



APEV 2014

KARINE SARRAZY

FABRICATION DES FRITTES : ROLE ET IMPORTANCE DES MATIÈRES PREMIÈRES STRATÉGIQUES

PLAN

- LA FABRICATION DES FRITTES
- LES MATIERES PREMIERES : réfractaires
- LES MATIERES PREMIERES : fondants
- LES MATIERES PREMIERES : intermédiaires
- LES MATIERES PREMIERES : opacifiants
- LES MATIERES PREMIERES : agents d'adhérence
- LA FABRICATION DES FRITTES : le process détaillé
- CONCLUSION

PLAN

- LES FRITTES
- LES MATIERES PREMIERES : réfractaires
- LES MATIERES PREMIERES : fondants
- LES MATIERES PREMIERES : intermédiaires
- LES MATIERES PREMIERES : opacifiants
- LES MATIERES PREMIERES : agents d'adhérence
- LA FABRICATION DES FRITTES : le process détaillé
- CONCLUSION

LES FRITTES

■ Définition : fritte de verre

- obtenue par refroidissement brutal d'un verre en fusion coulant :
 - entre 2 rouleaux refroidis à l'eau froide (laminoir) :
 - => fritte sous forme de laminé
 - directement dans un bac de frittage rempli d'eau froide
 - => fritte sous forme grenaille

■ Avant d'obtenir la fritte : fusion du verre

- Étape 1 : choix des matières premières
- Étape 2 : process de fusion



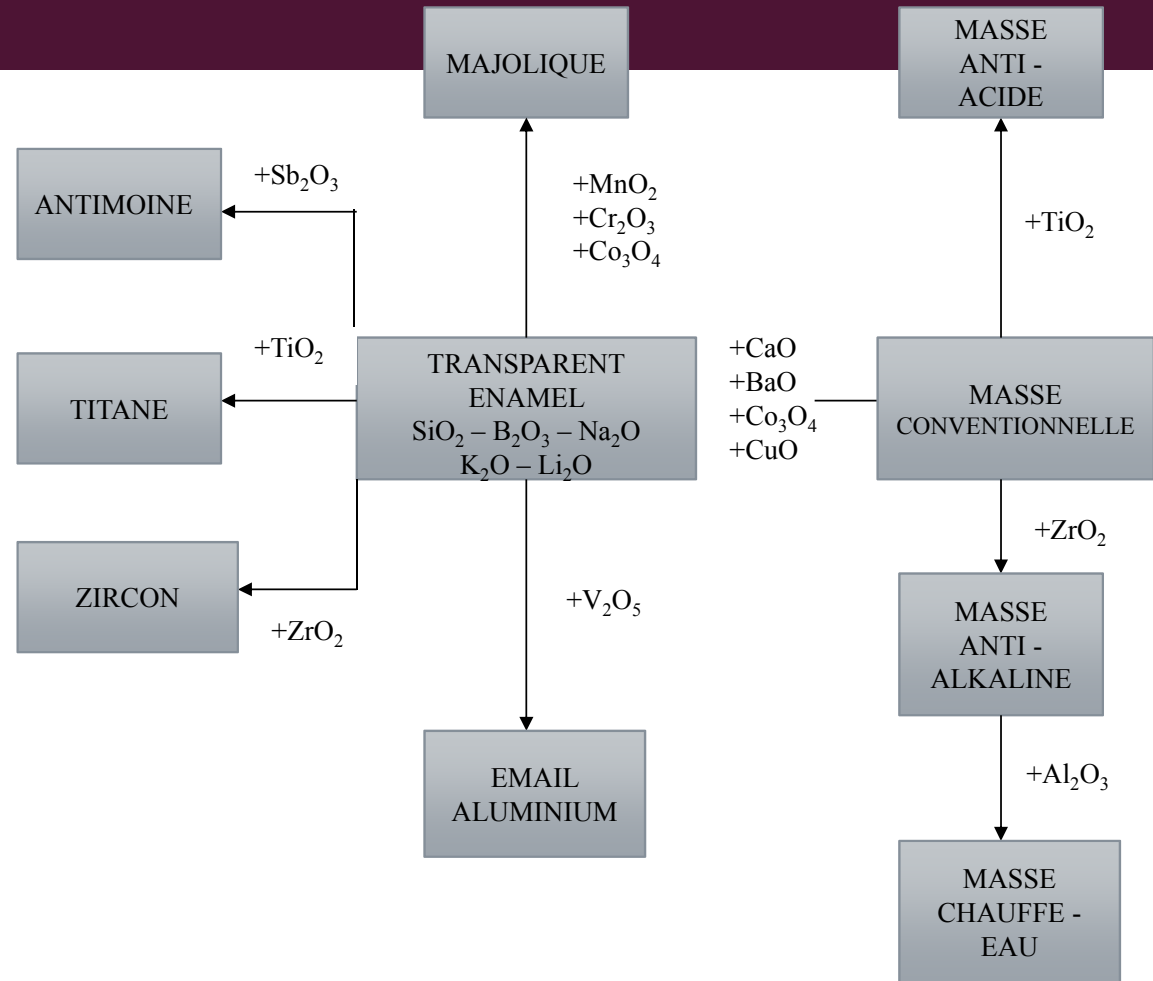
LES FRITTES

- Choisies / déterminées selon la formule chimique du verre à fabriquer
- Comment formuler un émail
 - les réfractaires : SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2
 - Les fondants : B_2O_3 , Na_2O , Li_2O , F
 - Les intermédiaires : CaO , K_2O , MgO , BaO , SrO , ZnO ...
 - Les produits d'addition :
 - agents d'adhérence CoO , CuO ,
 - les opacifiants TiO_2 , Sb_2O_3 , ZrO_2 , SnO_2

=> 15 à 20 matières premières pour fusionner un verre

LES FRITTES

- Exemples de formules



PLAN

- LA FABRICATION DES FRITTES
- LES MATIERES PREMIERES : réfractaires
- LES MATIERES PREMIERES : fondants
- LES MATIERES PREMIERES : intermédiaires
- LES MATIERES PREMIERES : opacifiants
- LES MATIERES PREMIERES : agents d'adhérence
- LA FABRICATION DES FRITTES : le process détaillé
- CONCLUSION

LES MATIÈRES PREMIÈRES => REFRACTAIRES

SiO₂ apporté par :

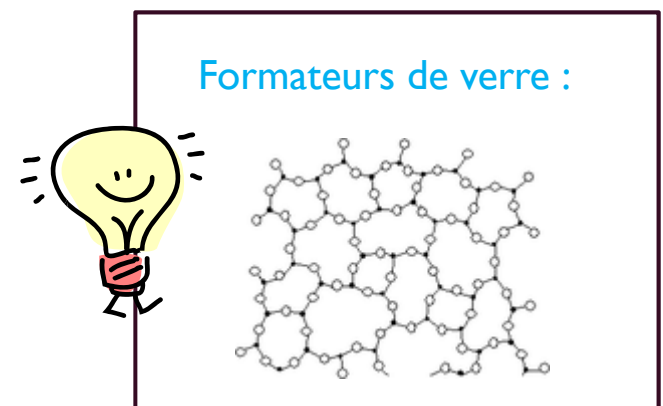
- le quartz si SiO₂ > 10%
- des silicates (F, Na, K) si SiO₂ < 10%
- Quartz : 2nd minéral + abondant dans la croûte terrestre, après le feldspath => sable

Al₂O₃ apporté par :

- feldspath orthose 6SiO₂, Al₂O₃, K₂O
- feldspath albite 6SiO₂, Al₂O₃, Na₂O
- feldspath anorthite 2SiO₂, Al₂O₃, CaO
- alumine hydratée

ZrO₂ apporté par :

- la farine de zircon = silicate de ZrO₂
- 65% ZrO₂ – 35% SiO₂
- => extrait à l'état naturel



LES MATIÈRES PREMIÈRES => REFRACTAIRES

- Matière stratégique : **ZrO₂ / Zircon**
- Indispensable pour les chauffe-eau : résistance eau/vapeur d'eau
- De 2011 à 2012 : 1500\$ à 2600\$: forte demande industrie réfractaire chinoise => spéculation !!
- 2013 : revenu à 1200\$/T
- Prix d'achat fluctue artificiellement
=> **Instabilité permanente**



LES MATIÈRES PREMIÈRES => REFRACTAIRES

- Matière stratégique : **ZrO₂ / Zircon**
- 37% du zircon est extrait en Australie (alluvions métallifères)
- Australie + Afrique du Sud : 2/3 production + réserves mondiales
- Réserves mondiales : 56 millions T = 40 ans de production

Production minière Zircon – 2013(milliers T)

Australie	600	Inde	40
Afrique du Sud	360	Ukraine, en 2011	27
Chine	140	Viet Nam, en 2011	24
Indonésie	120	Brésil, en 2011	24
Etats-Unis (estimation)	105	Madagascar, en 2011	13
Mozambique	65	Russie*, en 2011	13

Source : USGS pour 2013 et DERA pour 2011

PLAN

- LA FABRICATION DES FRITTES
- LES MATIERES PREMIERES : réfractaires
- LES MATIERES PREMIERES : fondants
- LES MATIERES PREMIERES : intermédiaires
- LES MATIERES PREMIERES : opacifiants
- LES MATIERES PREMIERES : agents d'adhérence
- LA FABRICATION DES FRITTES : le process détaillé
- CONCLUSION

LES MATIÈRES PREMIÈRES => FONDANTS

■ Les fondants



B₂O₃ apporté par :

- le borax déshydraté : Na₂B₄O₇
=> 70% B₂O₃ – 30% Na₂O
- le borax pentahydraté : Na₂B₄O₇ · 5H₂O
=> 48% B₂O₃ – 22% Na₂O
- l'acide borique : H₃BO₃
=> 56% B₂O₃

Borax : à l'état naturel : Turquie, Californie
: à l'état synthétique.

Acide borique : obtenue à partir du borax
$$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 2\text{HCl} \rightarrow 4\text{H}_3\text{BO}_3 + 2\text{NaCl} + 5\text{H}_2\text{O}$$



Formateur de
verre



Rio Tinto Borax Mine Pit, Boron
California

LES MATIÈRES PREMIÈRES => FONDANTS

■ Les fondants

Na₂O apporté par :

- carbonate de sodium : 40% Na₂O
- nitrate de sodium : NaNO₃
- fluosilicate de sodium : F₆Na₂Si

⇒ Obtenus par voie chimique

- feldspath sodique
- borax

Li₂O apporté par :

- carbonate de lithium : Li₂CO₃

⇒ Obtenu par voie chimique

- spodumène

F apporté par :

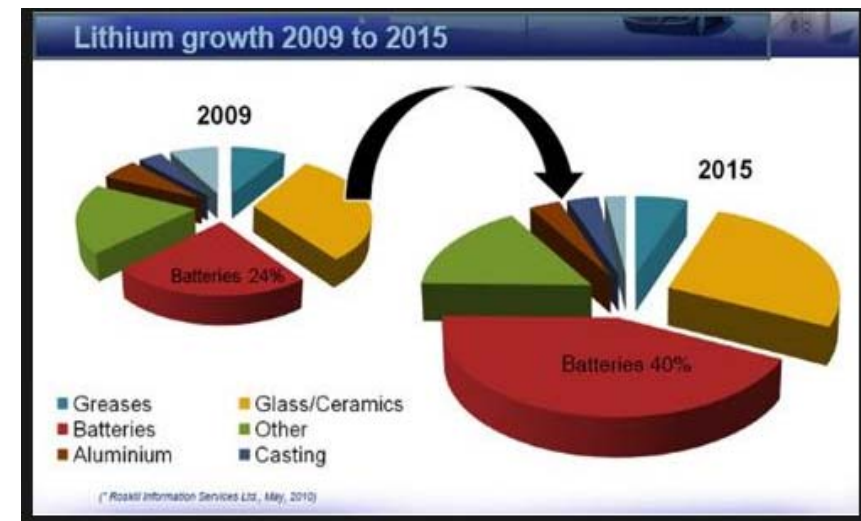
- fluosilicate de sodium : Na₂SiF₆
- fluosilicate de potassium : K₂SiF₆
- spathfluor : CaF₂

⇒ Obtenus par voie chimique



LES MATIÈRES PREMIÈRES => FONDANTS

- Matière stratégique : Li_2CO_3
- Indispensable pour les frites de verre pour émail appliqué par poudrage électrostatique (résistivité de la poudre avec Na et K)
- ↗ demande pour les batteries au Li (avec CoO) pour portables, automobile, stockage d'énergie
- Offre/demande => ↗ prix d'achat



LES MATIÈRES PREMIÈRES => FONDANTS

- Matière stratégique : Li_2O
 - Variation du coût LiCO_3 : selon l'↗ de la consommation du Li dans les batteries (avec CoO) et les avancées techniques (voitures électriques)
 - Alternatives au Li : diminution parfois possible (attention aux émaux ETC et poudres électrostatiques, à l'adhérence)
- => Impossible à remplacer

LES MATIÈRES PREMIÈRES => FONDANTS

- Matière stratégique : Li_2O
- Sources :
 - évaporation des salars : représente les 2/3 de la production et 60 % des ressources mondiales => Chili puis Bolivie (futur : 9 millions T de Li)
 - réserves mondiales (hors Bolivie) : 13 millions T de Li (2012)
 - gisements de pegmatites granitiques contenant des silicoaluminates de lithium (spodumène) : 1/3 de la production et 26 % des ressources => Australie



Autres utilisations :

- traitement des états maniaques et du trouble bipolaire
- en pyrotechnie pour colorer les flammes en rouge.



PLAN

- LA FABRICATION DES FRITTES
- LES MATIERES PREMIERES : réfractaires
- LES MATIERES PREMIERES : fondants
- LES MATIERES PREMIERES : intermédiaires
- LES MATIERES PREMIERES : opacifiants
- LES MATIERES PREMIERES : agents d'adhérence
- LA FABRICATION DES FRITTES : le process détaillé
- CONCLUSION

LES MATIÈRES PREMIÈRES => INTERMÉDIAIRES

- Les intermédiaires

CaO	K ₂ O	SrO	BaO	MgO	ZnO
Carbonate de calcium	Carbonate de potassium	Carbonate de strontium	Carbonate de barium	Carbonate de magnesium	Oxyde de zinc
	Nitrate de potassium				
Feldspath calcique	Feldspath potassique				

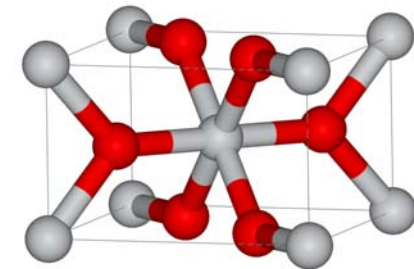


PLAN

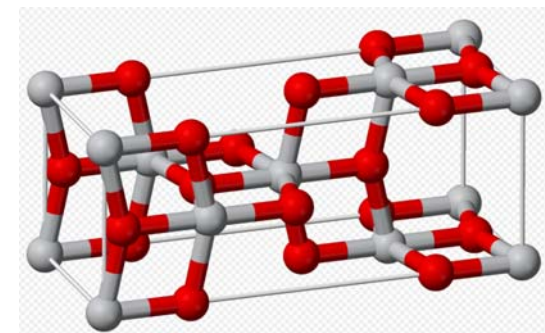
- LA FABRICATION DES FRITTES
- LES MATIERES PREMIERES : réfractaires
- LES MATIERES PREMIERES : fondants
- LES MATIERES PREMIERES : intermédiaires
- LES MATIERES PREMIERES : opacifiants
- LES MATIERES PREMIERES : agents d'adhérence
- LA FABRICATION DES FRITTES : le process détaillé
- CONCLUSION

LES MATIÈRES PREMIÈRES => OPACIFIANTS

- Matière stratégique : **TiO₂**
- Utilisé comme opacifiant (pigment blanc) et pour augmenter la résistance aux acides des masses
- 2010 à 2011 : prix d'achat (anatase et rutile) a ↗ de 60 à 70% car réduction de la capacité pendant la crise économique
- Alternatives au TiO₂ : rutile à la place d'anatase dans les blancs
- => ⚠ aux contaminants (Fer, Nb) : manque d'opacité



rutile



anatase

LES MATIÈRES PREMIÈRES => OPACIFIANTS

- Matière stratégique : **TiO₂**
- Minerai source : ilménite
TiO₂, FeO, Fe₂O₃ : 35 à 65 % TiO₂
- Pays exportateurs de TiO₂ :
Australie > Afrique du Sud > Canada.
- Autres utilisations : peintures, papier, plastiques, céramiques, médicaments, dentifrices, crème solaire ...



Réserves mondiales (millions T) de TiO₂ en 2012

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

Source : USGS

Productions minières (milliers T) de TiO₂ en 2012 (ilménite + rutile)

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

Source : USGS

LES MATIÈRES PREMIÈRES => OPACIFIANTS

- Matière stratégique : **CeO₂**
- Opacifiant des émaux, qui n'altère pas l'adhérence
- 2^{ème} semestre 2010 : 70% des exportations supprimées par la Chine => ↗ du prix d'achat
- Solutions de substitutions trouvées dans certaines formules ou application de surcharge indispensable pour nos clients
- Aujourd'hui : la demande a ↘ => prix d'achat ↘ également !

The image shows a periodic table with the Lanthanoid and Actinoid series highlighted in green. A red arrow points to the Lanthanoid row, which is labeled "Rare Earths". The Lanthanoid series includes La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, and Yb. The Actinoid series includes Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Me, and No.

Group	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
Period	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1	H																	He	
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
6	Cs	Ba	*La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
7	Fr	Ra	**Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo	
			*Lanthanoids																
			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb			
			**Actinoids																
			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Me	No			

LES MATIÈRES PREMIÈRES => OPACIFIANTS

- Matière stratégique : **CeO₂**
- Réserves de terres rares : 110 millions T d'oxydes dont 55 millions en Chine, 19 en Russie et 13 aux USA.
- Autres utilisations : pots catalytiques des voitures, additif au Diesel

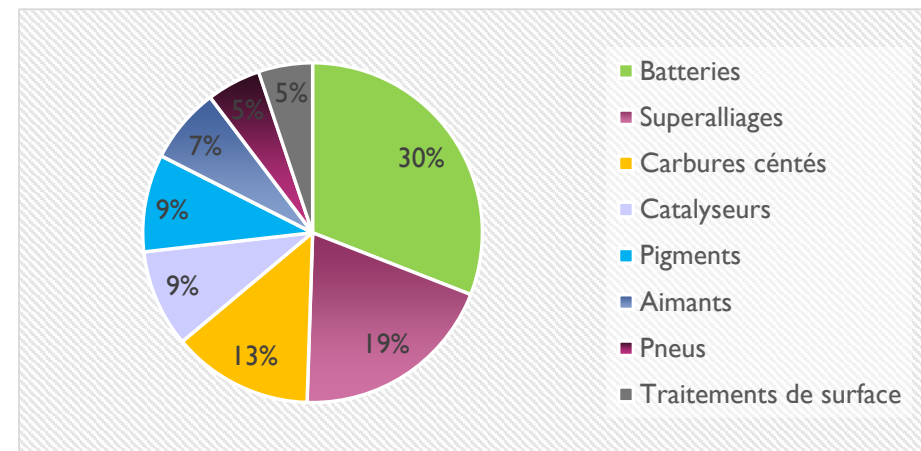


PLAN

- LA FABRICATION DES FRITTES
- LES MATIERES PREMIERES : réfractaires
- LES MATIERES PREMIERES : fondants
- LES MATIERES PREMIERES : intermédiaires
- LES MATIERES PREMIERES : opacifiants
- LES MATIERES PREMIERES : agents d'adhérence
- LA FABRICATION DES FRITTES : le process détaillé
- CONCLUSION

LES MATIÈRES PREMIÈRES => AGENTS D'ADHERENCE

- Matière stratégique : Co_3O_4
- Sources de Co_3O_4 = co-produit de :
 - l'extraction de Nickel : 57%
 - l'extraction de cuivre : 37%
 - l'extraction de métaux précieux



LES MATIÈRES PREMIÈRES => AGENTS D'ADHERENCE

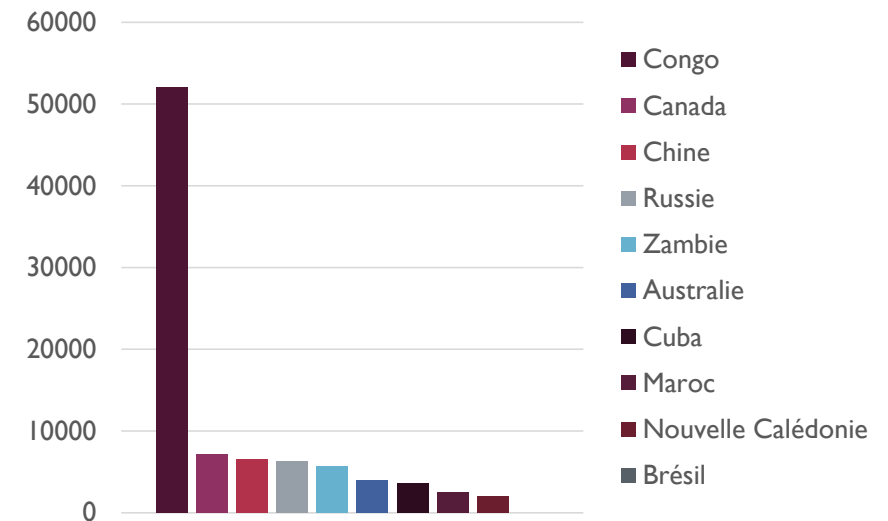
- Matière stratégique : Co_3O_4

Réserves minières (milliers Tonnes Co contenu) - 2011

R.D. du Congo	3 400	Russie	250
Australie	1 400	Canada	130
Cuba	500	Brésil	87
Nouvelle Calédonie	370	Chine	80
Zambie	270	Etats-Unis	33

Source : USGS

Production minière (T de Co contenu) - 2011



=> Coût de Co_3O_4 fortement dépendant des situations économiques (monde) et politiques en Afrique Centrale.

LES MATIÈRES PREMIÈRES : AGENTS D'ADHÉRENCE

■ Les agents d'adhérence

CuO apporté par :

- oxyde de cuivre

⇒ Principale source minière : Chili (minerais sulfurés ou oxydés traités chimiquement pour extraire CuO)



Attention

H302, H410, P260, P273,

PLAN

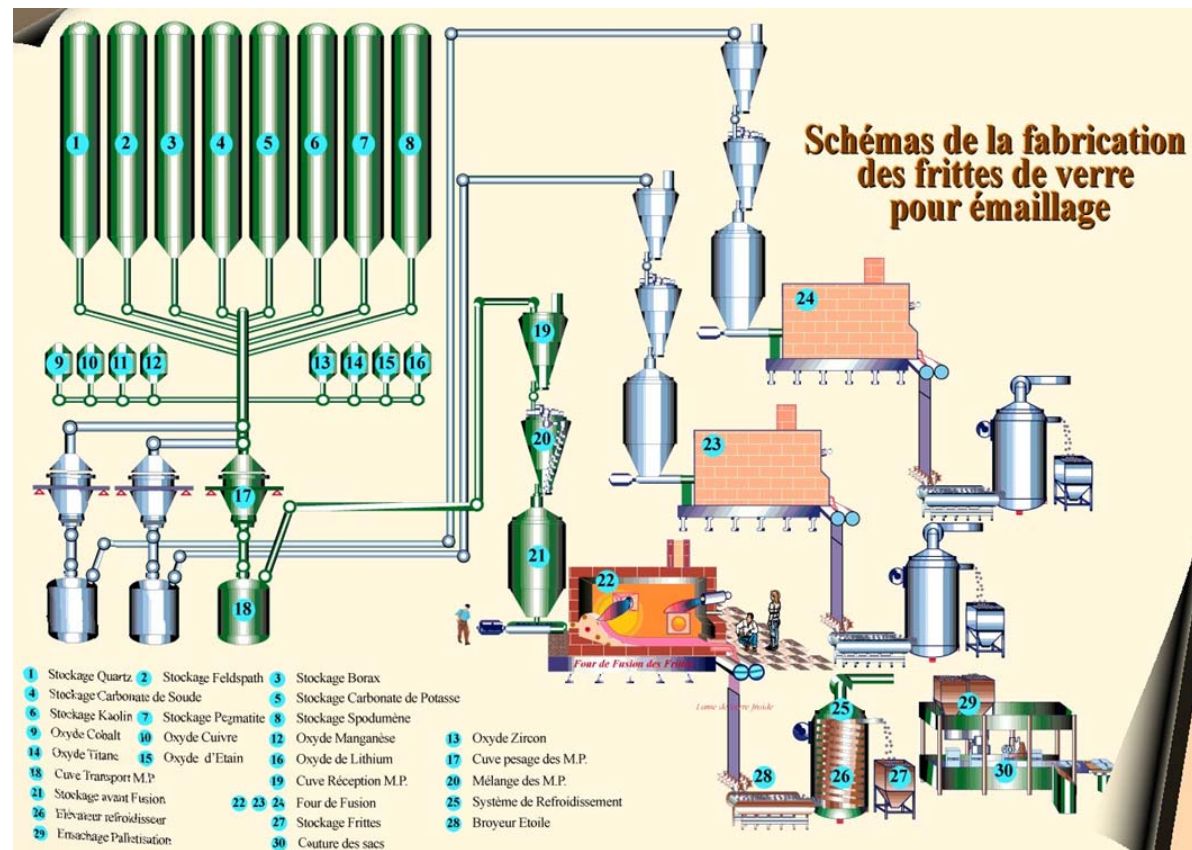
- LA FABRICATION DES FRITTES
- LES MATIERES PREMIERES : réfractaires
- LES MATIERES PREMIERES : fondants
- LES MATIERES PREMIERES : intermédiaires
- LES MATIERES PREMIERES : opacifiants
- LES MATIERES PREMIERES : agents d'adhérence
- LA FABRICATION DES FRITTES : le process détaillé
- CONCLUSION

LA FABRICATION DE LA FRITTE DE VERRE – LE PROCESS

- Pesées des matières premières
- Mélange des matières
- Chargement des fours
 - à l'aide d'une vis sans fin : four continu
 - À l'aide d'une benne : four rotatif
- Fusion 1150 – 1450°C : O₂/gaz
 - Étape 1 : attaque chimique entre les matières
 - Etape 2 : combinaison des matières => formation d'une masse vitreuse
 - Etape 3 : affinage => élimination des bulles du verre
- Frittage
 - À l'eau : en sortie d'un four rotatif
 - Par un laminoir : en sortie d'un four continu
- Conditionnement pour vente ou fabrication des émaux (broyage)



LA FABRICATION DE LA FRITTE DE VERRE – LE PROCESS



PLAN

- LA FABRICATION DES FRITTES
- LES MATIERES PREMIERES : réfractaires
- LES MATIERES PREMIERES : fondants
- LES MATIERES PREMIERES : intermédiaires
- LES MATIERES PREMIERES : opacifiants
- LES MATIERES PREMIERES : agents d'adhérence
- LA FABRICATION DES FRITTES : le process détaillé
- CONCLUSION

CONCLUSION

- Choix des matières premières selon :
 - Formule chimique (oxydes) des frites de verre
 - Toxicité des produits
 - Facilité de mise en œuvre
 - Coût des matières premières / disponibilité sur le marché



■ MERCI DE VOTRE ATTENTION

