

## Illustration au laboratoire de l'élaboration industrielle du dioxyde de titane

par J.L. VIGNES

Département de Chimie, École Normale Supérieure de Cachan  
94235 Cachan Cedex

### But de la manipulation

Il s'agit d'obtenir, au laboratoire, à partir de minerai, le dioxyde de titane qui est le pigment blanc le plus utilisé. Nous avons mis en œuvre les procédés sulfurique et au chlore appliqués dans l'industrie. La rapidité de la synthèse (environ une heure) a été privilégiée au détriment de rendements élevés et de la qualité du pigment produit.

### Minerai

Nous avons traité les deux principaux minerais utilisés industriellement : un slag (Canada) et une ilménite (Australie) [1]. Ils ont été broyés finement (15% de refus au tamis de 44  $\mu\text{m}$ ).

**Tableau 1** : Analyse des minerais

	TiO <sub>2</sub>	Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
slag	60 %	16 %	–	11,5 %	4,7 %	2,8 %	2,8 %
ilménite	54 %	–	18 %	22 %	0,2 %	0,7 %	1,0 %

### Données physico-chimiques [2]

**Tableau 2** : Potentiels normaux d'oxydo-réduction

TiO <sup>2+</sup> + e <sup>-</sup> + 2H <sup>+</sup> $\longrightarrow$ Ti <sup>3+</sup> + H <sub>2</sub> O	E° = + 0,05 V
Ti <sup>3+</sup> + e <sup>-</sup> $\longrightarrow$ Ti <sup>2+</sup>	E° = - 0,37 V
Ti <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> $\longrightarrow$ Ti <sub>(s)</sub>	E° = - 1,63 V
Fe <sup>3+</sup> + e <sup>-</sup> $\longrightarrow$ Fe <sup>2+</sup>	E° = + 0,77 V
Fe <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> $\longrightarrow$ Fe <sub>(s)</sub>	E° = - 0,44 V

**Tableau 3** : Données thermodynamiques standards

(à 298,15 K)	$\Delta H^\circ$ (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$S^\circ$ (en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
Ti solide	–	30,6
$\text{Cl}_2$	–	223,0
$\text{O}_2$	–	205,0
C graphite	–	5,7
CO	– 110,5	197,6
$\text{TiCl}_4$ gaz	– 763,4	354,9
$\text{TiO}_2$ rutile	– 945,1	50,3
$\text{TiO}_2$ anatase	– 940,1	49,9

## A - Procédé sulfurique

### 1. MATÉRIEL ET PRODUITS

- 1 chauffe-ballon (500 ml),
- 1 centrifugeuse,
- 1 four  $1000^\circ\text{C}$ ,
- 1 fiole à vide et une trompe à eau,
- 2 verres frittés de porosité 3 ou 4,
- 1 thermomètre  $250^\circ\text{C}$ ,
- 1 ballon tricol de 500 ml,
- 1 ballon de 250 ml,
- 2 colonnes réfrigérantes,
- 1 erlenmeyer de 250 ml,
- 1 bouteille d'azote (ou d'air comprimé),
- acide sulfurique concentré (à environ 98 %),
- solution de ferricyanure de potassium environ 0,01 M,
- solution de thiocyanate de potassium environ 0,01 M,
- limaille de fer.

## 2. PRINCIPE (3, 4, 5)

1. Le minerai est attaqué à chaud par de l'acide sulfurique concentré. Il se forme des sulfates ferreux et ferriques ainsi que du sulfate de titane :



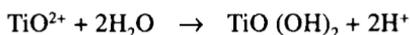
Au cours de l'élaboration il faut éviter :

- l'hydrolyse prématurée de  $\text{TiO}^{2+}$  avant l'élimination des impuretés insolubles. Pour cela il ne faut pas ajouter d'eau à des températures supérieures à 70° C.
- la présence d'ions  $\text{Fe}^{3+}$  qui en s'hydrolysant en même temps que  $\text{TiO}^{2+}$  lui feraient perdre ses qualités pigmentaires.

2. Après dissolution dans l'eau des différents sulfates puis réduction des ions  $\text{Fe}^{3+}$  éventuellement présents par de la limaille de fer, les parties insolubles sont éliminées.

3. Si la teneur de la solution en sulfate ferreux est importante (cas des ilménites) celui-ci précipitera en partie par refroidissement à la température ambiante.

4. L'hydrolyse de  $\text{TiO}^{2+}$  s'effectue à l'ébullition :



5.  $\text{TiO}_2$  est obtenu par déshydratation de l'hydroxyde.

## 3. MANIPULATION

### 3.1. Traitement d'un slag

Dans un ballon tricol introduire 10 g de minerai, 1 g d'eau et 20 g d'acide sulfurique à 98%. Munir le ballon d'une colonne réfrigérante à reflux, d'un thermomètre (250° C) et d'un tube de verre plongeant dans le mélange et permettant d'agiter ce dernier à l'aide d'un gaz (azote ou air comprimé). Placer le ballon sous une hotte (dégagement de  $\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ...) et le chauffer au moyen d'un chauffe-ballon jusqu'à environ 130° C. La réaction s'accélère et la température atteint environ 210° C. Le produit prend en masse. Cette première opération dure environ 15 minutes.

Laisser refroidir jusqu'à une température inférieure à 70° C avant d'ajouter 50 ml d'eau afin de dissoudre la plus grande partie possible de la masse solide. Si la solution a une couleur violet foncé, caractéristique de la présence d'ions  $Ti^{3+}$ , les ions  $Fe^{3+}$  sont absents et la partie insoluble est éliminée par centrifugation.

Après ajout d'environ 40 ml d'eau chaude, la solution placée dans un ballon muni d'une colonne à reflux est portée à l'ébullition à l'aide d'un bec bunsen. En quelques minutes la solution devient trouble et le chauffage est prolongé pendant environ 5 min (plusieurs heures dans l'industrie). La solution est refroidie sous l'eau courante puis filtrée. Le précipité blanc d'hydroxyde de titane est soigneusement lavé à l'aide d'eau distillée légèrement acidifiée (par  $H_2SO_4$ ). L'élimination des ions  $Fe^{2+}$  peut être suivie qualitativement dans les eaux de lavage à l'aide d'une solution de ferricyanure de potassium. Le précipité est ensuite séché à l'étuve puis calciné à 500 ou 1000° C.

### 3.2. Traitement d'une ilménite

La manipulation ne diffère de la précédente que du fait de :

- la présence d'ions  $Fe^{3+}$
- une teneur nettement plus importante en ions  $Fe^{2+}$ .

Après la centrifugation vérifier la présence d'ions  $Fe^{3+}$  à l'aide, par exemple, d'une solution de thiocyanate de potassium. Ajouter 1 g de limaille de fer puis filtrer dès que la solution devient violette (réduction de  $Ti^{+IV}$  en  $Ti^{+III}$ ).

Si la centrifugation est réalisée à la température ambiante une partie du sulfate de fer est éliminée lors de cette opération. Si par contre la centrifugation et la réduction par le fer sont réalisées vers 60-70° C, par refroidissement à 20° C,  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  précipitera et devra être éliminé par filtration.

## B - Procédé au chlore

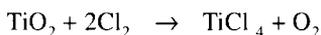
### 1. MATÉRIEL ET PRODUITS

- 2 fours tubulaires (1000° C),
- 2 tubes en silice (si possible transparente),

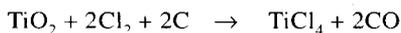
- 1 ballon tricol de 250 ml,
- 1 ampoule à tube d'équilibrage de pression,
- 2 joints d'agitateur PTFE (Laboméca),
- 7 flacons laveurs,
- 1 nacelle en silice,
- 1 bouteille d'argon (ou d'azote),
- 1 bouteille d'oxygène (ou d'air comprimé sec),
- 1 bouteille de chlore,
- charbon de bois,
- tétrachlorure de titane,
- eau oxygénée à 10 volumes.

## 2. PRINCIPE (3, 4)

Le tétrachlorure de titane étant volatil à basse température ( $t_c = 136^\circ \text{C}$ ), la chloration du minerai et l'extraction de Ti sous forme de  $\text{TiCl}_4$  peut être envisagée selon la réaction :



Toutefois, cette réaction n'est thermodynamiquement possible qu'à une température trop élevée pour être utilisée industriellement. On préfère effectuer une carbochloration vers  $900\text{-}1000^\circ\text{C}$  selon la réaction :



Avec  $\text{TiCl}_4$ , d'autres chlorures volatils sont extraits (surtout  $\text{FeCl}_3$ ,  $t_c = 315^\circ \text{C}$ ).  $\text{TiCl}_4$  est purifié par distillation fractionnée puis subit une combustion vers  $1000^\circ \text{C}$  dans l'oxygène. Le chlore produit est recyclé.



## 3. MANIPULATION

### 3.1. Formation du tétrachlorure de titane

Mélanger intimement 2 g de minerai (slag canadien) et 0,6 g de charbon de bois et mettre le tout dans une nacelle en silice. Utiliser le montage, placé sous une hotte, schématisé ci-dessous.

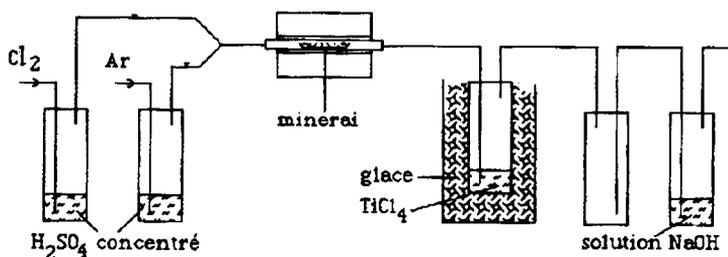


Figure 1 : Formation de TiCl<sub>4</sub>

Chauffer le four à 1000° C en purgeant le montage à l'aide d'argon. Il faut éviter d'une part la présence d'oxygène qui consommerait du carbone et d'autre part celle de vapeur d'eau qui hydrolyserait le TiCl<sub>4</sub> produit.

Faire réagir ensuite un mélange environ 50Cl<sub>2</sub> -50Ar pendant 30 à 60 minutes jusqu'à ce que l'on puisse observer la présence d'un liquide jaune orangé dans le flacon placé dans la glace (TiCl<sub>4</sub>, incolore, est pollué par la présence de chlorures ferreux et ferriques).

Après arrêt du débit de Cl<sub>2</sub> et purge avec l'argon, TiCl<sub>4</sub> est facilement caractérisé par ses propriétés fumigènes en présence de l'humidité atmosphérique ou par formation d'un complexe orangé avec l'eau oxygénée en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2N.

### 3.2. Formation du dioxyde de titane

Au lieu de distiller le tétrachlorure de titane formé précédemment (opération longue) nous avons préféré élaborer TiO<sub>2</sub> à partir de TiCl<sub>4</sub> pur, du commerce, en utilisant le montage suivant placé sous une hotte.

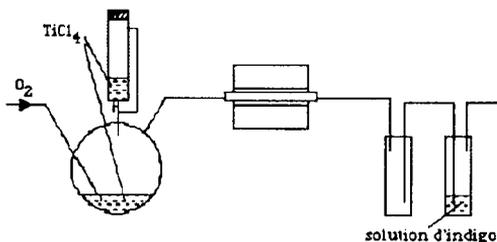


Figure 2 : Formation de TiO<sub>2</sub>

$\text{TiCl}_4$  est placé dans l'ampoule surmontant le ballon tricol. Pendant que la température du four s'élève, le montage est purgé de la vapeur d'eau atmosphérique par de l'oxygène. Lorsque le four atteint 900-1000°C, on introduit  $\text{TiCl}_4$  dans le ballon. Au bout d'environ 30 à 60 minutes on constate la formation d'un dépôt blanc ( $\text{TiO}_2$ ) sur les parois froides du tube et la décoloration de l'indigo par le chlore.

## C - Caractérisation du dioxyde de titane

### 1. STRUCTURES DE L'ANATASE ET DU RUTILE

Les deux principales variétés de dioxyde de titane sont l'anatase et le rutile. L'anatase est la variété formée à basse température. Elle se transforme de façon irréversible en rutile par chauffage vers 900-1000°C. Industriellement, l'obtention de l'une ou l'autre des variétés dépend de nombreux facteurs : température de formation du dioxyde, présence d'impuretés...

#### 1.1. Anatase (3)

Maille quadratique,  $a = 3,78 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,51 \text{ \AA}$ . Chaque atome de Ti est entouré de 6 atomes d'oxygène formant un octaèdre.

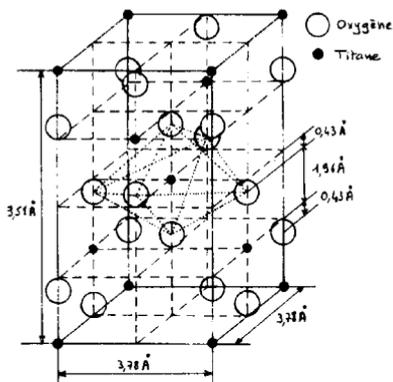


Figure 3 : Structure de l'anatase

#### 1.2. Rutile (3)

Maille quadratique,  $a = 4,58 \text{ \AA}$ ,  $c = 2,95 \text{ \AA}$ . Chaque atome de Ti est entouré de 6 atomes d'oxygène formant un octaèdre.



## 2.2. Résultats expérimentaux

### a. Anatase

Le cliché de diffraction a été obtenu par diffraction des rayons X sur une poudre préparée soit selon le procédé sulfurique puis calcination à l'air, à 500° C, pendant 24 heures, soit selon le procédé au chlore sans calcination ultérieure.

### b. Rutile

Des clichés identiques ont été obtenus sur des échantillons préparés de diverses façons :

- selon le procédé sulfurique puis calcination à l'air, à 1000° C, pendant 24 heures,
- selon le procédé au chlore puis calcination à l'air, à 1000° C, pendant 24 heures,
- par oxydation à l'air d'un fil de titane chauffé au rouge par effet Joule.

Un cliché de diffraction du rutile a également été obtenu par diffraction des rayons X à travers une mince couche de peinture blanche contenant ce pigment (par exemple «AVI 3000»).



Figure 6 : Cliché de diffraction des rayons X de l'anatase

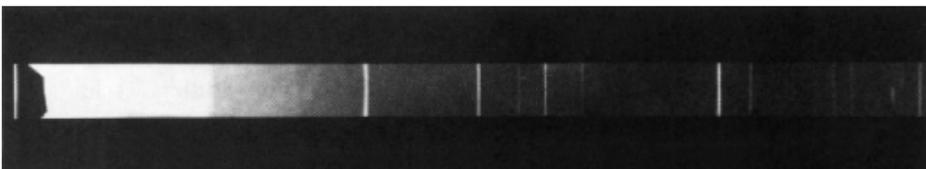


Figure 7 : Cliché de diffraction des rayons X du rutile

Les distances des raies de diffraction par rapport à la trace du faisceau direct sont données dans le tableau suivant :

**Tableau 5** : Position des raies de diffraction

Anatase		Rutile	
distances (mm)	indices plans	distances (mm)	indices plans
$l_1 = 58,8$	(101)	$l_1 = 64,2$	(110)
$l_2 = 86,1$	(103)	$l_2 = 84,6$	(101)
$l_3 = 88,0$	(004)	$l_3 = 92,0$	(200)
$l_4 = 90,0$	(112)	$l_4 = 97,0$	(111)
$l_5 = 112,6$	(200)	$l_5 = 103,7$	(210)
$l_6 = 126,6$	(105)	$l_6 = 128,6$	(211)
$l_7 = 129,5$	(211)	$l_7 = 134,2$	(220)
$l_8 = 148,4$	(204)	$l_8 = 149,6$	(002)
$l_9 = 163,6$	(116)	$l_9 = 152,8$	(310)
$l_{10} = 167,5$	(220)	$l_{10} = 165,4$	(301)

### Remerciements

Je tiens à remercier les producteurs français de dioxyde de titane qui m'ont fait parvenir divers échantillons de minerai et plus particulièrement Mr J.P. BESSON de la société Tioxide-France et Mrs B. GERARD et J.M. TRAUTMANN de la société Thann et Mulhouse pour leurs précieux conseils. Mes remerciements vont également, au sein de l'ENS de Cachan, à Mlles G. PINAUD et S. RICHARD du département de Chimie ainsi qu'à Mr P. DENJEAN du LIESSE.

### BIBLIOGRAPHIE

- [1] J.L. VIGNES - Données économiques, industrielles, géographiques sur des produits inorganiques et métaux, Édité par le Centre Documentaire Coopératif EXC-1, Université de Poitiers et le B.U.P. (1989)
- [2] M. BERNARD, F. BUSNOT - Aide-Mémoire de Chimie générale et minérale, Dunod (1978).
- [3] J. BARKSDALE - Titanium. Its Occurrence, Chemistry and Technology, 2<sup>e</sup> ed., Ronald Press Company (1966).
- [4] Documents Tioxide-France, BP 89, 62102 Calais Cedex.
- [5] Documents Thann et Mulhouse, 68800 Thann.