

## **I-6. Élaboration du titane et du zirconium**

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

Du zircon, silicate de zirconium,  $ZrSiO_4$ , est souvent présent dans les minerais, dans un rapport de 1 pour 4 ou 5 de dioxyde de titane, et est récupéré. En 2014, la coproduction de zircon provenant des mines de dioxyde de titane a été de 1,1 million de t sur un total de 1,4 million de t.

Le zircon (silicate de zirconium,  $ZrSiO_4$ ), est la matière première pour élaborer le zirconium et zircone (oxyde de zirconium,  $ZrO_2$ ). La zircone est un matériau céramique élaboré à partir du zircon. Le zirconium (Zr), est un matériau métallique utilisé dans l'industrie nucléaire.

### **I-6-1-Élaboration de titane**

L'élaboration du titane est réalisée en deux étapes : l'obtention de l'éponge de titane est suivie de la production de demi-produits sous forme de lingots ou de ferrotitane.

#### **I-6-1-1-Élaboration de l'éponge de titane**

L'élaboration de l'éponge de titane est effectuée en deux étapes

**I-6-1-1-1-Carbochloration** : réalisé sous vide ou sous atmosphère inerte, en lit fluidiser. Ce procédé effectué des minerais riches en  $TiO_2$  pour bloquer la production de chlorures gênants ( $FeCl_3...$ ) : ilménites, laitiers et rutile. L'extraction du titane a lieu par carbochloration vers 800-1000°C selon la réaction :

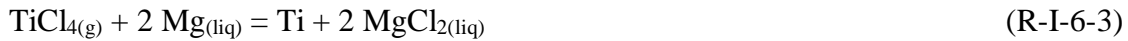


Le minerai est chauffé dans un lit fluidisé passer par un courant d'air à maintenue à une température de 650°C. Le coke fragmenté est introduit au-dessus du minerai où il brûle pour augmenter la température. Quand la température atteints 800°C, le dichlore est introduit à la place de l'air. La réaction est très exothermique. Le tétrachlorure de titane,  $TiCl_4$ , est produit sous forme gazeuse, sa température d'ébullition étant de 136°C, puis est condensé et purifié par distillation.  $TiO_2$  est ensuite élaboré à une température de 1400°C, en présence de dioxugène, selon la réaction :



Le dichlore est recyclé. Ce procédé, utilisant une température élevée, ne ramène qu'à la production de rutile.

**I-6-1-1-2-Réduction et purification** (procédé Kroll). : Ce procédé présente l'inconvénient de fonctionner de façon discontinue. La difficulté de cette méthode est le travail sous vide, ou sous argon, à haute température.



La réduction et la purification sont réalisées dans deux réacteurs qui travaillent alternativement en mode réduction et en mode distillation. Quand la réduction effectuée vers 800°C, le titane solide, flotte sur le chlorure liquide. Après suppression du chlorure de magnésium, par siphonnage, la distillation destinée à débarrasser de Mg et MgCl<sub>2</sub> restants qui se fait dans le même réacteur. Elle est réalisée vers 900-950°C, sous 0,2 Pa, également l'autre réacteur sert à condenser le magnésium et servira pour la prochaine réduction.

La purification peut être réalisée par lavage acide. Après purification le titane est sous forme d'un solide poreux (à 99,6 % de Ti).

### **I-6-1-2-Élaboration des lingots de titane**

L'éponge de titane est chimiquement pure, à 99,6 %. L'élaboration des lingots est effectuée sous vide à haute température. Au cours de cette opération, divers ajouts permettent de fixer la composition des alliages. Deux types de four sont utilisées,

- Fours à électrode consommable : l'éponge, le titane recyclé et les éléments d'alliage sont compactés sous forme de comprimés
- Fours à électrode non consommable : le bain de fusion est alimenté par le mélange : éponge, chutes recyclées, éléments d'alliage.

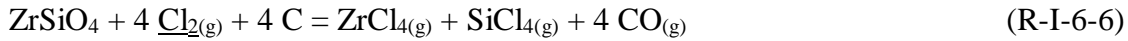
### **I-6-1-2-1-Élaboration du titane ultrapur**

Le titane à purifier, est placé dans une enceinte sous vide, en présence de diode et d'un filament de titane pur, chauffé par effet Joule. Le titane à purifier, chauffé vers 150 à 200°C, par le rayonnement, excité avec le diode pour produire du tétraiodure de titane (TiI<sub>4</sub>) gazeux.



### I-6-2- Elaboration de zirconium

Le zirconium est élaboré par carbochloration du zircon ou de la zircone, à 1100°C, en lit fluidiser selon la réaction suivante :



Par refroidissement à une température inférieure à 200°C, le tétrachlorure de zirconium cristallise il est donc séparé du tétrachlorure de silicium qui est gazeux. Lors de ce procédé, le tétrachlorure d'hafnium suit celui de zirconium. Pour des processus non nucléaires, l'hafnium n'est pas produit et la réduction des tétrachlorures par le procédé Kroll fournit du zirconium qui contiennent jusqu'à 4,5% d'hafnium. L'hafnium a la particularité d'absorber les neutrons inversement au zirconium. Pour des utilisations nucléaires du zirconium, celui-ci doit avoir une teneur en hafnium inférieure à 0,01 %.

Deux procédés sont utilisés :

Le sel fondu qui absorbe le tétrachlorure de zirconium s'enrichit en tétrachlorure de zirconium lors de sa descente dans la colonne. Contrairement la phase gazeuse montante s'enrichit en tétrachlorure d'hafnium. Le sel fondu enrichi en tétrachlorure de zirconium, obtenu dans la partie inférieure de la colonne est ensuite chauffé à 500°C afin de permettre l'ébullition du tétrachlorure de zirconium déshafnié et le recyclage en tête de colonne du sel fondu.

Une extraction liquide-liquide. Les tétrachlorures de zirconium et d'hafnium sont solubilisés dans l'acide chlorhydrique en présence de thiocyanate d'ammonium (NH<sub>4</sub>SCN). Une élaboration du hafnium sous forme de HfO(SCN)<sub>2</sub> est effectuée à l'aide de méthylisobutylcétone. L'oxychlorure de zirconium déshafnié est obtenu de la solution aqueuse, hydrolysé en zircone hydratée qui est calcinée en zircone. Cette dernière, déshafniée, a une carbochloration pour produit du tétrachlorure de zirconium déshafnié.

La réduction du tétrachlorure de zirconium est effectuée selon le procédé Kroll, à l'aide de magnésium liquide, 850°C, selon la réaction :



Un chauffage sous vide, à 900°C, élimine par ébullition le chlorure de magnésium et le magnésium restant et est récupéré de l'éponge de zirconium.