédé Fuel	166 t/j	128 t/j	114 t/j	94 t/j
I.F.P. Coke	217 t/j	168 t/j	149 t/j	122 t/j
Elec.	117.000 kwh/j	90.000 kwh/j	80.000kwh/j	66.000 kwh/j
TOTAUX Fuel	166 t/j	128 t/j	114 t/j	94 t/j
Coke	217 t/j	168 t/j	149 t/j	122 t/j
Elec.	117.000 kwh/j	90.000 kwh/j	80.000kwh/j	66.000 kwh/j

e) Personnel

	Ilménite	Slag
Opérateurs par poste	5	5
Supervision (1/3 poste)	1	1

Neutralisation non comptée

f) Sous-produits (/100 t/j de TiO₂)

t/j	I. Norvégienne	I. Australien.	Slag Can.	Minerai enrichi
- Soufre	138 t/j	103 t/j	92 t/j	76 t/j
- Fe(OH) ₂ (Copperas)	95 t/j	56 t/j	-	-

g) Rejets finaux (/100 t/j de TiO₂)

t/j	I. Norvégienne	I. Australien.	Slag Can.	Minerai enrichi
Fe(OH) ₂ avec sulfures divers.	53 t/j	53 t/j	27 t/j	9 t/j

Ensemble de traitement: IV Production 33.000 t/an de TiO₂ (330j):

Matières premières: Ilménites Investissement TOTAL: 11,2 millions UC

	Prix /unité U.C.	Néozélandaise		I Australienne	
		Quantité /an	Prix U.C./an	Quantité /an	Prix U.C./an
UTILITES					
- Electricité	0,015	38.610.000	617.750	29.700.000	475.200
- Eau de Refriger. 1000 m3	8	7.285	58.280	5.612	44.944
- Fuel	50	54.780	2.739.000	42.240	2.112.000
- Coke	16	71.610	1.145.760	55.440	887.040
- Divers					
COUT UTILITES			4.560.800		3.519.184
EXPLOITATION					
- Main d'oeuvre	10.000	20	200.000	20	200.000
- Supervision	15.000	1	15.000	1	15.000
- Entretien	3% I.T		336.000		336.000
COUT D'EXPLOITATION			551.000		551.000
FRAIS GENERAUX					
- Amortissement	10% I.T		1.120.000		1.120.000
- Assurances et Taxes	1,5 IT		168.000		168.000
- Frais généraux Usine et siège	60% M.O.		129.000		129.000
COUT FRAIS GENERAUX			1.417.000		1.417.000
REDIT SOUS-PRODUIT					
- Soufre	52	45.540	2.368.080	33.990	1.767.480
- Acide sulfurique	29				
- FeOH ₂	0	1.045	0	616	0
- HCl					
TOTAL CREDIT			2.368.080		1.767.480
COUT NEUTRALISATION					
PRIX DE REVIENT			4.160.720		3.719.704

Ensemble de traitement: IV Production 33.000 t/an de TiO₂ (330j):
 Matières premières: Slags Investissement TOTAL: 8.4 millions U.C

	Prix /unité U.C.	Slag canadien		Minerai enrichi	
		Quantité /an	Prix U.C./an	Quantité /an	Prix U.C./an
UTILITES					
- Electricité	0,016	26.400.000	422.400	21.780.000	348.480
- Eau de réfrigér. 1000 m3	8	5.000	40.000	4.125	33.000
- Fuel	50	37.620	1.881.000	31.020	1.551.000
- Coke	16	49.170	786.720	40.260	644.160
-					
- Divers					
-					
COUT UTILITES			3.130.120		2.576.640
EXPLOITATION					
- Main d'oeuvre	10.000	20	200.000	20	200.000
- Supervision	15.000	1	15.000	1	15.000
- Entretien	3% I.T		252.000		252.000
COUT D'EXPLOITATION			467.000		467.000
FRAIS GENERAUX					
- Amortissement	10% I.T		840.000		840.000
- Assurances et Taxes	1,5% IT		126.000		126.000
- Frais généraux Usine et Siège	60% M.O.		129.000		129.000
COUT FRAIS GENERAUX			1.095.000		1.095.000
CREDIT SOUS-PRODUIT					
- Soufre	52	30.360	1.578.720	25.080	1.304.160
- Acide sulfurique	29				
- Fe(OH) ₂	0				
- HCl					
TOTAL CREDIT			1.578.720		1.304.160
COUT NEUTRALISATION					
PRIX DE REVIENT			3.113.400		2.834.480

TRAITEMENT V

- Le "Traitement" comprend trois unités:

DESHYDRATATION - GRILLAGE - PROCEDE I.F.P.

- Seul le PROCEDE I.F.P. n'a pas encore été testé industriellement dans son ensemble.

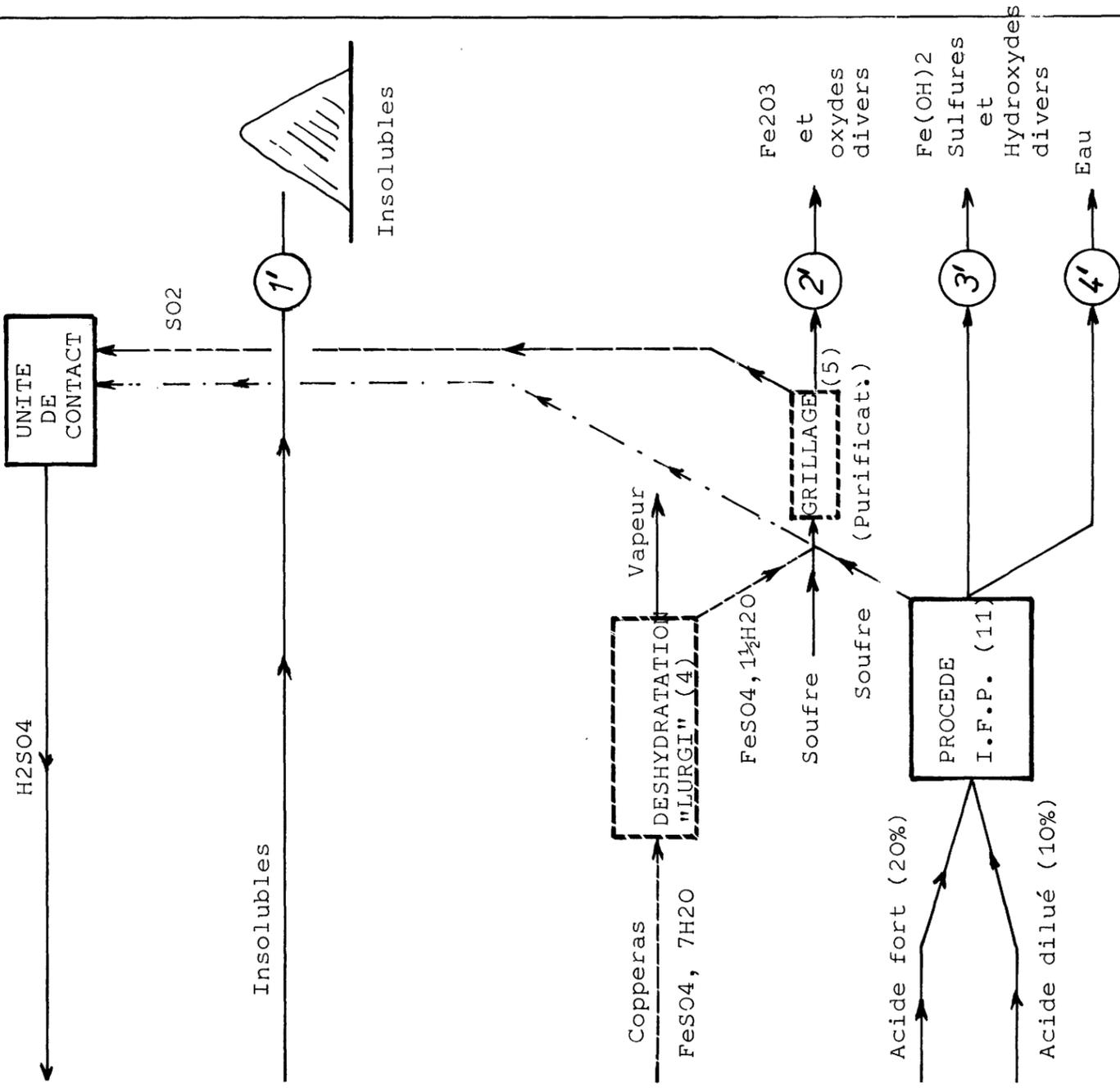
- Les rejets finaux sont constitués d'oxyde de Fer valorisable et d'Hydroxyde de Fer éventuellement valorisable

a) Coûts de Traitement rapportés à 1 tonne de TiO2

	Ilménite	Slag
Totalité Fuel: 50 U.C./t Soufre à 52 U.C./t	122 U.C./t TiO2	89,3 U.C./t TiO2
Fuel: 50 U.C./t + Résidus de Dist. (Grillage et I.F.P.) 40 UC/t Soufre à 52 U.C./t Ac. Sulfurique 29 U.C./t	108 U.C./t TiO2	77,9 U.C./t TiO2
Fuel: 50 U.C./t + Résidus de Dist. (Grillage et I.F.P.) 40 UC/t Soufre à 30 U.C./t Ac. Sulfurique; 22 U.C./t	138,4 U.C./t TiO2	112,2 U.C./t TiO2

N.B.: Hypothèse - REJET 4 - =Acide (10%)

TRAITEMENT V



TRAITEMENT V

(Les chiffres entre-parenthèses sont des références aux procédés décrits dans le chapitre 3.2.2.)

b) Investissements

- Déshydratation (LURGI)	:	0,804 millions U.C.
- Procédé I.F.P.	:	6,1 "
- Grillage (LURGI)	:	1,39 "
- Off Sites	:	3,31 "
-	:	
Total	:	<u>11,6 millions U.C.</u>

c) Investissements dans le cas du Slag

Dans ce cas, la déshydratation et le grillage deviennent inutiles.

- Procédé I.F.P.	:	6,10 millions U.C.
- Off Sites	:	2,44 "
-	:	
Total	:	<u>8,54 millions U.C.</u>

d) Consommations d'énergie (/100 tonne de TiO2)

	I. Norvég.	I. Austral.	Slag Can.	Min Enrichi
Deshydr. Fuel Elec.	20 t/j 38.500 kwh/j	10,5 t/j 20.200 kwh/j	non	non
Procédé Fuel Coke I.F.P. Elec.	120 t/j 157 t/j 85.000 kwh/j	104 t/j 136 t/j 73.000 kwh/j	114t/j 149t/j 80.000kwh/j	94 t/j 122 t/j 66.000kwh/j
Grillage Fuel Elec.	20 t/j 4.800 kwh/j	12 t/j 2.880 kwh/j	x	x
TOTAUX: Fuel Coke Elec.	160 t/j 157 t/j 128.300 kwh/j	126,5 t/j 136 t/j 96.000 kwh/j	114t/j 149t/j 80.000kwh/j	94 t/j 122 t/j 66.000kwh/j

e) Personnel

	Ilménite	Slag
Opérateurs par poste	7	4
Supervision (1 poste/3)	2	1

f) Sous-produits

t/j	I. Norvégien.	I. Austral.	Slag Can.	Minerai enrichi
- Soufre	138 t/j	103 t/j	92 t/j	76 t/j
- Oxyde de Fer*	169 t/j	99 t/j	-	-

*- Ne contenant que de l'Aluminium et du Magnésium comme impuretés.

g) Rejets finaux (/100 t/j de TiO₂)

t/j	I. Norvégien.	I. Austral.	Slag Can.	Minerai enrichi
Fe(OH) ₂ avec sulfures divers	53 t/j	53 t/j	27 t/j	9 t/j

Ensemble de traitement: V Production 33.000 t/an de TiO₂ (330j):
Matières premières: Ilménites Investissement TOTAL: 11,6 millions U.C

	Prix /unité U.C.	I Norvégienne		T Australienne	
		Quantité /an	Prix U.C. /an	Quantité /an	Prix U.C./an
UTILITES					
- Electricité	0,016	42.339.000	677.400	31.680.000	506.880
- Eau de réfrigér. 1000 m3	8	8.784	70.272	6.477	51.816
- Fuel	50	52.800	2.640.000	41.730	2.086.500
- Coke	16	51.810	828.960	44.880	718.080
-					
- Divers					
-					
COUT UTILITES			4.216.632		3.363.276
EXPLOITATION					
- Main d'oeuvre	10.000	28	280.000	28	280.000
- Supervision	15.000	2	30.000	2	30.000
- Entretien	3% I.T		348.000		348.000
COUT D'EXPLOITATION			658.000		658.000
FRAIS GENERAUX					
- Amortissement	10% I.T		1.160.000		1.160.000
- Assurances et Taxes	1,5% IT		174.000		174.000
- Frais généraux Usine et Siège	60% M.O.		186.000		186.000
COUT FRAIS GENERAUX			1.520.000		1.520.000
CREDIT SOUS-PRODUIT					
- Soufre	52	45.540	2.368.080	33.990	1.767.480
- Acide sulfurique	29				
- Oxyde de Fer	0	55.770	0	32.670	0
- HCl					
TOTAL CREDIT			2.368.080		1.767.480
COUT NEUTRALISATION					
PRIX DE REVIENT			4.026.552		3.773.796

Ensemble de traitement: y Production 33.000 t/an de TiO₂ (330j):
 Matières premières: Slags Investissement TOTAL 3,54millions U.C.

	Prix /unité U.C.	Quantité /an	Prix U.C./an	Quantité /an	Prix U.C./an
UTILITES					
- Electricité	0,016	26.400.000	422.400	21.780.000	348.480
- Eau de réfrigér. 1000 m3	8	5.000	40.000	4.125	33.000
- Fuel	50	37.620	1.881.000	31.020	1.551.000
-					
- Coke	16	49.170	786.720	40.260	644.160
- Divers					
-					
COUT UTILITES			3.130.120		2.576.640
EXPLOITATION					
- Main d'oeuvre	10.000	16	160.000	16	160.000
- Supervision	15.000	1	15.000	1	15.000
- Entretien	3% I.T.		256.200		256.200
COUT D'EXPLOITATION			431.200		431.200
FRAIS GENERAUX					
- Amortissement	10%I.T		854.000		854.000
- Assurances et Taxes	1,5%I.T		128.100		128.100
- Frais généraux Usine et Siège	60%M.O.		105.000		105.000
COUT FRAIS GENERAUX			1.087.100		1.087.100
CREDIT SOUS-PRODUIT					
- Soufre	52	30.360	1.698.720	25.080	1.304.160
- Acide sulfurique	29				
- Oxyde de Fer	0		0		
- HCl					
TOTAL CREDIT			1.698.720		1.304.160
COUT NEUTRALISATION					
PRIX DE REVIENT			2.949.700		2.790.780

TRAITEMENT VI

- Le "Traitement" comprend trois unités:

DESHYDRATATION - PROCEDE N.J.Z. - GRILLAGE

- Seul le PROCEDE N.J.Z. n'a été testé qu'à l'échelle Pilote, les autres unités ont déjà été réalisées industriellement.

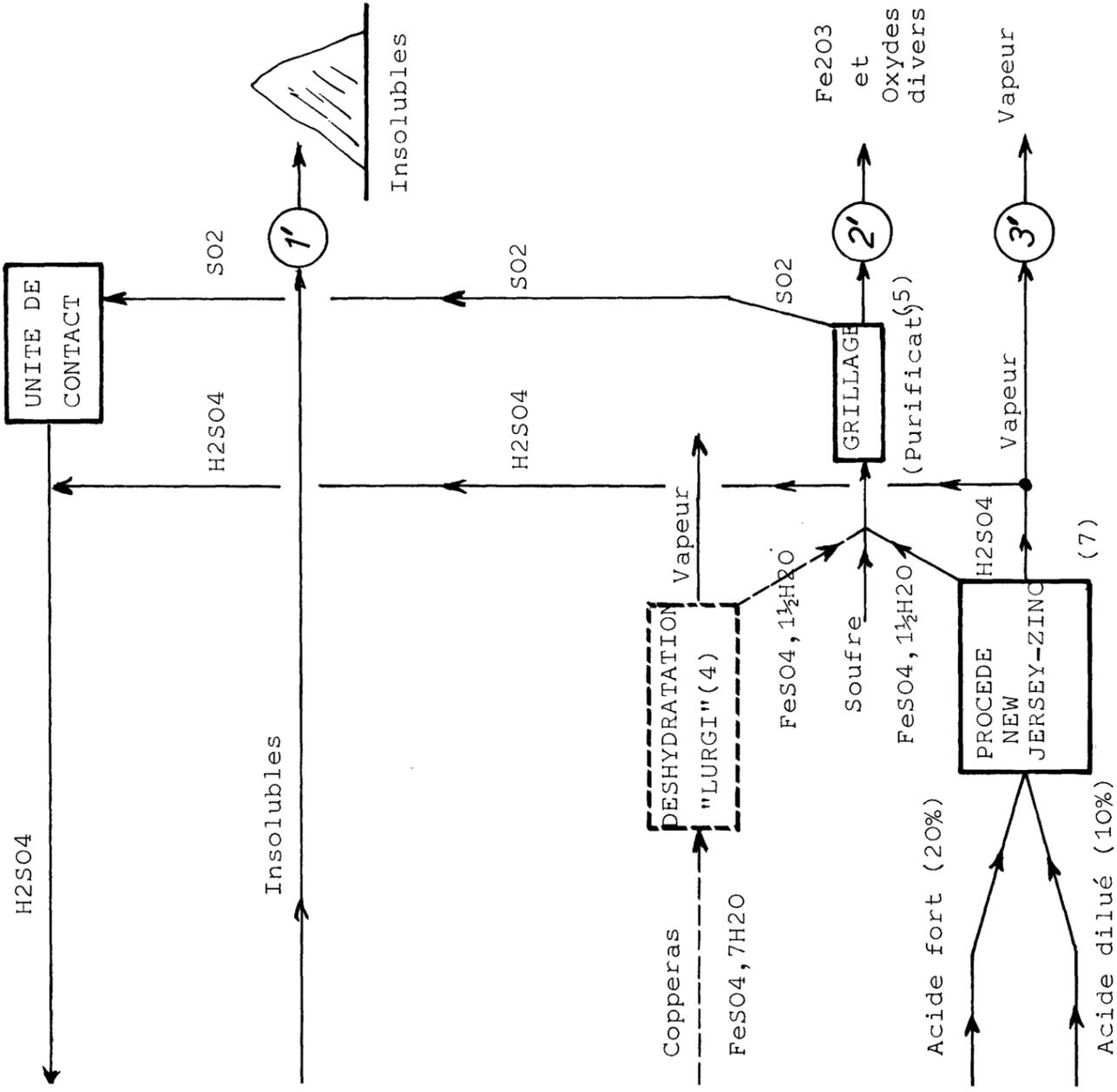
- Les rejets finaux sont constitués d'oxyde de Fer, dont une partie ne contient que de l'Aluminium et du Magnésium comme impuretés et est donc facilement valorisable et dont l'autre partie contient les autres métaux présents dans le minerai.

Coûts de Traitement rapportés à 1 tonne de TiO2

N.B.: Hypothèse - REJET 4 = Acide (10%)

	Ilménite	Slag
Totalité Fuel: 50 U.C./t Soufre à 52 U.C./t	95,4 U.C./t TiO2	52,1 U.C./t TiO2
Fuel: 50 U.C./t + Résidus de Dist. (Grillage) 40 U.C./t Soufre à 52 U.C./t Ac. Sulfurique 29 U.C./t	92,1 U.C./t TiO2	50,9 U.C./t TiO2
Fuel: 50 U.C./t + Résidus de Dist. et (Grillage) 40 U.C./t Soufre à 30 U.C./t Ac. Sulfurique: 22 U.C./t	108 U.C./t TiO2	66,4 U.C./t TiO2

TRAITEMENT VI



TRAITEMENT VI

(Les chiffres entre-parenthèses sont des références aux procédés décrits dans le chapitre 3.2.2.)

b) Investissements (/100 t/j de TiO₂)

- Déshydratation (LURGI)	:	0,804 millions U.C.		
- Concentration (N.J.Z.)	:	4,68	"	"
- Grillage (LURGI)	:	1,89	"	"
- Off Sites	:	2,94	"	"

Total : 10,3 millions U.C.

c) Investissements dans le cas du Slag

- Concentration (N.J.Z.)	:	4,68 millions U.C.		
- Grillage (LURGI)	:	0,80	"	"
- Off Sites	:	2,20	"	"

Total 7,7 " "

d) Consommations d'énergie (/100 tonne de TiO₂)

	I. Norvég.	I. AUSTRAL.	Slag Can.	Minerai enrichi
Déshyd. Fuel	20 t/j	10,5 t/j		
Elec.	38.500 kwh/j	20.200 kwh/j	non	non
Concentr. Fuel (N.J.Z.)	110 t/j	91 t/j	105 t/j	101 t/j
Elec.	73.000 kwh/j	60.300 kwh/j	69.000kwh/j	67.000kwh/j
Grillage Fuel	33 t/j	24 t/j	12 t/j	4 t/j
Elec.	8.000 kwh/j	6.000 kwh/j	2.800kwh/j	960kwh/j
TOTAUX: Fuel	163 t/j	125,5 t/j	117 t/j	105 t/j
Elec.	119.500 kwh/j	86.500kwh/j	71.800kwh/j	68.000kwh/j

e) Personnel

	Ilménite	Slag
Opérateurs par poste	5	4
Supervision (1/3 postes)	2	2

f) Sous-Produits (/100 t/j de TiO₂)

t/j	I. Norvég.	I. Austral.	Slag Can.	Minerai enrichi
- Ac. sulfur.	228 t/j	192 t/j	222 t/j	215 t/j
- Oxyde de Fer*	169 t/j	99 t/j	-	-

* - Ne contenant que de l'Aluminium et du Magnésium. comme Impuretés.

g) Rejets finaux (/100 t/j de TiO₂)

t/j	I. Norvég.	I. Austral.	Slag Can.	Minerai enrichi
- Oxyde de Fer*	94 t/j	94 t/j	48 t/j	16 t/j

* - Contient des impuretés qui le rendent très difficilement réutilisable.

Ensemble de traitement:VI Production 33.000 t/an de TiO₂ (33Qj):

Matières premières: Ilménites Investissement TOTAL:10,3millionsUC

	Prix /unité U.C.	I Norvégienne		I Australienne	
		Quantité /an	Prix U.C./an	Quantité /an	Prix U.C./an
UTILITES					
- Electricité	0,016	39.435.000	630.960	28.545.000	456.720
- Eau de réfrigér. 1000 m3	8	18.608	148.864	14.541	115.608
- Fuel	50	53.790	2.689.500	41.400	2.070.000
- Coke					
-					
- Divers					
-					
COUT UTILITES			3.469.324		2.642.328
EXPLOITATION					
- Main d'oeuvre	10.000	20	200.000	20	200.000
- Supervision	15.000	2	30.000	2	30.000
- Entretien	3%I.T.		309.000		309.000
COUT D'EXPLOITATION			539.000		539.000
FRAIS GENERAUX					
- Amortissement	10%I.T.		1.030.000		1.030.000
- Assurances et Taxes	1,5%IT		154.500		154.500
- Frais généraux Usine et siège	60% M.O.		138.000		138.000
COUT FRAIS GENERAUX			1.322.500		1.322.500
CREDIT SOUS-PRODUIT					
- Soufre	52				
- Acide sulfurique	29	75.240	2.181.960	63.360	1.837.440
- Oxyde de Fer	0	55.770	0	32.670	0
- HCl					
TOTAL CREDIT			2.181.960		1.837.440
COUT NEUTRALISATION					
PRIX DE REVIENT			3.148.864		2.666.388

Ensemble de traitement:VI Production 33.000 t/an de TiO₂ (330j):

Matières premières: Slags

Investissement TOTAL:7,7 millionsU.C

	Prix /unité U.C.	Slag Canadien		Minerai enrichi	
		Quantité /an	Prix U.C./an	Quantité /an	Prix U.C./an
UTILITES					
- Electricité	0,016	23.694.000	379.080	22.440.000	359.040
- Eau de réfrigér. 1000 m3	8	14.386	115.088	13.507	108.056
- Fuel	50	38.610	1.930.500	34.650	1.732.500
- Coke	16				
-					
- Divers					
-					
COUT UTILITES			2.424.668		2.199.596
EXPLOITATION					
- Main d'oeuvre	10.000	16	160.000	16	160.000
- Supervision	15.000	2	30.000	2	30.000
- Entretien	3%I.T.		231.000		231.000
COUT D'EXPLOITATION			421.000		421.000
FRAIS GENERAUX					
- Amortissement	10%I.T.		770.000		770.000
- Assurances et Taxes 1,5%IT			115.500		115.500
- Frais généraux Usine et siège	60% M.O.		114.000		114.000
COUT FRAIS GENERAUX			999.500		999.500
CREDIT SOUS-PRODUIT					
- Soufre	52				
- Acide sulfurique	29	73.260	2.124.540	70.950	2.057.550
- Oxyde de Fer	0				
- HCl					
TOTAL CREDIT			2.124.540		2.057.550
COUT NEUTRALISATION					
PRIX DE REVIENT			1.720.628		1.562.546

ENSEMBLES DE TRAITEMENT ENVISAGEABLES
POUR L'INDUSTRIE DU DIOXYDE DE TITANE
(Procédé Sulfate)

Eléments	Réf	Investissem. (U.C)/t.an de TiO ₂	Rejets après traitement
-(Déshydratation)-Lurgi - Grillage -Lurgi - Concentration -Lurgi - Neutralisation	I	Ilm. 263 Slag 195	-(Oxyde de fer) * - Oxydes de fer + divers - CaSO ₄ , Fe(OH) ₂ - Eau
-(Déshydratation)-Lurgi - Grillage -Lurgi - Concentration N.J.Z. - Neutralisation	II	Ilm. 273 Slag 195	-(Oxyde de Fer) * - Oxydes de fer + divers - CaSO ₄ , Fe(OH) ₂ - Eau
-(Déshydratation)-Lurgi -(Grillage) -Lurgi - Procédé IFP - Neutralisation	III	Ilm. 338 Slag. 245	-(Oxyde de Fer) * - Fe(OH) ₂ +sulfures divers - CaSO ₄ , Fe(OH) ₂ - Eau
Procédé I F P	IV	Ilm. 339 Slag 254	(Hydroxyde de Fer) * - Fe(OH) ₂ + sulfures divers - Eau
-(Déshydratation)-Lurgi -(Grillage) -Lurgi - Procédé I F P	V	Ilm. 351 Slag 259	(Oxyde de Fer) * - Fe(OH) ₂ + sulfures divers - Eau
-(Déshydratation)-Lurgi - Grillage -Lurgi - Concentration N.J.Z.	VI	Ilm. 312 Slag 233	-(Oxyde de Fer) * - Oxyde de Fer + divers - Eau

Nota 1- Les éléments entre parenthèses disparaissent dans le cas d'une utilisation de Slags.

Nota 2- Les rejets marqués d'un (*) peuvent être valorisables.

PRIX DE REVIENT DES PRINCIPAUX TRAITEMENTS ENVISAGEABLES

POUR L'INDUSTRIE DU DIOXYDE DE TITANE

(Procédé Sulfate)

Traitement	M.P.	Hypothèses		
		Fuel: 50 UC/t Soufre 52 UC/t H2SO4: 29 UC/t	Fuel 50 UC/t + Rés. Dist. 40 UC/t Soufre:52 UC/t H2SO4:29 UC/t	Fuel 50 UC/t + Rés. Dist. 40 UC/t Soufre 30 UC/t H2SO4:22 UC/t
		U.C./t de TiO2	U.C./t TiO2	U.C./t TiO2
I	Ilm.	97,3	90,8	113,6
	Slag	77	72,8	86
II	Ilm.	77,4	74,7	95,2
	Slag	53,8	53,4	64,7
III	Ilm.	134	124,2	145,7
	Slag	105,6	97,6	110,8
IV	Ilm.	126	100	130
	Slag	94,3	82,9	112,2
V	Ilm.	122	108	138,4
	Slag	89,3	77,9	112,2
VI	Ilm.	95,4	92,1	108
	Slag	52,1	50,9	66,4

CARACTERES PARTICULIERS DES PRINCIPAUX TRAITEMENTS
ENVISAGEABLES POUR L'INDUSTRIE DU DIOXYDE DE TITANE

(Procédé Sulfate)

- TRAITEMENT I - Faible prix de revient
 - Procédé de concentration pas encore prouvé
 - Rejets de la neutralisation assez peu
 commodes à stocker
- TRAITEMENT II - Mêmes remarques que pour le Traitement I.
- TRAITEMENT III - Juxtaposition de plusieurs procédés assez
 fiables
 - Prix de revient élevé
 - Rejets de la neutralisation assez peu
 commodes à stocker
- TRAITEMENT IV - Un seul procédé utilisé (I F P).
 - Prix de revient relativement élevé
 - Rejets finaux à priori moins commodes que
 les oxydes
- TRAITEMENT V - Ensemble de procédés plutôt fiable
 - Prix de revient assez élevé
 - Rejets finaux à priori moins commodes que
 les oxydes
- TRAITEMENT VI - "Section concentration" pas prouvée indus-
 triellement
 - Prix de revient sensible à la concentration
 de l'acide faible
 - Rejets finaux assez commodes à stocker ou
 à "vendre".

3.3. - PROCEDE CHLORE

3.3.1. - REJETS DE PROCEDE

A - Généralités

a) Introduction

Comme nous l'avons déjà indiqué dans le chapitre 3.2.1.-A-, les calculs que nous effectuerons dans ce paragraphe ne visent qu'à donner des ordres de grandeur relatifs aux quantités de rejets à considérer.

Il est certain, qu'étant donné la faible diffusion du procédé Chlore en Europe et la confidentialité générale à son sujet, nous n'avons pu faire, pour ce procédé, que des hypothèses assez grossières.

Mais si de telles hypothèses peuvent s'avérer inexactes, l'approche quantitative des effluents globaux n'en reste pas moins valable.

b) Hypothèses

Nous avons considéré que:

- le rendement global de l'opération est de 98% par rapport au TiO_2 engagé, l'étape de finition (traitement de surface) étant exclue. Ce type de traitement a

déjà été vu pour le procédé sulfate. Sur le plan des effluents, il ne conduit qu'à des solutions de sels diluées et à une faible quantité de TiO_2 en suspension.

- L'Oxyde de Zirconium présent dans le minerai est inattaqué.
- Tous les autres métaux et métalloïdes sont chlorés

. (Ti)	→	$TiCl_4$
. (Fe)	→	$FeCl_2$ ($FeCl_3$)
. (Si)	→	$SiCl_4$
. (Al)	→	$AlCl_3$
. (P)	→	PCl_3 et $POCl_3$
. (Mn)	→	$MnCl_2$
. (Mg)	→	$MgCl_2$
. (Cr)	→	$CrCl_2$
. (V)	→	$VOCl_3$ (puis réduit $VOCl_2$)
. (Ca)	→	$CaCl_2$
. (Na)	→	$NaCl$

- 1% du minerai brut est perdu dans les "purges" du lit fluidisé et par entraînement dans les gaz du procédé.
- 0,5% du Dioxyde de Titane est perdu sous forme de $TiCl_4$
- 2% du Chlore nécessaire à la Chloration du Dioxyde de Titane sont perdus par combinaison avec de l'Hydrogène provenant du Coke de réduction et du minerai.

- Pour la section "Oxydation" du $TiCl_4$
 - . 0,5% du TiO_2 engagé est perdu sous forme solide (TiO_2)
 - . Quant aux effluents provenant d'une éventuelle liquéfaction du Chlore, ceux-ci sont très classiques et n'ont pas été considérés dans la présente étude.

c) Distribution des différents rejets

Nous avons déjà vu dans la description du procédé au Chlore que les quatre grandes sources de rejets sont :

- . Rejet 1 - "Purge" du lit fluidisé
- . Rejet 2 - "Résidus" de la distillation du $TiCl_4$
- . Rejet 3 - "Event" de la distillation du $TiCl_4$
- . Rejet 4 - Rejet de l'étape d'oxydation.

Les températures de fusion et d'évaporation des Chlorures des différents métaux (tableau 2.2.1* en annexe) permettent dans une certaine mesure de prévoir la répartition de ces Chlorures dans les rejets. Nous avons, de plus, fait quelques hypothèses pour la répartition des pertes en minerai, $TiCl_4$, et Chlore.

- . Rejet 1

La totalité de: ZrO_2 , $MnCl_2$, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $NaCl$
La moitié des pertes en minerai.

- Rejet 2

La totalité de: FeCl_3 , AlCl_3 , CrCl_2 , NbCl_5
Le vanadium est présent sous forme de VOCl_2
La moitié des pertes en minerai.

- Rejet 3

La totalité de: SiCl_4 , PCl_3 , (POCl_3)
La totalité des pertes en HCl et TiCl_4

- Rejet 4

Pertes en TiO_2
Effluents de la régénération du Chlore.

B - Cas - "Rutile naturel"

a) Matière première

Minerai:

- On trouvera page suivante toutes les indications relatives au minerai.

Chlore:

- La consommation de Chlore dépend d'une part de la consommation par combinaison chimique, d'autre part du rendement de l'opération de régénération. Nous ne considérerons que le premier point.

A l'entrée du réacteur de/Chloration, la quantité de Chlore introduit correspond à celle nécessaire pour la Chloration de la totalité des constituants.

Dans le cas du Rutile cette quantité est environ 1860 kg.

La quantité de Chlore effectivement consommée par combinaison chimique aux rejets, est 72 kg ou 71 kg, suivant que le Fer est sous la forme de chlorure ferrique ou chlorure ferreux.

Coke:

La quantité théorique de Coke nécessaire est de 300 kg.

b) Distribution des rejets de procédé

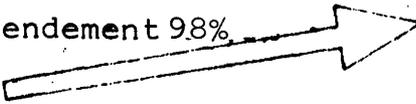
On trouvera page 3-138 l'évaluation des masses des rejets 1, rejets 2, rejets 3.

REJETS CORRESPONDANT AU MINERAL 3-137

RUTILE NATUREL

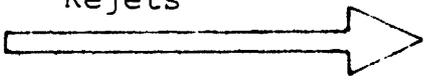
MINERAL de DEPART		
RUTILE NATUREL		
	%	Kg
TiO2	96,60	1020,400
FeO	-	-
Fe2O3	0,35	3,696
SiO2	0,35	3,696
ZrO2	0,65	6,866
Al2O3	0,45	4,752
P2O5	0,05	0,527
MnO	0,02	0,211
MgO	0,06	0,633
Cr2O3	0,30	3,169
V2O5	0,66	6,971
CaO	0,01	0,105
Na2O	-	-
K2O	-	-
S	-	-
H2O	-	-
Co	-	-
C	-	-
NbO2	0,30	3,169
H	0,20	2,113

rendement 98%



PRODUIT
TiO2: 1 tonne

Rejets



REJETS FATALS	
exprimés en quantités de métal (kg)	
Ti	12,240
Fe	1,219
Si	1,700
Zr	5,082
Al	1,254
P	0,106
Mn	0,163
Mg	0,380
Cr	1,042
V	1,874
Ca	0,072
Na	-
S	-
Ni	-
Zn	-
Cu	-
Nb	2,352
H	2,111

Total 1056 KG

Composition typique

b) Distribution des effluents

Rutile Naturel

Les masses indiquées sont rapportées à 1 tonne de produit fini. (Ces masses sont calculées à partir des hypothèses du paragraphe A)

Les formes chimiques indiquées sont avant tout abattage ou autre traitement.

REJET 1 "Purge du lit fluidisé"

. ZrO ₂	:	6,866	kg/t de TiO ₂
. MnCl ₂	:	0,373	" "
. MgCl ₂	:	1,490	" "
. CaCl ₂	:	0,199	" "
. NaCl	:	-	" "
Minerai	:	5,200	" "

Total 14,128 kg/t de TiO₂

Masse de chlore combiné 1,5 kg

REJET 2 "Résidus de purification du TiCl₄"

. FeCl ₃ (FeCl ₂)	:	3,504	(2,738)
. AlCl ₃	:	6,200	" "
. CrCl ₂	:	2,464	" "
. NbCl ₅	:	7,590	" "
. VOCl ₂	:	4,990	" "
Minerai	:	5,200	" "

Total 29,948 kg/t de TiO₂

Masse de Chlore combiné (16,2 kg) (si Fe \longrightarrow FeCl₃)
(15,4 kg) (si Fe \longrightarrow FeCl₂)

REJET 3 "Event de la distillation"

. SiCl ₄	:	10,320	" "
. PCl ₃	:	0,470	" "
. HCl	:	37,000	" "
. TiCl ₄	:	11,800	" "
. CO	:	(700,000)	" "

Total 59,590 kg/t de TiO₂ (sans CO)

Masse de chlore combiné 54 kg.

C - Cas "Rutile synthétique"a) Matière première

Minerai:

- On trouvera page suivante toutes les indications relatives au minerai.

Chlore:

- Quantité de Chlore mise en jeu: environ 1900 kg.
Quantité de Chlore consommée par les rejets: 110 kg
ou 98 kg suivant que le Fer est sous forme de Chlorure ferrique ou Chlorure ferreux.

Coke:

- 300 kg (théorique)

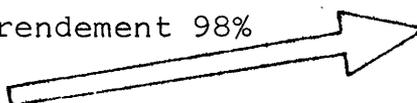
b) Distribution des rejets de procédé

- On trouvera page 3-141 l'évaluation des masses des rejets 1, rejet 2, rejet 3.

REJETS CORRESPONDANT AU MINERAIRUTILE SYNTHETIQUE (Type Benilite)

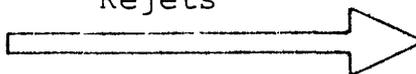
MINERAI de DEPART		
RUTILE SYNTHETIQUE		
	%	kg
TiO ₂	95	1020,40
FeO	1,8	18,96
Fe ₂ O ₃	2,0	21,60
Divers	1,2	13,09

rendement 98%



PRODUIT
TiO ₂ : 1 tonne

Rejets



REJETS FATALS	
Exprimés en quantités de métal (kg)	
Ti	12,240
Fe	22,665
Divers	(13,09)

La masse de minerai correspondante: 1074 kg.

b) Distribution des effluents.

Rutile Synthétique

Les masses indiquées sont rapportées à 1 tonne de produit fini. (ces masses sont calculées à partir des hypothèses du paragraphe A)

Les formes chimiques indiquées sont avant tout abattage ou autre traitement.

REJET 1 "Purge du lit fluidisé"

. ZrO ₂	:	kg/t de TiO ₂
. MnCl ₂	:	
. MgCl ₂	:	
. CaCl ₂	:	La composition détaillée
. NaCl	:	n'est pas connue.
Minerai	:	

Total 14 kg/t de TiO₂

Masse de Chlore combiné 1,5 kg.

REJET 2 "Résidus de purification du TiCl₄"

. FeCl ₃ (FeCl ₂)	:	65,760 (51,400)
. AlCl ₃	:	
. CrCl ₂	:	
. NbCl ₅	:	
. VOCl ₂	:	
Minerai	:	

Total 90 kg/t de TiO₂

Masse de Chlore combiné < 5,5 kg (si Fe → FeCl₃)
< 4,3 kg (si Fe → FeCl₂)

REJET 3 "Event de la distillation"

. SiCl ₄	:	10,320	"	"
. PCl ₃	:	0,470	"	"
. HCl	:	37,000	"	"
. TiCl ₄	:	11,800	"	"
. CO	:	(700,000)	"	"

Total environ 59,0 kg/t de TiO₂ (sans CO)

Masse de Chlore combiné 54 kg.

D - Cas "Ilménite" (australienne)

a) Matière première

Minerai:

- Nous avons considéré la possibilité d'utiliser de l'Ilménite dans le procédé au Chlore. Il est certain qu'une telle possibilité est très hypothétique puisqu'actuellement seul DuPont aurait le know-how pour utiliser un minerai plus pauvre en TiO_2 que le Rutile. D'autant plus que dans ce cas la chloration directe de ce minerai n'est pas certaine, et que la juxtaposition d'une unité de valorisation d'Ilménite et d'une unité " Chlore" classique n'est pas exclue.

Nous avons toutefois fait un tel calcul pour disposer des ordres de grandeur relatifs à cette voie.

- Chlore:

Quantité mise en jeu: de 2500 à 2800 kg

Quantité consommée par les rejets: 968 kg ou 682 kg suivant que le Fer est sous forme de Chlorure ferrique ou Chlorure ferreux.

- Coke:

300 kg (théorique)

b) Distribution des rejets de procédé

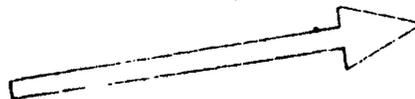
On trouvera page 3-143 l'évaluation des masses des rejets 1, rejets 2, rejets 3.

REJETS CORRESPONDANT AU MINERAL 3-143

ILMENITE AUSTRALIENNE

MINERAL de DEPART		
ILMENITE AUSTRALIENNE		
	%	Kg
TiO ₂	55,4	1020,40
FeO	23,8	438,361
Fe ₂ O ₃	16,9	311,350
SiO ₂	0,15	2,763
ZrO ₂	-	-
Al ₂ O ₃	0,94	17,337
P ₂ O ₅	0,08	1,489
MnO	0,72	13,274
MgO	0,27	4,966
Cr ₂ O ₃	0,14	2,753
V ₂ O ₅	0,17	3,160
CaO	0,02	0,361
Na ₂ O	-	-
K ₂ O	-	-
S	0,01	0,180
Ni	-	-
Zn	-	-
Cu	-	-
Cd	-	-
Pb, Be	-	-
Sb, Hg	-	-

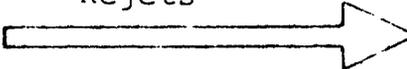
rendement 98%



PRODUIT
TiO ₂ : 1 tonne



Rejets



REJETS FATALS	
Exprimés en quantités de métal(Kg)	
Ti	12,240
Fe	449,513
Si	1,264
Zr	-
Al	4,569
P	0,297
Mn	10,267
Mg	2,979
Cr	0,848
V	0,830
Ca	0,252
S	0,180
Ni	-
Zn	-
Cu	-
Cd	-
Pb, Be	-

Masse de minerai correspondante 1842 kg.

N.B.: Le total de la colonne ne correspond pas a 2040 kg. Les masses de chaque constituant ayant des valeurs moyennes par rapport a différentes compositions d'Ilménite.

b) Distribution des effluents

Ilménite australienne

Les masses indiquées sont rapportées à 1 tonne de produit fini. (Ces masses sont calculées à partir des hypothèses du paragraphe A)

Les formes chimiques indiquées sont avant tout abattage ou autre traitement.

REJET 1 "Purge du lit fluidisé"

. ZrO ₂	:	-	kg/t de TiO ₂
. MnCl ₂	:	23,520	
. MgCl ₂	:	11,683	
. CaCl ₂	:	0,699	
. NaCl	:	-	
Minerai	:	9,000	
Total		<hr/> 44,902 kg/t de TiO ₂	

Masse de Chlore combiné 22,5 kg.

REJET 2 "Résidus de purification du TiCl₄"

. FeCl ₃ (FeCl ₂)	:	1304,000 (1019,000)
. AlCl ₃	:	22,590
. CrCl ₂	:	2,000
. NbCl ₅	:	-
. VOCl ₂	:	2,245
Minerai	:	9,000
Total		<hr/> 1339,835 kg/t de TiO ₂

Masse de Chlore combiné 875 (si Fe \longrightarrow FeCl₃)
590 (si Fe \longrightarrow FeCl₂)

REJET 3 "Event de la distillation"

. SiCl ₄	:	7,674
. PCl ₃	:	1,317
. HCl	:	55,000
. TiCl ₄	:	11,800
. CO	:	(700,000)
Total		<hr/> 75,791 kg/t de TiO ₂ (sans CO)

Masse de Chlore combiné 70 kg.

3.3.2. - TRAITEMENTS

A- Effluents considérés

Comme nous l'avons déjà indiqué précédemment, le procédé au "chlore" est faiblement diffusé en Europe et avec, dans tous les cas, de faibles capacités installées.

De plus, ces unités utilisent actuellement du Rutile naturel, c'est-à-dire, un minerai très riche en TiO_2 (environ 96%) qui ne conduit donc qu'à des quantités d'effluents assez mineures.

Ces deux éléments font que le problème des effluents du procédé au Chlore n'est pas réellement posé en Europe.

Nous examinerons toutefois les principaux traitements envisageables dans ce cas.

D'une part, parce que même si le procédé au Chlore est faiblement utilisé actuellement en Europe, il n'en reste pas moins, à certaines conditions, une alternative valable du procédé "Sulfate", d'autre part parce que les possibilités de développement du Rutile synthétique ou la possibilité d'utiliser un minerai plus pauvre, peuvent conduire à modifier les positions actuelles.

On notera qu'aux Etats-Unis, où le procédé au Chlore est très répandu et où DuPont utiliserait dans l'une de ses usines un minerai relativement pauvre, le problème des effluents de ce procédé est posé.

DuPont, qui est la Société la plus engagée dans cette voie, n'a pas encore réussi, malgré des efforts de recherche importants et de fortes incitations économiques, à mettre au point la régénération du Chlore par oxydation des Chlorures sous-produits.

Après avoir envisagé un rejet dans les couches souterraines il semblerait que DuPont ait été amené à opter pour le rejet en mer.

Nous ne considérerons pas dans ce chapitre:

- Les effluents de l'unité de "régénération" du Chlore à recycler, ceux-ci sont classiques et ne sont pas spécifiques à cette industrie.
- Les effluents correspondants aux opérations de finition (traitement de surface) ceux-ci ne sont pas particuliers à ce procédé.

Nous considérerons dans ce chapitre:

- Le traitement des Chlorures qui sont formés en même temps que le tétrachlorure de Titane et qui sont séparés dans la suite du procédé.

Nous avons répertorié trois sources de rejets pour ce type d'effluents et pour ce procédé.

Dans le chapitre 3.3.1., ces effluents sont repérés comme "Rejet 1,2, 3".

B - Principaux procédés

Nous ne reprendrons pas ici les considérations sur les procédés de rejet des effluents dans les couches souterraines ou dans la mer. Ces éventualités ont déjà été examinées dans le cadre du procédé "sulfate".

On notera toutefois que ce sont les deux seules méthodes qui aient été pratiquement adoptées aux Etats-Unis, le rejet souterrain y a d'ailleurs été vivement critiqué.

Les deux seuls procédés qui semblent représenter un traitement possible pour ce type d'effluents sont des procédés qui permettent de décomposer les chlorures métalliques en oxydes, le Chlore étant alors combiné pour former de l'HCl.

En fait ces deux procédés sont assez analogues quant au principe, la différence principale est leur type d'alimentation.

- Chlorures en solutions dans un cas
- Chlorures solides dans l'autre cas

Les sociétés détentrices de ces procédés sont respectivement "WOODALL DUCKHAM" et "LURGI".

On notera de plus que la société "CHLORINE TECHNOLOGY LTD" qui est active dans le domaine de la valorisation d'Ilménite détiendrait un procédé d'oxydation des Chlorures, mais celui-ci n'est pas encore considéré comme très satisfaisant.

Cette liste comporte tous les procédés présentant actuellement un intérêt potentiel. Toutefois il est certain que d'autres sociétés que celles qui y sont indiquées sont susceptibles de développer des procédés dont les principes en seraient voisins.

On notera de plus que dans les deux cas, il s'agit d'adaptation de procédés existants et prouvés, mais dont l'application dans ce domaine particulier n'a pas encore été testée.

PROCEDE L U R G I

(voir schéma 3.3.2. - 1)

Nous donnons ci dessous, les caractéristiques du procédé. Ces caractéristiques sont celles communiquées par les détenteurs de ce procédé . Nous verrons dans le chapitre 3.3.3 son adaptation à une unité de TiO₂.

a) Description

Alimentation: Possibilité d'alimenter en Chlorure sec ou en solution.

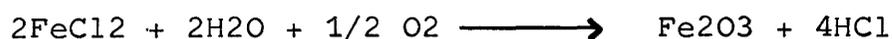
Produits finaux - Solution d'acide chlorhydrique, dont la concentration maximum correspond à l'azéotrope.

- Mélanges d'oxydes

Le temps de séjour du produit dans le lit fluidisé est important (plusieurs heures) ce qui entraîne un très bon taux de conversion et des quantités résiduelles de Chlore dans l'oxyde, très faibles.

Les grandes étapes du procédé sont:

- . préconcentration du jus chlorhydrique, dans le cas d'une alimentation en solution.
- . Décomposition thermique des Chlorures suivant la réaction



Cette réaction se fait dans un lit fluidisé, dont la masse principale est constituée par les oxydes et qui peut être directement alimenté en produit sec. Dans ce dernier cas de l'eau de réaction est nécessaire.

Le combustible peut également être introduit directement dans le lit fluidisé. Le temps de séjour des oxydes est de plusieurs heures.

- Séparation par cyclone des fines entraînées.
- Absorption des gaz Chlorhydriques.

b) Caractéristiques:

Unité de 28.000 t/an de Fe_2O_3 (8000 heures)

Consommation (alimentation en produit sec)

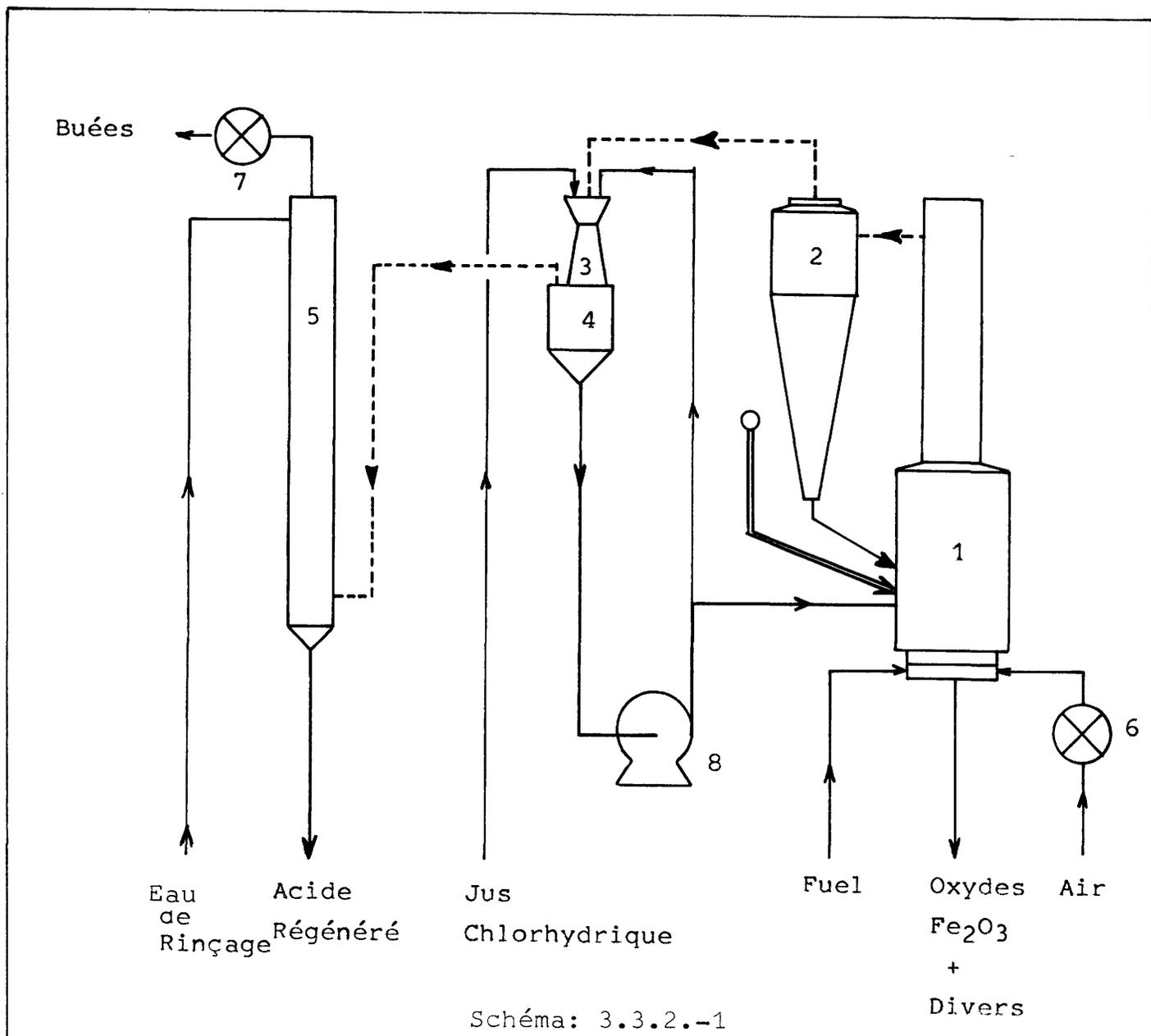
Fuel: 0,75 tonne/h

Electricité: 1 155 Kw/h
et air comprimé.

Investissements:

5.440 tonnes/an (Fe_2O_3) - 0,66 millions U.C.
8.800 tonnes/an (Fe_2O_3) - 0,85 millions U.C.
35.200 tonnes/an (Fe_2O_3) - 1,30 millions U.C.

POUR LA REGENERATION DES JUS CHLORHYDRIQUES
OU POUR LE TRAITEMENT DES CHLORURES METALLIQUES



- | | |
|-----------------------------|-----------------|
| 1 - REACTEUR (Lit fluidisé) | 5 - ABSORBEUR |
| 2 - CYCLONE | 6 - SOUFFLANTE |
| 3 - LAVEUR VENTURI | 7 - VENTILATEUR |
| 4 - BAC SEPARATEUR | 8 - POMPE |

PROCEDE WOODALL - DUCKHAM

(voir schéma 3.3.2. - 2)

Nous donnons ci-dessous, les caractéristiques du procédé. Ces caractéristiques sont celles communiquées par les détenteurs de ce procédé .

a) Description:

Alimentation: - Chlorures de Fer 20-23%
- Autres chlorures métalliques 4%
- Acide Chlorhydrique libre 2%
- Eau 71 - 74%

Produit final: - Solution d'acide chlorhydrique à 18,5%
(poids)

- Mélange d'oxydes

Le taux de conversion dépend des éléments et de leurs quantités relatives. C'est une donnée qu'il est difficile d'extrapoler. On signalera simplement la présence d'une faible quantité de Chlorures non transformés.

Les grandes étapes du procédé sont:

- . Préconcentration du jus chlorhydrique à l'aide des gaz sortant du Spray Dryer.

- Décomposition thermique des Chlorures suivant la réaction:



Cette étape est réalisée dans un spray-dryer. Les oxydes formés sont extraits dans la partie inférieure.

La phase gazeuse contient l'HCl formé et de l'eau évaporée.

- Séparation par cyclone des fines entraînées.
- Absorption des gaz chlorhydriques

b) Caractéristiques:

Les caractéristiques suivantes sont pour une unité de 28.000 tonnes/an d'oxydes (8000 heures).

- Production d'oxyde: 28.000 t (Fe₂O₃)
- production d'HCl (18,5%): 31.000 t (compté en 100%)

Rendement par rapport aux Chlorures hydrolysables 98%.

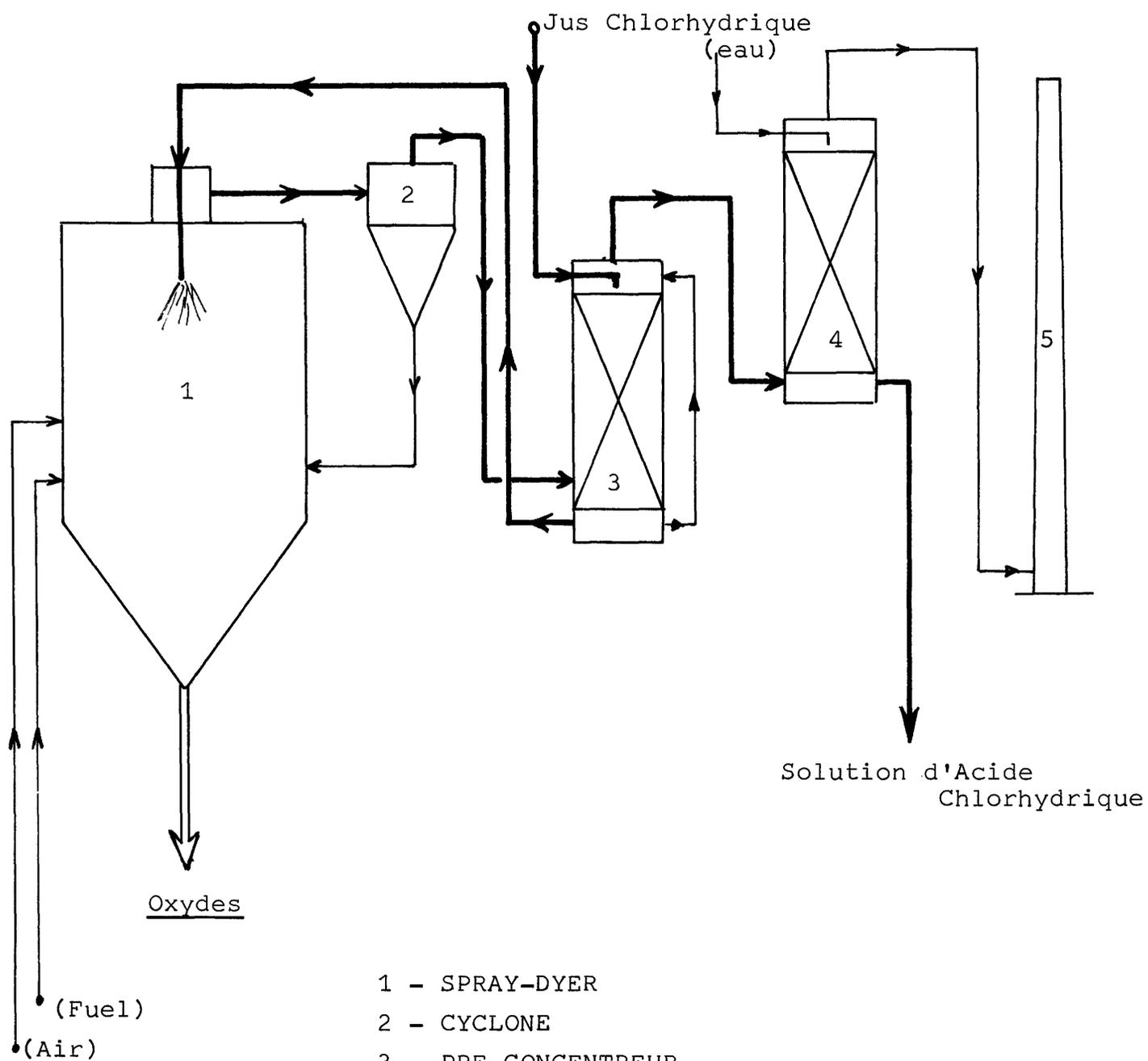
- Débit d'alimentation: 17,2 m³/h
- Débit d'acide produit: 19,4 m³/h
- Débit eau de rinçage: 18 m³/h
- Débit eau de process: 20 m³/h
- Consommation de Fuel: 1,1 tonnes/h
- Consommation de vapeur: 2,5 tonnes/h
- Consommation d'électricité: 730 Kw/h

- Personnel: 2 hommes par poste, plus une supervision temporaire.

- INVESTISSEMENT:
environ 2,25 millions U.C. Cet investissement correspond à l'unité de production (28.000 t/an Fe_2O_3) et aux stockages journaliers.

PROCEDE WOODALL - DUCKHAM

POUR LA REGENERATION DES JUS CHLORHYDRIQUES
OU POUR LE TRAITEMENT DES CHLORURES METALLIQUES



- 1 - SPRAY-DYER
- 2 - CYCLONE
- 3 - PRE-CONCENTREUR
- 4 - ABSORBEUR
- 5 - CHEMINEE

Schéma 3.3.2.2.

3.3.3. - ENSEMBLES DE TRAITEMENTS

ET REJETS FINAUX

A - OBJECTIFS

Nous ne considérerons dans ce chapitre qu'un traitement correspondant à l'utilisation d'un minerai pauvre (Ilménite) dans le procédé au Chlore. En effet l'utilisation du Rutile naturel ou synthétique ne conduit qu'à des quantités très faibles d'effluents qui ne justifient pas un traitement élaboré.

B - DONNEES DE BASE

Nous avons vu dans le chapitre 3.3.2. page 144 cas "Ilménite australienne" les masses correspondantes aux rejets de procédé (REJET 1 - REJET 2 - REJET 3). Seul le REJET 2 représente une masse importante et mérite un traitement complet.

REJET 2 "Résidus de purification du $TiCl_4$ (/100 t/j de TiO_2)

$FeCl_2$ ($FeCl_3$)	:	101,9 (130,4)	tonnes
$AlCl_3$:	2,2	" "
$CrCl_2$:	0,2	"
$NbCl_5$:	-	"
$VOCl_2$:	0,2	"
Minerai	:	0,9	"
<hr/>			
Total	:	105,4	tonnes

Masse de Chlore combiné: 59,0 t si $Fe \longrightarrow FeCl_2$
 : 87,5 t si $Fe \longrightarrow FeCl_3$

C - EVALUATION DES COUTS DE TRAITEMENT

Nous ferons ces évaluations pour le procédé "LURGI" et pour le procédé "WOODALL-DUCKHAM". En ce qui concerne les autres hypothèses on se reportera au paragraphe C page 3-96 du chapitre 3.2.3.

PROCEDE LURGI

- Traitement du REJET 2 - correspondant à une production de 100 t/j de TiO₂ par le procédé au Chlore et à partir d'Ilménite.

- Investissement : 1,48 millions U.C.

- Sous-produits

a) HCl (18,5%)	: 316 t/j
b) FeO ₃	: 64 t/j

(Mêmes caractéristiques que précédemment)

- Economie (Page suivante)

- Prix de revient

Ce procédé devient rentable à partir d'une valeur de l'acide Chlorhydrique de 7 U.C./tonne de HCl (18,5%)

ÉTUDE ÉCONOMIQUE DE PROCÉDÉ				Date: (
Client : TRAITEMENT	Inv. limites de batterie		1,06 M* U.C.		
Unité : Procédé LURGI	Inv. Off-sites		0,42 "		
Emplacement : Europe	Inv. Total		1,48 "		
Capacité : /100 t/j de TiO2	Fonds Roult. Initial		_____		
Production :	Inv. +Fonds Initial		_____		
MATIERES PREMIERES et autres consommables	Quantité	Unité	Prix	Coût/An	Coût/Unité 1 t TiO2
REJET 2					
COUT des MATIERES PREMIERES Total Partiel :					
UTILITES	Quantité	Unité	Prix		
Electricité	6.969.599	kwh	0,016	111.513	
Eau de réfrigération (1.000m3)	1.810		8	14.480	
Eau de chaudière					
Eau de procédé					
Fuel	4.525	t	50	226.250	
Vapeur					
COUT des UTILITES Total Partiel :				352.243	10,67
DEPENSES d'EXPLOITATION	Nombre	Coût Unitaire			
Main d'oeuvre	9	10.000		90.000	
Main d'oeuvre Supervision	1	15.000		15.000	
Entretien (Matière & Personnel) = 3 %ILB + 3 % IOS				44.400	
COUT d'EXPLOITATION Total Partiel :				149.400	4,52
FRAIS GENERAUX					
Amortissement	10%/I.T.				148.000
Assurances et Taxes	1,5%/I.T.				22.200
Frais généraux usine					
Frais généraux siège	60% M.O.				63.000
COUT des FRAIS GENERAUX Total Partiel :				233.200	7,06
SOUS-PRODUITS CREDIT	Quantité	Unité	Prix	Crédit/An	Crédit
OXYDE DE FER	21.120	t	0	0	
HCl 18,5%	104.280	t	7	734.843	
CREDIT des SOUS-PRODUITS Total Partiel :				734.843	22,25
PRIX de REVIENT				0	0
REMUNERATION du CAPITAL					
Frais de Vente (Administratifs, Emballages, etc.)					
PRIX de CESSION					

M* = Millions

PROCEDE WOODALL-DUCKHAM

- Traitement du REJET 2 - correspondant à une production de 100 t/j de TiO₂ par le procédé au chlore et à partir d'Ilménite.

- Investissement : 2,26 millions U.C.

- Sous-produits

a) HCl (18,5%)	: 316 t/j
b) Fe ₂ O ₃	: 64 t/j
Contenant Al ₂ O ₃	: 0,84 t/j
Cr ₂ O ₃	: 0,12 t/j
V ₂ O ₅	: 0,15 t/j
NbO ₂	: -
Minerai	0,9 t/j

- Economie: (Page suivante)

- Prix de revient

Ce procédé devient rentable à partir d'une valeur de l'acide Chlorhydrique de 9,5 U.C./tonne de HCl (18,5%)

Section 4

PRODUCTEURS DE DIOXYDE DE TITANE

- 4.1. : Historique 4.1
- 4.2. : Liste des Unités de production de TiO₂
dans le monde 4.8
- 4.3. : Description des Unités européennes
de production de TiO₂ 4.13
- 4.4. : Description sommaire des unités
de production de TiO₂ dans le monde 4.38

4.1. - HISTORIQUE

a) Les premiers producteurs

Si l'on peut relever vers 1870, quelques utilisations de l'Ilménite et du Rutile comme pigments, c'est seulement au début du siècle que l'on a commencé à préparer des pigments à base de Dioxyde de Titane, à une échelle commerciale.

On peut considérer que cette industrie prit simultanément son départ, aux Etats-Unis et en Norvège, avec chaque fois, la métallurgie du Fer comme première préoccupation.

Aux Etats-Unis, la première usine est construite en 1916 par la "Titanium Pigment Company" à Niagara Falls. En 1920 la "National Lead" devenait majoritaire de cette société. Les pigments produits ne contenaient alors qu'environ 25% de Dioxyde de Titane.

Simultanément, la Norvège étudiait les possibilités d'utilisation d'importants gisements de Fer. Les difficultés rencontrées lors de cette étude éveillèrent l'attention sur le Titane contenu dans ces minerais. En 1916, la "Titan Co." A/S commençait à Fredrikstadt une production industrielle de pigment.

En 1920, les deux sociétés norvégienne et américaine mettaient en commun les résultats de leurs recherches.

Très rapidement la demande en pigment devint importante et tandis que les sociétés déjà implantées augmentaient leurs capacités initiales, d'autres entrèrent sur le marché.

L'innovation la plus importante fut probablement le procédé

Blumenfeld qui permit la préparation de Dioxyde de Titane pur. Ce procédé fut développé puis licencié par la Société française "Société de Produits Chimiques des Terres rares".

b) Evolution de l'Industrie du TiO₂ dans le monde de 1920
à 1930

La "Société de Produits Chimiques des Terres rares" licencia le procédé Blumenfeld en Europe aux sociétés:

- "Fabrique de Produits Chimiques de Thann et Mulhouse" qui commença une production industrielle en France en 1923.
- "Verein für Chemische und Metallurgische Produktion" en Tchécoslovaquie.
- Montecatini qui fonda la "Societa Anonima di Titanium" et commença une production industrielle à Bovisa (Italie) en 1927.

En Allemagne la "Deutsche Gasglühlicht Auer GmbH" commence une production en 1924.

En 1928, à ces nouveaux producteurs, vient s'ajouter la "Titangesellschaft" qui est le résultat d'une association entre National Lead et I.G. Farben. La National Lead avait entre-temps obtenu le contrôle des sociétés "Titanium Pigment Co" aux Etats-Unis et "Titan Co A/S" en Suède. La production de Fredrikstadt fut alors interrompue.

En Grande-Bretagne, la production de TiO₂ commença en 1927, mais ce n'est qu'en 1932 que la "National Pigments Co" atteint une échelle industrielle. En 1934, la "British Titan Products Ltd" est créée avec la participation de quatre sociétés dont la "National Lead".

Le procédé "Blumenfeld" fut également licencié aux Etats-Unis à la société "Commercial Pigment Corp." filiale de "Commercial Solvents" qui commença une production industrielle en 1928.

Si l'on considère l'ensemble de ces sociétés existantes, on constate que, d'une façon ou d'une autre, il existe un lien avec l'une des deux sociétés, "National Lead" ou "Société de Produits Chimiques des Terres rares". La concurrence très sévère de la part des pigments traditionnels et la récente implantation de cette industrie ont entraîné à cette époque une collaboration technique très étroite, dans l'industrie du TiO_2 .

c) Evolution de l'Industrie du TiO_2 dans le monde

de 1930 à 1940

- U.S.A. - La "Titanium Pigment Co" devient filiale à 100% de la "National Lead".
- La "Commercial Pigment Corp." tombe sous le contrôle de la "Krebs Pigment and Color Corp." elle même filiale de DuPont.
 - La "Southern Mineral Product Corp." est formée, en tant que filiale de la "Vanadium Corp. of America".
 - La "American Zirconium Corp." construit en 1934 une usine à Baltimore. Cette société est apparentée à la "Glidden Co."
 - La "Virginia Chemical Corp." commence à produire et utilise le procédé français.
- Europe - La "National Titanium Pigments Ltd" tombe sous le contrôle de la "Laporte Industries Ltd".

Japon: - La "Titan Co" participe en 1936 à l'implantation au Japon de la "Titan Kogyo Kabushiki Kaisha"

d) Evolution de l'Industrie du TiO₂ dans le Monde de 1940
à 1960.

Jusqu'en 1936 le Dioxyde de Titane était de la forme Anatase. Des travaux commencés en Europe vers 1937 devaient aboutir à la production de Rutile synthétique, d'abord par la voie de la Chloration au stade de la recherche, puis par le vieux procédé industriel au sulfate, avec un ensemencement adéquat à l'étape de la précipitation du TiO₂.

U.S.A- En 1943 DuPont absorbe sa filiale "Krebs Pigment and Color Corp."

- "Sherwin Williams Co" construit une usine à New Jersey qui sera vendue par la suite à "American Cyanamid".

- "Virginia Chemical Corp" vend son usine de Piney River à "American Cyanamid".

- "National Lead" menacé par la loi anti-trust, doit céder ses intérêts dans la "British Titan Products" et abandonner sa coopération avec la I.G. Farben. Après la guerre, le démantèlement de la I.G. Farben fera de la "Titangesellschaft" une filiale à 100% de la "National Lead" en 1952.

- En 1948, la "New Jersey Zinc" forme avec la "Kennecott Copper Corp." la "Quebec Iron and Titanium Corp.". En 1956 la "New Jersey Zinc" achète à "American Cyanamid" l'usine de Gloucester City.

Europe- La "British Titan Products" s'établit en Australie et en Inde avec respectivement les sociétés "Australian Titan Products" et "Travancore Products Ltd."

- En 1955, la "Compagnie de St-Gobain" en France, constitue avec Thann et Mulhouse" la société "Les produits du Titane".
- En Allemagne, BAYER entre dans ce marché avec la "Farbenfabriken Bayer AG" qui utilise une technique "National lead".
- Des sociétés existantes accroissent leurs capacités.

Divers- Au Japon: Formation de la "Ishihara Sangyo Kaisha" en 1957, avec la collaboration de la "Glidden Co".

- Au Canada: formation de la Canadian Pigment, filiale à 100% de "National Lead"

e) Evolution de l'industrie du TiO₂ dans le Monde de 1960 à
1970

Jusqu'en 1959, le procédé de fabrication universellement répandu était le procédé au Sulfate ; toutefois le procédé au Chlore avait déjà fait l'objet de recherches très avancées, notamment par la I.G. Farben à Leverkusen. Cette société avait dû abandonner cette voie, après la guerre, la production de TiCl₄ ayant été interdite par les alliés.

En 1959, DuPont fait la première production industrielle par le procédé au Chlore et produit alors un pigment d'une qualité très supérieure à celle obtenue par le procédé au sulfate.

Dès cette date, le procédé au Chlore exerça, tout au moins aux U.S.A., une très forte attraction sur les anciens producteurs et incita même certaines sociétés à entrer dans ce marché. Dans les années à venir, toutes les nouvelles usines américaines furent basées sur ce procédé.

Dix ans plus tard, les avantages du procédé au Chlore ne sont plus si immédiats. De nombreuses sociétés ont connu de très grandes difficultés techniques et économiques. En effet, la faible disponibilité du Rutile a vite rendu l'économie du procédé peu viable. D'autre part le procédé au sulfate a fait en dix ans des progrès considérables, réduisant à environ 5% du marché, la part strictement réservée aux produits obtenus par le procédé au Chlore.

En Europe, de grands producteurs ont installé des petites unités basées sur ce procédé, d'une part pour compléter la gamme de leur production, d'autre part pour disposer d'une expérience dans ce domaine.

Actuellement, de l'ensemble des producteurs, seul DuPont reste très attaché au procédé au Chlore. Il est vrai que DuPont a résolu le problème de la matière première et utilise de l'Ilménite.

Nous ne considérerons pas en détails les différentes réalisations entre 1960 et 1970. La liste complète des unités de TiO_2 actuellement existantes se trouve à la suite de ce chapitre.

On notera seulement que:

- aux USA - Toutes les usines construites pendant cette période sont basées sur le procédé Chlore.
- Que les principales Licences sont celles de DuPont, American Potash and Chemical Corp, PPG Industries Inc, National Lead et Thann et Mulhouse.
 - Que plusieurs usines ont dû être modifiées ou fermées pour des raisons techniques ou économiques.

En Europe - La British Titan Product fut la première Société européenne à aborder le procédé au Chlore.

- Quatre sociétés possèdent actuellement des unités au Chlore. Ce sont B.T.P., Laporte, Bayer et Titan-gesellschaft (KRONOS)
- Que Thann et Mulhouse possède un procédé au Chlore, ainsi que Montecatini en collaboration avec la New Jersey Zinc.
- Qu'à l'exception de petites unités, toutes les nouvelles capacités sont basées sur le procédé au sulfate.

Au Japon - Les producteurs ont préféré rester au procédé au sulfate, à l'exception de Ishihara Sangyo Kaisha qui a construit une unité au Chlore de 30 000 tonnes/an.

Enfin on remarquera que toutes les usines construites dans les pays de faible technologie sont basées sur le procédé au Chlore.

4.2. - LISTE DES UNITES DE PRODUCTION DE TiO₂

DANS LE MONDE

Pour chaque unité nous avons indiqué une référence dont le premier chiffre correspond au pays, le second à la société et le troisième à l'unité. Nous avons également indiqué la localisation de l'unité, le nom de la société productrice et sa principale filiation.

CEE

1 - R.F.A.

- 1.1.1. - Leverkusen - KRONOS TITAN - National Lead
- 1.1.2. - Nordenham - KRONOS TITAN - National Lead
- 1.2.1. - Uerdingen - BAYER
- 1.3.1. - Homberg - PIGMENT CHEMIE - Sachtleben A.G. (74%)

2 - BELGIQUE

- 2.1.1. - Langerbrugge - KRONOS TITAN - National Lead
- 2.2.1. - Anvers - BAYER

3 - FRANCE

- 3.1.1. - Thann - THANN ET MULHOUSE - Rhone Poulenc
- 3.1.2. - Le Havre - THANN ET MULHOUSE - Rhone Poulenc
- 3.2.1. - Calais - TIOXIDE - British Titan Product

4 - PAYS-BAS

- 4.1.1. - Rozenburg - TIOFINE - American Cyanamid (50%)

5 - ITALIE

- 5.1.1. - Spinetta Marengo - MONTEDISON
- 5.1.2. - Scarlino - MONTEDISON
- 5.1.3. - Bovisa - MONTEDISON
- 5.2.1. - Porto Torres - S.I.R.

6 - GRANDE BRETAGNE

- 6.1.1. - Billingham - BRITISH TITAN PRODUCT -
- 6.1.2. - Grimsby - BRITISH TITAN PRODUCT -
- 6.1.3. - Greatham - BRITISH TITAN PRODUCT -
- 6.2.1. - Lincs (Luton) - LAPORTE -
- 6.2.2. - Stallingborough - LAPORTE

EUROPE - Hors CEE7 - ESPAGNE

- 7.1.1. - Bilbao - DOW UNQUINESA - Dow Chemical
- 7.2.1. - Barcelone - CROMOGENICA Y QUIMICA CORTIENTE
- (7.3.1.) - Huelva - TITANIO S.A. - B.T.P. et UERT

8 - PORTUGAL

- 8.1.1. - Cabo de Sines - PIGMENTOS DE TITANIUM - Soc. Min de Santa
Fe et Pechiney St-Gob.

9 - FINLANDE

- 9.1.1. - Pori - VUORIKEMIA OY - Otanmaki Oy.

10 - NORVEGE

- 10.1.1. - Fredrikstad - KRONOS TITAN - National Lead

PAYS DE L'EST11 - YOUGOSLAVIE

- 11.1.1. - Celje - CINKARNA COMBINE

12 - TCHECOSLOVAQUIE

- 12.1.1. - Prerov - PREROVSKE CHEMICKE ZAVODY
- 12.2.1. - Hrusov - SPOLEK PRO CHIMIEKOV LUTRIEVGROBA
- (12.3.1.) - Ostrava - MORAVSKE CHEMICKE ZAVODY

13 - POLOGNE

13.1.1. - Szczecin - USINE DE L'ETAT

ALLEMAGNE DE L'EST - USINE DE L'ETAT (pas répertoriée, car non identifiée).14 - U.R.S.S. Petites productions intégrées dans des usines de vernis ...

- Dnjepropetrovsk - Dorogomilovo - Moscou - Jaroslavl

- Kiev - Kutais - Odessa - Sumy - Taschketn - Zagorsk

AMERIQUE DU NORD15 - ETATS-UNIS

15.1.1. - Savannah Creek - AMERICAN CYANAMID

(15.1.2.) - Pyney River - AMERICAN CYANAMID (Fermé)

15.2.1. - Hamilton - AMERICAN POTASH AND CHEMICAL Co - Keer Mc Gee

15.3.1. - Ashtabula - CABOT TITANIA CORP.

15.4.1. - Edgemoor - E.I. DUPONT DE NEMOURS

15.4.2. - New Johnsonville - E.I. DUPONT DE NEMOURS

15.4.3. - Antioche - E.I. DUPONT DE NEMOURS

15.5.1. - Baltimore - GLIDDEN DURKEE (S.C.M.)

15.6.1. - St Louis - NATIONAL LEAD

15.7.1. - Gloucester - NEW JERSEY ZINC - Quebec Iron Titanium

(15.8.1.) - Natrium - PITTSBURG PLATE GLASS (fermé)

15.9.1. - Ashtabula - SHERWIN WILLIAMS

16 - CANADA

(16.1.1.) - Varennes - CANADA TITANIUM PIGM. - National Lead (fermé)

16.2.1. - Tracy - TIOXIDE OF CANADA - British Titan Products

AMERIQUE DU SUD17 - MEXIQUE

17.1.1. - Tampico - PIGMENTOS Y PRODUCTOS QUIMICOS - Du Pont et
Banco National

18 - BRESIL

18.1.1. - Sao Paulo - COMPANIA QUIMICA INDUSTRIAL - Canadian Industr.

18.2.1. - Camacari - TITANIO DO BRASIL - Bayer?

19 - ARGENTINE

19.1.1. - Pilar (Buenos Aires) "TITANIT" Cia - Pigmentos y Afines

20 - JAPON

20.1.1. - Osaka - FURUKAWA KOGYO

20.2.1. - Yokkaichi - ISHIHARA SANGYO KAISHA

20.3.1. - Onahama - SAKAI KAGAKU

(20.3.2.) - Sakai - SAKAI KAGAKU (fermé)

20.4.2. - Saïdaiji - TEIKOKU KAKO CO

20.5.1. - Ube - TITAN KOGYO KABUSHIKI KAISHA

20.6.1. - Hiratsuka - FUJI TITANIUM INDUSTRY

20.7.1. - Akita - TOHOKU KAGAKU

21 - MALAISIE

(21.1.1.)? - National Lead. (non identifiée)

22 - COREE DU SUD

22.1.1. - Inchon - HANKUK TITANIUM

23 - INDE

23.1.1. - Trivandrum - TRAVANCORE TITAN. PROD. (Etat- B.T.P.Privés)

24 - FORMOSE

24.1.1. - Kingsan - CHINA METAL CO

(24.2.1.) - Taiwan Alkali (Valorisation d'Ilménite?)

25 - AUSTRALIE

25.1.1. - Burnie - AUSTRALIAN TITAN PRODUCTS - B.T.P.

25.2.1. - Bunbury - LAPORTE TITANIUM - Laporte

26 - AFRIQUE DU SUD

26.1.1. - Umbogintwini - SOUTH AFRICAN TITAN PRODUCTS - B.T.P.

4.3. - DESCRIPTION DES UNITES DE PRODUCTION DE TiO₂

DE LA C.E.E.

Nous avons fait figurer en tête de ce paragraphe (schéma 4.3-1) les localisations des unités de production de TiO₂ en Europe. Cette indication permet de noter la distribution des unités en bordure de mer ou à l'intérieur des terres.

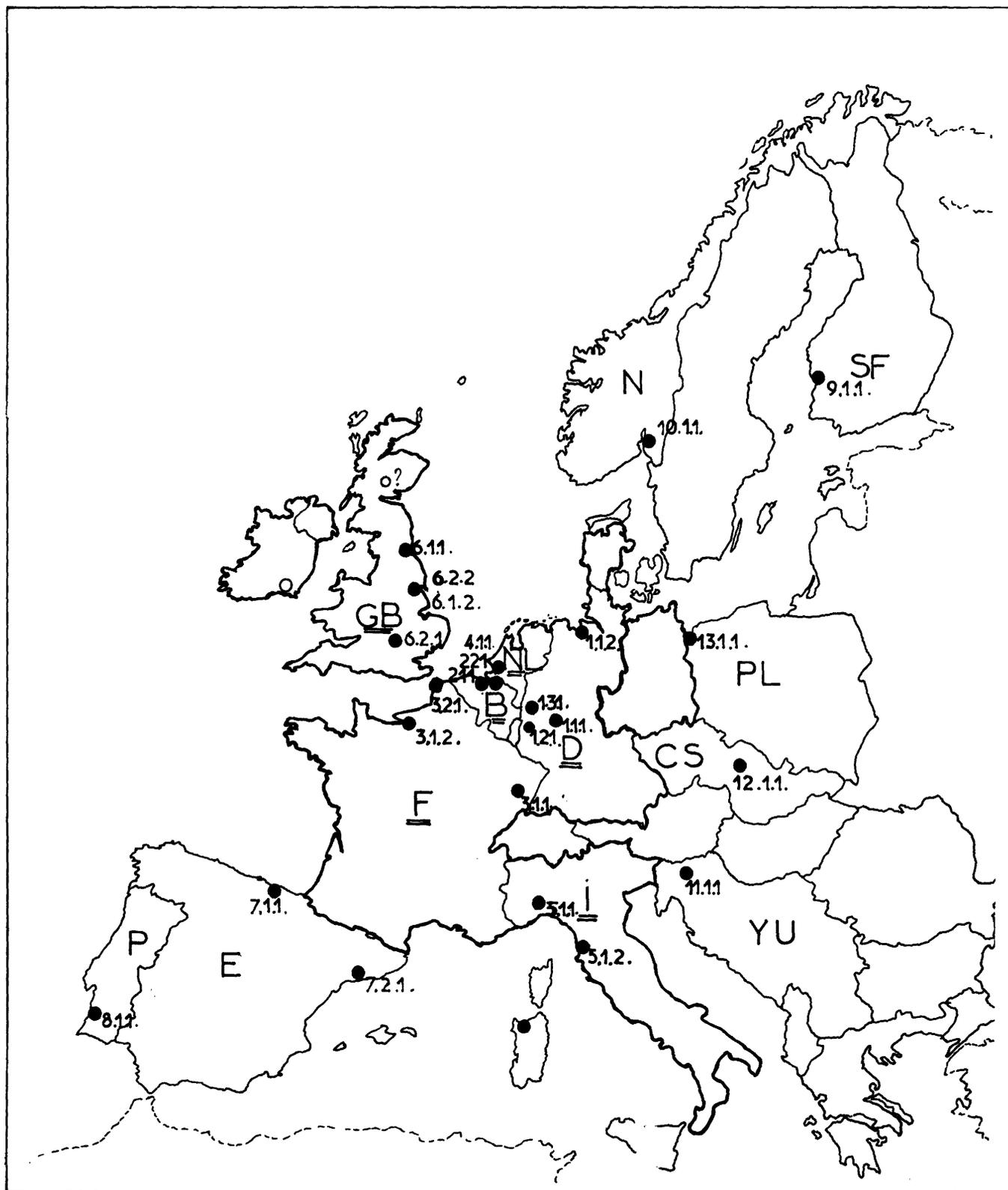
Sur ce schéma figurent également les capacités annuelles de production de TiO₂, de chaque pays européen.

Puis, nous avons établi pour chaque unité de la C.E.E, une fiche intitulée "Unité de TiO₂". Outre les renseignements généraux concernant les localisations, filiations, capacités, ... nous y avons reporté les quantités d'effluents (annoncées à la Commission des Communautés Européennes par la profession ainsi que les traitements pratiqués). De plus, nous avons fait figurer sous le titre "Rejets théoriques", des masses d'effluents calculées à partir des hypothèses développées dans le chapitre 3.2.1. et rapportées aux capacités de production. Ces indications permettent d'une part, de vérifier le caractère typique de ces hypothèses, d'autre part, de lever dans certains cas, une certaine incertitude quant à la définition de ces effluents. On citera, par exemple, l'évaluation des masses de "Copperas" en forme hydratée ou non. Les masses de rejets théoriques correspondent aux définitions du chapitre 3.2.1.

On rappellera que ces masses sont basées sur des bilans matières et que leurs valeurs globales sont donc nécessairement exactes.

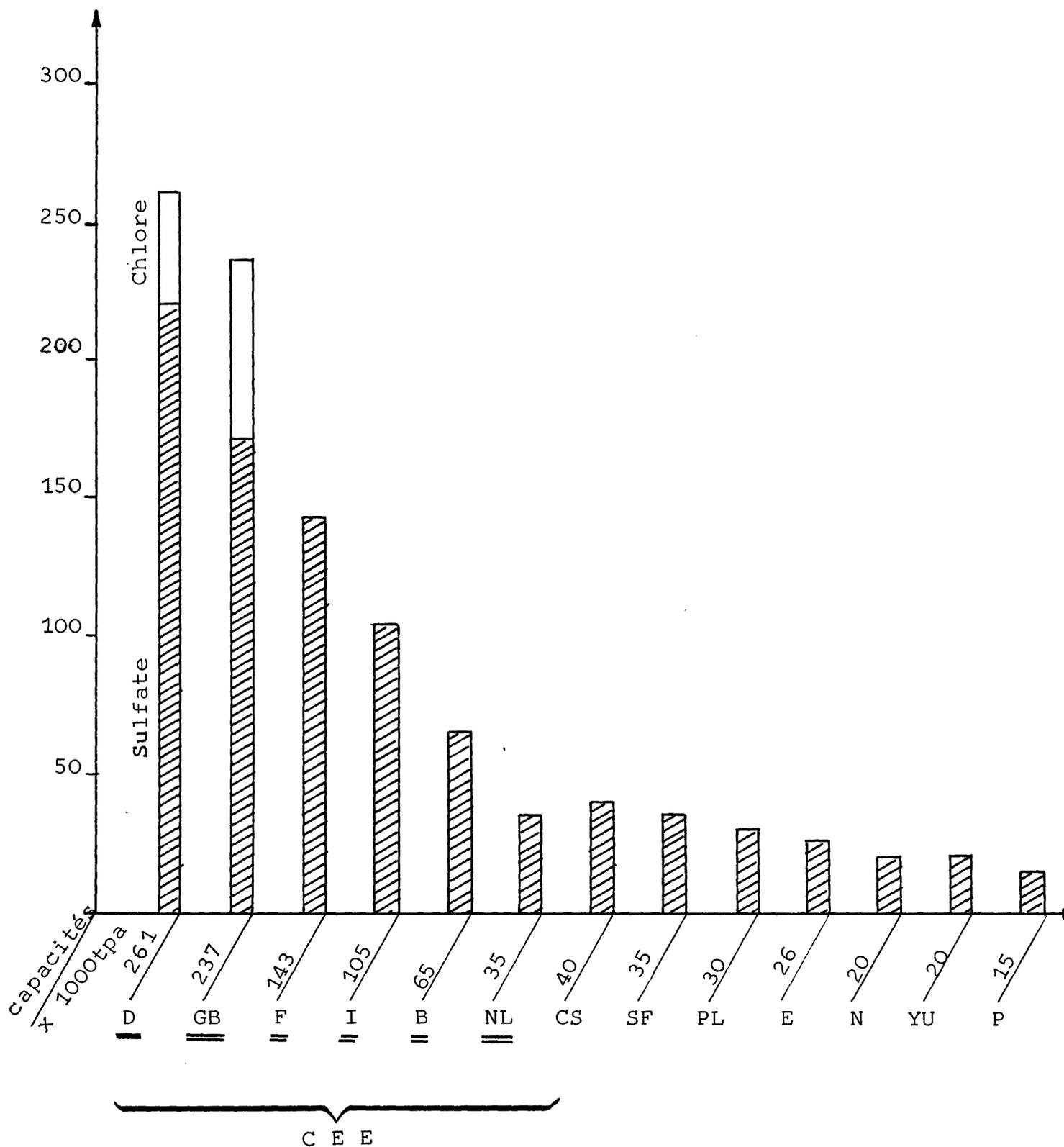
Enfin le schéma 4.3-2 indique la répartition des capacités de production suivant les types de matières premières.

LOCALISATIONS et REFERENCES des
UNITES EUROPEENNES de PRODUCTION de TiO₂



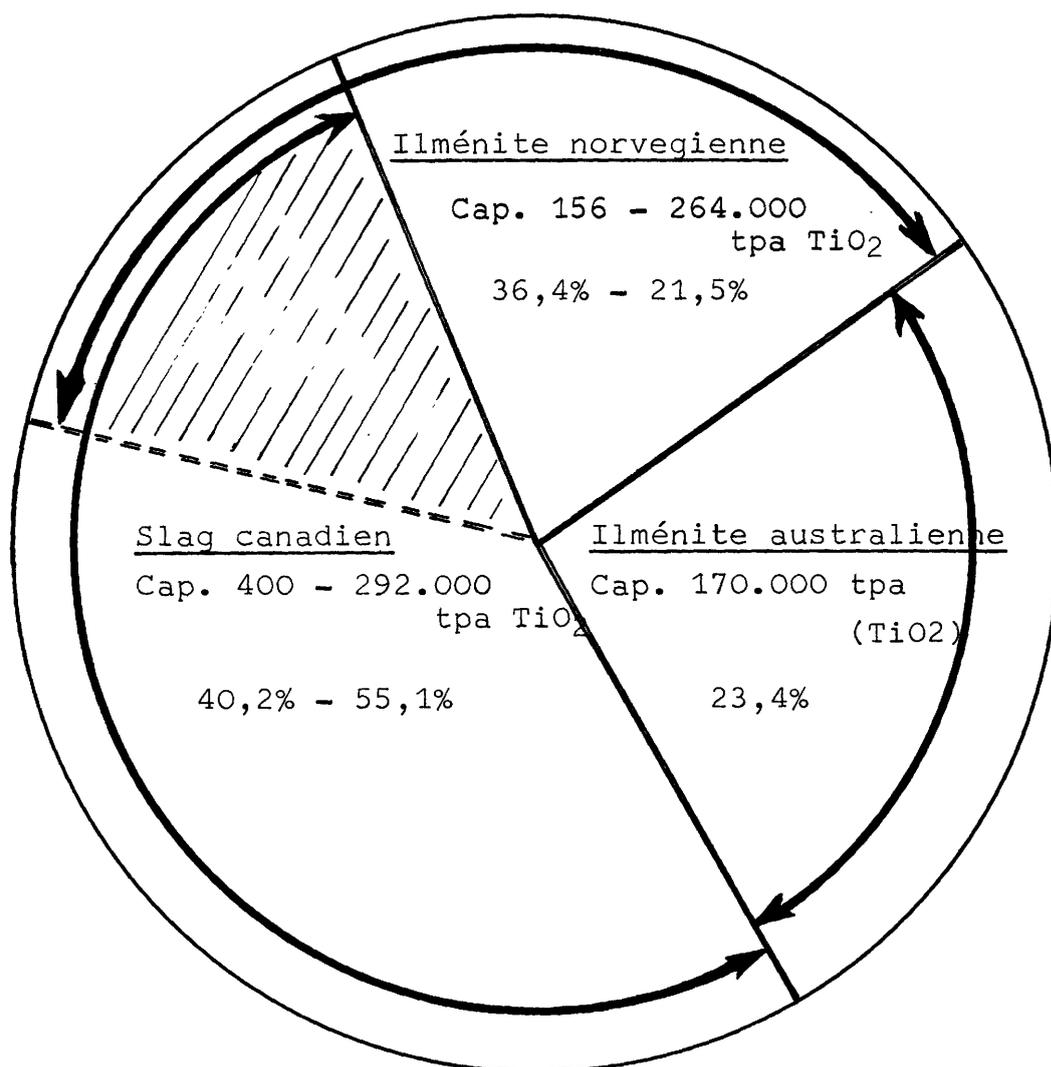
PRODUCTEURS EUROPEENS DE TiO₂

(Schéma 4.3-1)



(C.E.E.) VALEURS ET REPARTITION DE CAPACITES des UNITES de TiO₂

suivant leurs alimentations en minerai



NB- Le secteur hachuré correspond aux capacités fonctionnant sur Ilménite norvégienne ou Slag canadien suivant les disponibilités de Slag canadien en Europe.

schéma 4.3-2.

Unité de TiO₂

- Ref.: 1.1.1.
- Pays: R.F.A.
- Société: KRONOS TITAN (Ex. Titangesellschaft)
Filiale à 100% de National Lead

PROCEDE SULFATE

- . Localisation: LEVERKUSEN - sur le Rhin et à une distance d'environ 300 km de Rotterdam.
- . Date de la première production: 1928
- . Know-How: National Lead
- . Capacité annuelle (1974): 70.000 tonnes (TiO₂)
- . Matière première: Ilménite Norvégienne

Rejets:

- Insolubles	40 t/j
- "Copperas" (FeSO ₄ , 7 H ₂ O)	400 t/j
- Jus acide (21% H ₂ SO ₄ , 10,4% FeSO ₄)	2.050 t/j

Traitement actuel:

- Insolubles: lavés et stockés
- "Copperas": Mélangés à l'acide
- Jus acide: Les différents effluents sont d'abord collectés localement puis transportés par Barges jusqu'à Rotterdam et de là repris pour être épandus en mer du Nord.
(voir la section "Traitements des Rejets").

Rejets théoriques: (Calculs d'après les Matières premières)

- Insolubles: (compté en SiO ₂ et TiO ₂):	34 t/j
- "Copperas" FeSO ₄ , 7 H ₂ O :	817 t/j
- Ac. fort: { H ₂ SO ₄ 100% :	314 t/j
{ FeSO ₄ :	124 t/j
- Acide faible { H ₂ SO ₄ 100%	169 t/j
{ FeSO ₄	66 t/j

PROCEDE CHLORE

Capacité annuelle : 14.000 tonnes

Matière première : Rutile

Unité de TiO₂

- Réf.: 1.1.2.
- Pays: R.F.A.
- Société: KRONOS TITAN (Ex. Titangesellschaft)
Filiale à 100% de National Lead

PROCEDE SULFATE

- . Localisation: NORDENHAM - Sur l'estuaire de la Weser
- . Date de la première production: 1970
- . Know-How: National Lead
- . Capacité annuelle: 36.000 tonnes (TiO₂)
- . Matière première: Ilménite Norvégienne

Rejets:

- Insolubles: 18 t/j
- Jus acide (9% H₂SO₄ et 14% FeSO₄): 1800 t/j

Traitement:

- Les différents effluents sont d'abord collectés localement dans des réservoirs dont la capacité correspond à 10 jours de production. Ces effluents sont ensuite directement repris par un bateau pour épandage en mer du Nord.

Rejets théoriques: (Calculs d'après les Matières premières)

- Insolubles: 17 t/j
- "Copperas" (FeSO₄, 7 H₂O) 420 t/j
- Ac. fort { H₂SO₄ (100%): 161 t/j
 { FeSO₄ 63 t/j
- Acide faible { H₂SO₄ (100%) 87 t/j
 { FeSO₄ 34 t/j

Unité de TiO₂

- Réf.: 1.2.1.
- Pays: R.F.A.
- Société: BAYER S.A.
 - 100% Farbenfabriken Bayer A.G.

PROCEDE SULFATE

- . Localisation: UERDINGEN
- . Date de la première production: 1957
- . Know-How: National Lead
- . Capacité annuelle: 70.000 tonnes (TiO₂)
- . Matière première: Slag Canadien

Rejets:

- Insolubles: 50 t/j
- Les jus acides sont traités

Traitement:

- Concentration des jus sulfuriques par combustion immergée et grillage des sulfates dans un complexe d'acide sulfurique. De plus, BAYER utilise également le rejet en mer.

Rejets théoriques - (Calculs d'après les matières premières)

- | | | |
|----------------|---|--|
| - Insolubles: | | 45,4 t/j |
| - Acide fort | { | H ₂ SO ₄ 100%: 305 t/j |
| | | FeSO ₄ : 64 t/j |
| - Acide faible | { | H ₂ SO ₄ 100%: 165 t/j |
| | | FeSO ₄ : 34,4 t/j |

PROCEDE CHLORE : Capacité annuelle: 20.000 tonnes
Matière première: Rutil

Unité de TiO₂

- Réf.: 1.3.1.
- Pays: R.F.A.
- Société: PIGMENT CHEMIE
 Filiale à 70% de Sachtleben et à (30% de DuPont)*
 Sachtleben elle même dépend de la Metallgesellschaft

PROCEDE SULFATE

- . Localisation: HOMBERG - Sur le Rhin et à une distance d'environ
 300 km de Rotterdam
- . Date de la première production: 1963
- . Know-How: Du Pont
- . Capacité annuelle: 50.000 tonnes (TiO₂)
- . Matière première: Slag Canadien

Rejets:

- Insolubles:		10 t/j
- Jus acide:	{ H ₂ SO ₄ (100%)	200 t/j
	{ FeSO ₄	50 t/j

Traitement:

- Les insolubles sont stockés
- L'acide à 20% (avec du Fer en solution) est stocké localement , repris par des Barges, stocké à Rotterdam, et enfin épandu en Mer du Nord.
- l'Acide faible (moins de 18 t/j en 100%) est rejeté dans le Rhin.

Nota:*DuPont serait sur le point de céder sa part de 30 %.

Rejets théoriques: (Calculs d'après les Matières Premières)

- Insolubles (SiO ₂ et TiO ₂)	32 t/j
- Ac. fort :	
{ H ₂ SO ₄ (100%)	218 t/j
{ FeSO ₄	45 t/j
- Acide faible :	
{ H ₂ SO ₄ (100%)	117 t/j
{ FeSO ₄	24 t/j

Unité de TiO₂

- Réf.: 2.1.1.
- Pays: BELGIQUE
- Société: KRONOS TITAN (Ex. dérivés du Titane)
 Filiale à 82% de National Lead
 Autres participations: SADACI (15,5%) BRUFINA (2,5%)

PROCEDE SULFATE

- . Localisation: LANGERBRUGGE - En bord de mer.
- . Date de la première production: 1957
- . Know-How: National Lead
- . Capacité annuelle: 40.000 tonnes (TiO₂)
- . Matière première: Slag Canadien

Rejets:

- Insolubles: 16 t/j
- Jus acide: $\left\{ \begin{array}{l} \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (100\%)} \\ \text{FeSO}_4 \end{array} \right.$ 300 t/j
45 t/j

Traitement:

- L'ensemble des effluents est collecté puis épandu en mer. L'acide dilué est probablement directement rejeté.

Rejets théoriques: (Calculs d'après les Matières premières)

- Insolubles (SiO₂, TiO₂) 25 t/j
- Ac. fort $\left\{ \begin{array}{l} \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (100\%)} \\ \text{FeSO}_4 \end{array} \right.$ 174 t/j
36 t/j
- Acide faible $\left\{ \begin{array}{l} \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (100\%)} \\ \text{FeSO}_4 \end{array} \right.$ 94 t/j
19 t/j

Unité de TiO₂

- Ref.: 2.2.1.
- Pays: BELGIQUE
- Société: N.V. BAYER S.A.
Filiale à 100% de Farbenfabriken Bayer A.G.

PROCEDE SULFATE

- . Localisation: ANVERS
- . Date de la première production: 1970
- . Know-How: National Lead
- . Capacité annuelle: 25.000 tonnes (TiO₂)
- . Matière première: Slag Canadien

Rejets:

- Insolubles 10 t/j
- Jus acide contenant:

{	H ₂ SO ₄ (100%)	160 t/j
{	FeSO ₄	30 t/j

Traitement:

- L'ensemble des effluents est épandu en mer du Nord par bateau

Rejets théoriques: (Calculs d'après les Matières premières)

- Insolubles: 16 t/j
- Ac. fort:

{	H ₂ SO ₄ (100%)	109 t/j
{	FeSO ₄	23 t/j
- Acide faible

{	H ₂ SO ₄ (100%)	59 t/j
{	FeSO ₄	12 t/j

Unité de TiO₂

- Réf.: 3.1.1.
- Pays: FRANCE
- Société: THANN ET MULHOUSE
 - Participations: - Péchiney St-Gobain 67% (Rhône Poulenc)
 - Divers 33%

PROCEDE SULFATE

- . Localisation: Thann (Haut Rhin) dans la vallée de la Thur.
(La Thur est une rivière de faible débit).
- . Date de la première production: 1923
- . Know-How: Thann et Mulhouse
- . Capacité annuelle: 20.000 tonnes (TiO₂)
- . Matière première: Ilménite Australienne

Rejets:

- Insolubles	1,3 t/j
- "Copperas"	150 t/j
- Jus acide { H ₂ SO ₄ (100%) et { FeSO ₄	104 t/j

Traitement:

- Insolubles: lavés et stockés sur terril
- "Copperas": stockés sur terril avec une certaine couverture de terre.
- Jus acides: neutralisés puis séparés: l'eau de neutralisation est renvoyée vers la Thur tandis que les produits de neutralisation sont stockés avec les "Copperas".

Rejets théoriques: (Calculs d'après les Matières Premières)

- Insolubles:		2,3	t/j
- Copperas ($\text{FeSO}_4, 7 \text{H}_2\text{O}$):		122	t/j
- Acide fort:	H_2SO_4 (100%)	75	t/j
	FeSO_4	35	t/j
- Acide faible:	H_2SO_4 (100%)	40	t/j
	FeSO_4	19	t/j

Unité de TiO₂

- Réf.: 3.1.2.
- Pays: FRANCE
- Société: THANN ET MULHOUSE
 - Participations - Péchiney St-Gobain 67% (Rhône-Poulenc)
 - Divers 33%

PROCEDE SULFATE

- . Localisation: LE HAVRE - Estuaire de la Seine
- . Date de la première production: 1958
- . Know-How: Thann et Mulhouse
- . Capacité annuelle: 60.000 tonnes (TiO₂)
- . Matière première: Ilménite Australienne

Rejets:

- Insolubles: 16 t/j
- "Copperas" 350 t/j
- Jus acide: { H₂SO₄ (100%) 270 t/j
 et { FeSO₄

Traitement:

- Insolubles: stockés à terre
- "Copperas": remis en solution et mélangés au jus acide
- Jus acide: dilué puis rejeté dans l'Estuaire de la Seine par pipe-line.

Rejets théoriques: (Calculs d'après les Matières premières)

- Insolubles		7 t/j
- "Copperas" (FeSO ₄ , 7 H ₂ O):		367 t/j
- Acide "fort":	{ H ₂ SO ₄ (100%)	227 t/j
	{ FeSO ₄	106 t/j
- Acide faible:	{ H ₂ SO ₄ (100%)	121 t/j
	{ FeSO ₄	57 t/j

unité de TiO₂

- Réf.: 3.2.1.
- Pays: FRANCE
- Société: TIOXIDE S.A.
Filiale de British Titan Products

PROCEDE SULFATE

- . Localisation: CALAIS - En bord de mer (Pas de Calais)
- . Date de la première production: 1967
- . Know-How: British Titan Products
- . Capacité annuelle: 60.000 tonnes (TiO₂)
- . Matière première: Slag Canadien

Rejets:

- Insolubles: 8,5 t/j
- Jus acide contenant:

{	FeSO ₄	28	t/j
	H ₂ SO ₄ (100%)	140	t/j

Nota: Ces quantités semblent plutôt correspondre à une capacité de 30.000 t/j (1^{ère} tranche)

Traitement:

- Insolubles: - stockés à terre
- Jus acide - rejeté en mer par pipe-line

Rejets théoriques: (Calculs d'après les Matières premières)

- Insolubles 38 t/j
- Acide fort

{	H ₂ SO ₄ (100%)	261	t/j
	FeSO ₄	54	t/j
- Acide faible:

{	H ₂ SO ₄ (100%)	141	t/j
	FeSO ₄	29	t/j

Unité de TiO₂

- Réf.: 4.1.1.
- Pays: PAYS-BAS
- Société: TIOFINE
 - Participations: American Cyanamid 50%
 - Billiton 27,5%
 - K Z K 22,5%

PROCEDE SULFATE

- . Localisation: ROZENBURG - Sur la rivière Maas à proximité de l'estuaire du Rhin.
- . Date de la première production: 1962
- . Know-How: Glidden
- . Capacité annuelle: 35.000 tonnes (TiO₂)
- . Matière première: Slag Canadien

Rejets:

- Insolubles 15 t/j
- Jus acide: FeSO₄/H₂SO₄ (100%) 220 t/j

Traitement:

- Insolubles: stockés à terre
- Jus acide: Rejet dans l'estuaire du Rhin (taxations et limitations sur les quantités rejetées).

Rejets théoriques: (calculs d'après les Matières premières)

- Insolubles 22 t/j
- Acide fort { H₂SO₄ (100 %) 152 t/j
 { FeSO₄ 32 t/j
- Acide faible: { H₂SO₄ (100%) 82 t/j
 { FeSO₄ 17 t/j

Unité de TiO₂

- Réf.: 5.1.1.
- Pays: ITALIE
- Société: MONTEDISON
Montecatini-Edison

PROCEDE SULFATE

- . Localisation: SPINETTA MARENGO
- . Date de la première production: 1955
- . Know-How : National Lead
- . Capacité annuelle: 43.000 tonnes (TiO₂)
- . Matière première: Ilménite Norvégienne et Slag Canadien

Rejets:

- | | |
|---|---------|
| - Insolubles: | 20 t/j |
| - "Copperas" (FeSO ₄ , 7 H ₂ O): | 340 t/j |
| - Jus acide { H ₂ SO ₄ (100%)
et { FeSO ₄ | 310 t/j |

Traitement:

- Insolubles: stockés à terre
- Jus acide: partiellement concentrés, puis recyclés ou neutralisés, ou directement rejetés dans le fleuve.
- Copperas: Déshydratés par le procédé LURGI

Rejets théoriques: (Calculs d'après les matières premières)

- Insolubles:		21 t/j
- "Copperas" (FeSO ₄ , 7 H ₂ O):		500 t/j
- Acide fort:	{ H ₂ SO ₄ (100%):	193 t/j
	{ FeSO ₄ :	70 t/j
- Acide faible:	{ H ₂ SO ₄ (100%):	104 t/j
	{ FeSO ₄ :	41 t/j

Unité de TiO₂

- Réf.: 5.1.2.
- Pays: ITALIE
- Société: MONTEDISON
Montecatini- Edison

PROCEDE SULFATE

- . Localisation: SCARLINO
- . Date de la première production: 1971
- . Know-How: National Lead
- . Capacité annuelle: 50.000 tonnes (TiO₂)
- . Matière première: Ilménite Norvégienne

Rejets:

- Insolubles: 20 t/j
- "Copperas" (FeSO₄, 7 H₂O) 652 t/j
- Jus acide { H₂SO₄ (100%): 300 t/j
 et FeSO₄

Traitement:

- Actuellement une partie des solides est stockée à terre, le reste est épandu en Méditerranée avec les jus acides. Projet de traitement complet avec NEW-JERSEY ZINC et LURGI.

Rejets théoriques: (Calculs d'après les Matières premières)

- Insolubles: 24 t/j
- "Copperas" (FeSO₄, 7 H₂O): 584 t/j
- Ac. fort: { H₂SO₄ (100%): 224 t/j
 { FeSO₄ 88 t/j
- Ac. faible: { H₂SO₄ (100%) 121 t/j
 { FeSO₄ 47 t/j

Unité de TiO₂

- Réf.: 6.1.1.
- Pays: GRANDE BRETAGNE
- Société: BRITISH TITAN PRODUCTS

PROCEDE CHLORE

- . Localisation: GREATHAM
- . Date de la première production: 1971
- . Know-How: B.T.P.
- . Capacité annuelle: moins de 25.000 tonnes (TiO₂)
- . Matière première: Rutile

Unité de TiO₂

- Réf.: 6.1.2.
- Pays: GRANDE BRETAGNE
- Société: British Titan Products (B.T.P.)

PROCEDE SULFATE

- . Localisation: BILLINGHAM (Teesside)- Estuaire de la rivière Tees.
- . Date de la première production: 1934
- . Know-How: B.T.P.
- . Capacité annuelle: 27.000 tonnes (TiO₂)
- . Matière première: Slag Canadien (ou Ilménite Australienne).

Rejets:

- Insolubles: 20 t/j
- Jus acide { H₂SO₄ (100%): 200 t/j
- { FeSO₄ : de 40 t/j à 80 t/j

Traitement:

- Insolubles: Rejet en mer
- Jus acide: Rejet en mer après une neutralisation partielle.

Nota: Ces rejets en mer se font par pipe-line.

Rejets théoriques: (Calculs d'après les Matières premières)

- Insolubles: 17,5 t/j
- Ac. fort { H₂SO₄ (100%): 117 t/j
- { FeSO₄ 24 t/j
- Ac. faible: { H₂SO₄ (100%) 63 t/j
- { FeSO₄ 13 t/j

Unité de TiO₂

- Réf.: 6.1.3.
- Pays: GRANDE BRETAGNE
- Société: British Titan Products

PROCEDE SULFATE

- . Localisation: GRIMSBY - Sur l'estuaire de la rivière Humber
- . Date de la première production: 1949
- . Know-How: B.T.P.
- . Capacité annuelle: 90.000 tonnes (TiO₂)
- . Matière première: Ilménite Australienne

Rejets:

- | | |
|---|---------|
| - Insolubles: | 50 t/j |
| - "Copperas" (FeSO ₄ , 7 H ₂ O): | 550 t/j |
| - Jus acide H ₂ SO ₄ (100%)
et FeSO ₄ | 470 t/j |

Traitement:

- Insolubles: rejetés en mer avec les autres effluents
- Copperas: 10% sont vendus, le reste est jeté en mer après dissolution et dilution.
- Jus acide: une faible partie serait recyclée, le reste est rejeté en mer.

Nota: Ces rejets en mer se font par pipe-line.

Rejets théoriques: (Calculs d'après les Matières premières)

- Insolubles:		10 t/j
- "Copperas" (FeSO ₄ , 7 H ₂ O):		551 t/j
- Acide fort:	{ H ₂ SO ₄ (100%)	340 t/j
	{ FeSO ₄	159 t/j
- Acide faible:	{ H ₂ SO ₄ (100%)	182 t/j
	{ FeSO ₄	85 t/j

unité de TiO₂

- Réf.: 6.2.1.
- Pays: GRANDE BRETAGNE
- Société: LAPORTE Titanium

PROCEDE SULFATE

- . Localisation: LINC'S - Sur l'estuaire de la rivière Humber.
- . Date de la première production: 1953
- . Know-How: Laporte
- . Capacité annuelle: 65.000 tonnes (TiO₂)
- . Matière première: Ilménite Norvégienne ou Slag Canadien.

Rejets:

- Insolubles:	30 t/j
- "Copperas" (FeSO ₄ , 7 H ₂ O):	420 t/j
- Jus acide { H ₂ SO ₄ (100%)	400 t/j
{ FeSO ₄	300 t/j

Traitement:

- Insolubles: Rejetés en mer avec les autres effluents
- Copperas: Rejetés en mer
- Jus acide: léger recyclage, la majeure partie est rejetée en mer.

Nota: Le rejet en mer se fait par pipe-line

Rejets théoriques: (Calculs d'après les Matières premières)

- Insolubles:		31 t/j
- "Copperas":		760 t/j
- Acide fort:	{ H ₂ SO ₄ (100%)	291 t/j
	{ FeSO ₄	115 t/j
- Acide faible:	{ H ₂ SO ₄ (100%)	157 t/j
	{ FeSO ₄	61 t/j

Unité de TiO₂

- Ref.: 6.2.2.
- Pays: GRANDE BRETAGNE
- Société: LAPORTE Titanium

PROCEDE CHLORE

- . Localisation: STALLINGBOROUGH
- . Date de la première production: 1970
- . Know-How: Colaboration avec American Potash et Chemical Corp.
- . Capactié annuelle: 28.000 tonnes (TiO₂) (40.000 tonnes à pleine capacité).
- . Matière première: Rutile ou Ilménite enrichie fournie par "Taiwan Alkali"

4.4. - DESCRIPTION SOMMAIRE
DES UNITES DE PRODUCTION DE TiO₂ DANS LE MONDE

Les schémas 4.4.1. et 4.4.2. en tête de ce chapitre indiquent les répartitions et capacités de production des pays producteurs de TiO₂ dans le Monde.

Puis en reprenant les références du chapitre 4.2., nous avons fait un descriptif sommaire de chacune des unités de production. Cette description comprend notamment les filiations, localisations et capacités de production.

PAYS PRODUCTEURS de TiO₂

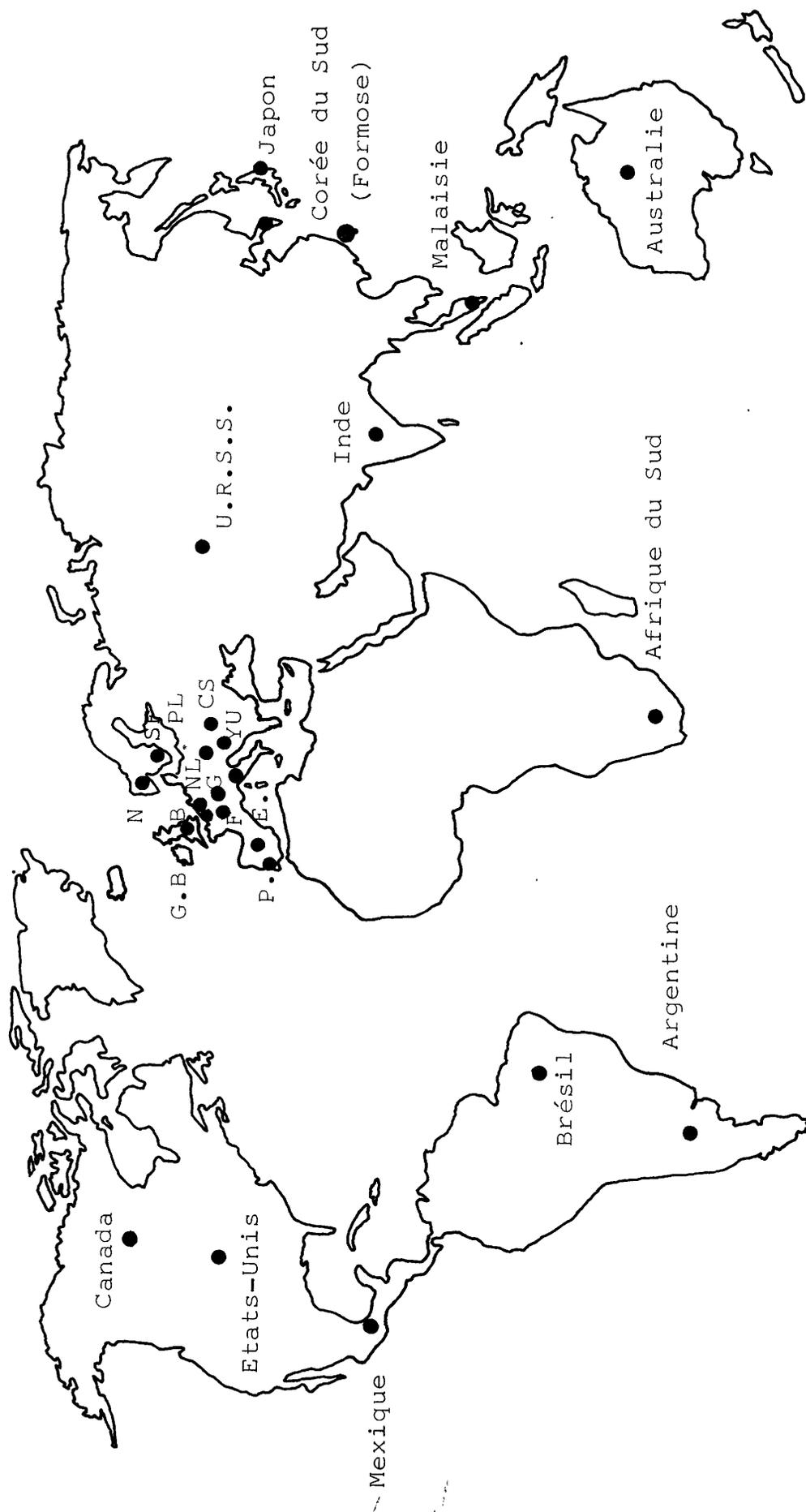
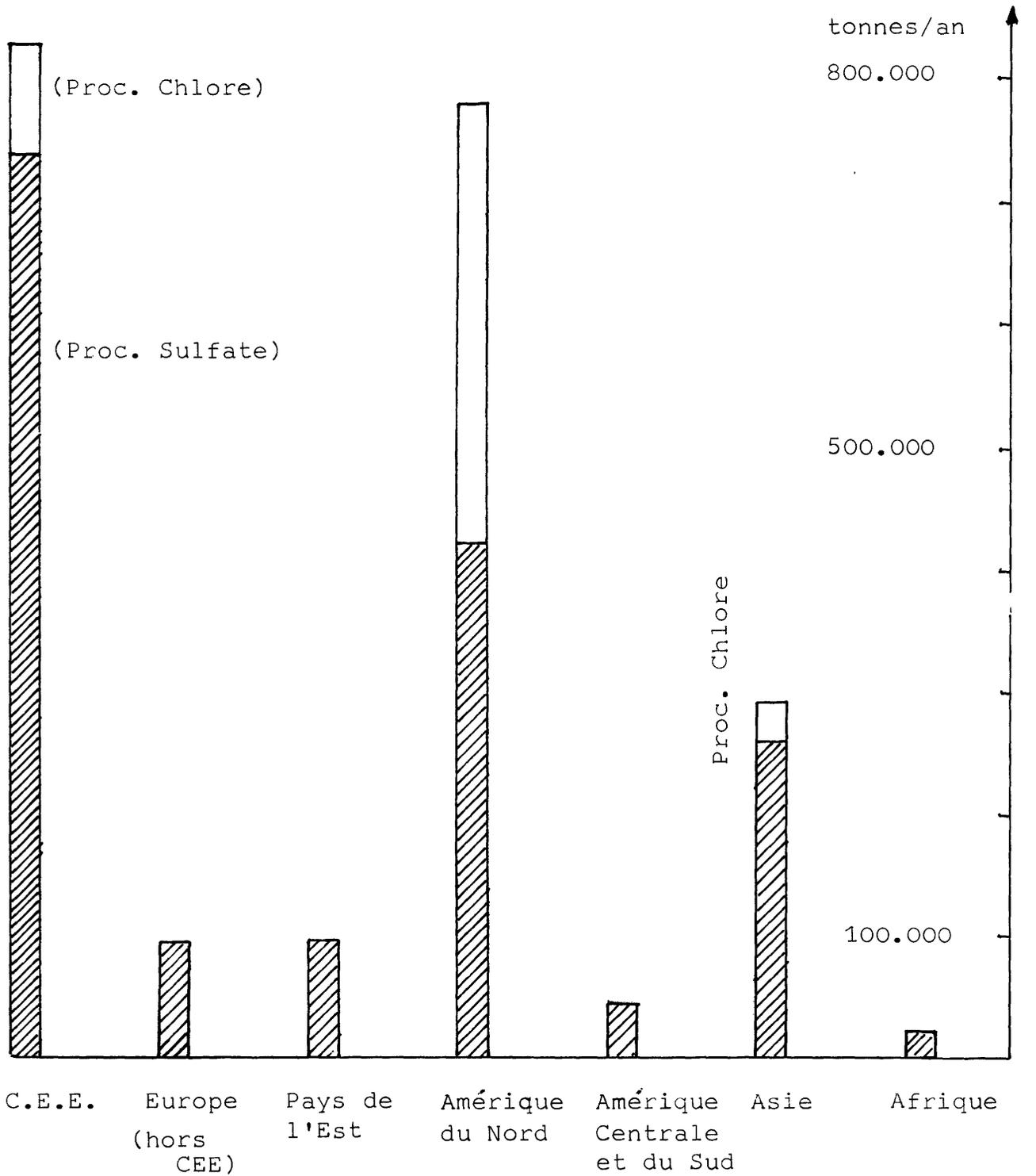


Schéma 4.4-1.

CAPACITES DE PRODUCTION MONDIALE de TiO₂

(tonnes/an de TiO₂)



tpa : (831.000) (90.000) (92.000) (786.000) (42.000) (289.000) (22.000)

Schéma 4.4-2.

LES UNITES de TiO₂ DANS LE MONDEESPAGNERéf.: 7.1.1.

Sté: Dow Unquinesa

Procédé: Sulfate

Lieu: AXPE

Filiation: Dow Chemical

Capacité: 22.000 t/an

Réf.: 7.2.1.Sté: Cromogenica y Quimica
Curtiente

Procédé:

Lieu: BARCELONE

Filiation:

Capacité: 6.000 t/an

PORTUGALRéf.: 8.1.1.

Sté: Pigmentos de Titanium Ltd

Procédé: Sulfate

Lieu: CABO DE SINES - ESTREMADURA

Filiation: Mineira de Santa Fe
et Pechiney St-Gobain

Capacité: 6.000 t/an

FINLANDERéf.: 9.1.1.

Sté: Vuorikemia Oy

Procédé: Sulfate

Lieu: PORI

Filiation: Otanmaki Oy

Capacité: 35.000 t/an

NORVEGERéf.: 10.1.1.

Sté: Titan Co A/S.

Procédé: Sulfate

Lieu: FREDRIKSTAD

Filiation: National Lead Co.

Capacité: 20.000 t/an

U.S.A.Réf.: 15.1.1.

Sté: American Cyanamid
 Procédé: Sulfate
 Procédé: Chlore

Lieu: SAVANNAH CREEK
 Filiation:
 Capacité: 72.000 t/an
 Capacité: 40.000 t/an

Réf.: (15.1.2.)

fermé- Sté: American Cyanamid
 Procédé: Sulfate

Lieu: PINEY RIVER
 Filiation:
 Capacité: 16.000 t/an

Réf.: 15.2.1.

Sté: American Potash et
 Chemical Co
 Procédé: Chlore
 Licence: AP et CC

Lieu: HAMILTON (Miss.)
 Filiation: Kerr Mc Gee Group
 Capacité: 45.000 t/an
 M.P.: Rutile (AMA)

Réf.: 15.3.1.

Sté: Cabot Titania Corp
 New Jersey Zinc
 Procédé: Chlore
 License: Thann et Mulhouse

Lieu: ASHTABULA (Ohio)
 Filiation: Cabot 66,6%
 Ruberoid 33,3%
 Capacité: 36.000 t/an
 M.P. Rutile

Réf.: 15.4.1.

Sté: DuPont
 Procédé: Sulfate
 Procédé: Chlore

Lieu: EDGEMOOR
 Filiation:
 Capacité: 67.000 t/an
 Capacité: 14.000 t/an

Réf.: 15.4.2.

Sté: DuPont
 Procédé: Chlore

Lieu: NEW JOHNSONVILLE
 Filiation:
 Capacité: 98.000 t/an

Réf.: 15.4.3.

Sté: DuPont
 Procédé: Chlore
 Licence

Lieu: ANTIOCHE (Cal.)
 Filiation:
 Capacité: 24.000 t/an
 M.P.: Rutile

Réf.: 15.5.1.

Sté: Glidden Durkee (S.C.M.)
 Procédé: Sulfate
 Procédé: Chlore
 Licence: AP et CC

Lieu: BALTIMORE
 Filiation:
 Capacité: 50.000 t/an
 Capacité: 23.000 t/an

Réf.: 15.6.1.

Sté: National Lead
 Procédé: Sulfate
 Procédé: Chlore
 Capacité(Sulfate): 128.000 t/an

Lieu: ST-LOUIS
 Filiation: Canadian Titanium Pigt.
 Titan Co A/S.
 Titangesellschaft
 Capacité (Chlore): 26.800 t/an

Réf.: 15.7.1.

Sté: The New Jersey Zinc
 Procédé: Sulfate

Lieu: GLOUCESTER
 Filiation: Quebec Iron Titanium
 Capacité: 42.000 t/an

é-Réf.: (15.8.1.)

Sté: Pittsburg Plate Glass
 Procédé: Chlore

Lieu: NATRIUM
 Filiation: Sherbro Mineral in
 Sa Leone
 Capacité: 17.000 t/an

Réf.: 15.9.1.

Sté: Sherwin Williams

Procédé: Chlore

Licence: DuPont

Lieu: ASHTABULA (Ohio)

Filiation:

Capacité: 25.000 t/an

CANADA

fermé- Réf.: (16.1.1.)

Sté: Canadian Titanium Pigm.

Procédé: Sulfate

Procédé: Chlore

Lieu: VARENNES

Filiation: National Lead

Capacité: 27.000 t/an

Capacité: 10.000 t/an

Réf.: 16.2.1.

Sté: Tioxide of Canada

Capacité: 25.000 t/an

Licence: B.T.P.

Procédé: Sulfate

Lieu TRACY

Filiation: British Titan Products
30% I.C.I.
30% Rio Tinto Zinc
30% National Lead
10% Creef

YUGOSLAVIERéf.: 18.1.1.

Sté: Cinkarna Combine

Procédé: Sulfate

Capacité: 20.000 t/an

Lieu: CELJE

Filiation: VEB Lack
Farben of E. Germany

Licence: Thann et Mulhouse

TCHECOSLOVAQUIERéf.: 12.1.1.

Sté: Prerovske Chemicke Zadovy

Procédé: Sulfate

Lieu: PREROV

Filiation:

Capacité: 30.000 t/an

Réf.: 12.2.1.

Sté: SPOLEK

Procédé: Sulfate

M.P.: Ilménite Finlandaise

Lieu: OSTRAVA

Filiation:

Capacité: 12.000 t/an

POLOGNERéf.: 13.1.1.

Sté: Usine de l'Etat

Procédé: Sulfate

M.P.: Ilménite russe

Lieu: POLICE

Filiation:

Capacité: 30.000 t/an

U.R.S.S.Réf.: 14.

Procédé: Sulfate

Les usines sont plutôt des fabriques de vernis produisant de faibles quantités de TiO₂

MEXIQUERéf.: 17.1.1.Société: Pigmentos y Productos
Químicos S.A.

Procédé: Sulfate

Lieu: TAMPICO

Filiation: 49%/DuPont
51% Banco Nacional

Capacité: 18.000 t/an

BRESILRéf.: 18.1.1.

Société: Companhia Quimica

Procédé: Sulfate

Lieu: ENGENHEIRO

Filiation:

Capacité: 5.000 t/an

Réf.: 18.2.1.

Société: Tibras "Titanio do Brasil" Filiation:

Procédé: Sulfate

Lieu: CAMACARI

Capacité: 22.000 t/an

ARGENTINERéf.: 19.1.1.Société: Titanit Cia-Ind
Pigmentos y Afines

Procédé: Sulfate

Lieu: PILAR

Filiation:

Capacité: 15.000 t/an

JAPONRéf.: 20.1.1.

Sté: Furukawa Mining Co

Procédé: Sulfate

Lieu: OSAKA

Filiation:

Capacité: 24.000 t/an

Réf.: 20.2.1.

Sté: Ishihara Sangyo Kaisha

Procédé: Sulfate

Lieu: YOKKAICHI

Filiation:

Capacité: 90.000 t/an

Réf.: 20.3.1.

Sté: Sakai Chemical Industry

Procédé: Sulfate

Lieu: ONAHAMA

Filiation:

Capacité: 30.000 t/an ?

Réf.: (20.3.2.)

Sté: Sakai Chemical Industry

Procédé: Sulfate

Lieu: SAKAI

Filiation:

Capacité: 30.000 t/an

Réf.: 20.4.1.

Sté: Teikoku Kako Co

Procédé: Sulfate

Lieu: SAIDAJI

Filiation:

Capacité: 27.000 t/an

Réf.: 20.5.1.

Sté: Titan Kogyo KK

Procédé: Sulfate

Lieu: UBE

Filiation:

Capacité: 13.000 t/an

Réf.: 20.6.1.

Sté: Fuji Titanium Ind.

Procédé: Sulfate

Lieu: KOBE

Filiation:

Capacité: 12.000 t/an

MALAISIERéf.:(21.1.1.)

Sté: National Lead Group

Procédé: Sulfate

Lieu: PERAK

Filiation: Titangesellschaft

Capacité: 20.000 t/an

COREE DU SUDRéf.: 22.1.1.

Sté: Hankuk Titanium

Procédé: Sulfate

Lieu: INCHON

Filiation:

Capacité: 4.000 t/an

INDERéf.: 23.1.1.

Sté: Travancore Titanium Products

Procédé: Sulfate

Lieu: TRIVANDRUM

Filiation: 51% Etat - 25% B.T.P.
24% Intérêts privés

Capacité: 24.000 t/an

AUSTRALIERéf.: 25.1.1.

Sté: Australian Titan Products

Procédé: Sulfate

Lieu: BURNIE

Filiation: B.T.P.

Capacité: 27.000 t/an

Réf.: 25.2.1.

Sté: LAPORTE Titanium

Procédé: Sulfate

Lieu: BUNBURY

Filiation: Laporte Titanium

Capacité: 18.000 t/an

AFRIQUE DU SUD

Réf.: 26.1.1.

Lieu: UMBOGINTWINI

Sté: South African Titan Products Filiation: 40% African explosives
and Chem. Ind.

Procédé: Sulfate

60% B.T.P.

Capacité: 22.000 t/an

Section 5

MATIERES PREMIERES

5.1. - <u>MINERAIS NATURELS</u>	5.I
5.1.1. - DESCRIPTION	5.I
a) Généralités	5.I
b) Ilménite	5.2
c) Rutile	5.3
5.1.2. - LOCALISATIONS	5.4
a) Généralités	5.4
b) Les grands gisements	5.6
5.1.3. - PRODUCTEURS	5.8
Canada	5.8
Norvège	5.8
Australie	5.I0
a) Productions australiennes	5.I0
b) Producteurs australiens	5.I2
Etats-Unis	5.I5
Inde	5.I7
Finlande	5.I7
Malaisie - Ceylan - Brésil - Japon - Espagne	
Afrique du Sud - Sierra Leone	5.I8
5.1.4. - PRODUCTIONS ET MARCHE	5.20
a) Productions d'Ilménite par pays	5.20
b) Productions de Rutile par pays	5.20
c) Exportations d'Ilménite par pays producteurs	5.2I
d) Importations de Slag canadien par pays	5.2I
5.1.5. - PRIX - a) Ilménite - b) Slag canadien - c) Rutile	5.22

5.2. <u>MINERAIS ENRICHIS</u>	5.24
5.2.1. - <u>LES SLAGS</u>	5.24
A - GENERALITES	5.24
B - SLAG CANADIEN	5.25
C - PRIX ET MARCHE DU SLAG CANADIEN	5.25
D - AUTRES SLAGS	5.26
E - PERSPECTIVES ET CONCLUSIONS	5.27
5.2.2. - <u>RUTILE SYNTHETIQUE</u>	5.29
A - POURQUOI DU RUTILE SYNTHETIQUE ?	5.29
B - SITUATION ACTUELLE	5.30
a - Perspectives du Rutile synthétique	5.30
b - procédés	5.32
c - Unités existantes et en cours de réalisation	5.33
C - DESCRIPTION DES PRINCIPAUX PROCEDES	5.38
- Procédé : Benilite Corporation of America	5.39
- Procédé : Western Titanium	5.45
- Procédé : Murso	5.53a
- Procédé : Ishihara Sangyo Kaisha	5.58
- Procédé : Chlorine technology Ltd.	5.65
D - RECAPITULATIF	5.74

5.1. - MINÉRAIS NATURELS

5.1.1. - DESCRIPTION

a) Généralités

On trouve du Titane un peu partout dans le monde, y compris dans certaines eaux et même certains végétaux. Son abondance en fait le neuvième élément constituant la lithosphère après l'Oxygène, le Silicium, l'Aluminium, le Fer, le Magnésium, le Calcium, le Sodium et le Potassium. De fait, à cette abondance globale, correspondent des ressources minières très massives et largement distribuées. Le Titane y est présent à l'état d'Oxydes, de Titanates ou de Silicates, qui peuvent être eux-mêmes associés à de l'hématite ou de la magnétite.

Les principaux minéraux contenant du Titane sont:
L'Ilménite, le Rutile, la Brookite, l'Anatase, la Pseudo-brookite, le Perovskite, le Sphène, le Leucoxène, l'Arizonite, etc.

De cette liste nous retiendrons surtout, que seuls l'Ilménite et le Rutile ont une importance significative comme minerais, aussi bien pour l'industrie du dioxyde de Titane que pour celle du Titane. Le Leucoxène et l'Arizonite sont également exploités, mais à beaucoup plus petite échelle. A titre indicatif, on notera que la Brookite et l'Anatase sont, comme le Rutile, à haute teneur en TiO_2 (supérieur à 94%), mais ont une structure cristalline différente. La Pseudo-brookite a pour formule $FeTiO_5$ et a un aspect rappelant celui de la brookite. Le Perovskite a une teneur en TiO_2 de 38% à 58%, le Sphène a pour formule $CaTiSiO_5$. Le Leucoxène est composé de Rutile, de Sphène, de Brookite ... Enfin l'Arizonite qui aurait pour formule $Fe_2O_3 \cdot 3TiO_2$ est un composé analogue à l'Ilménite.

b) Ilménite

Constitution: La formule théorique de l'Ilménite est FeOTiO_2 et sa fraction pondérale de TiO_2 serait donc 52,6%. Cependant l'ion ferreux peut être partiellement remplacé par l'ion ferrique.

D'autre part l'Ilménite peut contenir du Geikielite et du Pyrophanite, qui sont respectivement des titanates de Magnésium et de Manganèse, ainsi que des inclusions sub-microscopiques de Rutile. Dans certains cas l'Ilménite est très intimement mélangée avec d'autres constituants et les simples séparations mécaniques s'avèrent insuffisantes pour les séparer.

Les intempéries contribuent également, et de façon très importante, à modifier la constitution de l'Ilménite. Les deux phénomènes majeurs sont l'oxydation du fer ferreux en fer ferrique et une extraction du fer. Ces deux phénomènes entraînent un appauvrissement de l'Ilménite en fer et par suite un relèvement du taux de TiO_2 . Au cours de cet enrichissement la structure même du TiO_2 se modifie et peut conduire à la forme Leucoxène et parfois même à la forme rutile.

Dans certain cas, des phénomènes physiques s'ajoutent aux phénomènes chimiques. Le vent, les courants fluviaux, les courants marins, le ressac peuvent effectuer une ségrégation de composants riches en TiO_2 .

Enfin on remarquera la présence d'impuretés telles que la Silice, le Chrome, l'Aluminium, le Calcium, le Vanadium... qui sont présents sous forme d'oxydes.

L'Aspect de l'Ilménite est généralement noir et métallique. L'Ilménite peut également paraître brunâtre. Sa densité est de l'ordre de 4,5 à 5. On trouvera en annexe dans le tableau 5.1. des compositions typiques d'Ilménites suivant leurs origines.

c) Rutile

Le Rutile est avec l'Anatase et la Brookite l'une des trois formes cristallines du TiO_2 que l'on trouve dans la nature. La forme Rutile est la forme naturelle la plus répandue et a généralement un taux de TiO_2 de l'ordre de 96%, avec comme principales "impuretés" le Fer, l'Aluminium, le Zirconium, le Silicium, le Vanadium, le Chrome, le Magnésium ... tous ces métaux et métalloïdes étant à l'état d'Oxydes.

Nous n'entrerons pas dans le détail des propriétés physiques de ces constituants. On trouvera toutefois des compositions "types" de Rutile naturel dans le tableau 5.1. en annexe du présent rapport. On trouvera également des indications relatives au Rutile et à l'Anatase purs, dans le chapitre 2.1. concernant les produits de l'industrie du Dioxyde de Titane.

5.1.2. LOCALISATIONS

a) Généralités:

Nous avons vu que l'Ilménite pouvait être considérée comme un titanate de Fer ayant pour formule FeOTiO_2 , et que le Rutile naturel était une forme cristalline du Dioxyde de Titane avec un degré de pureté de l'ordre de 96%. En fait ces deux minéraux peuvent se trouver dans des minerais avec des teneurs variables, suivant les types et les localisations des gisements. Dans certains cas les phénomènes naturels locaux font évoluer, par voies physiques et chimiques, les concentrations et constitutions des minerais.

Les gisements d'Ilménite et de Rutile peuvent être de type rocheux ou être constitués par des dépôts sableux marins ou fluviaux. Dans la plupart des gisements rocheux, le minerai est constitué d'association Ilménite - hématite et Ilménite-Magnétite avec d'autres roches. C'est ce type de gisement qui constitue, de très loin, la réserve d'Ilménite la plus importante. On peut également trouver des gisements rocheux d'Ilménite pure, mais ces gisements sont exceptionnels.

Les gisements sableux sont des gisements privilégiés dans la mesure où ils sont le résultat de phénomènes naturels, (érosion, transport, ségrégation) qui par action chimiques et physique contribuent à la formation d'un minerai enrichi en Dioxyde de Titane. On peut trouver de tels dépôts en bordure de mer ou dans des zones fluviales, le plus souvent situées dans des régions tropicales. La bonne rentabilité de ces gisements en a

entraîné une forte exploitation pour l'Ilménite et le Rutile .
Cependant les gisements sableux les plus riches en Ilménite
sont en voie d'épuisement, et des quantités très importantes
d'Ilménite sont actuellement extraites des gisements rocheux.
Dans le cas du Rutile, seuls les gisements sableux peuvent être
économiquement exploités.

On trouvera dans les chapitres qui suivent, les détails
relatifs aux localisations, importance des réserves et types
de minerai pour les principaux gisements mondiaux.

b) Les grands gisements

Les plus grandes réserves mondiales d'Ilménite, actuellement connues, se situent au Canada, en Norvège, aux Etats-Unis, et en Inde. Les réserves de Rutile les plus importantes se situent probablement en Sierra-Leone, en Australie, en Inde, au Mexique, et aux Etats-Unis.

La réserve de minerai canadien est actuellement estimée à 150 millions de tonnes, exprimée en poids de minerai à 35% de TiO_2 , soit une réserve d'environ 52 millions de tonnes de TiO_2 .

La réserve de minerai norvégien serait de l'ordre de 350 millions de tonnes, exprimée en minerai à 17%, soit une réserve de 55 millions de tonnes de TiO_2 .

Les Etats-Unis disposerait de 50 millions de tonnes exprimés en TiO_2 , exploitables dans des conditions économiques déjà acceptables, et de 51 millions de tonnes exprimées en TiO_2 , mais pas encore exploitables dans les conditions économiques actuelles.

A l'exception de quelques gisements aux Etats-Unis, ces réserves correspondent à des gisements rocheux dans lesquels l'Ilménite est associée à de l'hématite ou de la magnétite, et à d'autres roches. Les minerais bruts doivent subir un traitement particulier de façon à fournir de l'Ilménite utilisable par l'industrie des pigments. Nous verrons sommairement ces types de traitements, par la suite.

En ce qui concerne le Rutile, la Sierra Leone disposerait de réserves de l'ordre de 4 à 5 millions de tonnes, l'Australie disposerait de 6 millions de tonnes, l'Inde de 2 millions de tonnes, le Mexique de 5 millions de tonnes. Quant aux Etats-Unis les réserves actuellement exploitables sont estimées à environ 2 millions de tonnes.

Même si on ne se limite qu'à ces principales réserves, en rapportant les quantités de TiO_2 disponibles sous forme d'Ilménite et sous forme de Rutile, aux quantités de pigments produites et aux autres productions de l'industrie du Titane qui nécessitent du Rutile, on constate que l'Ilménite ne pose pas de problème de disponibilité dans les cinquantes années à venir, tandis que les disponibilités en Rutile seront très rapidement insuffisantes. D'autant plus que se posent des problèmes d'exploitation de ces gisements. Nous détaillerons ces éléments dans le chapitre "producteurs". A ces grandes réserves de minerai rocheux on ajoutera les gisements Finlandais et Espagnols en cours de développement.

Si les gisements rocheux constituent les réserves les plus importantes, il existe dans le monde de nombreux gisements sableux dont certains représentent des productions annuelles très importantes. L'Australie a une réserve d'Ilménite de l'ordre de 16 millions de tonnes, on peut également citer des gisements en Inde, à Ceylan, en Malaisie, au Brésil, à Madagascar, en Egypte, en Nouvelle Zélande, en Thaïlande.

Enfin en ce qui concerne l'U.R.S.S. les gisements rocheux seraient de faible teneur en TiO_2 .

Les différentes réserves indiquées correspondent à des gisements exploitables, il existe toutefois d'autres gisements très étendus mais de teneur très faible en TiO_2 qui ne sont pas actuellement, considérés comme rentables.

Nous avons rassemblé dans le tableau (5.1.) les caractéristiques des principaux gisements connus.

TABLEAU 5.1.

PRINCIPAUX GISEMENTS

Lieu	TiO ₂ dans le minerai brut %	TiO ₂ dans le minerai commercial %	Réserves approx. exprimées en minerai brut (millions de t)
Canada Lac Allard	35	37	150-200
St-Urbain	32-40	43	20
Etats Unis New-York	17	45	100
Virginie	18,5	44	5
Floride	0,5-3	63	180
New Jersey	-	-	inconnu
Norvège	17	43	250-350
Finlande	13,5	44	50
Inde (Kerala)	20-40	59	100
Afrique du Sud	5	49	20
Australie	30	50-65	16

5.1.3. - PRODUCTEURS

CANADA

Le gisement canadien est exploité par la Quebec Iron and Titanium Corp (Q.I.T.). Cette société appartient aux 2/3 à la Kenecott Copper Corp et au 1/3 à la New Jersey Zinc Co. A partir d'un minerai contenant 35% de Dioxyde de Titane et 40% de Fer, la Q.I.T. produit du fer pour la métallurgie et un Slag contenant environ 70% de Dioxyde de Titane destiné à l'industrie des pigments.

Nous verrons cette production plus en détail dans le chapitre 5.2.1. concernant les différentes productions de Slags. Il n'existe pas d'autres grands producteurs au Canada.

NORVEGE

Le gisement Norvégien n'est également exploité que par une seule société, la Titania A/S. La Titania A/S est une filiale de National Lead, et est donc apparentée au groupe KRONOS TITAN.

Le minerai brut est à 17% de TiO_2 . Après traitements miniers, on atteint pour le minerai commercial une teneur en TiO_2 de 44%.

Les principaux co-produits sont de la magnétite et des minerais enrichis de Nickel et de Cuivre.

La production a commencé en 1960 et était alors de 300.000 tonnes par an, exprimée en minerais à 44% de TiO_2 . En 1974, la production est maintenant de l'ordre de 1 million de tonnes par an. On notera qu'un accroissement de la production de 350.000 t/an a nécessité un investissement d'environ

600 millions d'U.C..Les débouchés principaux du minerai norvégien sont en Europe, avec bien entendu les usines du groupe KRONOS TITAN, en Allemagne, en Belgique et en Norvège. TITANIA A/S exporte également en Italie et en Grande Bretagne. Enfin TITANIA A/S fournirait également la Pologne et une partie de la Yougoslavie et de l'Espagne.

Sur le plan commercial les principaux concurrents en Europe sont l'Ilménite australienne et le Slag canadien, qui sont des minerais plus riches en TiO_2 .

Cependant la proximité du marché, les plus faibles coûts de transport et leur stabilité, ainsi que la situation monétaire, ont compensé la moindre qualité du minerai norvégien. Les chiffres relatifs aux exportations seront regroupés dans le chapitre 5.1.4.

AUSTRALIE

a) Productions Australiennes

L'Australie est, sinon le plus grand producteur d'Ilménite, du moins le plus grand exportateur. D'autre part l'Australie est, actuellement, pratiquement le seul producteur de Rutile.

La plupart des gisements sont du type sableux. Les gisements de Rutile sont sur la côte Est, tandis que ceux d'Ilménite sont sur la côte Ouest.

Neuf sociétés exploitent les gisements de Rutile, tandis que quatre exploitent ceux d'Ilménite. On trouvera en fin de ce paragraphe, les caractéristiques, les productions et les réserves de ces sociétés. On trouvera en annexe des compositions d'Ilménite australienne.

Dans l'immédiat on retiendra simplement, que la production actuelle d'Ilménite australienne est de l'ordre de 850 000 tonnes par an tandis que celle de Rutile se situerait aux environs de 430 000 tonnes par an. Quant aux réserves globales, elles seraient respectivement de 16 millions de tonnes et 6 millions de tonnes.

Il faut noter, d'une part, la faiblesse des réserves, d'autre part le fait que ces réserves globales correspondent à des gisements dont les teneurs en TiO_2 sont de plus en plus faibles et qui demandent un progrès constant pour en maintenir la rentabilité.

Malgré les problèmes de distances, le marché de l'Ilménite australienne est mondial et comprend notamment l'Europe, les Etats-Unis et le Japon.

Nous avons vu les principaux concurrents de l'Ilménite australienne. Il est probable que les relations très étroites avec les producteurs de pigments ont largement contribué au maintien de ce marché. Il est cependant assez remarquable de constater qu'à l'exception de British Titan Products, il n'existe qu'assez peu de relations financières entre producteurs de minerais et producteurs de pigments. En ce qui concerne l'avenir des minerais australiens, outre la faiblesse des réserves les plus riches, l'importance de la concurrence et l'éloignement des utilisateurs, il existe actuellement en Australie certaines pressions visant à limiter l'exploitation intensive des gisements côtiers pour des raisons relatives à l'environnement. En ce qui concerne ce dernier effet, il est extrêmement difficile d'en apprécier la réelle importance.

b) Producteurs australiensCôte Est-producteurs de Rutile

(1) - "Associated Minerals Consolidated" (A.M.C.)

C'est le plus grand des producteurs de la côte Est, il fait partie du "Gold Fields Group". Son nom de marque est AMA. La réserve de Rutile serait de 2 millions de tonnes et la production de 125 000 tonnes par an. Cette Société fournit 25% de la demande mondiale en Rutile.

(2) - "Consolidated Rutile Ltd"

C'est probablement le deuxième des producteurs australiens de Rutile. (Majorité Cudgen R.Z.). La réserve serait de 500 000 tonnes et la production annuelle de 55 000 tonnes. Cette Société a un contrat important avec Laporte.

(3) - "Murphyores Holding Ltd"

La réserve de Rutile serait de 200 000 tonnes et la production annuelle de 30 000 tonnes. Cette société aurait un contrat important avec Cabot Titania Corp.

(4) - "Rutile and Zircon Mines Ltd"

(50% Peko Wallsend, 50% Coffs Harbour Rutile)

La réserve serait de 600 000 tonnes de Rutile et la production annuelle de 45 000 tonnes. Cette Société avait un contrat avec DuPont, sans que l'on sache si celui-ci a été renouvelé.

(5) - "Mineral Deposits Ltd"

(filiale de Titanium Metal Corp of America et par suite, de National Lead)

La réserve de Rutile serait de 1,2 millions de tonnes et la production annuelle de 58 000 tonnes.

(6) - "Cudgen R.Z."

La réserve de Rutile serait de 1,2 millions de tonnes et la production annuelle de 40 000 tonnes. Cudgen R.Z. alimenterait l'usine Laporte à Stallingborough.

(7) - "Queensland Titanium Mines Pty"

(filiale de National Lead). La réserve de Rutile serait de 750 000 tonnes et la production annuelle de 28 000 tonnes.

Enfin les Sociétés "Naracoopa Rutile Ltd" (8) et "Coestal Rutile Ltd" (9) représentent un potentiel de 150.000 tonnes de Rutile et une production annuelle de 10 000 tonnes.

Côte Ouest - producteurs d'Ilménite

(1) - "Western Titanium" (77% Consolidated Goldfields)

C'est le plus grand producteur australien d'Ilménite avec une capacité annuelle de 300 000 tonnes et une réserve d'environ 9 millions de tonnes. Western Titanium aurait un important contrat avec Laporte, d'autre part cette Société est déjà avancée dans le domaine de l'Ilménite enrichie. Ce dernier point sera abordé dans le chapitre 5.2.2.

(2) - "Cable" (filiale de Kathleen Investments et participations dans Rutile and Zircon Mines).

La capacité de production annuelle d'Ilménite de cette Société est supérieure à 170 000 tonnes et les réserves estimées à 2,2 millions de tonnes. La plupart des débouchés seraient assurés par des contrats à long terme.

(3) - "Westralian Sands" (participations dans Western Minerals Sands Ltd avec British Titan Products).

La production annuelle est de l'ordre de 140 000 tonnes d'Ilménite et les réserves de 2 millions de tonnes. La

moitié de la production de cette société serait destinée à British Titan Products.

(4) - "Western Mineral Sands Pty. Ltd"

(Filiale de British Titan Products et de Westralian Sands"

La capacité de production annuelle d'Ilménite serait supérieure à 130 000 tonnes et les réserves estimées à environ 3 millions de tonnes.

ETATS-UNIS

Nous ne considérerons pas les différents producteurs américains en détail, dans la mesure où la quasi totalité de leur production d'Ilménite est une production captive.

Cette production est stabilisée à environ 850.000 tonnes par an et l'augmentation des besoins est satisfaite par un accroissement des importations. Ces importations sont constituées d'Ilménite australienne ou de Slag canadien.

En ce qui concerne la production de Rutile, celle-ci diminue régulièrement et est actuellement, presque nulle.

Comme nous l'avons déjà vu les gisements sont rocheux ou sableux. On notera comme principaux producteurs:

- (1) - "National Lead"
qui exploite un gisement à Tahawas.
- (2) - "M. & T. Chemicals Inc."
qui exploite un gisement près de Richmond
- (3) - " American Cyanamid"
dont le gisement de Piney River est épuisé et qui exploiterait un gisement près de Jacksonville.
- (4) - "Glidden Durkee"
qui exploite un gisement sableux près de Lakehurst N.J.
- (5) - "Humphreys Mining Co."
qui exploite un gisement à Folkston, et aurait un contrat avec DuPont.
- (6) - "DuPont"
qui exploite deux gisements et produirait environ 100.000 tonnes d'Ilménite par an.

Enfin on notera deux producteurs plus récemment entrés dans cette industrie:

(7) - "American Smelting & Refining Co."

qui exploite un gisement dans le New Jersey et fournirait DuPont.

(8) - "Benilite Corporation of America"

que l'on reverra dans le chapitre 5.2.2. puisqu'il semble que cette société soit la plus avancée dans le domaine du Rutile synthétique.

INDE

L'Inde possède d'importants gisements sableux dans l'Etat de Travancore. Après avoir été le plus important fournisseur d'Ilménite, l'Inde a progressivement perdu ses différents marchés occidentaux au profit de l'Ilménite australienne.

Actuellement, la croissance de la consommation captive, ainsi que celle des marchés japonais et tchécoslovaque ont entraîné un certain renouveau de la production d'Ilménite en Inde.

Cette production est assurée par la société nationale "Rare Earth Ltd." qui produirait plus de 70.000 tonnes d'Ilménite et exploiterait des gisements sableux à Chavara et Manavalakurichi.

Il faut également citer la "Dhrangadhra Chemical Works" qui fait de l'enrichissement d'Ilménite. Ce dernier point sera repris dans le chapitre 5.2.2..

FINLANDE

La "Otanmaki Oy" est la seule société productrice d'Ilménite en Finlande. Sa production annuelle est de plus de 150.000 tonnes d'Ilménite à 44%.

Plus de la moitié de cette production est absorbée par la société finlandaise "Vuorikemia Oy".

Les producteurs suivants dont les productions sont souvent captives ou à destinations très particulières ne présentent pas d'intérêt immédiat dans le cadre de la présente étude. Nous les avons toutefois mentionnés d'une part pour compléter la description générale de l'industrie des minerais, d'autre part parce que certains peuvent représenter un certain potentiel ou sont par leur situation particulière des exemples intéressants.

MALAISIE

En malaisie l'Ilménite est obtenue comme sous-produit de l'industrie de l'Etain. Le minerai local est appelé "AMANG" et la quasi totalité de la production annuelle, soit 150.000 tonnes, est exportée vers le Japon.

CEYLAN

La "Ceylon Minerals Sands Corp.", qui est une société nationale, est la seule société productrice d'Ilménite à Ceylan. Sa production annuelle, voisine de 100.000 tonnes, est exportée vers le Japon. Ceylan représenterait un certain potentiel de Rutile.

BRESIL

La "MIBRA Manazita e Ilmenita do Brasil Ltd." est pratiquement la seule société productrice d'Ilménite au Brésil. Sa production est essentiellement une production captive.

JAPON

La production globale du Japon est très faible. Quelques producteurs préparent des Slags pour un marché captif.

AFRIQUE DU SUD

La Société "Omgababa Minerals Ltd" qui produisait 100.000 tonnes par an d'Ilménite a dû fermer en 1964 pour des raisons relatives à l'environnement. Par la suite, différents projets d'installation ont été faits et l'Afrique du Sud reste un important producteur potentiel.

ESPAGNE

Le principal producteur espagnol est la "Minas del Dubra S.A." (50% Montedison). La production annuelle de cette société est de 40.000 tonnes. Toutefois une partie des besoins locaux sont satisfaits par des importations de Norvège, et les exportations deviennent de plus en plus faibles.

SIERRA LEONE

La Sierra Leone possède d'importantes réserves de Rutile. Une première tentative d'exploitation par la "Sherbro Minerals Ltd" (80% - Pittsburg Plate Glass Co, 20% B.T.P.) fut un échec, dû à des conditions d'exploitation très difficiles. Actuellement le groupe BAYER-PREUSSAG, tenterait de reprendre l'exploitation de ces gisements, mais les possibilités d'une importante fourniture en Rutile restent encore incertaines.

Enfin on notera des pays producteurs tels que Madagascar, l'Uruguay, la Nouvelle Zélande, et l'Egypte.

5.1.4. - PRODUCTIONS ET MARCHEa) Productions d'Ilménite par pays (1.000 t/an)

	(1968)	(1969)
Etats-Unis :	874	831
Australie :	550	705
Canada :	600	670
Norvège :	396	-
Finlande :	138	136
Malaisie :	123	127
Ceylan :	73	81
Inde :	58	47
Espagne :	38	29
Brésil :	17	18
Japon :	6	-
Portugal :	0,6	-
Afrique du Sud :	-	16
Total :	(3700)	(4.000)

b) Productions de Rutile par pays (1.000 t/an)

Australie :	290	348
Sierra Leone :	5,6	30
Inde :	2,6	2,5
Ceylan :	-	2,7
Afrique du Sud :	-	0,5
Brésil :	0,2	0,1
Total	305	383,8

c) Exportations d'Ilménite par pays producteurs (1.000 t/an)

	(1968)	(1969)
Etats-Unis :	3,8	3,0
Australie :	395,9	566,5
Canada :	-	-
Norvège :	389,7	448,0
Finlande :	45,1	12,8
Malaisie :	123,8	130,5
Ceylan :	72,8	83,4
Inde :	47,8	72,8
Espagne :	6,3	3,4

d) Importations de Slag canadien par pays (1.000 t/an)

	(1969)
R.F.A. :	185
Grande Bretagne:	60
France :	60
Pays-Bas :	30
Belgique :	40
	<hr/>
Total	375

5.1.5. - PRIX

Il est certain que les prix mentionnés ci-dessous ne sont qu'indicatifs. En effet, l'importance des marchés concernés, aussi bien pour l'achat que pour le transport, font que les prix réels sont en fait des prix de contrats.

De plus en ce qui concerne l'Ilménite norvégienne, les relations de filiation, existant entre les producteurs norvégiens et les principaux consommateurs que sont les usines KRONOS TITAN en R.F.A., rendent ces prix difficilement généralisables.

Toutefois les prix que nous indiquons permettent une approche valable des économies des procédés, et des coûts relatifs des différents minerais de départ.

a) IlménitePrix - 1971 -

Ilménite australienne: f.o.b. (free of board): 10 - 11 U.C./t
 prix Europe : 20 - 25 U.C./t

Prix décembre 1973

Ilménite australienne: f.o.b. (free of board): 14 - 15 U.C./t

On peut estimer à environ 29 - 30 U.C./tonne, le prix de l'Ilménite australienne en Europe. Il faut toutefois noter que les variations rapides des prix de transport ont des conséquences importantes sur ces coûts de matières premières.

L'Ilménite norvégienne aurait un prix européen de l'ordre de 75% de celui de l'Ilménite australienne. La stabilité de la monnaie norvégienne et l'instabilité du coût de transport entre l'Australie et l'Europe, ont, ces dernières années, assez nettement favorisés l'Ilménite norvégienne.

b) Slag canadien

Les pressions dues aux problèmes d'environnement ont créées une situation de manque sur le marché des Slags.

Les prix actuels (début 1974) sont:
au niveau d'environ 61-62 U.C./tonne f.o.b. Canada auquel il faut ajouter environ 15 U.C./tonne pour le transport.

c) Rutile

La demande en Rutile a entraîné une montée des prix qui a contribué à rendre inéconomiqes certaines unités basées sur le procédé au Chlore.

Prix 1967 : 97 U.C./tonne (en Europe)

Prix 1971 : 176 U.C./tonne (en Europe)

5.2.1. - LES SLAGS

A - GENERALITES

Nous avons vu que l'Ilménite a pour formule FeOTiO_2 et contient donc 52,6% de TiO_2 . D'autre part une certaine quantité d'oxyde de Fer, en tant que tel, peut être intimement mélangé au minerai. La Fusion du minerai en milieu réducteur permet d'obtenir, d'une part, du Fer avec une très bonne pureté, d'autre part un minerai "appauvri" en Fer et donc à plus haute teneur en TiO_2 . Cette deuxième fraction, appelée "SLAG", a un débouché très intéressant comme matière première dans l'industrie du Dioxyde de Titane. Un tel procédé est à priori très séduisant, par la qualité des produits et co-produits obtenus. En fait, il n'existe au monde, qu'un seul producteur qui ait atteint une très grande échelle de production. Il s'agit de la Quebec Iron Titanium Corp (Q.I.T.) au Canada. Toutefois, on citera également, certains producteurs japonais, qui utiliseraient un procédé assez différent de celui de la Q.I.T., et un projet de préparation de SLAG pour l'U.R.S.S. à partir des "sables noirs" égyptiens.

Avant de considérer plus en détail la production de la Q.I.T., on retiendra comme paramètres importants pour ce type de procédé; le montant des investissements, le coût de l'électricité, les débouchés et le prix du fer produit, la qualité du Slag co-produit et ses possibilités d'utilisation dans les deux procédés de préparation de Dioxyde de Titane. Enfin on remarquera que pour un Slag ayant une teneur de l'ordre de 70% de TiO_2 , le marché potentiel global serait de l'ordre de 2.900.000 tonnes par an.

A - Slag canadien

L'énorme réserve de minerai canadien, la disponibilité de l'électricité et les difficultés rencontrées pour séparer mécaniquement les principaux constituants, ont conduit la Q.I.T. à utiliser un procédé de fusion et de réduction de minerai, qui permet de séparer par décantation, du Fer de bonne pureté et une partie riche en TiO_2 . La Fusion est réalisée dans des fours fixes à arc électrique. Le milieu réducteur, obtenu en mélangeant du charbon au minerai broyé, permet de transformer la quasi totalité du Fe_2O_3 présent dans les minerais en FeO , qui est lui-même transformé à 80% en Fe qui se sépare par décantation.

Ce procédé est difficile, particulièrement en ce qui concerne la constance de la qualité des produits. La Q.I.T., qui a commencé la production en 1951, a obtenu, après plusieurs années d'effort, une maîtrise du procédé suffisante pour contrôler exactement les qualités des produits et pour faire varier celles-ci suivant les impératifs de la clientèle. Ce dernier point est extrêmement important dans l'industrie du Dioxyde de Titane qui nécessite une certaine teneur limite de TiO_2 , un certain taux de FeO et une grande constance de la qualité des minerais. On trouvera en annexe, une composition typique de Slag canadien.

B - Prix et marché du Slag canadien

Nous avons vu les conséquences de l'utilisation du Slag dans le procédé au sulfate, sur le volume des effluents. Les pressions dues aux problèmes d'environnement ont entraîné une demande accrue en minerai riche. C'est ainsi que les prix sont passés de 40 U.C. par tonne à environ 60 U.C. par tonne de produit vendue en France (fin 1973).

On notera d'autre part que la capacité de production de la Q.I.T., qui a été, au cours des dernières années augmentée par petites tranches, est maintenant complètement saturée. Cette capacité est de l'ordre de 850.000 tonnes de Slag à 70% de TiO_2 . Plus de 400.000 tonnes sont consommées par l'Europe, notamment par la R.F.A., la Grande Bretagne, la France, les Pays-Bas et la Belgique.

Une nouvelle extension de la capacité, si elle se justifiait, ne pourrait correspondre qu'à un minimum de 500.000 t/an de Slag. Or, pour une telle extension se pose un problème de débouché du produit principal constitué par le Fer de haute valeur, qui permet de justifier l'économie globale du procédé. C'est la raison pour laquelle il est très difficile d'envisager une extension de la capacité de la Q.I.T. au Canada, tout en maintenant le niveau du prix du Fer produit et, par suite, la rentabilité de l'opération. Il semblerait que si la Q.I.T. envisageait de nouveaux investissements dans ce secteur, ceux-ci pourraient se faire en Afrique du Sud où il existe d'importantes réserves d'Ilménite.

On retiendra toutefois, qu'une décision d'investissement dans ce secteur est extrêmement difficile et que le débouché des Slags ne constitue qu'un élément partiel de la décision.

D- Autres Slags:

Japon: Certains producteurs japonais d'Ilménite produisent des Slags pouvant atteindre un taux de TiO_2 de 90%. Les sociétés Hokuetsu Metal Co et Sumitomo produisent respectivement 6.000 et 40.000 tonnes de Slags par an. Ces producteurs ne présentent pas d'intérêt particulier pour l'Europe, sinon comme détenteurs de procédé, ce qui pourrait éventuellement représenter un certain potentiel.

Enfin on ne fera que citer l'Egypte, dans la mesure où le débouché principal serait l'U.R.S.S., ainsi que la Montecatini qui produirait des Slags à partir d'Ilménite égyptienne.

De même, on pourrait penser que la Norvège qui dispose des ressources locales nécessaires pourrait produire elle aussi des Slags. En fait cette possibilité est exclue. Certaines informations semblent indiquer que le produit s'est avéré inutilisable dans l'industrie du Dioxyde de Titane, mais il est plus probable que l'obstacle principal ne provienne de l'industrie métallurgique connexe à la production de ces Slags.

E- Perspectives et Conclusions

Il est certain que le procédé d'enrichissement de l'Ilménite par ce procédé est particulièrement remarquable. On a déjà vu que les capacités existantes étaient déjà tout à fait saturées et les problèmes posés par une extension de la Q.I.T.

D'autre part, la difficulté du procédé, l'importance des investissements, et la réticence des producteurs de TiO_2 vis-à-vis de nouvelles matières premières, rend très improbable l'implantation d'un nouveau venu sur ce marché.

En ce qui concerne la qualité du produit existant, nous avons vu dans le chapitre 3.1.1. ses conséquences sur les types de rejet.

Il faut noter que des producteurs japonais préparent du Slag à 90% de TiO_2 et qu'il est très probable que la Q.I.T. soit également capable d'une telle production. Toutefois nous avons déjà vu dans le chapitre 2.1. les problèmes que peut poser un minerai trop riche en TiO_2 dans le procédé sulfate.

La valeur optimum du taux de TiO_2 compatible avec ce procédé se situerait aux environs de 85-89% de TiO_2 .

En ce qui concerne l'utilisation des Slags pour le procédé au Chlore, la New Jersey Zinc qui possède 33% de Q.I.T. aurait fait des essais dans l'usine d'Ashtabala (U.S.A.). Ces essais se seraient avérés peu satisfaisants. Dans l'état actuel des choses le Slag ne peut pas encore être considéré comme une bonne matière première pour le procédé au Chlore.

La production des Slags nécessite la fusibilité du milieu, cette fusibilité devient un élément gênant lors de l'utilisation de ce matériau dans un lit fluidisé.

5.2.2. - RUTILE SYNTHETIQUE

A - POURQUOI DU RUTILE SYNTHETIQUE?

Nous avons déjà vu dans la section 2 que la technique et l'économie (consommation de Chlore) du procédé au "Chlore" nécessitait une alimentation en Rutile, avec toutefois une exception pour "DuPont" qui s'alimente en minerai plus pauvre.

Nous avons vu dans la section 4, que le procédé "Chlore" avait eu à ses débuts un très grand succès, pour ses performances techniques et sa "propreté", mais, que très rapidement cet intérêt avait été considérablement réduit, entre autre par la non-disponibilité du Rutile.

Le niveau actuel du prix du Rutile naturel, ainsi que l'existence d'un important marché potentiel ont entraîné une recherche active de produits de substitution.

Le Rutile synthétique est obtenu à partir d'Ilménite, dont la disponibilité ne pose aucun problème. Nous verrons dans ce chapitre les éléments techniques et économiques relatifs à sa production.

On notera, qu'en ce qui concerne le procédé au Sulfate, l'utilisation d'un minerai très riche, d'une part, pose un très gros problème d'attaquabilité par l'acide sulfurique, d'autre part ne résout que très partiellement les problèmes d'effluents notamment en ce qui concerne l'effluent acide qui reste très important (voir chapitre 3.2.1.- E).

B - SITUATION ACTUELLE

a) Perspectives du Rutile Synthétique.

Nous avons vu le très grand intérêt présenté par la synthèse du Rutile. De nombreuses sociétés, aussi bien des producteurs de Dioxyde de Titane que des producteurs de minerais se sont intéressés à cette synthèse et il existe actuellement un très grand nombre de procédés. On trouvera page 5-75 (annexe 5.2.2.-1) une liste des principaux brevets dans ce domaine.

Une certaine contradiction semble exister entre l'intérêt présenté par le Rutile synthétique, l'abondance de procédés et le faible développement actuel des unités de production de "Rutile synthétique".

Il est difficile et hors de propos d'analyser toutes les causes de la lenteur de ce développement, nous nous contenterons de signaler quelques éléments importants.

- Les producteurs de TiO_2 sont très sensibles à la qualité de la matière première, notamment à la constance de leurs spécifications.
- Les tests de matières premières sont difficiles à réaliser et nécessitent une quantité minimum de minerai qui est importante.
- Les contrats sur les matières premières sont des contrats à long terme.
- Les investissements minimum sont très importants et les

sociétés hésitent à s'engager avant d'avoir certaines garanties de vente.

- Les contraintes sur les unités de production de pigments basées sur le procédé au sulfate ne sont pas encore bien établies.
- Certaines sociétés techniquement bien placées dans ce domaine ("Murphyores") ont connu de grosses difficultés financières.
- Certains producteurs de pigments ont des liens de filiations avec des producteurs de minerais.
- Les procédés de valorisation d'Ilménite posent également des problèmes d'environnement.

b) Procédés

Dans ce paragraphe nous ne ferons que citer les principales réactions utilisées dans les procédés de valorisation d'Ilménite. Nous verrons dans le paragraphe suivant (c), lesquels de ces procédés ont atteint un stade industriel. Les principaux procédés seront par la suite décrits et analysés.

Réactions qui ont donné lieu à un développement industriel:

- Réduction à l'état de "fer métal" du fer contenu dans l'Ilménite
- Attaque par de l'acide chlorhydrique
- Attaque par de l'acide sulfurique
- Chloration sélective du fer.

Réactions qui n'ont été exploitées qu'au stade du laboratoire:

- Carbonylation du Fer réduit et séparation du Fer penta-carbonyl.
- Attaque par de l'HCl gazeux.
- Attaque de l'Ilménite réduite, par une solution de sels ferreux et ferriques.
- Réaction de l'Ilménite avec du Soufre, des Sulfures ou des Sulfates.
- Extraction liquide-liquide après une attaque acide

c) Unités existantes ou en cours de réalisationUnités existantes

On peut considérer que les unités de productions industrielles effectivement réalisées à ce jour sont celles de:

- la société "Ishihara Sangyo Kaisha" avec une capacité annuelle de 40.000 tonnes. On trouvera dans le chapitre suivant les renseignements techniques et économiques la concernant. Cependant on signalera dès maintenant ses liens importants avec un contexte local particulier.
- la société "Gulf Chemical and Metallurgical Corp's" à Texas City. Cette unité qui avait une capacité annuelle de 40.000 tonnes de Rutile synthétique a dû limiter sa production à 10.000 tonnes/an pour des questions d'environnement. On notera que la "Gulf Chemical" considère que le produit doit être vendu à plus de 100 U.C./tonne pour que l'opération soit rentable. On notera que cette production est liée à une production d'étain et ne peut donc pas être considérée comme généralisable.
- la "Dhrangadhra Chemical" à Tinneville (Inde). Cette unité qui est entrée en fonction en 1970 a une capacité annuelle de 30.000 tonnes et utilise de l'acide chlorhydrique sous-produit d'une unité de soude caustique.

En ce qui concerne le procédé, celui-ci comporte une étape de réduction dans un four rotatif suivi de l'étape d'attaque chlorhydrique.

Unités en cours de réalisation

Les unités de production en cours de réalisation sont basées sur le procédé "Benilite Corp." dont on trouvera une description dans les pages suivantes. Ces unités comportent de plus une installation connexe de régénération d'acide Chlorhydrique basée sur le procédé WOODALL DUCKHAM. On trouve une description de ce procédé dans le chapitre 3.3.2.

Les sociétés qui ont entrepris ces réalisations sont:

- La "Taiwan Akali" à Formose. L'unité doit être achevée en fin 1974. Sa capacité initiale de 15.000 tonnes/an sera portée à 30.000 tonnes/an. Cette société a déjà un très important contrat de fourniture pour l'Usine LAPORTE de Stallingborough.
- la "Malaysian Titanium Corporation". L'unité doit être construite à IPOH et aura une capacité de 50 - 60.000 tonnes/an.
- la "Ballarpur Paper and Straw Mills Ltd" (Inde). Cette société veut réaliser un complexe dont l'unité de valorisation serait un élément. Cette unité sera réalisée dans l'état de "Kerala" et aura une capacité de 30.000 t/an. On notera que cette unité peut être alimentée en acide à 32% et que dans ce cas la régénération, qui ne serait pas économique, n'est pas envisagée.
- Enfin Benilite développerait sa propre unité à Corpus Christi (Texas). Actuellement il n'existe qu'un pilote d'une capacité de 2000 tonnes/an. Le degré d'avancement du projet de réalisation industrielle n'est pas connu.

Projet:

On notera le projet de construction d'une unité pour la société "SHERWIN - WILLIAMS" à Ashtabula. Cette unité sera basée sur le procédé "Chlorine Technology" dont on trouvera une description dans les pages suivantes de ce rapport. La capacité prévue pour cette unité est de 50.000 tonnes/an.

Réalisations à l'échelle "Pilote"

On peut distinguer trois catégories parmi les groupes qui se sont intéressés à la production de Rutile synthétique.

- Les producteurs de Minerais
- Les producteurs de Pigments
- Des groupes de recherche nationaux qui s'intéressent au Rutile en tant que matière première pour la production de Titane.

De ces trois catégories, ce sont les producteurs de Minerais australiens qui ont été les premiers à réaliser des installations semi-industrielles. On citera particulièrement:

- "Western Titanium" qui a réalisé en 1968 à Capel (Australie) un pilote d'une capacité annuelle de 10.000 tonnes. Ce pilote a été réalisé avec LURGI. Alors que de nombreux échantillons ont été proposés dans le monde entier "Western Titanium" n'a pas encore décidé la réalisation de l'unité de 100.000 tonnes/an dont on parle depuis plusieurs années. En fait "Western Titanium"

ne maîtrise pas bien le procédé et ne peut pas obtenir un produit respectant des spécifications constantes.

- "Murphyores" qui est un producteur de Rutile de la côte Est australienne a mis au point un procédé en association avec le C.S.I.R.O. (Government's Commonwealth Sc and Industrial Research organisation). Le procédé s'appelle le procédé MURSO. On en trouvera une description dans les pages suivantes de ce rapport. De grosses difficultés financières ont retardé le développement de ce procédé. Des accords récents avec Mitsubishi ont permis de réaliser une unité "Pilote".

- "Chlorine Technology Ltd" qui est une filiale de "Rutile and Zircon Mines" producteur de Rutile de la côte Est australienne. Le degré d'avancement du projet de réalisation d'une unité de 50.000 tonnes/an pour Sherwin - William à Ashtabula (U.S.A.) n'est pas connu.

Les producteurs de pigments ont également réalisé des "Pilote" on citera:

- "British Titan Products" en association avec WOODALL DUCKHAM.

- "National Lead"

- "LAPORTE"

- "DuPONT"

Enfin on citera des réalisations expérimentales par:

- le "Rolla Metallurgy Research Center's"
- le "U.S. Bureau of Mines".

C - DESCRIPTIONS DES PRINCIPAUX PROCEDES

Dans ce chapitre, nous considérerons en détail les cinq procédés qui actuellement, ont conduit ou peuvent conduire à des réalisations industrielles.

- (1) PROCEDE "BENILITE CORPORATION OF AMERICA"
- (2) PROCEDE "WESTERN TITANIUM"
- (3) PROCEDE "MURSO"
- (4) PROCEDE "ISHIHARA SANGYO KAISHA"
- (5) PROCEDE "CHLORINE TECHNOLOGY"

Pour chacun de ces procédés nous indiquons :

- la société détentrice du procédé
- une description du procédé
- un schéma de procédé
- les caractères particuliers du procédé
- une estimation des Investissements
- les principaux éléments de l'Installation
- une économie du procédé.

(1) - PROCEDE "BENILITE COPORATION OF AMERICA"

La "Benilite Corporation of America" est une société récente puisqu'elle a été créée en 1970. Toutefois le procédé a été très longuement étudié par la "Wah Chang Corp" et est actuellement considéré comme l'un des meilleurs procédés de valorisation d'Ilménite. Nous avons vu dans le chapitre 5.2.2. B - C) Les unités en cours de réalisation, basées sur ce procédé.

Investissement et coûts (Détails pages suivantes)Investissement:

- 10 millions U.C./100.000 tonnes an de Rutile synthétique

Coût/ 1 tonne de produit

Matières premières: 24,13 U.C. soit 27%/Prix de revient

Utilités : 30,01 U.C. soit 34%/Prix de revient

Exploitation : 15,84 U.C. soit 18%/Prix de revient

Frais généraux : 18,30 U.C. soit 21%/Prix de revient

Prix de revient : 88,28 U.C./tonne de Rutile synthétique

Description du procédé (Bénilite)

Les grandes étapes de ce procédé sont:

- Une Réduction partielle
- Une Extraction liquide des composés ferreux et de certains éléments mineurs.

Dans ce procédé l'étape d'oxydation a été éliminée, considérant que l'oxydation par voie naturelle est suffisante et qu'une oxydation artificielle pourrait avoir un effet néfaste sur la structure cristalline du produit final. Cette oxydation artificielle ne devrait s'avérer nécessaire que pour certains minerais insuffisamment oxydés par voie naturelle.

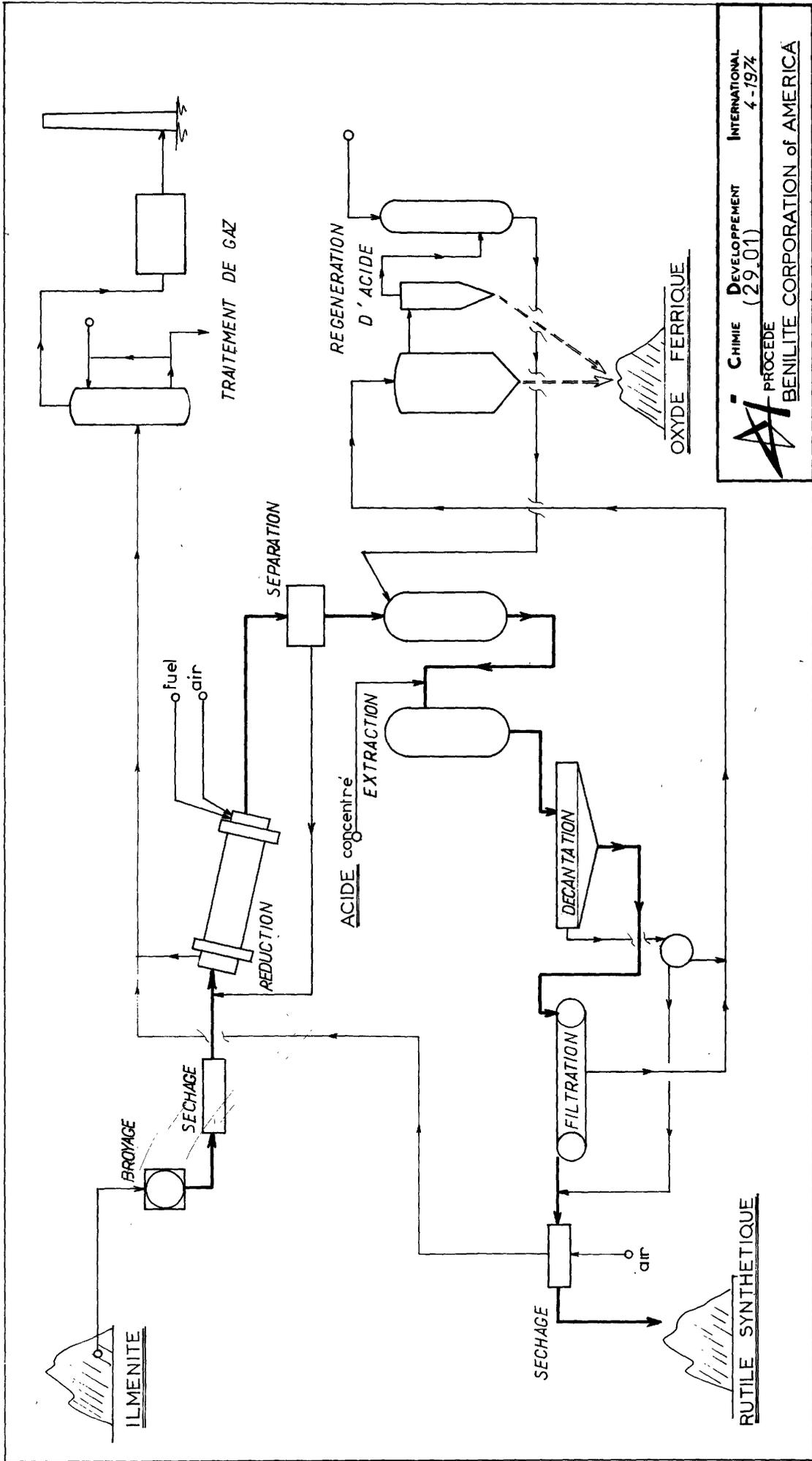
La réduction se fait à 900°C. L'agent réducteur utilisé est du fuel lourd mais d'autres agents peuvent être utilisés suivant les disponibilités locales.

La Réduction doit être très soigneusement contrôlée ; en effet une réduction trop poussée pourrait également avoir des conséquences défavorables sur la structure cristalline du produit final.

Après réduction et refroidissement, le produit alimente la section d'extraction. On utilise pour cette extraction de l'acide Chlorhydrique à 18 - 20%. Les composés ferreux et d'autres éléments mineurs passent en solution à l'état de Chlorures. Le produit solide, riche en TiO_2 est séparé du jus acide par filtration et les fines sont récupérées par décantation et filtration. Le produit filtré est ensuite calciné puis stocké.

Le jus acide contenant des Chlorures de fer et d'autres éléments traces peut être traité par le procédé WOODALL-DUCKHAM. Ce procédé permet un recyclage de l'acide chlorhydrique et la production d'oxyde ferrique. (Ce procédé est exposé de façon plus détaillée dans le chapitre concernant les procédés de traitement des rejets).

Les effluents gazeux sont traités par abattage.




CHIMIE DEVELOPPEMENT INTERNATIONAL
PROCEDE (29.01)
4-1974
BENILITE CORPORATION of AMERICA

Caractères particuliers du procédé (Bénilite)

a) Matières premières

Des essais satisfaisants ont été faits avec des Ilménites d'Australie, des U.S.A., d'Inde, de Norvège, d'Afrique ... Il n'existe qu'une seule restriction. Elle concerne la teneur en Silice.

L'Agent réducteur utilisé est du fuel lourd, mais d'autres agents peuvent être utilisés suivant les disponibilités locales.

Enfin il est nécessaire d'avoir une alimentation en HCl. Celui-ci peut être obtenu comme sous-produit en provenance d'une autre unité chimique.

b) Produit

Les caractéristiques du produit dépendent beaucoup de l'Ilménite de départ.

Les caractéristiques principales sont:

- Teneur en TiO_2 : 90-98% (suivant l'Ilménite)
- Teneur en Fe: 0-5% (suivant l'Ilménite)
- Des traces de Carbone.

Les traces de Carbone ne sont absolument pas gênantes pour une utilisation dans le procédé au Chlore.

Estimation des investissements (fin 1973) (Bénilite)

Ces estimations correspondent à une capacité de 100.000 tonnes par an de Rutile synthétique.

- Génie Civil	1.500.000 U.C.
- Equipement de manutention	150.000 U.C.
- Matériel principal	2.000.000 "
- Charpentes et fondations	825.000 "
- Tuyauterie	800.000 "
- Instrumentation	375.000 "
- Electricité	300.000 "
- Calorifuge	80.000 "
- Peinture	40.000 "
- Divers	430.000 "
- Licence	700.000 "
- Engineering et droits divers	600.000 "
- Installation WOODALL-DUCKHAM (avec licence)	1.200.000 "
Total	9.000.000 U.C.

N.B.: Cet investissement ne comprend pas:

- Les investissements pour la séparation de l'Ilménite du minerai brut (le prix de l'Ilménite considéré est celui d'un produit directement utilisable dans ce procédé)

Cet investissement comprend:

- Les investissements pour la récupération de certains gaz et de certaines particules.

Principaux éléments de l'Installation (Bénilite)

On considère que l'Ilménite est déjà à un taux de TiO_2 de l'ordre de 50-60%.

- | | |
|--|---|
| - Pelles mécaniques | - Containers |
| - Stockage d'Ilménite | - Elévateurs |
| - Tamis vibrants | - Tamis vibrants |
| - Sécheurs | - Séparateurs magnétiques |
| - Broyeurs et tamis | - Cuves d'extraction du Fer |
| - Trémies d'alimentation
d'Ilménite | - Pompes de recirculation |
| - Transporteurs à vis | - Cyclones pour liquide |
| - Système de pesée | - Filtres pour TiO_2 |
| - Elévateurs | - Sécheurs |
|
 |
 |
| - Stockage de fuel | - Unité de régénération de HCl
"WOODALL-DUCKHAM" |
| - Pompes à fuel | |
|
 |
 |
| - Ventilateurs | - Traitement de gaz |
| - Compresseurs d'Air | - Echangeurs |
| - Fours de réduction | - Cyclones |
| - Refroidisseurs à tambour | - Système d'abattage du HCl |
| | - Cheminée |

ÉTUDE ÉCONOMIQUE DE PROCÉDÉ

5-44
fin 1973

Client : Benilite Corp. of America	Inv. limites de batterie _____
Unité : Valorisation d'Ilménite	Inv. Off-sites _____
Emplacement : U.S.A.	Inv. Total U.C. <u>10 millions</u>
Capacité : 110.000 t/an	Fonds Roult. Initial _____
Production : 100.000 t/an (8000h)	Inv. +Fonds Initial _____
Produit : Putile synthétique	

MATIERES PREMIERES et autres consommables	Quantité/t de prod.	Unité	Prix U.C.	Coût/An U.C.	Coût/t.
Ilménite	1,80	tonnes	6,6	1.185.000	
Fuel lourd	0,50	"	2,3	1.150.000	
HCl (100%)	0,022	"	24	78.200	
COUT des MATIERES PREMIERES Total Partiel :				2.413.200	24,13
UTILITES	Quantité	Unité	Prix		
Electricité	276	kWh	0,012	265.081	
Eau de réfrigération	46	m ³		40.222	
Fuel	voir matière première			-	
Eau de procédé				-	
Vapeur	recupération			-	
Vapeur Air comprimé				296.000	
Régénération HCl				2.200.000	
COUT des UTILITES Total Partiel :				3.001.314	30,01
DEPENSES d'EXPLOITATION	Nombre	Coût Unitaire			
Main d'oeuvre	16	5,5		704.000	
Main d'oeuvre Supervision	3	7,5		180.000	
Entretien (Matière & Personnel) = 7%ILB + 7%IOS				700.000	
COUT d'EXPLOITATION Total Partiel :				1.584.000	15,84
FRAIS GENERAUX					
Amortissement	10% Invest. total			1.000.000	
Assurances et Taxes	3% Invest. Total			300.000	
Frais généraux usine) et Frais généraux siège)	60% Main d'oeuvre			530.400	
COUT des FRAIS GENERAUX Total Partiel :				1.830.400	18,30
SOUS-PRODUITS CREDIT	Quantité	Unité	Prix	Crédit/An	Crédit
CREDIT des SOUS-PRODUITS Total Partiel :				0	
PRIX de REVIENT				8.828.914	88,28
REMUNERATION du CAPITAL 15% Invest. total				1.500.000	15,00
Frais de Vente (Administratifs, Emballages, etc.)				-	
PRIX de CESSION THEORIQUE				10.328.914	103,28

(2) - PROCEDE "WESTERN TITANIUM"

"Western Titanium" est une société productrice d'Ilménite à CAPEL, sur la côte Ouest de l'Australie. Cette société appartient à 77% au "Consolidated Goldfields". Bien que précurseur dans le domaine du Rutile synthétique avec la mise au point d'un procédé en association avec le C.S.I.R.O. et la réalisation d'un très important "Pilote" à CAPEL, WESTERN TITANIUM aurait beaucoup de difficultés à obtenir un produit respectant des spécifications précises.

Investissement et coûts (Détails pages suivantes)Investissement:

- 13,34 millions U.C./100.000 tonnes an de Rutile synthétique

Coût/ 1 tonne de produit

Matières premières: 21,01 U.C. soit 26%/Prix de revient

Utilités : 15,93 U.C. soit 19%/Prix de revient

Exploitation : 21,77 U.C. soit 27%/Prix de revient

Frais généraux : 23,29 U.C. soit 28%/Prix de revient

Prix de revient : 82,00 U.C./tonne de Rutile Synthétique

Description du procédé (Western Titanium)

Le procédé comporte trois étapes fondamentales:

- Oxydation
- Réduction
- Extraction du Fer sous forme d'oxyde de fer.

La description des phénomènes physiques et chimiques, lors des étapes d'oxydation et de réduction du Fer, est complexe; on pourra se reporter aux notions préliminaires, exposées en tête de ce chapitre, concernant les grandes étapes chimiques des procédés d'enrichissement d'Ilménite. Nous ne retiendrons simplement que l'étape d'oxydation permettrait d'éviter la fusion ou l'agglomération du minerai lors de la réduction.

L'Oxydation et la Réduction sont faites dans des fours rotatifs. L'Oxydation de l'Ilménite se fait par chauffage avec un mélange de fuel et d'Air. La Réduction est très complexe et est soumise à trois contraintes principales. La première est d'éviter la fusion ou l'agglomération du minerai, la seconde est d'obtenir une granulométrie définie et enfin la troisième est de pouvoir réaliser cette opération dans un four rotatif traditionnel. Pour cette étape l'agent réducteur est de la poudre de charbon. L'Oxydation et la Réduction permettent d'obtenir deux constituants solides facilement séparables. L'un contenant la totalité du fer initialement contenu dans l'Ilménite, l'autre n'étant constitué que de dioxyde de Titane avec très peu d'impuretés. Les conditions de température sont de 1200°C pour la réduction et de 1000°C pour l'Oxydation.

En sortie du four de réduction, le minerai traverse un refroidisseur rotatif qui alimente la section d'extraction du fer.

Le mécanisme d'extraction du fer est analogue à celui de la formation de la rouille. Le Fer est transformé en petites particules d'oxyde de Fer qui sont alors chassées du grain de minerai laissant un matériau de structure poreuse appelé "anosovite". Cette étape se fait dans un réservoir agité, avec de l'acide dilué et fortement aéré. Le mécanisme de cette réaction, qui est lente, doit être probablement contrôlé par une vitesse de diffusion. A une échelle industrielle, l'extraction de 90% de Fer devrait se faire au moins en trois étapes.

La séparation de l'oxyde de fer et du Dioxyde de Titane se fait par cyclone. Le Dioxyde de Titane est ensuite séparé du jus d'extraction par filtration et décantation. Enfin, les fines sont récupérées dans des bassins de décantation. Le jus d'extraction peut être recyclé.

Caractères particuliers du procédé (Western Titanium)

a) Matière premières

Ce procédé peut utiliser des ilménites d'origines diverses, sables alluviaux, gisements rocheux... à condition que le minerai ait subi les traitements miniers classiques pour séparer l'ilménite elle-même.

Il semble qu'un certain taux "d'impuretés" dans la matière première soit nécessaire. Il est vrai, que si celles-ci ne sont pas présentes au départ, il est toujours possible de les ajouter; toutefois, l'Ilménite à 4% de chrome qui est obtenue comme co-produit du Rutile ne constituerait pas une matière première satisfaisante.

A l'exception de ce dernier cas, on peut donc considérer qu'un tel procédé peut utiliser la plupart des ilménites provenant aussi bien d'Australie que des Etats-Unis ou de l'Inde.

Dans le cas présent, l'évaluation du procédé a été faite en considérant comme matières premières, les sables noirs australiens et le Charbon de Collie comme agent réducteur.

b) Produit

Des échantillons importants, produits par l'unité semi-commerciale, ont été fournis à différents producteurs de pigments. La teneur en TiO_2 serait de l'ordre de 90%, alors que d'autres produits synthétiques ont une teneur de l'ordre de 96%. Le faible taux d'impuretés du type Chrome ou Vanadium en fait un produit acceptable. Cependant son taux de composés ferreux est relativement élevé et maintient un certain problème d'effluent. Cependant le point le plus défavorable pour le produit reste sa variabilité ($\pm 4\%$ de TiO_2) dûe au contrôle difficile du procédé.

Estimation des Investissements (fin 1973)(Western Titanium)

Ces estimations correspondent à une capacité de 100.000 tonnes par an de Rutile synthétique.

- Génie Civil	2.500.000	U.C.
- Equipement de manutention	400.000	"
- Matériel principal	680.000	"
- Charpentes et fondations	3.400.000	"
- Tuyauterie	1.360.000	"
- Instrumentation	595.000	"
- Electricité	595.000	"
- Calorifuge	170.000	"
- Peinture	100.000	"
- Divers	800.000	"
- Engineering et droits divers	1.500.000	"
	<hr/>	
Total	12.100.000	U.C.

N.B.: Cet investissement ne comprend pas:

- Les investissements pour la séparation de l'Ilménite du minerai brut.
- Les investissements pour l'élimination de l'oxyde ferrique. Celui-ci est considéré comme valorisable.

Cet investissement comprend:

- Les investissements nécessaires pour la récupération des divers rejets solides ou gazeux.

Principaux éléments de l'Installation (Western Titanium)

On considère que l'Ilménite est déjà à un taux de TiO_2 de l'ordre de 50-60%.

- Pelles mécaniques
- Stockage d'Ilménite
- Tamis vibrants
- Sécheurs
- Broyeurs et tamis
- Tremies d'alimentation
d'Ilménite
- Transporteurs à vis
- Système de Pesée
- Stockage de Charbon
- Tamis vibrants
- Broyeurs
- Sécheurs
- Tremies d'alimentation de
charbon
- Transporteur pneumatique
- Stockage de fuel
- Pompes à fuel
- Fours d'Oxydation
- Ventilateurs
- Compresseurs d'Air
- Fours de réduction
- Elévateurs
- Séparateurs magnétiques
- Cuves d'extraction du Fer
- Pompes de recirculation
- Cyclones pour liquide
- Filtres pour le TiO_2
- Filtres pour l'Oxyde de Fer

ÉTUDE ÉCONOMIQUE DE PROCÉDÉ

5-51
fin 1973

Client : Western Titanium	Inv. limites de batterie _____
Unité : Valorisation d'Ilménite	Inv. Off-sites _____
Emplacement : Australie	Inv. Total U.C. <u>13,34 millions</u>
Capacité : 110.000 t/an	Fonds Roult. Initial _____
Production : 100.000 t/an (8000 h)	Inv. +Fonds Initial _____
Produit : Rutile synthétique	

MATIERES PREMIERES et autres consommables	Quantité/t de Prod.	Unité	Prix U.C.	Coût/An U.C.	Coût/t.
Ilménite	1.800	tonnes	6,6	1.188.000	
Charbon	1.000	"	7,7	770.000	
HCl (33%)	0,045	"	27	121.400	
Divers				22.000	
COUT des MATIERES PREMIERES Total Partiel :				2.101.400	21,01
UTILITES	Quantité	Unité	Prix		
Electricité	330	KW	0,012	396.828	
Eau de réfrigération	210	m3	0,008	182.712	
Eau de chaudière					
Eau de procédé					
Vapeur	récupération			0	
Air comprimé				220.460	
Fuel	0.264	m3	30	792.000	
COUT des UTILITES Total Partiel :				1.593.000	15,93
DEPENSES d'EXPLOITATION	Nombre	Coût Unitaire			
Main d'oeuvre	25	5		1.000.000	
Main d'oeuvre Supervision	4	7,6		243.200	
Entretien (Matière & Personnel)=7 %ILB+ 7 % IOS				933.800	
COUT d'EXPLOITATION Total Partiel :				2.177.000	21,77
FRAIS GENERAUX					
Amortissement 10% Invest. total				1.334.000	
Assurances et Taxes 3% Invest. total				400.000	
Frais généraux usine (60% Main d'oeuvre				595.200	
Frais généraux siège					
COUT des FRAIS GENERAUX Total Partiel :				2.329.200	23,29
SOUS-PRODUITS CREDIT	Quantité	Unité	Prix	Crédit/An	Crédit
				0	
				0	
				0	
CREDIT des SOUS-PRODUITS Total Partiel :					
PRIX de REVIENT				8.200.600	82,00
REMUNERATION du CAPITAL 15% Invest. total				2.001.000	20,00
Frais de Vente (Administratifs, Emballages, etc.)					
PRIX de CESSIION THEORIQUE (AUSTRALIE)				10.201.600	102,00

(3) - PROCEDE "MURSO"

"Murso" est le nom du procédé mis au point par la société "Murphyores" en association avec le C.S.I.R.O.

Après avoir été retardé par les difficultés financières de la société "Murphyores", le développement de ce procédé devrait pouvoir se poursuivre grâce à la réalisation d'un "Pilote", en association avec "Mitsubishi".

Investissement et coûts (Détails pages suivantes)Investissement:

- 11,5 millions U.C./100.000 tonnes an de Rutile synthétique

Coût/ 1 tonne de produit

Matières premières: 14,67 U.C. soit 17%/Prix de revient

Utilités : 32,43 U.C. soit 37%/Prix de revient

Exploitation : 19,69 U.C. soit 22%/Prix de revient

Frais généraux : 21,43 U.C. soit 24%/Prix de revient

Prix de revient : 88,22 U.C./tonne de Rutile Synthétique

Description du procédé (Murso)

Dans ses grandes lignes, le procédé MURSO est analogue au procédé WESTERN TITANIUM. En effet, il comprend également les trois grandes étapes:

- Oxydation
- Réduction
- Extraction du fer (qui est à l'état d'oxyde ferreux).

Dans ce cas, les étapes d'Oxydation et de Réduction sont faites en lit fluidisé. Chaque étape se fait elle même en deux stades, ce qui permet de réduire les court-circuits de particules et d'assurer un temps de séjour suffisant dans la zone de réaction. Là encore, l'oxydation est menée de façon à éviter la fusion ou l'agglomération du minerai. Bien que la réaction d'oxydation soit légèrement exothermique il est nécessaire, pour maintenir la vitesse de réaction, d'injecter du fuel avec un léger excès d'oxygène, 10% environ.

La réduction, qui constitue la deuxième étape de ce procédé, permet de transformer la micro-structure du minerai de façon à le rendre très réactif lors de l'étape suivante. Dans ce procédé l'agent réducteur choisi est l'hydrogène. Cet Hydrogène provient d'un Steam Reforming délivrant un mélange gazeux à 70% d'Hydrogène, 13% de CO, 13% de CO₂, 4% d'H₂O. La réaction de Réduction se fait à 700°C et en lit fluidisé multi-étages.

Après Réduction, le minerai est traité par de l'acide chlorhydrique à 20% qui permet d'effectuer une extraction sélective de l'oxyde de fer. Le jus d'extraction contient de 4 à 5% du TiO₂ engagé, sous forme de fine et moins de 1% en solution.

La fraction du produit qui est en suspension dans le jus d'extraction du fer est séparée par filtration et décantation, quant au jus lui-même il est traité par atomisation, ce qui permet d'obtenir de l'oxyde de fer et de l'acide Chlorhydrique qui peut être recyclé.

Caractères particuliers du procédé (Murso)

a) Matières premières

Ce procédé se caractérise par une très grande souplesse d'utilisation des matières premières, aussi bien pour l'Ilménite, (y compris de l'Ilménite contenant 4% de Chrome), que pour les agents réducteurs tels que des mélanges d'Hydrogène et de CO.

On peut donc considérer que ce procédé peut s'adapter à tous les types d'alimentation, avec toutefois une préférence pour les produits sableux, étant donnée l'utilisation d'un lit fluidisé. Des essais à petite échelle ont été faits pour des Ilménites d'Australie, d'Inde et de Floride.

b) Produit

Par rapport au Rutile naturel le produit a une

- : même teneur en TiO_2
- : même dimension
- : plus grande surface spécifique
- : plus faible masse volumique
- : plus faible teneur en V_2O_5

Sa conversion dans le procédé au Chlore peut atteindre 99% par rapport au Rutile, et le taux de produit entraîné est inférieur à 2%.

Le nom commercial du produit est "MURUTILE"

Estimation des Investissements (fin 1973) (Murso)

Ces estimations correspondent à une capacité de 100.000 tonnes par an de Rutile synthétique, y compris l'unité de production du mélange H₂ - CO.

- Génie Civil	1.800.000	U.C.
- Equipement de manutention	280.000	"
- Matériel principal	2.000.000	"
- Charpentes et fondations	400.000	"
- Tuyauterie	800.000	"
- Instrumentation	400.000	"
- Electricité	320.000	"
- Calorifuge	100.000	"
- Peinture	50.000	"
- Divers	800.000	"
- Engineering et droits divers	1.200.000	"
- Unité d'Hydrogène	1.000.000	"
- Unité de récupération de HCl (licence)	1.200.000	"
Total	10.350.000	U.C.

N.B.: Cet investissement ne comprend pas:

- Les investissements pour la séparation de l'Ilménite du minerai brut.
- Les investissements pour le traitement du fer. Celui-ci est considéré comme vendable.

Cet investissement comprend :

- Les investissements pour le traitement des fumées et la récupération des particules fines.

Principaux éléments de l'Installation (Murso)

On considère que l'Ilménite utilisée a déjà une teneur en TiO_2 de l'ordre de 50-60%.

- | | |
|------------------------------------|-----------------------------|
| - Pelles mécaniques | - Cuves d'extraction du Fer |
| - Stockage d'Ilménite | - Stockage d'HCl |
| - Tamis vibrants | - Filtre |
| - Sécheur | - Décanteur |
| - Broyeur et sécheur | - sécheur |
| - Trémie d'alimentation d'Ilménite | - Atomiseur |
| - Transporteurs à vis | - Stockage du produit |

Unité d'Hydrogène

- Four de reforming
- Stockage de Naphta
- Générateur de vapeur
- Pompes
- Echangeurs
- Stockage d'Hydrogène
- Compresseur d'Air
- Réacteurs d'oxydation à lit fluidisé
- Cyclones
- Réacteurs de réduction à lit fluidisé
- Cyclones
- Réacteurs de réduction à lit fluidisé
- Cyclones
- Echangeur
- Trémie pour produit
- Transporteur à vis

Unité de Traitement du Chlorure ferrique

- Unité WOODALL-DUCKHAM ou système équivalent

ÉTUDE ÉCONOMIQUE DE PROCÉDÉ

5-57
fin 1973

Client : MURSO	Inv. limites de batterie _____
Unité : Valorisation d'Ilménite	Inv. Off-sites _____
Emplacement :	Inv. Total U.C. <u>11,5 millions</u>
Capacité : 110.000 t/an	Fonds Roult. Initial _____
Production : 100.000 t/an (8000H)	Inv. +Fonds Initial _____
Produit : Putile synthétique	

MATIERES PREMIERES et autres consommables	Quantité/t de prod.	Unité	Prix U.C.	Coût/An U.C.	Coût/ t
Ilménite	1,800		6,6	1.188.000	
Hydrogène				114.000	
HCl				165.000	
COÛT des MATIERES PREMIÈRES Total Partiel :				1.467.000	14,67
UTILITES	Quantité	Unité	Prix		
Electricité	220	kwh	0,012	264.550	
Eau de réfrigération	168	m ³	0,008	146.970	
Fuel	0,188	m ³	30	565.646	
Eau de procédé					
Vapeur	récupération			-	
Air comprimé				66.138	
Régénération HCl				2.200.000	
COÛT des UTILITES Total Partiel :				3.243.304	32,43
DEPENSES d'EXPLOITATION	Nombre	Coût Unitaire			
Main d'oeuvre	21	5,5		924.000	
Main d'oeuvre Supervision	4	7,5		240.000	
Entretien (Matière & Personnel) = 7 % ILB + 7 % IOS				805.000	
COÛT d'EXPLOITATION Total Partiel :				1.969.000	19,69
FRAIS GENERAUX					
Amortissement	10% Invest. Total			1.150.000	
Assurances et Taxes	3% Invest. total			345.000	
Frais généraux usine et Frais généraux siège	60% Main d'oeuvre			648.000	
COÛT des FRAIS GENERAUX Total Partiel :				2.143.000	21,43
SOUS-PRODUITS CREDIT	Quantité	Unité	Prix	Crédit/An	Crédit
				0	
CREDIT des SOUS-PRODUITS Total Partiel :				0	
PRIX de REVIENT				8.822.304	88,22
REMUNERATION du CAPITAL 15% Invest. total				1.725.000	17,25
Frais de Vente (Administratifs, Emballages, etc.)					
PRIX de CESSION THEORIQUE				10.547.304	105,47

(4) - PROCEDE "ISHIHARA SANGYO KAISHA"

La société japonaise "Ishihara Sangyo Kaisha" est entrée dans le domaine des pigments en 1954. Après de nombreuses années de recherche, cette société a réalisé en 1959 un pilote pour la production de Rutile synthétique.

Une unité industrielle d'une capacité annuelle de 28.000 tonnes est réalisée au Japon (Osaka) en 1971. Cette capacité annuelle est portée par la suite à 40.000 tonnes.

Le produit, dont le nom commercial est "RUPAQUE", ne fut pas immédiatement destiné à l'industrie des pigments, mais plutôt à celle du Titane métal et des baguettes de soudure. Par la suite, le RUPAQUE entra dans le domaine des pigments.

Nous verrons dans les pages suivantes les détails techniques et économiques concernant ce procédé. Un point essentiel cependant est la dépendance de cette unité d'une part, d'une unité de pigments pour l'alimentation en acide d'attaque, d'autre part d'une unité de sulfate d'ammonium ou de gypse pour l'utilisation des sulfates sous-produits.

En ce qui concerne les possibilités d'implantations d'autres unités de ce type, celles-ci sont liées aux possibilités d'intégration dans un complexe et pourrait être envisagées en Australie, mais les sociétés "Australian Titan Products" et "Laporte Titanium" y sont déjà elles-mêmes bien implantées.

- Investissement et coûts (Détails pages suivantes)

Investissement:

- 8 millions U.C./100.000 tonnes an de Rutile synthétique.

Coût/ 1 tonne de produit

Matières premières: 24,86 U.C. soit 40%/Prix de revient

Utilités : 8,53 U.C. soit 14%/Prix de revient

Exploitation : 14,00 U.C. soit 22%/Prix de revient

Frais généraux : 15,44 U.C. soit 24%/Prix de revient

Prix de revient : 62,83 U.C./tonne de produit

Description du procédé (Ishihara Sangyo Kaisha)

Les grandes étapes de ce procédé sont:

- Réduction partielle de l'Ilménite, le fer ferrique n'étant réduit qu'à l'état de fer ferreux.
- Extraction par de l'acide sulfurique des particules ferreuses contenues dans le minerai et ensemencement du jus avec des germes de dioxyde de Titane.
- Récupération, régénération ou rejet de l'effluent acide.
- Traitement aval du sulfate ferreux.

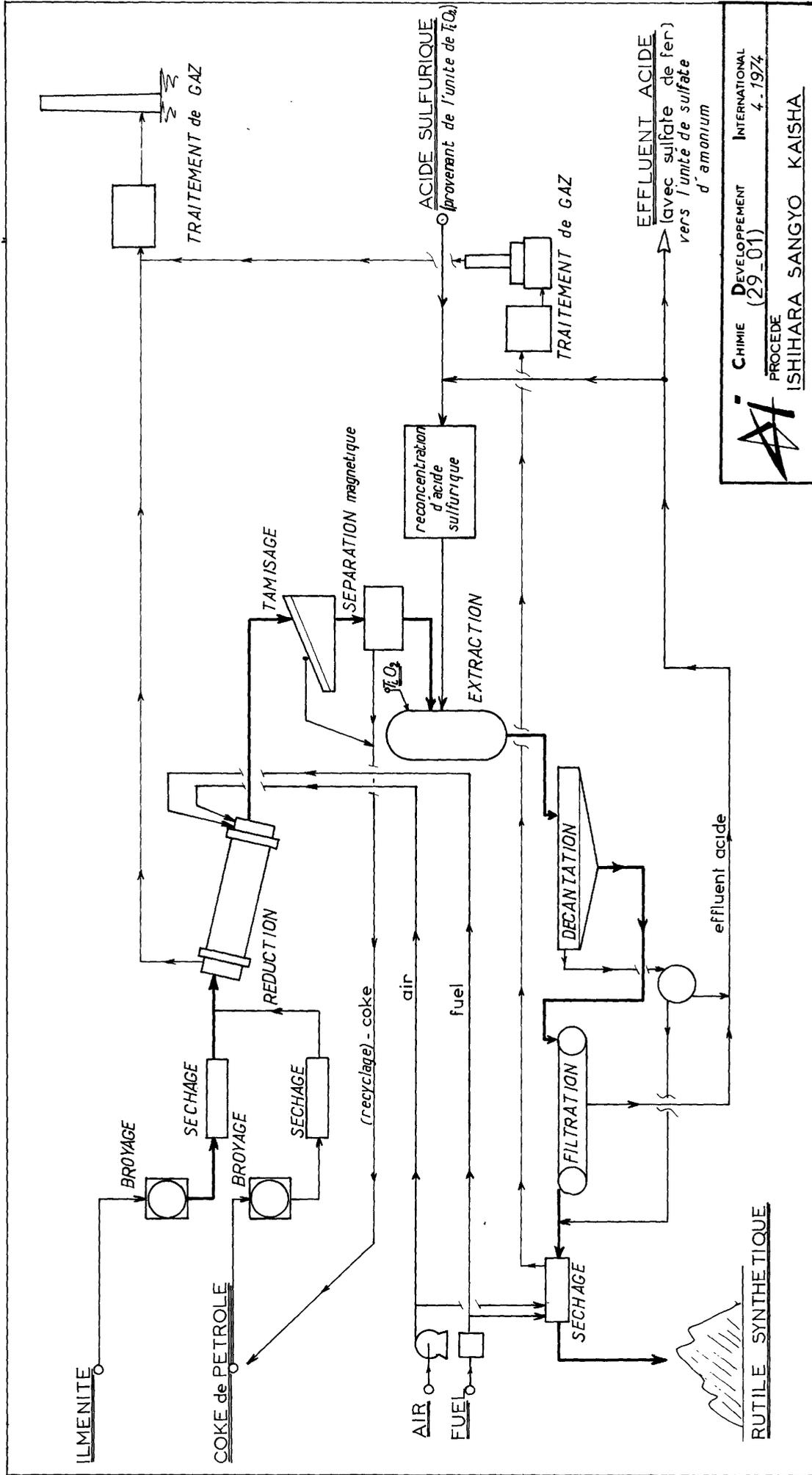
La première étape du procédé, qui est la Réduction est faite à 900°C, dans un four rotatif. L'agent réducteur est du coke et la proportion est de: une partie de coke pour vingt parties d'Ilménite.

Les calories sont fournies par la combustion d'un mélange d'air et de fuel. En sortie du four de réduction, le coke est séparé, puis recyclé tandis que l'Ilménite alimente la section d'extraction liquide de l'oxyde ferreux. Cette extraction se fait par de l'acide sulfurique en 8 heures et à 130°C. L'addition de germes de TiO_2 colloïdal favorise très nettement le phénomène d'extraction. Les composés ferreux et d'autres impuretés passent en solution et peuvent alors être séparés du dioxyde de Titane. Le dioxyde de Titane séparé est lavé puis deshydraté. On peut retenir comme principaux paramètres de l'étape d'extraction:

- Le temps de séjour.
- La Température.
- La Concentration de l'acide.
- La granulométrie du minerai de départ.
- Les propriétés du produit fini
- La vitesse d'addition des germes de TiO_2

On remarquera que la production d'un produit trop fin peut poser des problèmes de récupération.

Enfin le jus acide de sulfate ferreux peut être traité de différentes façons. Une partie du sulfate ferreux peut être séparée




CHIMIE DEVELOPPEMENT INTERNATIONAL
 PROCEDE (29_01) 4-1974
ISHIHARA SANGYO KAISHA

par cristallisation. Cette solution peut également être traitée par un procédé permettant d'obtenir de l'oxyde de fer et du sulfate d'Amonium ou du gypse. Ce procédé est cité dans la section "Traitement des rejets" de la présente étude.

Caractères particuliers du procédé (Ishihara Sangyo Kaisha)

a) Matières premières

En ce qui concerne l'alimentation en Ilménite, la seule restriction connue s'applique à la teneur en Silice qui doit être faible. On n'a pas d'indications en ce qui concerne le Chrome. Les produits sableux sont considérés comme préférables.

L'agent réducteur utilisé est du coke de pétrole mais de la Lignite ou des schistes bitumineux peuvent être utilisés.

b) Produit

Ce produit est fonction des matières premières.

Analyse chimique
(typique)

Granulométrie
supérieur à 42 microns

TiO ₂	96,34 %	Supérieur à 42 microns	1,3 %
TiO ₂ O ₃		42-60	15,2
FeO	-	60-80	65,0
Fe ₂ O ₃	1,07	80-100	6,0
MnO	0,01	100-150	10,0
MgO	0,04	150-200	1,0
CaO	0,00	Inférieur à 200 microns	1,5
Al ₂ O ₃	0,51		
Cr ₂ O ₃	0,14		
V ₂ O ₅	0,21		
P ₂ O ₅	0,19		
SiO ₂	0,57		
SO ₃	0,00		
Nb ₂ O ₅	0,61		
ZrO ₂	0,24		

Estimations des Investissements (fin 1973) (Ishihara Sangyo Kaisha)

Ces estimations correspondent à une capacité de 100.000 tonnes par an de Rutile synthétique.

- Génie Civil	800.000	U.C.
- Equipement de manutention	150.000	"
- Matériel principal	2.500.000	"
- Charpentes et fondations	700.000	"
- Tuyauterie	1.000.000	"
- Instrumentation	350.000	"
- Electricité	350.000	"
- Calorifuge	100.000	"
- Peinture	50.000	"
- Divers	800.000	"
- Engineering et droits divers	1.200.000	"
	<hr/>	
Total	8.000.000	U.C.

N.B.: Cet investissement ne comprend pas:

- Les investissements pour la séparation de l'Ilménite du minerai brut.
- Les investissements pour le traitement du Fer. On considère que celui-ci est cédé sans profits, ni pertes.
- Les investissements pour la production de Ca SO₄ ou de (NH₄)₂ SO₄.

Cet investissement comprend:

- Les investissements nécessaires pour le traitement des fumées.

Principaux éléments de l'Installation (Ishihara Sangyo Kaisha)

- Pelles mécaniques
- Stockage d'Ilménite
- Transporteur (Ilménite)
- Broyeur (Ilménite)
- Tamis (Ilménite)
- Trémis (Ilménite)
- Elévateurs et convoyeurs à godets
- Même matériel pour le Coke
- Four de réduction
- Compresseur d'Air
- Stockage de fuel
- Pompe
- Echangeur
- Séparateur magnétique
- Elévateurs et convoyeurs à godets
- Incinérateur
- Cheminée
- Précipiteur Electrostatique
- Cuve d'extraction
- Décanteur
- Pompes
- Filtre à bande
- Sécheur
- Refroidisseur
- Sécheur
- Filtre rotatif
- Pompes
- Stockage d'acide
- Unité de concentration d'acide
- Echangeur pour l'acide
- Cristalliseur et sécheur de FeSO_4
- Stockage intermédiaire des jus pour l'unité de sulfate d'ammonium.

ÉTUDE ÉCONOMIQUE DE PROCÉDÉ

5-64
fin 1973

Client : Ishihara Sangyo Kaisha	Inv. limites de batterie _____
Unité : Valorisation d'Ilménite	Inv. Off-sites _____
Emplacement : Japon	Inv. Total U.C. <u>8 millions</u>
Capacité : 110.000 t/an	Fonds Roult. Initial _____
Production : 100.000 t/an (8000h)	Inv. +Fonds Initial _____
Produit : Rutile synthétique	

MATIERES PREMIERES et autres consommables	Quantité/t de prod.	Unité	Prix U.C.	Coût/An U.C.	Coût/t.
Ilménite	1,90	tonnes	11	2.090.000	
Coke de pétrole	0,12	"	33	396.000	
Acide sulfurique (100%)	1,30	"	-	récupération	
COUT des MATIERES PREMIERES Total Partiel :				2.486.000	24,86
UTILITES	Quantité	Unité	Prix		
Electricité	330	KW	0,012	396.828	
Eau de réfrigération	84	m ³	0,008	73.485	
Eau de chaudière					
Eau de procédé					
Vapeur				récupération	
Air comprimé				44.092	
Fuel	0,113	m ³	30	339.372	
COUT des UTILITES Total Partiel :				853.777	8,53
DEPENSES d'EXPLOITATION	Nombre	Coût Unitaire			
Main d'oeuvre	18	5		720.000	
Main d'oeuvre Supervision	2	7,5		120.000	
Entretien (Matière & Personnel) = 7 % ILB + 7 % IOS				560.000	
COUT d'EXPLOITATION Total Partiel :				1.400.000	14,00
FRAIS GENERAUX					
Amortissement	10%	Invest. total		800.000	
Assurances et Taxes	3%	Invest. total		240.000	
Frais généraux usine et Frais généraux siège	60%	Main d'oeuvre		504.000	
COUT des FRAIS GENERAUX Total Partiel :				1.544.000	15,44
SOUS-PRODUITS CREDIT	Quantité	Unité	Prix	Crédit/An	Crédit
CREDIT des SOUS-PRODUITS Total Partiel :				0	
PRIX de REVIENT				6.283.777	62,83
REMUNERATION du CAPITAL 15% Invest. total				1.320.000	13,20
Frais de Vente (Administratifs, Emballages, etc.)					
PRIX de CESSION THEORIQUE				7.603.000	76,03

(5) - PROCEDE "CHLORINE TECHNOLOGY"

"Chlorine Technology Ltd" est une société filiale de "Rutile and Zircon Mines" qui est un producteur de Rutile de la côte Ouest Australienne fournissant notamment DuPont, Sherwin-Williams, S.C.M.

Une unité de 50.000 t/an doit être réalisée à Ashtabula (U.S.A.) par la Société Sherwin-Williams.

Investissement et coûts (Détails pages suivantes)Investissement:

- 7,66 millions U.C./100.000 tonnes an de Rutile synthétique

Coût/ 1 tonne de produit

Matières premières:	34,88 U.C. soit 52%/Prix de revient
Utilités	: 5,26 U.C. soit 8%/Prix de revient
Exploitation	: 12,56 U.C. soit 19%/Prix de revient
Frais généraux	: 14,28 U.C. soit 21%/Prix de revient

Prix de revient : 66,98 U.C./tonne de Rutile synthétique

Description du procédé (Chlorine)

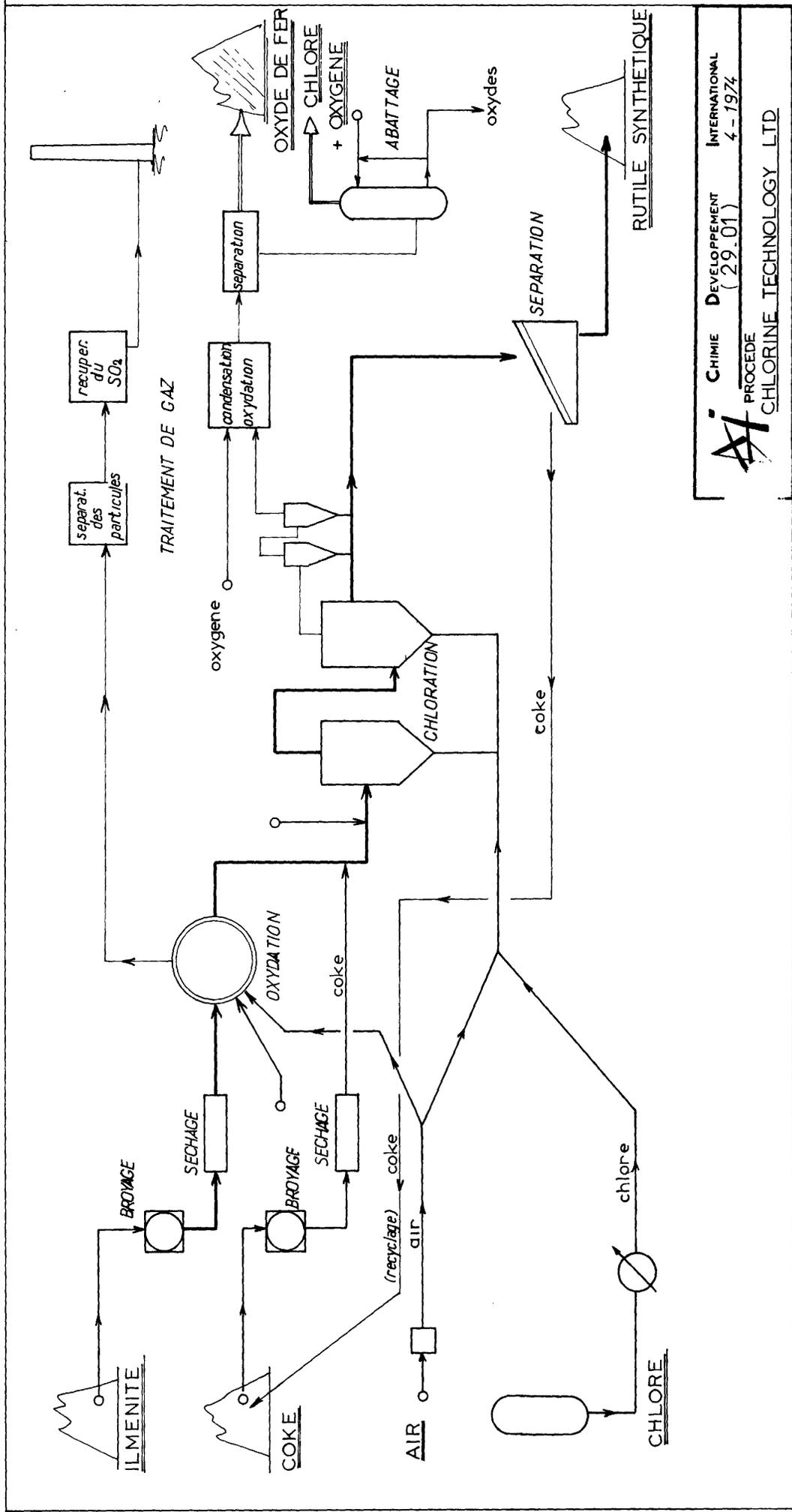
Les grandes étapes de ce procédé sont :

- L'Oxydation
- La Réduction et la Chloration de l'Ilménite, puis la séparation du Chlorure ferrique.
- Le traitement du Chlorure ferrique et le recyclage du Chlore
- La séparation possible du Magnésium, du Manganèse, du Calcium et d'autres éléments traces.
- La séparation du coke et du produit, ou l'alimentation directe de l'unité de pigment sur procédé au Chlore.

L'Ilménite, qui dans le cas d'un minerai rocheux doit être préalablement broyée, est introduite dans un four, où elle est séchée, préchauffée et oxydée à une température de 900°C pendant quelques heures. Durant cette étape tous les groupes hydroxyls sont éliminés.

L'Ilménite oxydée alimente ensuite un réacteur d'enrichissement à lit fluidisé dans lequel on utilise du coke, comme agent réducteur de l'Oxyde de Fer et du Chlore, pour la Chloration sélective du fer réduit. Une température supérieure à 700°C permet de limiter la Chloration à l'Oxyde de Fer. La durée de réaction est de l'ordre de quelques minutes et la réaction est presque complète. Il semble qu'il y ait un important excès de Chlore.

Les sorties de ce réacteur sont constituées, en ce qui concerne les solides, par un mélange de Coke et d'Oxyde de Titane, et en ce qui concerne les gaz, par un mélange, de Chlore, de bioxyde de carbone et de Chlorure ferrique vaporisé. Le dioxyde de Titane et le Coke entraînés avec les gaz sont séparés par cyclone. Le dioxyde de Titane et le Coke peuvent être séparés, mais des quantités résiduelles de Carbone ne sont pas gênantes, celui-ci étant utilisé comme agent réducteur lors de la Chloration du dioxyde de Titane pour la production des pigments par procédé au Chlore.



CHIMIE DEVELOPPEMENT INTERNATIONAL
 (29.01) 4-1974



PROCEDE
 CHLORINE TECHNOLOGY LTD

Caractères particuliers du procédé (Chlorine)

a) Matières premières

Ce procédé peut utiliser des Ilménites sableuses, y compris celles qui ont une teneur élevée en : Magnésium, Calcium, Silice.

Il faut noter que ce procédé qui doit être juxtaposé à une unité de pigments nécessite un débouché pour le chlore régénéré, et un certain "volant" de Rutile qui est nécessaire pour la réaction de substitution.

b) Produit

La teneur en TiO_2 serait de 90% à 97% suivant la qualité de l'alimentation. Des essais auraient été faits dans une unité pilote de 20 tonnes/jour.

Produit de départ : TiO_2 54,1%
 FeO_3 21%
 FeO 21%
 MnO 1,5%

Rutile Synthétique TiO_2 94%
 Masse spécifique: 1,8 - 2,2 g/cm³

Il semblerait que l'utilisation de ce produit permette d'augmenter la capacité d'une unité au Chlore d'environ 5-10 %.

Estimation des Investissements (fin 1973) (Chlorine)

Ces estimations correspondent à une capacité de 100.000 tonnes par an de Rutile synthétique.

- Génie Civil	Même site que l'unité de TiO ₂	
- Equipement de manutention	100.000	U.C.
- Matériel principal	2.500.000	"
- Charpentes et fondations	500.000	"
- Tuyauterie	1.000.000	"
- Instrumentation	375.000	"
- Electricité	250.000	"
- Calorifuge	80.000	"
- Peinture	50.000	"
- Divers	500.000	"
- Licence	1.000.000	"
- Engineering et droits divers	600.000	"
	<hr/>	
Total	6.955.000	U.C.

N.B.: Cet investissement doit être considéré comme l'investissement supplémentaire à faire dans une usine de TiO₂ au Chlore pour utiliser de l'Ilménite.

Principaux éléments de l'Installation (Chlorine)

- Transporteur de minerai
- Elévateur de minerai
- Container
- Convoyeur à bande
- Sécheur rotatif
- Ventilateur
- Container de minerai sec
- Transporteur-doseur à bande
- Broyeur à boulets
- Ventilateur
- Séparateur
- Cyclone
- Filtre à sac
- Convoyeur à tube vibrant
- Elévateur de minerai broyé
- Container
- Transporteur à bande
- Convoyeur à tube vibrant
- Convoyeur de Coke non broyé
- Container
- Transporteur-doseur à bande
- Sécheur
- Ventilateur
- Broyeur
- Tamis vibrant
- Container de coke broyé
- Doseur à bande
- Transporteur à tube vibrant
- Elévateur
- Echangeur
- Réacteur à lit fluidisé
- Cyclone
- Echangeur
- Condenseur de $FeCl_3$
- Compresseur de Cl_2 (recyclage)
- Système d'abattage de gaz
- Stockage de Chlore
- Compresseur de Chlore
- Vaporiseur de Chlore
- Four
- Mélangeur d'oxygène
- Réacteur d'oxydation
- Condenseur
- Compresseur d'oxygène
- Préchauffeur d'oxygène
- Cyclone
- Convoyeur à tube vibrant
- Elévateur
- Trémie pour produit
- Stockage de fuel
- Pompes pour fuel
- Matériel de chargement
- Installation de traitement de gaz

ÉTUDE ÉCONOMIQUE DE PROCÉDÉ

5-71

fin 1973

Client : Chlorine technology	Inv. limites de batterie _____
Unité : Valorisation d'Ilménite	Inv. Off-sites _____
Emplacement : près d'une unité TiO ₂	Inv. Total U.C. <u>7,66 millions</u>
Capacité : 110.000 t/an (C12)	Fonds Roult. Initial _____
Production : 100.000 t/an (8000h)	Inv. +Fonds Initial _____
Produit : Rutile synthétique	

MATIERES PREMIERES et autres consommables	Quantité/t de Prod.	Unité	Prix U.C.	Coût/An U.C.	Coût/ t.
Ilménite	1,20	tonnes	11	1.980.000	
Coke	0,40	"	22	880.000	
Chlore	0,01	"	88	88.000	
Oxygène	0,60	"	9	540.000	
COÛT des MATIERES PREMIERES Total Partiel :				3.488.000	34,88
UTILITES	Quantité	Unité	Prix		
Electricité	145	KW	0,012	174.000	
Eau de réfrigération	63	m ³	0,008	50.400	
Eau de chaudière					
Eau de procédé					
Vapeur	récupération				
Air comprimé				20.000	
Fuel	0,094	m ³	30	282.000	
COÛT des UTILITES Total Partiel :				526.400	5,26
DEPENSES d'EXPLOITATION	Nombre	Coût Unitaire			
Main d'oeuvre	12	6,25		600.000	
Main d'oeuvre Supervision	2	7,50		120.000	
Entretien (Matière & Personnel) = 7% ILB + 7% IOS				536.200	
COÛT d'EXPLOITATION Total Partiel :				1.256.200	12,56
FRAIS GENERAUX					
Amortissement	10% Invest. total			766.000	
Assurances et Taxes	3% Invest. total			229.800	
Frais généraux usine	60% Main d'oeuvre			432.000	
et Frais généraux siège					
COÛT des FRAIS GENERAUX Total Partiel :				1.427.800	14,28
SOUS-PRODUITS CREDIT	Quantité	Unité	Prix	Crédit/An	Crédit
CREDIT des SOUS-PRODUITS Total Partiel :				0	
PRIX de REVIENT				6.698.400	66,98
REMUNERATION du CAPITAL 15% Invest. total				1.149.000	11,49
Frais de Vente (Administratifs, Emballages, etc.)				-	-
PRIX de CESSION THEORIQUE				7.847.400	78,47

PROCEDE ROLLA :

Les quatre étapes fondamentales de ce procédé sont :

- Une réduction des oxydes de fer à l'état de Fer métallique
- Une réaction du Fer avec du monoxyde de Carbone sous une pression de 40-90 atmosphère et une température de 110-130°C pour former du Fer-penta.carbonyle.
- Extraction du Fer-penta.carbonyle
- Décomposition du Fer-penta.carbonyle, en CO qui est recyclé, et en oxyde de Fer.

Le produit obtenu est poreux et peut être utilisé dans le procédé au Chlore.

Ce procédé n'a pas été développé à l'échelle pilote, très probablement pour des raisons économiques.

PROCEDES PAR BROMATION OU FLUORATION DE L'ILMENITE :

- Les étapes fondamentales de ces procédés sont:
- Réduction des Oxydes de Fer par l'hydrogène, à l'état de Fer métallique
- Fluoration sélective par du fluorure d'Hydrogène et formation de tétrafluorure de Titane. Le tétrafluorure de Titane est volatile et peut donc être séparé d'un résidu

./..

essentiellement constitué de Fer, d'oxyde de Fer et de fluorure de Fer

Même procédé avec le Brome

Ces procédés sont intéressants par leurs sélectivité par rapport au Titane, spécialement dans le cas des minerais à faible teneur en TiO_2 .

Ces procédés n'ont pas été développés au delà du stade "laboratoire".

D - RECAPITULATIF

PROCEDE	BENILITE (1)	W.TITAN. (2)	MURSO (3)	ISHIHARA (4)	CHLORINE T. (5)
Investissement /100.000 t an Rutile Synth.	Millions U.C. 10	Millions U.C. 13,34	Millions U.C. 11,5	Millions U.C. 8	Millions U.C. 7,66
Prix de revient/1 t. Rutile Synth.	88,2 U.C.	82 U.C.	88,2U.C.	63 U.C.	67 U.C.
(Répartition)					
M.premières	27%	26%	17%	40%	52%
Utilités	34%	19%	37%	14%	8%
Expl.	18%	27%	22%	22%	19%
F. Généraux	21%	28%	24%	24%	21%

Réalisations

"Bénilite" : 4 unités en cours de réalisation

"W. Titanium": un pilote mais des difficultés avec les produits

" Murso":un pilote avec Mitsubishi

" Ishihara Sangyo Kaisha": Une unité de 40.000 t/an au Japon
mais nécessité d'un contexte local particulier.

" Chlorine Technology": Un projet aux Etats-Unis, mais nécessité
d'un contexte local particulier.

ANNEXE : 5.2.2.-1LISTE DES SOCIETES AYANT UN BREVET DANS LE
SECTEUR DU RUTILE SYNTHETIQUE

MURPHYORES Inc. - Brevet Grande Bretagne 1.225.825
Brevet U.S.A. 3.579.189
Brevet Afrique du Sud 68 02.407

BENILITE CORP. - Brevet U.S.A. 3.193.376
Brevet R.F.A. 1.300.535

ISHIHARA - Brevet U.S.A. 3.660.078
Brevet Japonais 71 10.420
Brevet Afrique du Sud 70 03.212
Brevet R.F.A. 2.005.832
Brevet R.F.A. 2.045.094

WESTERN TITANIUM

CHLORINE TECHNOLOGY Ltd.

DUPONT - Brevet R.F.A. 1.941.509

BRITISH TITAN PRODUCTS - Brevet R.F.A. 2.038.248 - 2.038.245
2.038.249 - 2.038.191 - 2.038.246 -
2.038.247
Brevet français 2.015.642

NATIONAL LEAD - Brevet U.S.A. 3.529.933 - 3.468.633 -
3.480.385 - 3.416.885
Brevet Grande Bretagne 1.094.029

TITANGESELLSCHAFT - Brevet Afrique du Sud 69 03.001 -
68 02.226

LAPORTE - Brevet R.F.A. 2.001.592 -
Brevet Grande Bretagne 1.104.780 -
881.802

QUEBEC IRON & STEEL Corp. Brevet U.S.A. 3.428.427

BAYER - Brevet R.F.A. 1.211.136

THANN & MULHOUSE - Brevet français 1.566.670

HYD. RESEARCH - Brevet U.S.A. 3.383.200

RUTHNER IND.

SUMMIT CORP. - Brevet U.S.A. 3.252.787

