



**HAL**  
open science

**Précipitation des gels de silice en solution aqueuse  
sursaturée à forte acidité: mécanismes et  
mésostructures, application à la filtrabilité des pulpes  
dans les procédés hydrométallurgiques**

Christian Manfoumbi

► **To cite this version:**

Christian Manfoumbi. Précipitation des gels de silice en solution aqueuse sursaturée à forte acidité: mécanismes et mésostructures, application à la filtrabilité des pulpes dans les procédés hydrométallurgiques. Génie des procédés. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2017. Français. NNT : 2017TOU30251 . tel-01925392

**HAL Id: tel-01925392**

**<https://theses.hal.science/tel-01925392v1>**

Submitted on 16 Nov 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



# THÈSE

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

---

**Présentée et soutenue par :**

**M. Christian MANFOUMBI**

le mardi 19 décembre 2017

**Titre :**

PRÉCIPITATION DES GELS DE SILICE EN SOLUTION AQUEUSE SURSATURÉE À  
FORTE ACIDITÉ :  
MÉCANISMES ET MÉSOSTRUCTURES, APPLICATION À LA FILTRABILITÉ DES  
PULPES DANS LES PROCÉDÉS HYDROMÉTALLURGIQUES

---

**École doctorale et discipline ou spécialité :**

ED MEGEP : Génie des procédés et de l'Environnement

**Unité de recherche :**

Laboratoire de Génie Chimique (LGC)

**Directeur/trice(s) de Thèse :**

Mme Martine MEIRELES

**Jury :**

M. Bruno LARTIGES, Professeur, Université Paul Sabatier, GET, Président  
M. Alexandre CHAGNES, Professeur, Université de Lorraine, GeoRessources, Rapporteur  
M. Daniel MEYER, Directeur de Recherche, CEA, LHYS, Rapporteur  
M. Denis BELTRAMI, Ingénieur de Recherche, ERAMET Research, Examineur  
Mme Martine MEIRELES, Directrice de Recherche, CNRS, LGC, Directrice de thèse  
M. Kevin ROGER, Chargé de Recherche, CNRS, LGC, Co-encadrant  
M. Bruno COURTAUD, Ingénieur de Recherche, ERAMET Research, Membre invité

## Résumé

La formation de gels de silice dans les procédés hydrométallurgiques est très souvent problématique pour la performance des étapes de séparation solide-liquide, en raison du colmatage des filtres. Ces étapes interviennent en aval des étapes de lixiviation visant à mettre en solution les éléments d'intérêts, notamment dans des milieux à forte acidité. Egalement mis en solution au cours de ces attaques acides, le silicium précipite alors sous forme d'oxyde de silicium et forme des gels extrêmement préjudiciables à la filtration. Dans le cadre d'une collaboration avec ERAMET Research, centre de recherche d'ERAMET, groupe minier français qui conçoit des procédés hydrométallurgiques, nous avons étudié l'influence des conditions de lixiviation d'un minerai spécifique sur la cinétique de dissolution du silicium ainsi que sur les mécanismes de précipitation de la silice en milieu acide. Nous avons montré qu'en-dessous d'une valeur de pH égale à 2, la silice polymérise pour former des gels suivant des mécanismes indépendants de la composition ionique de la solution. L'étude structurale des gels obtenus, réalisée par diffusion de rayonnement aux petits angles (SAXS) nous a conduit à proposer un modèle pour la mésostructure qui permet de comprendre leur impact sur les vitesses de filtration. Par la suite, des stratégies consistant à modifier la mésostructure des gels par des approches physiques ou physico-chimiques ont été considérées. Les résultats obtenus ont montré la possibilité d'utiliser à court terme ces stratégies pour améliorer la filtrabilité des gels de silice dans un procédé hydrométallurgique.

## Abstract

The formation of silica gels in hydrometallurgical processes is very often problematic for the performance of the solid-liquid separation steps, due to clogging of the filters. These steps are carried out downstream of leaching aiming to solubilize the elements of interests, in particular in solutions with strong acidity. Also dissolved during acidic leaching, the silicon then precipitates in the form of silicon oxide and forms gels extremely detrimental to filtration. In collaboration with ERAMET Research, a research center of ERAMET, a french mining group that designs hydrometallurgical processes, we studied the influence of the leaching conditions of a specific ore on the dissolution kinetics of silicon as well as on the mechanisms of precipitation of silica in an acidic solution. We have shown that below a pH value of 2, silica polymerizes to form gels following mechanisms independent of the ionic composition of the solution. Based, on the structural study of the gels, carried out by small angle radiation scattering (SAXS) we proposed a model for the mesostructure, which explain the impact on filtration rates. Subsequently, strategies to modify the mesostructure of the gels by physical or physicochemical approaches were considered. The results have shown the potentialities of these strategies in the short term to improve the filterability of precipitated silica gels in a hydrometallurgical process.

## Remerciements

---

Les sciences fondamentales et appliquées autorisent aujourd'hui les mobilités géographiques, les connexions humaines et un travail multiculturel desservi par un besoin de connaissances, une volonté de progression et des ambitions de performance. Merci à ERAMET Research d'avoir financé cette thèse et de m'avoir accueilli en son sein. Je remercie également Campus France et l'Etat gabonais pour l'attribution de la bourse qui m'a permis de poursuivre mes études en France après un premier cursus au Gabon.

Martine Meireles et Kevin Roger ont encadré ce travail de thèse avec beaucoup de détermination en m'intégrant dans le milieu des colloïdes et des interfaces et en m'accompagnant progressivement dans ce domaine scientifique. Leurs expertises scientifiques ont été déterminantes sur ce projet. Je les remercie très chaleureusement pour ces années d'apprentissage, leur disponibilité inconditionnelle et leur sympathie. Merci également pour vos soutiens respectifs dans les moments difficiles et vos encouragements à répétition.

Bruno Courtaud et Philippe Ribagnac m'ont permis de faire mes premiers pas dans la recherche au sein des laboratoires d'ERAMET Research d'abord en stage de Master 2 puis en doctorat. J'ai passé de très bons moments à vos côtés, nos nombreuses discussions scientifiques, les critiques très avisées en même temps très amicales m'ont continuellement permis de progresser. Merci pour tous ces moments et cet encadrement scientifique. Je remercie également Denis Beltrami qui a repris l'encadrement après la mutation de Philippe en cours de thèse, apportant beaucoup d'énergie, de dynamique et de rigueur. Merci pour ton apport scientifique, les relectures et corrections de plusieurs documents en particulier ce manuscrit de thèse. Une très grande pensée à Philippe pour tout ce qu'il m'a appris et pour être resté présent jusqu'à la fin malgré la distance.

Valérie Weigel a accepté ma candidature de stage en Master 2 et m'a fait confiance pour cette thèse, Michel Ries a mis en place son financement via le projet Maboumine et a suivi de près son évolution. Je les remercie pour cette marque de confiance et d'avoir très tôt réalisé l'importance de ce projet. Yves Le Quesne et Fabien Burdet ont respectivement pris la direction du département Hydrométallurgie d'ERAMET Research, merci pour l'intérêt que vous avez accordé à ce travail, les propositions techniques à la réalisation de celui-ci et vos encouragements. Je remercie aussi les ingénieurs et techniciens du département Hydrométallurgie pour leur amitié et les moments que nous avons passé ensemble.

Alexandre Chagnes et Daniel Meyer ont pris le soin d'évaluer ce manuscrit de thèse, Bruno Lartiges a endossé la responsabilité de présider le jury et d'examiner ce travail. Je les remercie pour les appréciations qu'ils ont eues du manuscrit, pour les questions qu'ils ont relevées à sa lecture et à la pertinence des différents retours.

Je remercie très chaleureusement les chercheurs avec qui j'ai établi des collaborations, Simon Blancher et Céline Rodriguez du département Minéralogie d'ERAMET Research pour les caractérisations physico-chimiques, Joël Raoult pour l'expérience en continue de reprise du calciné, Yannick Coppel du LCC à Toulouse pour les analyses RMN, Pierre Roblin au LGC pour les analyses SAXS, Laure Latapie, Dominique Mannoni et Amandine Chabaneix pour les analyses par ICP, Sophie Lebouil et Julie Gorge avec qui j'ai commencé à travailler sur la méthode de dosage de la silice par spectroscopie UV-visible.



## Remerciements

---

Merci aux chercheurs du LGC avec qui j'ai eu des interactions sur des sujets liés ou non à la thèse, je pense à Yannick Hallez et à ses expériences numériques sur les colloïdes, à Sébastien Teychene pour la formation sous PHREEQC, à Laurent Cassayre pour les discussions sur les calculs de solubilité, à Patrice Bacchin pour ces conseils, à Olivier Masbernati pour ces encouragements et sa sympathie tout au long de cette thèse.

Je remercie le personnel technique du LGC à la fois pour le montage des manip, les formations sur les outils analytiques, la logistique pour les commandes de matériels et les missions (congrès, réunions à Trappes). J'adresse ainsi mes vifs remerciements à Sébastien, Jean-Christophe, Patrick, Sandrine, Brigitte, Gwénaëlle, Naïma et Régine.

A mes camarades de paillasse et de bureau avec qui j'ai passé d'agréables moments et qui ont partagé avec moi mes/leurs difficultés quotidiennes. J'ai notamment en tête mes aînés en thèse : Ioannis et Brice (merci pour les incessantes discussions en début de thèse), Marina, Paul, Kémie, Sarah, Zenamarkos, Arthur Gaveau, Isabella, Lucia, Emelyne, Arthur Boedec, Johanne, Le, Yandi, Pauline. Merci également aux plus jeunes arrivés récemment Paul, Yin, Mélissa, Ranine, Samir, Thomas, Fatma, Ali, Vincent et Cécilia. Mentions particulières à Vincent et à Cécilia pour toutes les pauses café. Merci également à mes chers amis, doctorants au LAPLACE pour les moments conviviaux à table le midi, clin d'œil à Maïlys, Abdel, Mohamed et Marvin.

Enfin, je n'oublierai pas de remercier et de dédier cette thèse à mes parents Marcel et Rita pour leur soutien indéfectible, à mes frères et sœurs et à notre première descendance Chris, Asmaa, Rosélène, Amalia et Audrey-Abia. Je remercie très affectueusement Erika pour sa présence quotidienne et pour les relectures au cours de la rédaction de ce manuscrit.

## Table des matières

<b>Résumé .....</b>	<b>2</b>
<b>Abstract.....</b>	<b>2</b>
<b>Introduction générale .....</b>	<b>8</b>
<b>1. Contexte de l'étude .....</b>	<b>10</b>
<b>1. Maboumine : un projet stratégique dans la diversification d'ERAMET.....</b>	<b>10</b>
1. 1. Les éléments de valeur du gisement de Mabounié .....	10
1. 2. Les minéraux dans le gisement de Mabounié.....	15
1. 3. Le procédé hydrométallurgique Maboumine.....	18
<b>2. La reprise à l'eau du calciné.....</b>	<b>20</b>
2. 1. La dissolution du calciné et la présence de silicium en solution .....	20
2. 2. La spéciation du silicium dans le calciné .....	23
2. 3. Les vitesses de dissolution et de précipitation du silicium .....	23
2. 4. La présence d'un réseau colloïdal pénalisant pour la filtration .....	25
<b>3. Objectifs de la thèse.....</b>	<b>26</b>
<b>2. Etat des connaissances sur le comportement du silicium en milieux aqueux et dans les procédés hydrométallurgiques.....</b>	<b>28</b>
<b>1. Le silicium en milieu aqueux .....</b>	<b>30</b>
1. 1. Solvatation et spéciation.....	30
1. 2. Les réactions d'hydrolyse.....	33
1. 3. Les réactions de condensation .....	42
<b>2. Stabilité d'une dispersion de silice .....</b>	<b>45</b>
2. 1. Quelques généralités sur les dispersions .....	45
2. 2. Les interactions en solution .....	46
2. 3. Influence du pH et de la force ionique sur la stabilité des dispersions de silice et la nature des réseaux.....	49
<b>3. Gestion de la silice dans les procédés hydrométallurgiques .....</b>	<b>51</b>
3. 1. Contrôle de la sursaturation.....	51
3. 2. Flocculation de la silice.....	54
3. 3. Changer la spéciation et déshydrater les gels de silice .....	56
<b>Conclusion.....</b>	<b>57</b>
<b>3. Matériels et méthodes.....</b>	<b>59</b>
<b>1. Protocoles expérimentaux.....</b>	<b>60</b>
1. 1. La reprise à l'eau du calciné .....	60
1. 2. Précipitation de la silice à partir de solutions synthétiques .....	62
1. 3. Protocole de filtration .....	64
<b>2. Outils analytiques.....</b>	<b>67</b>
2. 1. Mesure de la concentration des éléments dans les solutions .....	67
2. 2. Caractérisation des suspensions et des solides .....	70

2. 3. Analyses des solides .....	75
<b>Conclusion.....</b>	<b>82</b>
<b>4. Etude des méthodes de dosage du silicium par spectroscopie UV-visible .....</b>	<b>83</b>
1. Présentation de la méthode de dosage du silicium par le molybdate.....	84
2. Matériel et méthodes .....	86
3. Essais paramétriques.....	87
3. 1. Effet des ions molybdate sur l'absorbance à 410 nm .....	87
3. 2. Effet de la concentration en ions molybdates sur la vitesse de complexation à 410 nm .....	89
3. 3. Influence du pH sur les vitesses de complexation à 410 nm .....	89
3. 4. Durée de vie des complexes jaune et bleu bêta silicomolybdique.....	91
3. 5. Courbes de calibration à 410 et 800 nm .....	93
<b>4. Validité des méthodes de dosage .....</b>	<b>96</b>
4. 1. Limites de détection et de quantification.....	96
4. 2. Précision, répétabilité et justesse .....	98
4. 3. Domaines de validité .....	100
4. 4. Etude des interférences.....	102
<b>5. Application des méthodes de dosage par spectroscopie UV-visible à l'étude des mécanismes de précipitation de SiO<sub>2</sub> .....</b>	<b>111</b>
5. 1. Vitesses de dépolymérisation et de complexation .....	111
5. 2. Détermination du degré de polymérisation au cours d'une expérience de précipitation.....	115
<b>Conclusion.....</b>	<b>119</b>
<b>5. Comportement du silicium au cours de la reprise à l'eau du calciné .....</b>	<b>120</b>
1. Identification des phases porteuses de Si dans le calciné et comportement des espèces pendant la reprise à l'eau.....	121
1. 1. Protocole de dissolution du calciné .....	121
1. 2. Calculs des solubilités sous PHREEQC .....	122
1. 3. Evolution des phases minérales au cours de la reprise en eau du calciné .....	127
<b>2. Etude de la spéciation de la silice dans les résidus de reprise à l'eau .....</b>	<b>135</b>
2. 1. Analyses MEB-QEMSCAN .....	135
2. 2. Etude de la spéciation du silicium dans les résidus par RMN.....	139
2. 3. Conclusions intermédiaires .....	142
<b>3. Influence du ratio L/C sur les vitesses de dissolution/précipitation.....</b>	<b>142</b>
3. 1. Comportement des espèces en solution à différents ratios L/C.....	142
3. 2. Effet du ratio L/C sur les vitesses de dissolution et de précipitation de l'acide orthosilicique	143
3. 3. Calcul des solubilités de l'acide orthosilicique sur PHREEQC .....	146
<b>Conclusion.....</b>	<b>147</b>
<b>6. Influence des paramètres physico-chimiques sur les vitesses de précipitation et la stabilité des dispersions de silice .....</b>	<b>148</b>
1. Influence des paramètres physico-chimiques sur les vitesses de précipitation à 1 mol/L de H <sup>+</sup>	149
1. 1. Influence de la sursaturation.....	149
1. 2. Influence de la température .....	151
1. 3. Influence de la composition.....	153

1. 4. Etude de la spéciation du silicium dans les précipités par RMN.....	160
<b>2. Influence des paramètres physico-chimiques sur la stabilité des dispersions colloïdales .....</b>	<b>161</b>
2. 1. Influence de la température .....	161
2. 2. Effet du pH .....	162
2. 3. Influence de la composition et de la force ionique .....	164
<b>Conclusion.....</b>	<b>166</b>
<b>7. Impact de la structure des gels sur la filtrabilité des pulpes de reprise à l'eau .....</b>	<b>167</b>
<b>1. Structure et filtrabilité des gels de silice en milieu fortement acide.....</b>	<b>168</b>
1. 1. Structure des gels.....	168
1. 2. Effet de la composition du milieu sur la structure et la filtrabilité .....	176
1. 3. Filtrabilité des pulpes de reprise à l'eau .....	185
<b>2. Stratégies pour améliorer la filtrabilité .....</b>	<b>187</b>
2. 1. Changements de la structure du gel en utilisant un basculement de pH.....	188
2. 2. Ensemencement avec de la silice précipitée .....	196
2. 3. Dilution à l'eau des pulpes après la formation du gel .....	200
2. 4. Bilan sur les stratégies .....	202
<b>Conclusion.....</b>	<b>204</b>
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>205</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>207</b>
<b>Annexes .....</b>	<b>213</b>
<b>Annexe 1: Détermination de la justesse, de la précision et de la répétabilité sur les méthodes de dosage .....</b>	<b>213</b>
<b>Annexe 2 : Résultats des analyses des résidus de reprise à l'eau par RMN.....</b>	<b>213</b>
<b>Annexe 3 : Courbes pour la détermination des constantes de vitesse de précipitation pour les expériences sur solutions synthétiques .....</b>	<b>216</b>
<b>Annexe 4 : Résultats des analyses RMN du <sup>27</sup>Al, <sup>31</sup>P et <sup>1</sup>H sur les silices précipitées.....</b>	<b>217</b>

### Introduction générale

La silice est au cœur de nombreuses problématiques industrielles, aussi bien dans les domaines où elle est fabriquée à façon pour certaines propriétés telles que dans les pneumatiques pour le renforcement des élastomères, que ceux où elle est présente dans les phénomènes d'ensemencement ou de colmatage des procédés. Sa présence naturelle dans l'environnement implique très souvent sa dissolution et sa précipitation dans les conditions du milieu ou des procédés. Ceci est par exemple fréquent dans les procédés géothermaux où la récupération de la chaleur dans les sources chaudes par refroidissement des solutions dans des échangeurs de chaleur entraîne une diminution de sa solubilité et sa précipitation sur les parois des échangeurs. L'accumulation des précipités sur les parois est alors extrêmement pénalisante pour les transferts de chaleur et l'efficacité du procédé.

Des problèmes similaires sont rencontrés en hydrométallurgie où des solutions aqueuses en milieu acide ou basique sont employées pour attaquer les minerais contenant très souvent de du silicium pour récupérer des éléments de valeur dans les gisements. Les attaques acides ou basiques opérées entraînent alors un relargage du silicium en solution sous forme d'un monomère portant des groupements hydroxyde et sa précipitation sous formes de gels de silice extrêmement gênants pour les étapes de séparation solide-liquide notamment en milieu très acide.

C'est dans ce contexte que ces travaux de thèse ont été réalisés au Laboratoire de Génie Chimique (LGC) à Toulouse dans le cadre d'une convention CIFRE avec ERAMET Research le centre de recherche du groupe ERAMET situé à Trappes en région parisienne. Ces travaux s'inscrivent en particulier dans le contexte du projet Maboumine, un projet visant à récupérer du niobium, du tantale et des terres rares dans un gisement polymétallique situé au Gabon.

ERAMET Research a mis en place un procédé de traitement par voie hydrométallurgique impliquant des étapes de dissolution acide entraînant la mise en solution et la précipitation de l'élément silicium soupçonné d'être à l'origine des problèmes de séparation solide/liquide rencontrés sur la partie amont du procédé.

Dans le chapitre 1 nous commencerons ainsi par une présentation succincte du projet Maboumine, des éléments de valeur du gisement et des minéraux contenus dans la mine. Le procédé amont dans lequel se situe la thèse sera également décrit. Le fonctionnement de « l'étape de reprise à l'eau du calciné », la problématique de la dissolution-précipitation du silicium et le lien avec les difficultés sur les étapes de séparation solide/liquide seront abordés plus spécifiquement.

Au fil du chapitre 2, nous réaliserons un état de l'art sur le comportement du silicium en milieu aqueux et dans les procédés hydrométallurgiques. Nous discuterons des mécanismes de dissolution-précipitation du silicium, des paramètres modifiant ceux-ci ou susceptibles de les accélérer ou de ralentir les vitesses avec lesquelles ils se déroulent. Les leviers permettant de faire face aux problèmes liés à la précipitation du silicium dans les procédés hydrométallurgiques seront répertoriés et discutés.

Dans les chapitres 3 et 4 nous présenterons les moyens et dispositifs d'investigation ainsi que les protocoles expérimentaux. Des outils inhabituels tels que l'Evaluation Quantitative des Minéraux par Microscopie Electronique à Balayage MEB-QEMSCAN seront décrits.

Nous aborderons ensuite au chapitre 4 des protocoles de dosage du silicium par spectroscopie UV-visible à 410 et 800 nm spécialement mis en place au cours de cette thèse pour suivre l'évolution du silicium dans des solutions constituées de plusieurs polyélectrolytes et d'oligomères à base de silicium. Nous montrerons également dans cette partie que le protocole de dosage à 410 nm permet de déterminer le degré de polymérisation des oligomères tandis que le protocole à 800 nm peut être utilisé pour suivre l'évolution spécifique de la concentration du monomère ou d'un oligomère au cours d'un procédé de précipitation.

Dans les chapitres 5 et 6, nous étudierons les minéraux contenant du silicium dans le solide concentré en éléments de valeur qui sera lixivié au cours de l'étape de reprise à l'eau du calciné. L'évolution de la composition chimique des minéraux et des solutions pendant la dissolution du solide sera réalisée par le biais de plusieurs outils analytiques DRX, MEB-QEMSCAN, RMN pour les solides ainsi que par ICP et spectroscopie UV-visible pour les liquides. Ceci afin de comprendre comment évolue l'élément silicium dans la phase liquide et dans la phase solide. Les mécanismes par lesquels le silicium précipite dans des solutions constituées de plusieurs polyélectrolytes et à force ionique élevée seront explorés.

L'influence des paramètres physico-chimiques sur les vitesses de dissolution et de précipitation, ainsi que sur les vitesses de formation du gel sera abordée à la fin du chapitre 5 et spécifiquement étudiée dans le chapitre 6 à partir de solutions synthétiques.

Dans le dernier chapitre nous étudierons la forme des objets formés au cours de la précipitation et la structure des gels par la technique de diffusion des rayons X aux petits angles. L'influence de la composition ionique sur la forme des objets et la structure des gels à 1 mol/L de  $H^+$  sera examinée. L'impact des conditions de précipitation du silicium sur la structure des gels et la filtrabilité sera ensuite évalué.

Nous terminerons ces travaux de thèse par une exploration des différentes voies de synthèse permettant de former des réseaux de silice ayant une bonne filtrabilité et nous testerons ces voies sur des solutions du procédé. Nous expérimenterons également d'autres leviers permettant d'améliorer la séparation solide/liquide sur des solutions synthétiques et les solutions réelles.

# 1. Contexte de l'étude

---

## 1. Maboumine : un projet stratégique dans la diversification d'ERAMET

ERAMET, acteur français de la mine et de la métallurgie est un spécialiste mondial des alliages, notamment ceux à base de manganèse et de nickel et de la métallurgie haut de gamme. Face à un marché du nickel instable ERAMET a souhaité se diversifier dans l'extraction de métaux stratégiques tout en continuant à renforcer ses positions actuelles.

Dans ce contexte de diversification, ERAMET a fait l'acquisition d'une mine à Mabounié, au Gabon, contenant du niobium, du tantale, de l'uranium et des terres rares, éléments à fort potentiel sur le marché mondial des métaux.

Depuis 2010, ERAMET Research, centre de recherche et acteur clef dans la R&D d'ERAMET, développe un procédé spécifique de traitement de ce minerai polymétallique par voie hydrométallurgique et sans utilisation d'acide fluorhydrique, acide généralement utilisé pour traiter ce type de minerai.

### 1. 1. Les éléments de valeur du gisement de Mabounié

#### 1.1.1. Le niobium et le tantale

Le niobium Nb et le tantale Ta sont des éléments du groupe 5 de la famille des métaux de transition. Ils ont ainsi de par leur proximité dans le tableau périodique des propriétés physiques et chimiques très proches comme par exemple la conductivité thermique de 53,7 et 57,6 W/m/K respectivement pour le Nb et le Ta, ou encore la conductivité électrique  $6,93 \cdot 10^6$  S/m pour le Nb et  $7,6 \cdot 10^6$  S/m pour le Ta [1]. Ils cohabitent fréquemment dans les minéraux<sup>1</sup> des gisements [2], dans lesquels ils sont généralement présents sous formes d'oxydes. Le Tableau I- 1 présente les minéraux de Nb et de Ta les plus connus avec leurs formules chimiques ainsi que les teneurs en Nb et en Ta dans ceux-ci [1]. L'examen des teneurs en Nb et Ta révèle que la microlite, la tapiolite, la tantalite, la lueschite, la columbite et les pyrochlores sont les minéraux les plus riches en Nb et en Ta. Ainsi les gisements contenant un ou plusieurs de ces minéraux sont intéressants à exploiter pour les compagnies minières surtout lorsqu'ils sont présents à des

---

<sup>1</sup> Un minéral est un solide naturel ou synthétique défini par l'organisation de ses atomes atomique et sa composition chimique.



## Chapitre 1 : Contexte de l'étude

teneurs importantes dans les gisements. Dans le gisement de Mabounié, les pyrochlores ont été identifiés. Les sondages réalisés sur la mine ont montré que les sols étaient assez riches en pyrochlores, d'où l'intérêt d'ERAMET pour ce gisement et ce d'autant plus que les gisements riches en Nb et en Ta sont assez rares [3].

Minéral	Formule	% Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	% Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Columbite	(Fe, Mn)(Nb, Ta) <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	78,72	traces
Tantalite	(Fe,Mn)(Ta, Nb) <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	traces	86,17
Pyrochlore	(Na, Ca) <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (O, OH, F)	75,12	traces
Microlite	(Na, Ca) <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (O, OH, F)	traces	83,53
Tapiolite	(Fe, Mn)(Nb, Ta) <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	1,33	83,96
Ixiovite	(Ta, Nb, Sn, Mn, Fe) <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	8,3	68,96
Wodginite	(Ta, Nb, Sn, Mn, Fe)O <sub>2</sub>	8,37	69,58
Loparite	(Ce, La, Na, Ca, Sr)(Ti, Nb)O <sub>3</sub>	16,15	traces
Lueshite	NaNbO <sub>3</sub>	81,09	traces
Euxenite	(Y, Ca, Ce, U, Th)(Nb, Ti, Ta) <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	47,43	22,53
Struverite	(Ti, Ta, Fe)O <sub>2</sub>	11,32	37,65
Ilmenorutile	Fe <sub>x</sub> (Nb, Ta) <sub>2x</sub> 4Ti <sub>1-x</sub> O <sub>2</sub>	27,9	traces

**Tableau I- 1** : Classification et teneur en niobium et tantale dans les minéraux [1].

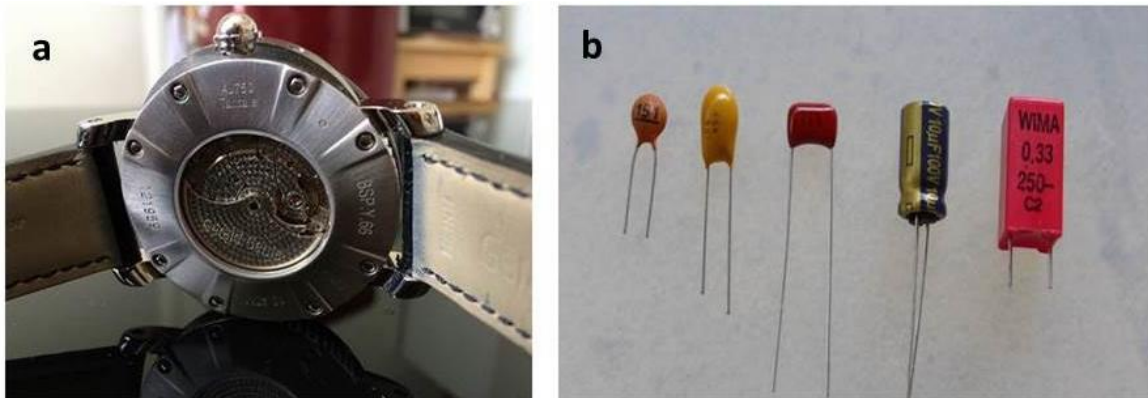
Dans le Tableau I- 1, d'autres minéraux contenant moins de Nb et de Ta tels que la struverite, l'ilménorutile et l'euxenite sont également répertoriés. Ces minéraux peuvent également rendre un gisement attractif s'ils sont présents à fortes concentrations dans les sols.

Le niobium est utilisé comme élément d'alliages dans les aciers et les superalliages afin d'améliorer la résistance mécanique, la dureté et la résistance aux hautes températures des matériaux. Il sert aussi fréquemment de catalyseur ou d'additif dans la fabrication des céramiques. Ainsi le niobium est présent dans plusieurs secteurs d'activités tels que le pétrole pour la fabrication des pipelines, l'automobile pour la synthèse de matériaux légers et résistants, dans le bâtiment pour les constructions hautes et enfin dans les superalliages pour la conception des tuyères de fusées, des IRM et des accélérateurs de particules [4] [5] [6]. La Figure I- 1 illustre l'utilisation du niobium pour la fabrication des aciers.



**Figure I- 1** : Applications du niobium pour la fabrication des aciers. a) alliages de Nb et de Ti utilisés dans le domaine des supraconducteurs. b) viaduc de Millau en France, le pont est constitué d'acier à 0,2% en masse de Nb. c) conduites en acier à base de Nb pour le transport du pétrole.

Le tantale est utilisé en électronique pour ses propriétés diélectriques avec comme débouché principal la fabrication des condensateurs (Figure I- 2b). Il est aussi employé dans l'industrie chimique pour la synthèse des matériaux et pour les superalliages (aérospatial, balistique). Dans les alliages il permet de rendre les matériaux plus durs, ductiles et résistants à la corrosion (Figure I- 2a).



**Figure I- 2** : Quelques utilisations du tantale dans la vie courante. a) montre en acier à base de Ta. b) condensateur électronique à base de Ta utilisés dans les téléphones portables, les guitares, etc.

L'évolution du marché du Nb entre 2004 et 2010 pour différents secteurs d'activités est présentée sur la Figure I- 3. Elle montre qu'il est principalement utilisé pour la fabrication des alliages, en particulier le ferroniobium qui occupe 89% des consommations mondiales de Nb. En comparant également l'évolution de la consommation en ferroniobium sur ces deux années il apparaît que la fabrication du ferroniobium est restée le principal débouché de l'utilisation du Nb. Sa valeur est également constante entre ces deux années, à peu près 89%. Les autres secteurs d'activités concentrent 11%. Dans ces 11%, des variations importantes de la consommation sont observées entre 2004 et 2010. En 2004, la conception des alliages de Nb représentait 8% des autres utilisations, elle est passée à 22% en 2006. D'autres variations dans ces 11% sont également constatées en examinant la Figure I- 3 [7].

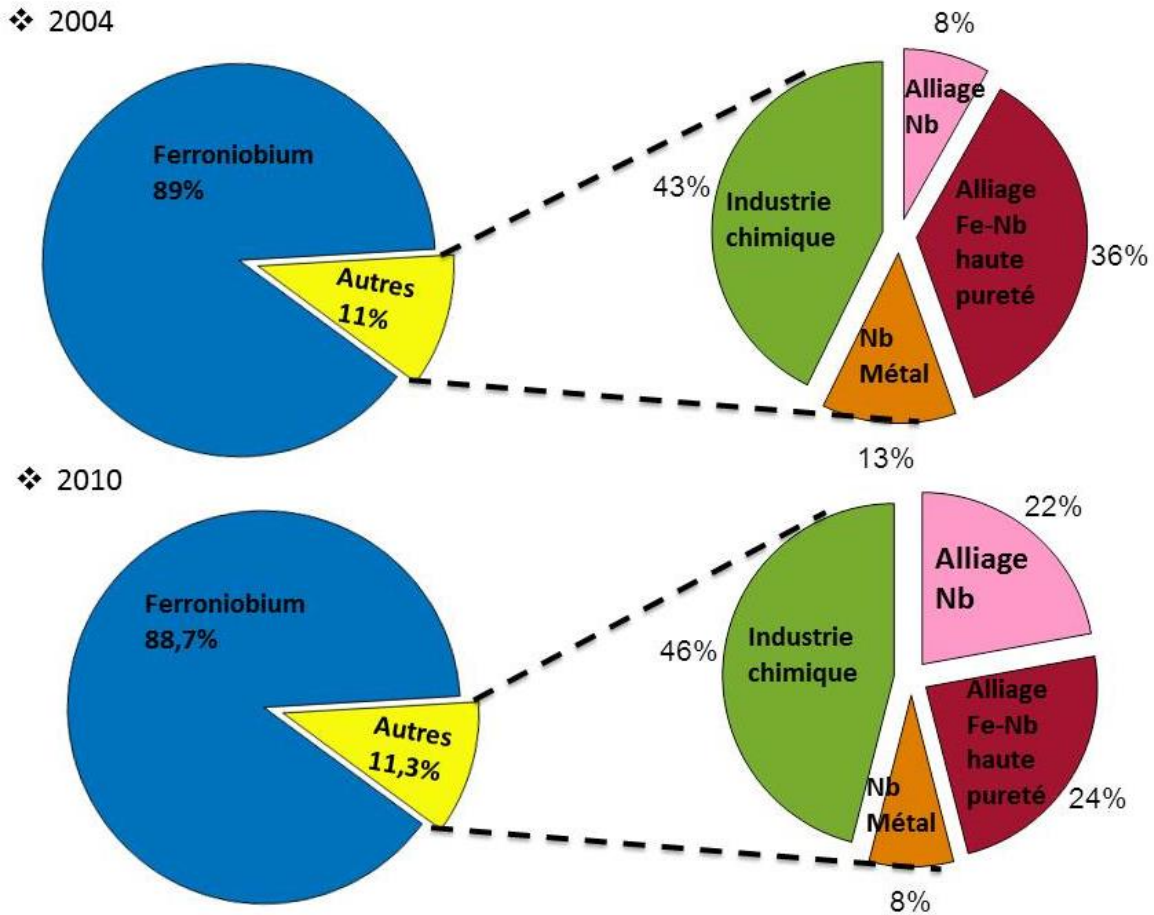


Figure I-3 : Répartition de la consommation de Nb par divers secteurs d'activités en 2004 et en 2010 [7].

Avec un marché stable dans l'utilisation du ferroniobium, ERAMET a choisi de produire majoritairement des concentrés de ferroniobium et en partie des concentrés de Nb et de Ta purs.

### 1.1.2. L'uranium

Il est généralement extrait de la pechblende, un minéral également appelé uranite dont la cristallisation dans la nature fait apparaître environ 300 minéraux différents. L'uranium est un métal lourd, radioactif et émetteur de rayons alpha de période très longue (~ 4,5 milliards d'années pour l'uranium 238 et environ 700 millions pour l'uranium 235). Sa radioactivité, additionnée à celle de ses descendants dans sa chaîne de désintégration génère une puissance de 0,1 watt par tonne, ce qui en fait avec le thorium (quatre fois plus abondant, mais trois fois moins radioactif), la principale source de chaleur tendant à maintenir hautes les températures du manteau terrestre. L'isotope  $^{235}\text{U}$  est le seul isotope fissile naturel. Sa fission libère une énergie voisine de 200 MeV par atome fissionné. Cette énergie est plus d'un million de fois supérieure à celle des combustibles fossiles pour une masse équivalente [8]. De ce fait, l'uranium est devenu la principale matière première utilisée par l'industrie nucléaire, laquelle représente 77%<sup>2</sup> en

<sup>2</sup> <http://www.latribune.fr/entreprises-finance/la-tribune-de-l-energie/10-chiffres-a-connaître-sur-la-france-et-le-nucleaire-479263.html>

France et 12%<sup>3</sup> de la production mondiale en électricité. A l'échelle mondiale l'électricité est encore essentiellement produite par des centrales thermiques et des barrages hydrauliques.

### 1.1.3. Les terres rares

Les terres rares TR également désignées par l'yttrium Y, le scandium Sc et les lanthanides représentent une série de 17 éléments aux propriétés voisines. L'yttrium et le scandium sont classés dans les terres rares lourdes bien qu'ils soient les plus légers en termes de masse molaire. Les lanthanides sont classifiés suivant leur numéro atomique en terres rares:

- légères : La, Ce, Pr, Nd,
- moyennes : Sm, Eu, Gd, Tb, Dy,
- lourdes : Ho, Er, Tm, Yb, Lu [9].

La production mondiale des terres rares est dominée par la Chine qui détient environ 50 % des ressources mondiales [10].

Les terres rares sont présentes dans plusieurs variétés de roches minérales et sont généralement extraites à partir des minéraux suivants [11] :

- la bastnasite, un magma contenant 65-75% en masse d'oxyde de terres rares, qui permet de fournir plus de 80% de la production mondiale des lanthanides. Elle se retrouve principalement en Californie (USA) et en Mongolie (Chine).

- la monazite est un mélange de terres rares légères de phosphates qui représente 55-65% en masse des réserves mondiales des terres rares légères. Elle est souvent associée au granite et est localisée principalement en Australie, en Inde et au Brésil. Jusqu'en 1965, il s'agissait de la principale source de production de terres rares. Son utilisation a considérablement diminué à cause de la radioactivité naturelle due au thorium naturellement présent dans les gisements avec tous ses descendants radioactifs [10].

- la xenotime qui est un mélange de terres rares lourdes de phosphates contenant essentiellement de l'yttrium à hauteur de 25-60% en masse.

- les aluminosilicates tels que la kaolinite, l'illite, la smectite, contenant 0,05 à 0,3% en masse de terres rares. Dans ces minéraux, les terres rares sont en général physisorbées sur des sites permanents chargés négativement.

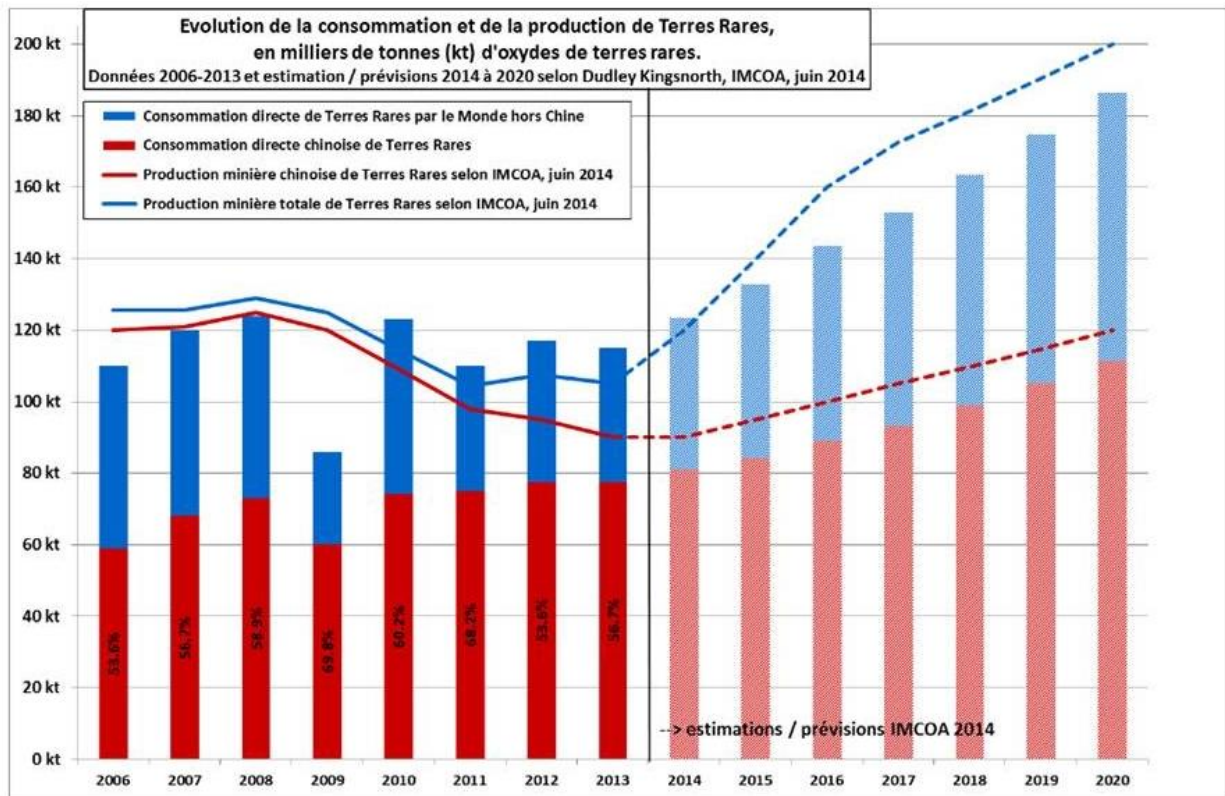
Les terres rares sont des produits essentiels pour l'industrie des nouvelles technologies. Elles sont très utilisées dans la fabrication d'aimants, de lasers, de convertisseurs catalytiques dans l'automobile ainsi que pour la conception de systèmes électroniques. A cause du développement des technologies, il y a une forte demande pour les lanthanides sur le marché international des métaux [12].

La Figure I- 4 présente l'évolution de la consommation mondiale en terres rares de 2006 à 2013, avec des prévisions sur sa consommation entre 2014 et 2020. Les chiffres montrent que la Chine est le principal consommateur de terres rares, à lui seul il représente plus de 50% de la consommation mondiale. Les prévisions indiquent de belles perspectives sur le marché mondial des terres rares dont l'utilisation devrait continuer à augmenter notamment en Chine.

---

<sup>3</sup> <http://www.sfen.org/fr/lenergie-nucleaire/le-nucleaire-dans-le-monde>



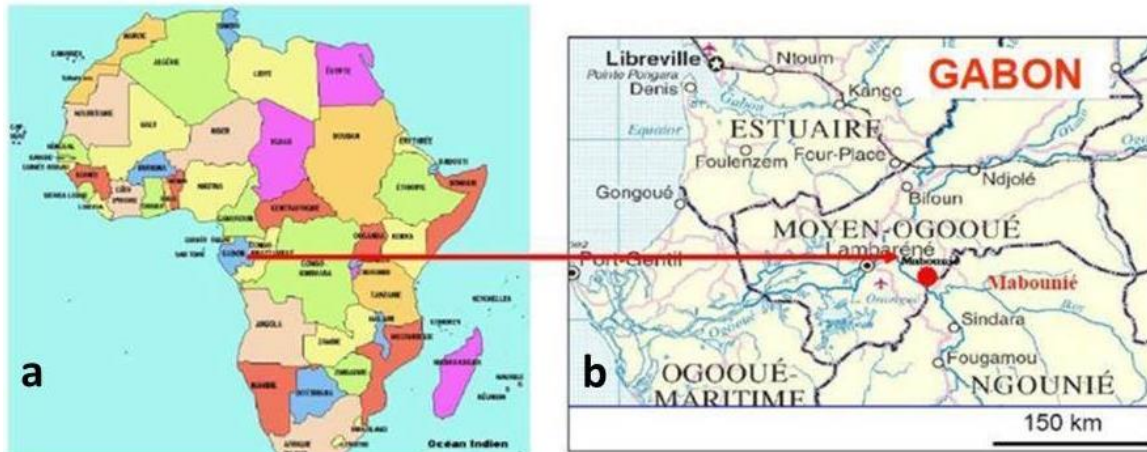


**Figure I- 4 :** Evolution de la consommation des terres rares par la Chine et le reste du monde en milliers de tonnes. Les prévisions de cette consommation et de la production à l'horizon 2020 sont également présentées [12].

Le niobium, le tantale, l'uranium et les terres rares sont des métaux stratégiques pour le développement des nouvelles technologies, essentiel pour répondre aux enjeux mondiaux de demain. Hormis l'uranium, dont la demande a énormément chuté après l'accident de Fukushima, le marché des terres rares, du niobium et du tantale est porteur, raison pour laquelle ERAMET a souhaité s'y positionner en acquérant le gisement de Mabounié.

### 1. 2. Les minéraux dans le gisement de Mabounié

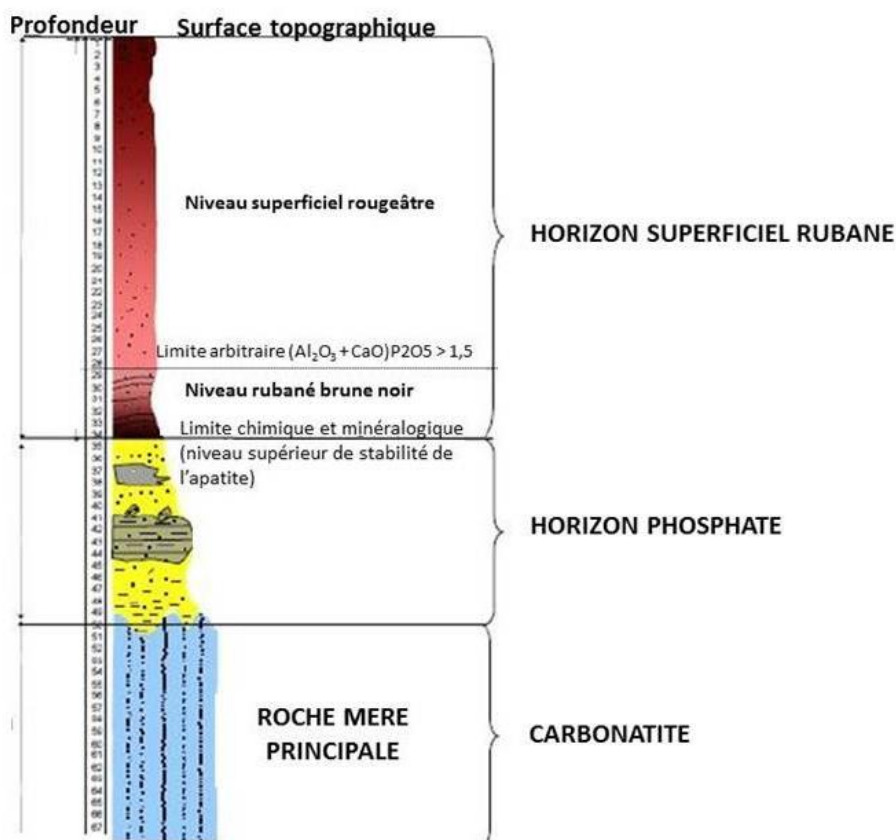
Le projet Maboumine tire son nom du village de Mabounié proche de la mine située au Gabon en pleine forêt équatoriale (Figure I- 5). La découverte du gisement a été faite en 1986 par le Bureau de Recherche Géologique et Minière (BRGM).



**Figure I- 5 :** Localisation du gisement de Mabounié à l'échelle de l'Afrique (a) et du Gabon (b).

La présence des éléments de valeur (Nb, Ta, TR et U) a conduit ERAMET à effectuer des sondages sur une partie du gisement. Celui-ci a été découpé en quatre horizons géologiques différents schématisés sur la Figure I- 6 :

- un horizon superficiel,
- un horizon rubané,
- un horizon phosphaté ou apatitique,
- la carbonatite roche mère du gisement avant altération.



**Figure I- 6 :** Schéma des différents horizons du minerai Mabounié.

## Chapitre 1 : Contexte de l'étude

Les deux premiers horizons sont les plus riches en éléments de valeur et constituent le minerai composite utilisé pour les travaux de recherche en laboratoire et à l'échelle du pilote, échelle intermédiaire entre la future usine et le laboratoire. Les principales phases minérales présentes dans ce minerai sont :

- pour les phases majeures :
  - o la goethite [ $\text{FeO}(\text{OH})$ ],
  - o l'hématite [ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ],
  - o la crandallite [ $\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ],
  - o le quartz [ $\text{SiO}_2$ ].
- pour les phases mineures :
  - o les pyrochlores  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$  où  $\text{A} = \text{U}$ , Terres rares, Na, Ca, Ba, Sr, Th, Zr et  $\text{B} = \text{Nb}$ , Ta, Ti, Fe,
  - o l'ilménite [ $\text{FeTiO}_3$ ],
  - o la chlorite [ $(\text{Fe}, \text{Al}, \text{Mg})_6(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ ],
  - o les phosphates avec la florencite [ $\text{CeAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ ], la monazite [ $(\text{Ce}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Th})\text{PO}_4$ ] et l'apatite [ $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{Cl}, \text{F})$ ].

Les éléments de valeur tels que le niobium, tantale et les terres rares sont contenus dans les pyrochlores et la goethite.

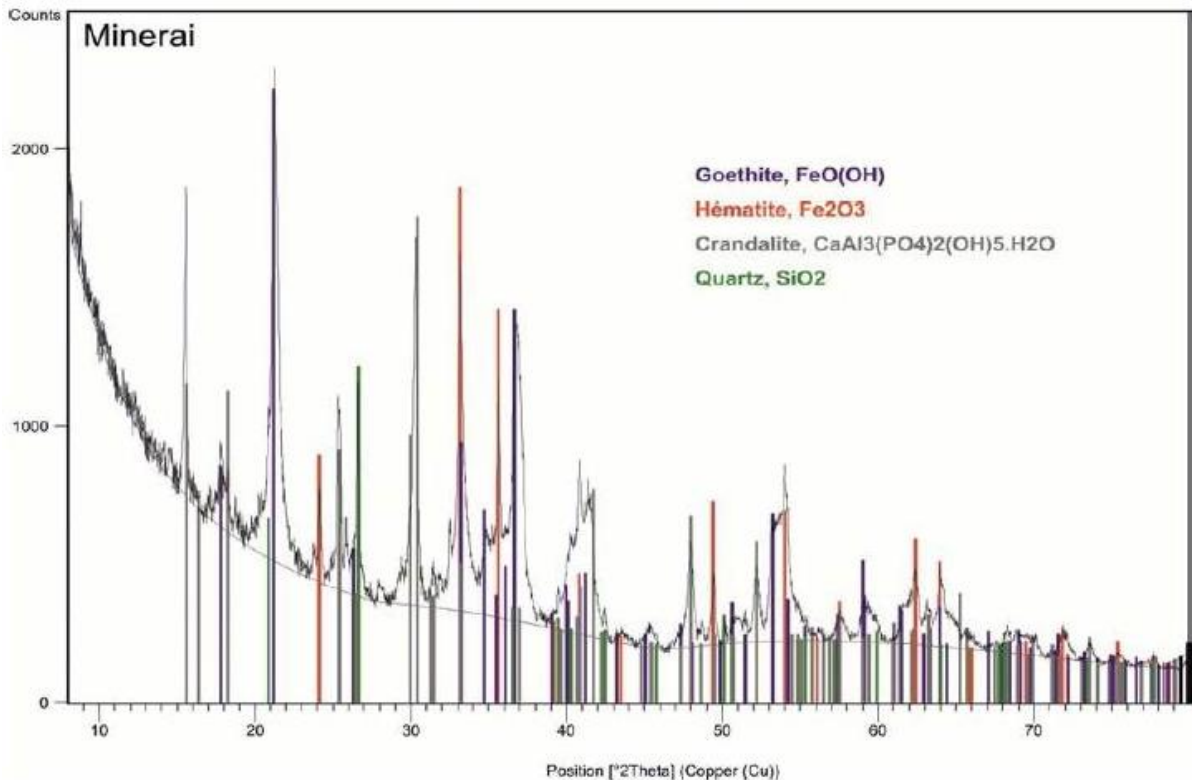
Un procédé minéralurgique a ainsi été développé pour « séparer » les deux phases porteuses d'éléments de valeur des autres phases sans intérêt, de manière à limiter la quantité de matière entrant dans la partie hydrométallurgique du procédé. A l'issue de ce prétraitement, l'analyse élémentaire moyenne du minerai est donnée dans le Tableau I- 2.

Eléments	Al	Ca	Ce	Fe	Mn	Nb	P	Si	Ta	Th	Ti	U	Y
Composition													
en % massique	5,46	1,10	0,5	33,02	1,67	1,59	2,85	3,61	0,04	0,12	2,79	0,03	0,04

**Tableau I- 2** : Composition moyenne du minerai après une étape de prétraitement minéralurgique pour éliminer les phases minéralurgiques ne contenant pas ou peu d'éléments de valeur. Les teneurs sont exprimées en pourcentages massiques.

Le Tableau I- 2 montre que les éléments majoritaires du minerai sont le fer, l'aluminium, le silicium et le phosphore. Le niobium Nb et le Ta représentent respectivement 1,59 et 0,04% du minerai. Le cérium présent à 0,5 %, l'yttrium Y à 0,03%, l'uranium à 0,03% et le thorium à 0,12% contribuent comme le Nb et le Ta à rendre le gisement attractif. Les phases majoritaires et minoritaires citées précédemment ont été déterminées par diffraction de rayons X sur poudre (DRX) (dont un spectre est représenté sur la Figure I- 7) par des analyses microsondes et de microscopie électronique à balayage (MEB) [13]. Les études menées à ERAMET Research ont montré que l'uranium et les terres rares sont essentiellement localisés dans la goethite et minoritairement dans la crandallite [13]. Le niobium et le tantale sont principalement présents dans les pyrochlores, mais à faibles concentrations pour apparaître sur le diffractogramme.





**Figure I- 7** : Spectre DRX du minerai entrant dans le procédé amont de Maboumine. Les phases majoritaires cristallines sont la goethite, l'hématite, la crandalite et le quartz [13].

### 1. 3. Le procédé hydrométallurgique Maboumine

Le procédé est divisé en trois parties : une partie « amont » et deux parties « aval ». La partie amont permet de séparer le niobium et le tantale d'une partie de l'uranium et des terres rares initialement contenus dans le minerai (Figure I- 8). Les étapes aval du procédé servent à récupérer sélectivement chacun des éléments de valeur et à les purifier pour leur commercialisation.

La partie « amont » du procédé qui constitue le cœur de la thèse est présentée sur la Figure I- 8. Plus d'informations sur les conditions opératoires mises en œuvre dans les parties « aval » sont disponibles dans la littérature [14] [15]. Les produits envisagés en sortie des étapes « aval » sont des oxydes de terres rares et d'uranium sous formes  $\text{TR}_2\text{O}_3$  et  $\text{U}_2\text{O}_3$  pour la partie « aval U, T.R », ainsi que FeNb, Nb et Ta purs pour la partie « aval Nb et Ta » sur le schéma de la Figure I- 8.

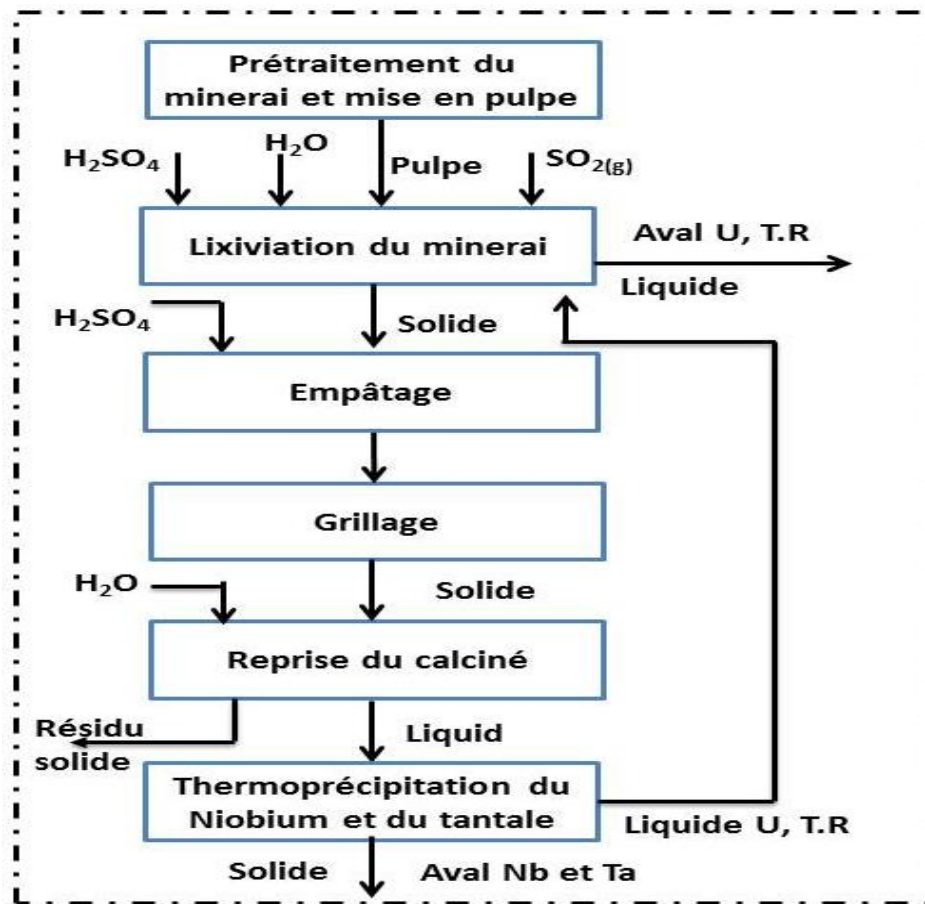
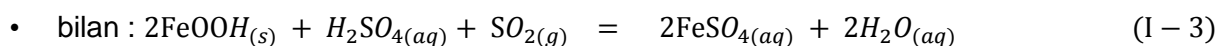
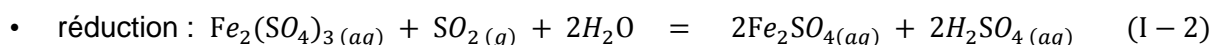
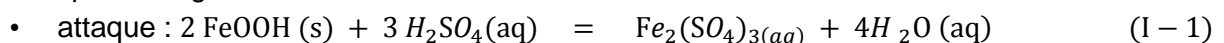


Figure I- 8 : Schéma simplifié de la partie « amont » du procédé Maboumine [13] [14] [16].

Le minéral enrichi est mis en pulpe <sup>4</sup> et mélangé avec la recirculation du filtrat de thermoprécipitation, puis lixivié dans une cascade de réacteurs par ajout d'acide sulfurique concentré à 95%, de dioxyde de soufre et du charbon actif à 95 °C [17].

L'objectif de cette première étape est de mettre en solution les phases facilement lixiviables et de réduire d'environ 60% la quantité de matière à traiter sur le procédé. La lixiviation concerne essentiellement la goethite contenant une partie des terres rares dont environ 10% en masse de la teneur entrante sont mis en solution. Au cours de l'étape de lixiviation, le dioxyde de soufre est utilisé pour réduire le fer(III) en fer(II) afin d'optimiser le bilan acide et réduire la solubilité du niobium. Le charbon actif est utilisé pour catalyser cette réaction de réduction. Les mécanismes réactionnels et les espèces intervenant dans les réactions sont abordés dans les références [15] [17] [18] [19]. Dans le cas du minéral goethite, les réactions de sulfatation et de réduction sont données par les équations I-1 et I-2.

➤ Attaque de la goethite :



<sup>4</sup> La mise en pulpe est une étape du procédé consistant à mélanger le minéral avec de l'eau pour faciliter sa dispersion avant la lixiviation. Elle se fait dans un réacteur agité.

L'équation I-3 représente le bilan lié à l'utilisation du dioxyde de soufre pour la lixiviation, elle montre ainsi l'économie de 1 mole d'équivalent soufre pour mettre en solution 1 mole de goethite.

Il est également important de noter que le niobium et le tantale sont peu solubles dans ces conditions, surtout en milieu fer(II) [17] [20].

A l'issue de la lixiviation, le solide enrichi en niobium, en tantale et en TR est séparé du filtrat liquide contenant l'uranium et une partie des terres rares par décantation et filtration.

Le résidu de lixiviation est mélangé avec de l'acide sulfurique concentré à 95%, c'est l'étape d'empâtage sur le schéma de la Figure I- 8. Le mélange est ensuite introduit dans un four rotatif pour être grillé à 300 °C.

Le grillage permet de décomposer les pyrochlores et une grande partie des autres phases réfractaires contenant les éléments de valeur de manière à pouvoir ensuite les solubiliser lors de l'étape de reprise à l'eau.

Le solide grillé, qui sera appelé calciné par la suite, encore chaud est convoyé vers l'étape dite de reprise du calciné ou reprise à l'eau ayant pour but de mettre en solution les éléments de valeur. Au cours de cette étape, le calciné est mélangé avec de l'eau dans des réacteurs agités et maintenus à une température de 95 °C. Le calciné étant très acide, l'étape de reprise à l'eau se déroule dans des conditions de forte acidité. Au pilote amont de Maboumine cette étape est réalisée à un ratio masse d'eau sur masse de calciné (appelé L/C) égal à 1. La concentration en H<sup>+</sup> libre en solution avoisine alors 1 mol/L. A la fin de l'étape de reprise du calciné, une étape de séparation solide-liquide par décantation et filtration permet de séparer le filtrat contenant le Nb, le Ta, l'U et les TR du résidu appauvri en éléments de valeur, lequel est sorti du procédé avant l'étape de thermoprécipitation.

La thermoprécipitation a pour objectif de faire précipiter le niobium et le tantale tout en laissant les TR et l'U en solution. La solution qui contient les TR et qui a une forte acidité résiduelle est recyclée vers l'étape de lixiviation pour optimiser le bilan acide du procédé. Le solide concentré en niobium et en tantale est envoyé vers la partie « aval » pour être purifié et transformé en ferroniobium [14].

Le procédé hydrométallurgique développé par ERAMET Research a fait l'objet de nombreuses études à l'échelle laboratoire à Trappes (chez ERAMET Research), puis à l'échelle pilote à Bessines-sur-Gartempe sur le site du SEPA d'AREVA afin d'optimiser le fonctionnement du procédé et d'acquérir les données nécessaires pour la construction de la future usine au Gabon. Sur ce procédé, au laboratoire comme à l'échelle du pilote, différentes difficultés ont été rencontrées sur les étapes de séparation solide-liquide et en particulier à l'étape de reprise à l'eau du calciné.

## 2. La reprise à l'eau du calciné

### 2.1. La dissolution du calciné et la présence de silicium en solution

Le solide empâté et grillé contenant l'intégralité du Nb et du Ta ainsi que 90% des terres rares est attaqué au cours de la reprise à l'eau du calciné. Tout l'enjeu de l'étape de reprise à l'eau est de solubiliser les éléments de valeur qui seront récupérés en deux flux grâce à l'étape de thermoprécipitation. Cette étape est donc extrêmement importante. Elle doit garantir l'approvisionnement de l'étape de thermoprécipitation avec un liquide enrichi en éléments de

## Chapitre 1 : Contexte de l'étude

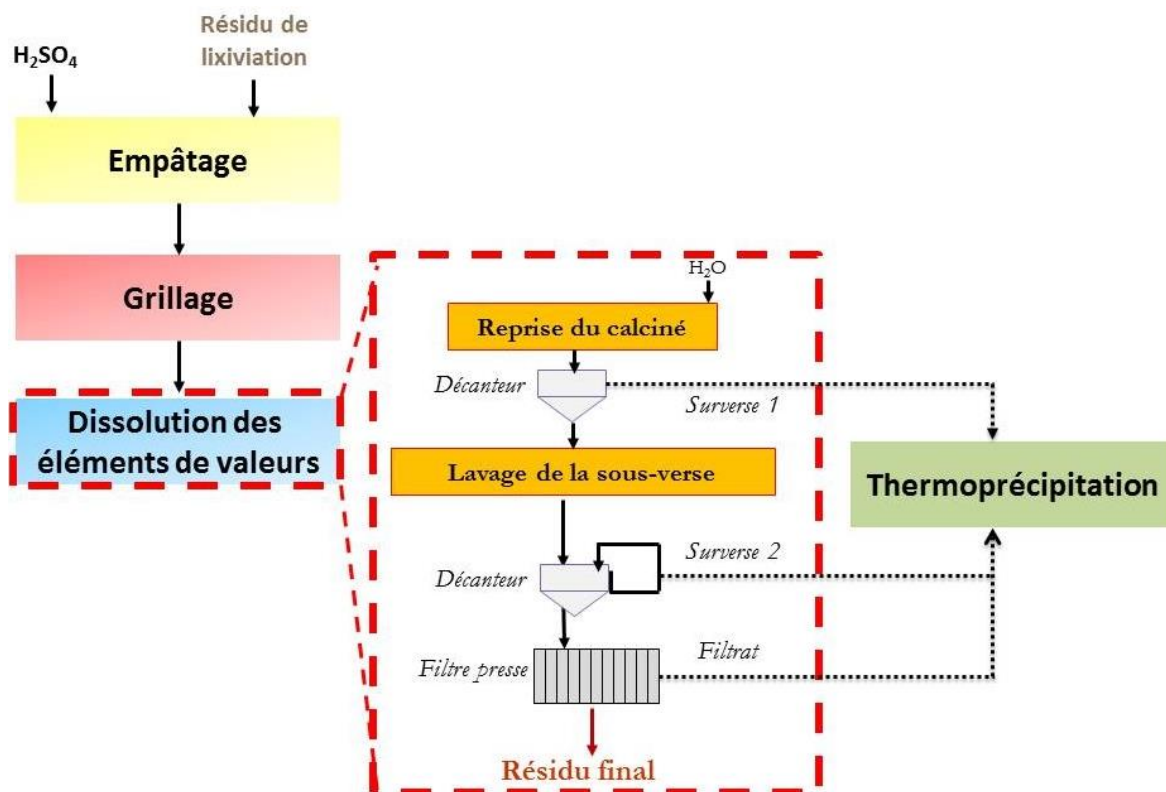
valeur. Les étapes de séparation solide-liquide telles qu'effectuées sur le procédé sont présentées sur la Figure I- 9. Elles se font par décantation et filtration sur filtre presse.

La composition du calciné telle que déterminée chez ERAMET Research est donnée dans le Tableau I- 1. Dans celui-ci les teneurs en Al, Ca, Ce, Fe, P, S, Si ont été déterminées par ICP-OES<sup>5</sup>, les teneurs en Ce et terres rares TR par ICP-MS.

Eléments	Al	Ca	Ce	Fe	Nb	P	Si	Ti
% massique	4,0	1,5	0,4	10,8	1,1	2,3	4,4	1,3

**Tableau I- 3** : Composition en % massique d'une partie des éléments présents dans le calciné déterminée par ICP-MS et ICP-OES. Ceci après une étape de fusion alcaline oxydante avec du peroxyde de sodium puis une reprise de l'échantillon à l'acide chlorhydrique pour obtenir la dissolution totale de l'échantillon.

Comme mentionné précédemment, la reprise à l'eau du calciné s'effectue à un ratio L/C de 1 et à 95 °C. Au pilote cette étape est opérée en continu, le calciné encore chaud et l'eau alimentent le réacteur à un débit moyen de 7,5 kg/h. Ces débits de calciné et d'eau sont fixés pour que les pulpes passent en moyenne 8 h dans le réacteur. La taille et le nombre de réacteurs sont également ajustés pour atteindre cet objectif, par conséquent, 180 kg de calciné sont traités par jour.



**Figure I- 9** : Schéma des opérations unitaires à l'étape de reprise à l'eau du calciné. Dissolution du calciné à un ratio L/C de 1 et 95 °C, suivi des étapes de séparations solide/liquide par décantation et filtration sur filtre-pressé.

<sup>5</sup> ICP-OES pour Inductively Coupled Plasma –Optical Emission Spectrometry et ICP MS pour Inductively Coupled Plasma–Mass Spectrometry sont des techniques d'analyse qui seront décrites au chapitre 3.

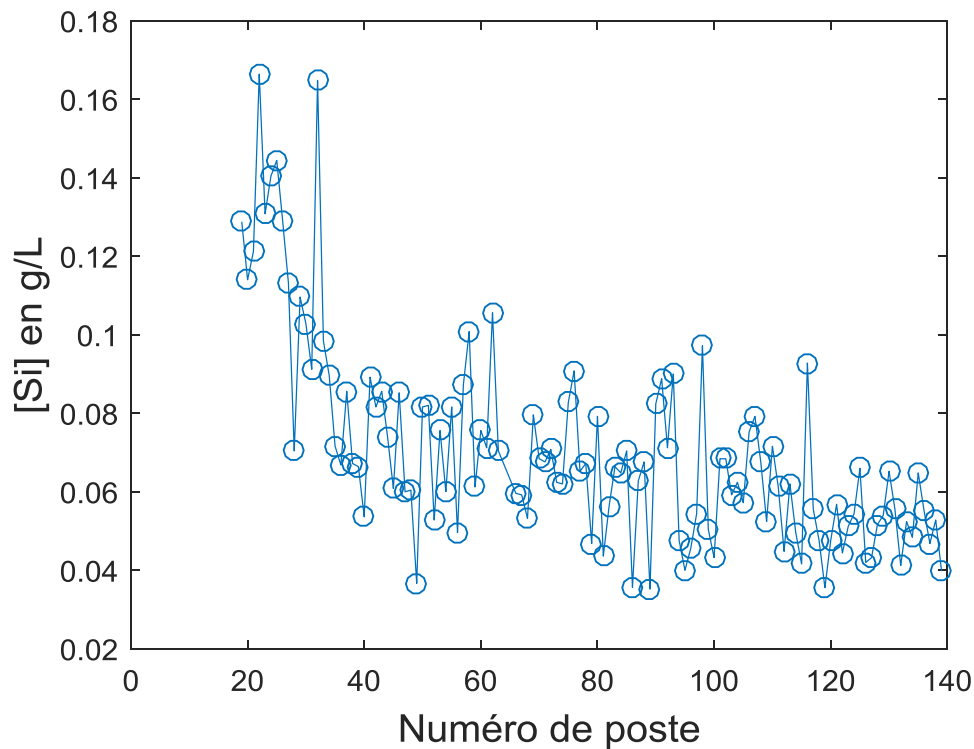
## Chapitre 1 : Contexte de l'étude

A la sortie du réacteur, des pulpes sont prélevées pour des analyses ICP sur le liquide. Ainsi, la concentration des espèces en solution est déterminée toutes les 8 h, ce qui fait trois analyses par jour. Ces 8 h représentent un numéro de poste. Le Tableau I- 4 présente les pourcentages massiques des espèces en solution au poste 93 au cours de la deuxième campagne de pilotage en 2014 appelée 2014-2 réalisée à Bessines. Il s'agit de la campagne la plus aboutie du point de vue du fonctionnement en continu du procédé. Les teneurs élémentaires en solution consignées dans celui-ci sont à peu près équivalentes à celles mesurées sur l'ensemble des postes pendant une campagne utilisant le schéma de procédé de la Figure I- 8, sauf pour le Si.

Eléments	Al	Ca	Ce	Fe	Nb	P	Si	Ti
% en masse dans la solution	3,7	1,0	0,4	10,1	0,9	1,94	0,01	0,95

**Tableau I- 4 :** Pourcentages en masse des éléments dans la pulpe en sortie du poste 93 durant la campagne de pilotage du procédé Maboumine 2014-2. Les teneurs massiques ont été déterminées par ICP-OES.

Les Tableau I- 3 et Tableau I- 4 montrent que les rendements de dissolution sont supérieurs ou proches de 80% pour la plupart des éléments présents dans le calciné notamment Al (92,5%), Ce (100%), Fe (93,5%), P (84,3%) et Nb (81,8%). Ces résultats indiquent aussi qu'une partie du silicium est mise en solution. En regardant l'évolution de sa concentration sur l'ensemble des postes sa teneur varie beaucoup d'un poste à l'autre. Celle-ci est plus élevée sur les premiers postes et diminue avec l'augmentation du nombre de postes (Figure I- 10). **Ainsi, une partie du silicium est dissoute pendant la reprise à l'eau du calciné.**



**Figure I- 10 :** Evolution des paramètres de sortie pour la concentration en silicium soluble en fonction du numéro de poste. Données issues de la campagne de pilotage 2014-2 sur l'étape de reprise à l'eau du calciné.

### 2. 2. La spéciation du silicium dans le calciné

Bien qu'il soit clair que le silicium se dissout, il est cependant difficile de savoir pourquoi celui-ci est mis en solution. Ceci d'autant plus que le seul minéral porteur de silicium identifié dans le calciné est le quartz (Figure I- 11), lequel est insoluble dans ces conditions. La solubilité du quartz étant de 10 mg/L dans l'eau à 90 °C [21]. Le silicium peut également être présent sous forme de silice amorphe, bien que celle-ci soit peu soluble dans ces conditions (310 mg/L à 90 °C dans l'eau [21]), les valeurs des concentrations en silicium mesurées par ICP-OES présentées sur la Figure I- 11, une fois convertie en silice sont alors en-dessous de celle-ci, de l'ordre de 160 mg/L.

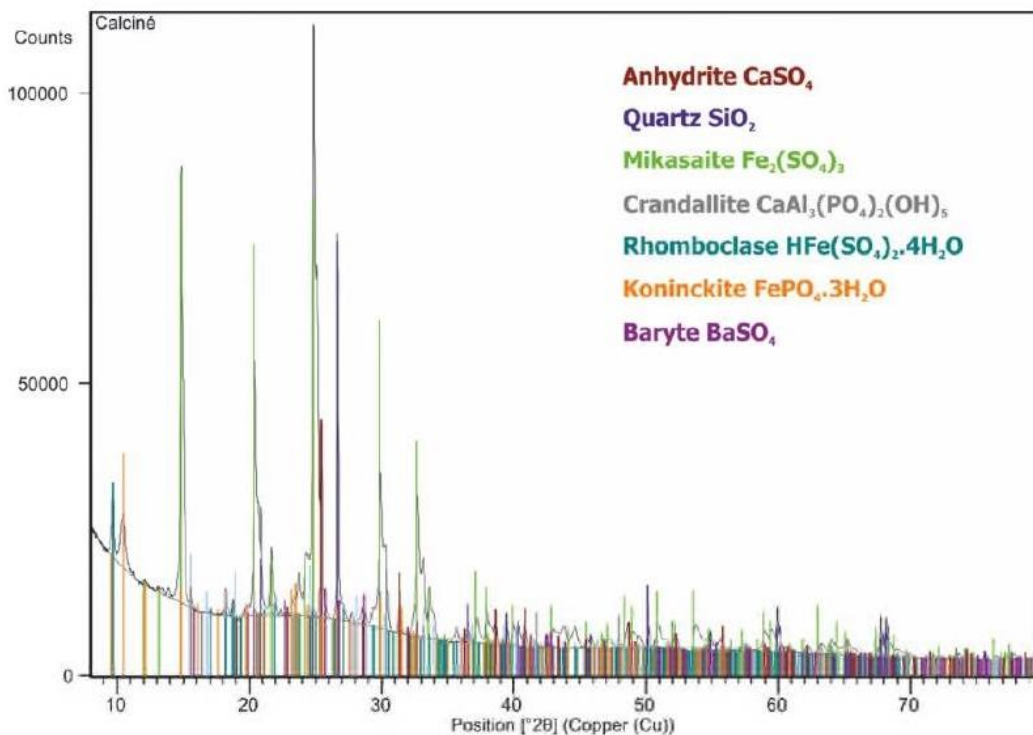


Figure I- 11 : Diffractogramme DRX du calciné avant l'étape de reprise du calciné.

Nous pouvons ainsi nous demander d'où vient le silicium qui se dissout au cours de la reprise à l'eau du calciné. **Serait-ce de la silice amorphe ou existerait-il des minéraux autres que le quartz contenant du Si dans le calciné ?**

### 2. 3. Les vitesses de dissolution et de précipitation du silicium

Il a également été constaté que les changements des conditions opératoires sur les étapes amont du procédé pouvaient avoir des répercussions sur le comportement des suspensions de reprise du calciné se traduisant par exemple par l'absence ou la formation rapide du gel.

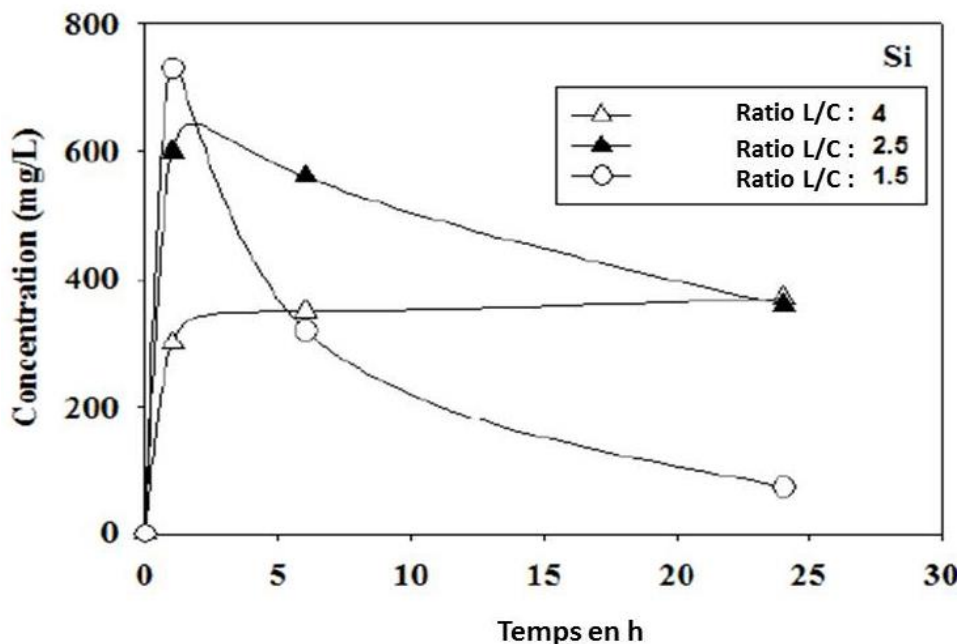
Pour ces raisons plusieurs essais ont eu lieu dans les laboratoires d'ERAMET Research en partenariat avec un laboratoire extérieur pour étudier l'influence des conditions de reprise à l'eau sur les vitesses de dissolution et de précipitation du silicium [22].

Ainsi des expériences en batch de reprise à l'eau du calciné ont été effectuées sous plusieurs conditions de composition ionique, ceci en effectuant des essais à différents ratios liquide sur



calciné (L/C) pour faire varier la composition ionique du milieu. Au cours de ceux-ci les pulpes étaient prélevées dans le réacteur puis centrifugées. Les surnageants étaient analysés immédiatement par ICP-OES après la centrifugation pour étudier le comportement du silicium en solution. L'évolution de la concentration en silicium pour les expériences à différents ratios L/C est présentée sur la Figure I- 12. Celle-ci montre que le silicium se dissout et sa teneur en solution est largement supérieure à celle mesurée au cours des campagnes de pilotage. Elle indique aussi que plus le ratio L/C est faible, plus la quantité de silicium mise en solution est élevée. La diminution de la concentration en silicium soluble est aussi plus rapide lorsque le ratio L/C diminue.

Ces résultats montrent ainsi que plus la masse de calciné engagée pour faire la reprise à l'eau est importante plus la quantité de silicium mise en solution est élevée. Il s'avère aussi au vue des courbes que les concentrations en silicium semblent évoluer vers des plateaux différents. Les conditions de composition ionique de la reprise à l'eau ont donc très certainement un effet sur la solubilité du silicium. De plus, il a également été observé pendant ces essais que les surnageants devenaient troubles après plusieurs heures. Les conditions de reprise à l'eau devraient donc également avoir un effet sur la vitesse de formation du gel et le silicium pourrait être responsable de la formation de ce gel.



**Figure I- 12** : Influence du ratio L/C à 95 °C sur les vitesses de dissolution/précipitation du silicium mesurée par ICP-OES dans les surnageants de reprise à l'eau.

Par conséquent ces études montrent que le silicium se dissout à des concentrations largement supérieures aux solubilités connues pour cet élément en solution aqueuse. Pour cette raison il précipite à des vitesses qui sont influencées par les conditions de reprise à l'eau. En revanche cette étude ne permet pas de savoir quelle est l'influence de la composition sur les vitesses de précipitation du silicium, la vitesse de formation du gel et sa composition chimique.

En effet, la dissolution du calciné entraîne également le transfert de plusieurs espèces en phase aqueuse. Le nombre d'espèces en solution ne permet pas de savoir si c'est la force ionique qui module la vitesse de précipitation du silicium ou si elle est influencée de façon spécifique par certains ions. D'autres questions se posent également sur la façon dont il précipite à savoir s'il



s'associe avec des ions en solution au cours du processus de précipitation. Les analyses des surnageants réalisés par RMN de  $^{29}\text{Si}$  ont montré que le silicium est associé uniquement à des atomes d'oxygène dans sa première sphère de coordination [22]. Le silicium existe ainsi en solution sous forme d'un oxyde ou d'un hydroxyde de silicium.

Les difficultés à étudier la dissolution et la précipitation du silicium s'expliquent essentiellement par les délais entre les prélèvements et l'analyse des échantillons, ainsi que par l'absence d'une méthode permettant d'analyser le silicium soluble dans des solutions contenant des précipités. La précipitation du silicium en solution se poursuit dans les échantillons, ce qui signifie que les concentrations mesurées sur la Figure I- 12 devraient également être sous-estimées comme c'est le cas pour l'analyse du silicium dans les solutions au pilote. De plus la nature du silicium analysée par la méthode ICP-OES suscite des questions car elle peut correspondre à la fois à du silicium soluble ou à une partie du gel dans le surnageant. La méthode ICP-OES ne fait pas de distinction entre des colloïdes de silice en suspension et le silicium soluble (sous forme d'un monomère hydroxyle).

D'autres questions sur la nature des gels c'est à dire la morphologie des objets en solution et leurs impacts sur la séparation solide-liquide restent également en suspens.

### 2. 4. La présence d'un réseau colloïdal pénalisant pour la filtration

Les résultats de certains essais de filtration menés à ERAMET Research sur des pulpes obtenues dans les mêmes conditions opératoires qu'au pilote sont reportés dans le Tableau I- 5. Il présente la vitesse moyenne de filtration  $\vec{v}$  pour des pulpes obtenues dans les mêmes conditions. Les différences entre elles sont que certaines ont été filtrées directement après l'essai de reprise du calciné à température ambiante ou à chaud en maintenant la pulpe à 100 °C (tests 1 et 2). Ils présentent aussi les résultats sur des pulpes filtrées après un et quatre jours suivant leur obtention (tests 3 et 4). Le terme âge ou vieillissement des pulpes est alors employé pour qualifier des pulpes laissées à température ambiante pendant un certain temps. Les caractéristiques des pulpes sont également consignées dans le Tableau I- 5.

La comparaison des vitesses de filtration montre qu'elles sont plus lentes sur les pulpes les plus âgées, par exemple pour les pulpes des essais 3 et 4 la vitesse passe de 54 à 35 L/m<sup>2</sup>/h. Les résultats indiquent aussi que le fait de rechauffer ou de maintenir les pulpes à chaud améliore la filtrabilité comme l'indique les essais 1 et 2. Il peut en revanche être constaté en comparant les essais 3 et 4 qu'après un certain temps de vieillissement, même en préchauffant les pulpes avant la filtration la vitesse moyenne reste faible : les suspensions ne retrouvent pas leurs propriétés macroscopiques [23].

N° essai	Description du test	T(°C)	$\vec{v}$ (L/m <sup>2</sup> /h)
1	Pulpe refroidie avant filtration	19	29
2	Pulpe fraîche maintenue à chaud pendant la filtration	100	85
3	Pulpe âgée d'un jour et rechauffée avant la filtration	90	54
4	Pulpe âgée de 4 jours et rechauffée avant la filtration	90	35

**Tableau I- 5 :** Influence du vieillissement des pulpes et de la température sur la vitesse de filtration [23].

A ERAMET Research et au pilote la solution pour améliorer la filtrabilité des pulpes de reprise à l'eau consiste à les diluer par 2 avant la filtration. L'inconvénient de cette dilution est qu'elle entraîne également la précipitation du Nb donc une diminution du rendement de récupération sur cet élément de valeur. Bien que cette solution engendre la perte des éléments de valeur aucune autre solution n'a été trouvée.

Au stade des études menées à ERAMET Research, la composition chimique et la nature du réseau colloïdal n'ont pas été identifiées et il est également difficile de savoir quels paramètres influencent le plus la formation des gels. L'impact des conditions physico-chimiques du procédé sur la structure ou la morphologie des gels est également inconnu.

### 3. Objectifs de la thèse

Après une étude bibliographique sur la précipitation du silicium en phase aqueuse, en particulier en milieu acide, l'objectif de la thèse qui est d'améliorer la séparation solide-liquide passe par une étude de trois principaux axes.

Le premier porte sur une méthode d'analyse développée pour déterminer la concentration en silicium soluble sans doser dans le même temps les colloïdes de silice. Le but sera d'avoir une méthode permettant de suivre l'évolution de la concentration en silicium soluble dans les solutions de reprise à l'eau du calciné. Pour cela nous nous sommes tournés vers le dosage du silicium par spectroscopie UV-visible. Cette méthode de dosage est connue dans la littérature, mais au vue de la complexité des solutions et surtout des interférences qui peuvent exister, plusieurs essais auront lieu pour implémenter des protocoles permettant de doser le silicium soluble à la reprise à l'eau du calciné.

Une fois la méthode mise en place, celle-ci sera utilisée pour réaliser le deuxième objectif. Celui-ci concerne l'effet de la composition ionique sur la vitesse de dissolution et de précipitation du silicium. Une collaboration avec le département Minéralogie d'ERAMET Research fut établie pour suivre l'évolution des minéraux pendant la dissolution du calciné. L'objectif étant de savoir quels sont les minéraux qui contiennent le silicium et qui entraînent sa mise en solution. Les solides au cours de la dissolution du calciné seront également analysés par RMN pour identifier les ions ou les éléments qui s'associent au silicium lors de sa précipitation.

Pour étudier séparément l'influence d'un ou plusieurs paramètres sur les vitesses de précipitation et pour savoir si la précipitation du silicium conduit à la formation de gels dans les conditions de reprise à l'eau, nous avons choisi d'utiliser des solutions synthétiques. Un contrôle strict des conditions de précipitation du silicium sera effectué afin de découper les effets des paramètres physico-chimiques qui interviennent simultanément lors de la dissolution du calciné et d'examiner chacun leur rôle sur les vitesses de formation du gel.

Le dernier volet porte sur la structure des gels en fonction des paramètres de précipitation ainsi que sur leur filtrabilité. La structure et la vitesse de formation du gel seront étudiées en ayant recours à la technique de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) et à celle de la diffusion dynamique de la lumière (DLS). Les tests de filtration réalisés sur ces gels permettront d'établir des liens entre la morphologie des gels et la vitesse de filtration. Sur la base des résultats obtenus il sera possible de mener des actions pour améliorer la filtration à l'étape de reprise à l'eau du calciné. Ceci en jouant par exemple sur la vitesse de formation du gel ou sur certains paramètres physico-chimiques permettant d'obtenir des réseaux ayant une bonne filtrabilité.

## Chapitre 1 : Contexte de l'étude

---

Des voies de synthèse permettant de construire des réseaux colloïdaux ayant une bonne filtrabilité pourront également être explorées à partir des solutions synthétiques. Les voies de synthèse envisagées devront alors être transposables à la reprise à l'eau du calciné, c'est-à-dire réalisables d'un point de vue technique et garantir la récupération des éléments de valeur.

Les travaux proposés se réfèrent à l'étape de reprise à l'eau du calciné. Toutefois la thèse doit aussi servir à rationaliser le savoir-faire expérimental en termes de mécanismes afin de transposer l'approche méthodologique et les connaissances issues des études en vue d'une démarche de généralisation à d'autres types de procédés dans le domaine de l'hydrométallurgie.

## 2. Etat des connaissances sur le comportement du silicium en milieux aqueux et dans les procédés hydrométallurgiques

---

Le silicium est le deuxième élément le plus abondant de la croûte terrestre après l'oxygène. Il entre ainsi systématiquement dans la composition chimique de la plupart des minerais. Il est présent dans l'environnement sous forme amorphe et de quartz connu sous le nom de silice. Il existe également en inclusion dans des cristallites engendrant plusieurs familles de minéraux appelés les silicates. Les attaques acides ou basiques opérées par les procédés hydrométallurgiques conduisent généralement à sa dissolution et éventuellement à sa précipitation en fonction des conditions physico-chimiques des procédés et du minéral contenant le silicium.

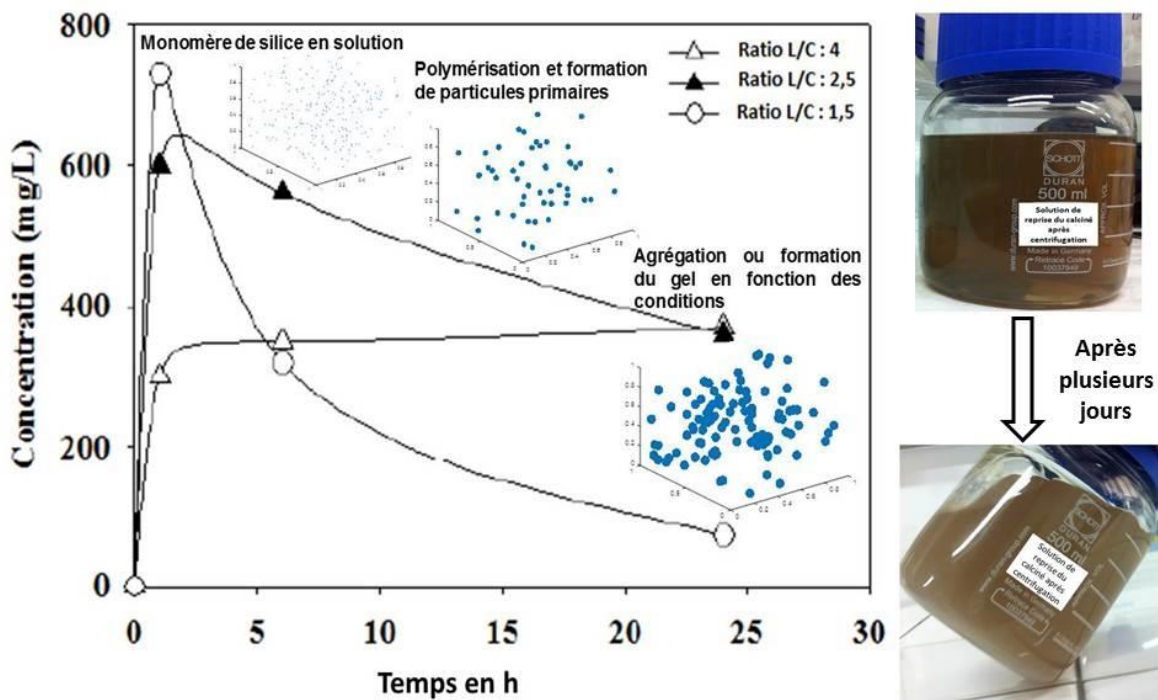
Les mécanismes de dissolution du silicium sont alors importants à étudier puisque ce sont eux qui permettent de comprendre pourquoi le silicium se dissout, de justifier sa formule chimique lorsqu'il passe en solution ainsi que les paramètres qui vont accélérer ou ralentir son processus de dissolution. La formule chimique du silicium et des atomes associés à celui-ci est primordiale quant à elle pour étudier les mécanismes de précipitation et la forme des particules précipitées.

En effet, comme il sera vu plus tard, en milieu aqueux le silicium est soluble à pH basique à partir de pH 10 et l'est très peu en milieu acide en particulier en-dessous de pH 2 [24]. Par conséquent en-dessous de pH 10 il peut être amené à précipiter par des réactions de polymérisation grâce à des réactions de condensation à partir de précurseurs hydrophiles que sont les monomères. Ces monomères réagissent entre eux pour former dans un premier temps des oligomères, des molécules contenant 2 à 100 atomes de silicium, puis des polymères constitués de 100 à 1000 atomes de silicium. Les réactions de condensation finissent par donner naissance à des particules de quelques nanomètres en interactions les unes avec les autres. Suivant les conditions physico-chimiques du milieu réactionnel elles peuvent rester

## Chapitre 2 : Etat des connaissances sur le comportement du silicium en milieux aqueux et dans les procédés hydrométallurgiques

stables en solution pour former un sol<sup>6</sup> ou au contraire s'agréger pour former des gels de particules<sup>7</sup> ou des gels polymériques.

Les différentes étapes conduisant à la formation des gels à partir des processus de dissolution et de précipitation du silicium sont illustrées sur la Figure II- 1. Celle-ci correspond à l'évolution de la concentration en silicium soluble pendant une étape de reprise à l'eau du calciné pour différents ratios L/C. Elle montre un processus de dissolution marqué par une augmentation de la concentration en silicium suivi de la précipitation caractérisée par une diminution de celle-ci. Les différentes images décrivent les étapes de polymérisation entraînant la formation des particules primaires qui s'agrègent ensuite pour former un gel. Les photos montrent que pour une composition ionique constante la solution se transforme en gel après plusieurs jours.



**Figure II- 1** : Variation de la concentration en silicium dans la phase liquide mesurée au cours des expériences de reprise à l'eau du calciné à différents ratios L/C et à 90 °C. Les concentrations ont été déterminées par ICP-OES. Les schémas représentent les mécanismes de polymérisation-précipitation du silicium pouvant expliquer la formation du gel illustrée sur les photos. Les photos présentent l'aspect du surnageant directement après la reprise à l'eau à un ratio liquide/calciné de 2 et après plusieurs jours.

Ce chapitre commence par un état des connaissances sur le comportement du silicium en milieu aqueux. Les mécanismes de dissolution et de précipitation par condensation moléculaire sont rappelés. Les paramètres influençant ces mécanismes et ceux entraînant la formation des gels sont également décrits. La deuxième partie s'intéresse à la gestion des problématiques liées à la formation des gels de silice dans les procédés hydrométallurgiques.

<sup>6</sup> Une solution contenant des particules dispersées dans un état stable et en suspension dans le liquide.

<sup>7</sup> Habituellement appelé des précipités, ils sont si denses qu'ils sédimentent dans les solutions. La séparation macroscopique des phases solide-liquide est très nette dans ces suspensions.

### 1. Le silicium en milieu aqueux

La dissolution du silicium a été étudiée à la fois sur des systèmes naturels comme l'opale, un gel de silice amorphe, la silice cristalline (le quartz) et les silicates pour comprendre les processus de dissolution qui interviennent dans les eaux souterraines. Cette thématique intéresse également les biologistes qui étudient les molécules ayant des architectures à base de silicium présentes chez certains organismes vivants comme les diatomées et les radiolaires. L'émergence des procédés hydrométallurgiques a également conduit les chimistes à analyser la réactivité des minéraux à base de silicium face aux attaques acides [25].

Pour réaliser ces études les chercheurs se sont tournés vers des solides synthétiques plutôt que d'utiliser des solides naturels car avec ces derniers il est beaucoup plus facile de contrôler les paramètres physico-chimiques au cours des expériences.

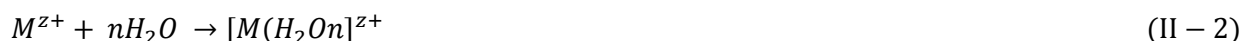
Les travaux réalisés à la fois sur les solides naturels et sur des poudres synthétiques s'accordent sur le fait que la dissolution du silicium intervient par rupture des liaisons siloxanes (Si–O–Si) ou des liaisons semi-métalliques dans les silicates (rupture de la liaison O–M dans Si–O–M) constituant le squelette des molécules [26]. La dissolution est aussi décrite par plusieurs auteurs comme étant un processus de désagrégation continu entraînant le passage des monomères de silicium en solution sous la forme d'un tétrahydroxyde de silicium ou acide orthosilicique  $\text{Si}(\text{OH})_4$  selon l'équation II-1 [27] [28].



Pour comprendre pourquoi l'hydrolyse conduit au monomère  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  ou à d'autres types de monomères en fonction du pH, les propriétés acido-basiques des cations en solution aqueuse peuvent être utilisées pour justifier la nature des ligands entourant le silicium dans sa première sphère de coordination bien qu'il s'agisse d'un métalloïde<sup>8</sup>.

#### 1. 1. Solvation et spéciation

Lorsqu'un cation est solvaté par l'eau, il y a transfert de charge depuis l'eau vers le cation métallique  $\text{M}^{z+}$ . Ce processus aboutit à la formation d'un complexe chargé comme l'indique l'équation II-2 [29].



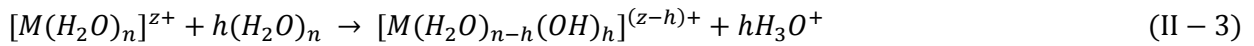
Ce transfert implique une augmentation partielle de la charge de l'hydrogène rendant la nouvelle molécule moins acide au sens de Lewis, qui définit les acides comme étant des entités capables d'accepter un doublet d'électrons. Le complexe formé est alors susceptible d'être déprotoné pour former des complexes de plusieurs types. L'équation II-3 donne l'expression générale d'un complexe formé par réaction entre le complexe solvaté par l'eau et l'eau libre c'est-à-dire non liée à un ion en solution. Le nombre de déprotonation de la réaction (h) permet de définir le type de complexe formé [29].

---

<sup>8</sup> Les métalloïdes sont des éléments chimiques aux propriétés intermédiaires entre celles des métaux et des non métaux comme la conductivité électrique. Ils sont par exemple très utilisés pour la fabrication des semi conducteurs.



## Chapitre 2 : Etat des connaissances sur le comportement du silicium en milieux aqueux et dans les procédés hydrométallurgiques

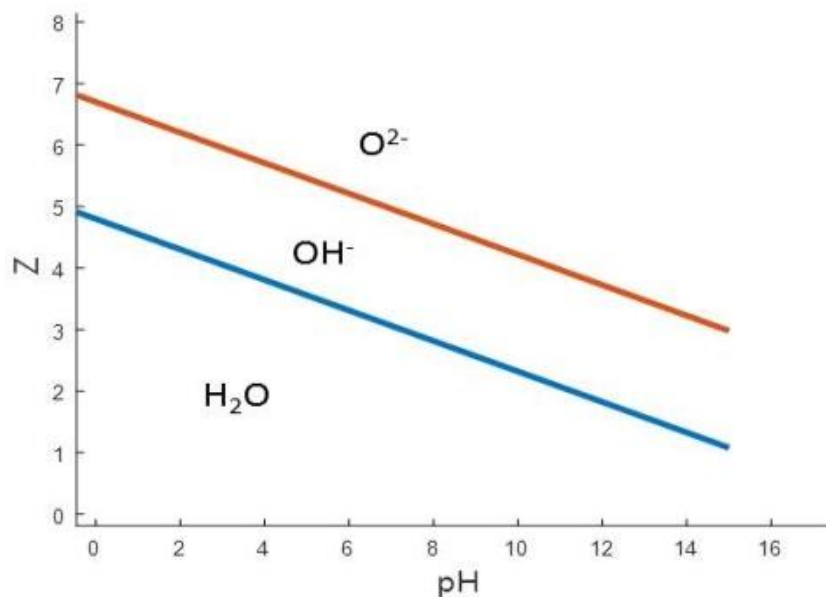


Dans cette équation n représente le nombre de solvation du cation, h le nombre de déprotonation lié à la réaction d'hydrolyse, z le degré d'oxydation du métal et (z-h)<sup>+</sup> la charge du complexe formé après hydrolyse.

Suivant la valeur de h des complexes différents sont obtenus :

- si h = 0, le précurseur reste un cation aqueux ( $[MO_nH_{2n}]^{z+}$ ).
- si  $0 < h < n$ , il y a formation d'un hydroxy aqua complexe de type  $[M(H_2O)_{n-h}(OH)_h]^{(z-h)+}$ .
- si h = n formation des hydroxy complexes  $[M(OH)_n]^{(n-z)-}$ .
- si  $n < h < 2n$ , il y a formation d'un oxo hydroxy complexe de type  $[M(O)_x(OH)_{n-x}]^{(z-x)+}$ .
- Si h = 2n, les complexes sont formés oxo  $[MO_n]^{(2n-z)-}$ .

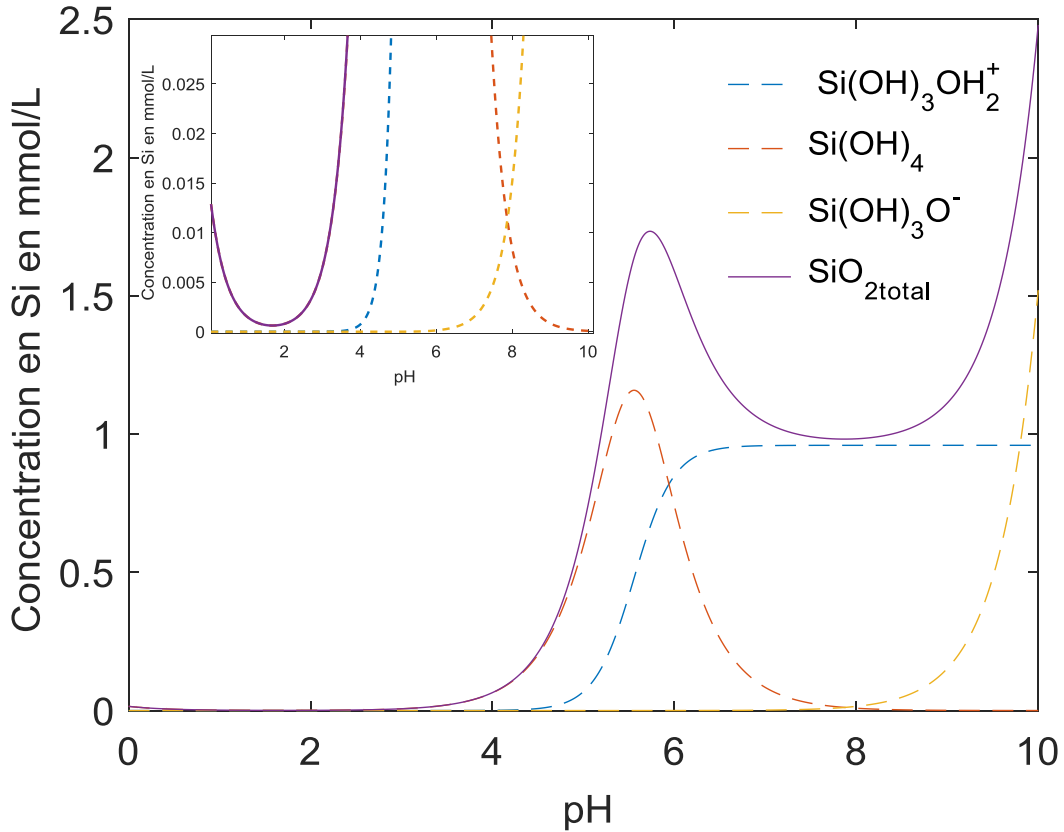
La spéciation d'un complexe dépend donc de sa charge, de son nombre de coordination, de l'électronégativité du métal et principalement du pH de la solution. Les effets typiques du pH et du degré d'oxydation du métal sur la nature du complexe formé sont montrés sur la Figure II-2 [30]. Celle-ci montre que l'augmentation du pH favorise la formation des complexes hydroxo et surtout des formes oxo. La formation des complexes mixtes, i.e. constitués de plusieurs types de ligands dépend du degré d'oxydation et du pH. En-dessous d'un degré d'oxydation de 3 les aquas complexes existent entre pH 0 et 10, à partir de pH 10 ils forment des complexes mixtes de type oxo-hydroxo. Ils sont en revanche formés à partir de pH 6 lorsque le degré d'oxydation est proche de 4. Pour des degrés d'oxydation supérieurs à 4, les formes oxo et hydroxo apparaissent quel que soit le pH. Le diagramme montre aussi qu'il n'est pas possible pour un métal de posséder les trois types de ligands.



**Figure II- 2** : Effets du pH et de la charge du métal sur la nature des complexes formés par les métaux avec différents types de ligands [6].



Dans le cas du silicium, son degré d'oxydation est de 4, les études concernant la spéciation du silicium sont en accord avec cette théorie. Le silicium forme un complexe aqua-hydroxo en-dessous de pH 4, un hydroxo complexe entre pH 4 et 9, et des oxo-hydroxo complexes au-delà de ce pH [31]. La Figure II- 3 est un diagramme de spéciation du silicium en fonction du pH établi entre pH 0 et 10. Il donne à la fois la spéciation du silicium et les zones de prédominance des différentes formes.



**Figure II- 3 :** Diagramme de spéciation du silicium en fonction du pH à 25 °C reproduit avec le modèle et les données issues de la littérature [4].

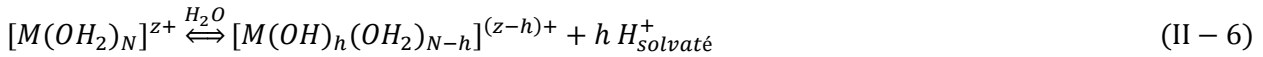
La Figure II- 3 montre que le silicium est très peu soluble pour des pH inférieurs à 4, alors que sa solubilité devient importante à partir de pH 10. Elle indique aussi que la forme prédominante du silicium est  $\text{Si(OH)}_4$  en dessous de pH 5 et qu'au-dessus de pH 5, son hydrolyse produit des espèces ioniques. *Jolivet* [32] utilise un modèle de charge partielle pour calculer le nombre de déprotonation ( $h$ ) des métaux afin de déterminer leur spéciation. Il proposa ainsi l'équation II-4 pour calculer le nombre de déprotonation  $h$  de l'acide orthosilicique en milieu acide jusqu'à pH 0, et l'équation II-5 en milieu basique jusqu'à pH 14.

$$h = 1,36 z - 0,4 N - \frac{(2,621 - \chi_M)}{\sqrt{\chi_m}} \quad (\text{II} - 4)$$

$$h = 1,14 z - 0,25 N - \frac{(0,836(2,341 - \chi_M))}{\sqrt{\chi_m}} \quad (\text{II} - 5)$$

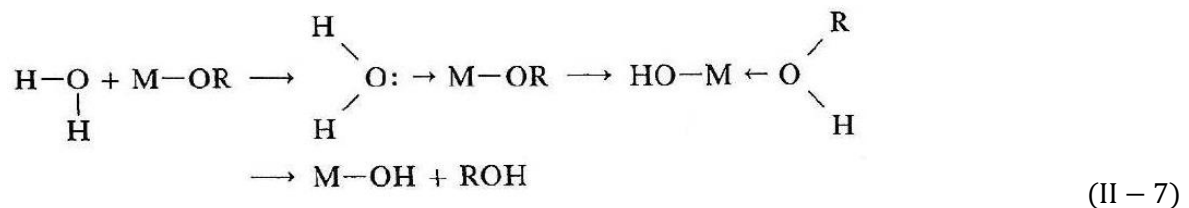
## Chapitre 2 : Etat des connaissances sur le comportement du silicium en milieux aqueux et dans les procédés hydrométallurgiques

Dans les équations II-4 et II-5,  $z$  représente la valence du métal (4 pour Si),  $N$  le nombre de coordination du métal (4 pour Si),  $\chi$  l'électronégativité du métal (1,74 pour Si). La détermination du nombre de déprotonation  $h$  est ensuite utilisée pour déterminer la spéciation à partir de l'équation II-6.



Ainsi entre pH 7 et 10, les équilibres acido-basiques conduisent à la formation de  $Si(OH)_3O^-$ . Entre pH 5 et 6,5 la forme acide  $Si(OH)_3OH_2^+$  et la forme neutre  $Si(OH)_4$  coexistent à des concentrations proches. Aux pH extrêmes c'est-à-dire vers 14 et 0, la spéciation du monomère de silicium est  $SiO_2(OH)_2^{2-}$  (pH 14) et  $Si(OH)_3(OH_2)^+$  (pH 0) [33]. **Le nombre de déprotonation détermine la spéciation du monomère de silicium en solution aqueuse.**

Pour les complexes métalliques comportant d'autres ligands que oxo, hydroxo ou aqua, une hydrolyse peut se produire. Les mécanismes possibles sont à la fois l'addition  $A_N$  et la substitution nucléophile  $S_N$  impliquant le transfert de protons de l'eau vers le ligand. A l'issue de l'attaque nucléophile par l'eau, la coordinance du métal qui se trouve dans un état de transition est rétablie. L'élimination du ligand entraîne la formation d'une fonction hydroxyle sur le complexe [34]. L'équation II-7 présente ces mécanismes à partir d'un métal portant un ligand alcoxyde  $RO^-$ .



### 1. 2. Les réactions d'hydrolyse

Les réactions d'hydrolyse de la silice ont principalement été étudiées à partir des précurseurs alcoxydes [35] [36] [37]. Comme pour les cations métalliques, les résultats s'accordent sur le fait que les réactions d'hydrolyse se déroulent par  $A_N$  et  $S_N$ .

Après avoir présenté les mécanismes d'hydrolyse de la silice et étudié l'impact du pH, du nombre de déprotonation et du nombre d'oxydation sur la spéciation des complexes en solution aqueuse, nous pouvons désormais nous intéresser à l'influence de la spéciation du silicium et des paramètres physico-chimiques sur les réactions d'hydrolyse.

#### 1.2.1. Influence de la spéciation du silicium

Comme mentionné en introduction dans ce chapitre le silicium peut exister à l'état solide sous formes de gel amorphe, de quartz ou de minéraux silicatés. Le caractère covalent de la liaison silicium-oxygène dans les minéraux la rend très peu sensible aux attaques acides. Ainsi, le quartz et la silice amorphe sont très peu solubles en-dessous de pH 8 car constitués uniquement d'atomes de silicium et d'oxygène pour le quartz, et d'atomes de silicium, d'oxygène et d'hydrogène pour la silice amorphe.

## Chapitre 2 : Etat des connaissances sur le comportement du silicium en milieux aqueux et dans les procédés hydrométallurgiques

Dans les silicates, l'anion silicate  $\text{SiO}_4^{4-}$  est associé à des cations par une ou plusieurs liaisons entre un groupement  $\text{SiO}$  et un cation. La polarité de la liaison semi-métallique oxygène-cation est responsable de la stabilité du minéral face aux attaques acides. Un classement des silicates en fonction de leurs aptitudes à être lixivés par un acide et leurs modes de dissolution a été établi par *Terry* comme suit [25] [38] :

– **la dissolution congruente** : décrite comme la dissolution complète du cation métallique et du silicate à cause du faible potentiel ionique du cation pontant l'oxyde de silicium. C'est le cas par exemple des silicates de zinc ou de magnésium facilement lixivables par les acides.

– **la dissolution incongruente** : rapportée comme étant un processus de dissolution partielle entraînant uniquement la dissolution du cation.

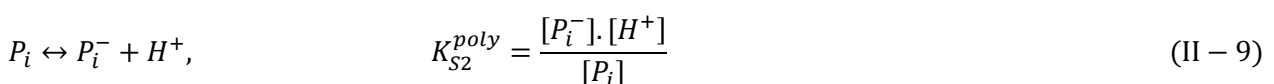
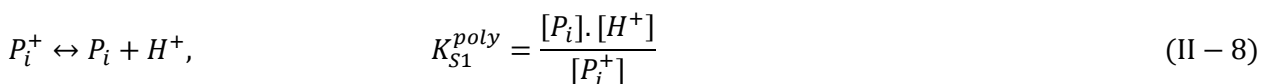
– **la dissolution nulle** : elle concerne les silicates à fortes valences tels que : l'aluminium, le fer, le vanadium, le manganèse, le zirconium, etc.

### 1.2.2. Influence du pH

Les vitesses de dissolution de la silice entre pH 1 et 10, dans l'eau en absence de sels que nous présentons dans un premier temps ont largement été étudiées par *Seidel* [27] à partir de gels de silice amorphe. Il a ensuite examiné l'influence des sels pour différentes concentrations en chlorure de sodium  $\text{NaCl}$  que nous abordons dans un second temps.

Au cours de ces expériences les gels utilisés étaient dans un premier temps lavés plusieurs fois à l'eau pour éliminer les traces de sels dans le solide. Ils étaient ensuite séchés à  $110^\circ\text{C}$  afin d'évaporer toute l'eau pour connaître de façon précise la masse initiale de silice utilisée. La surface spécifique des gels déterminée par la méthode BET était de  $22,8\text{ g/m}^2$ . Les images prises par microscopie électronique à balayage (MEB) sur les poudres montraient des objets se présentant sous forme de particules sphériques. Les expériences de dissolution étaient effectuées pour une masse donnée de silice. Au cours de celles-ci, l'acide orthosilicique était dosé par spectroscopie UV-visible à  $800\text{ nm}$  en utilisant la méthode au bleu de molybdène [39].

Les résultats expérimentaux portant sur la dissolution du gel dans l'eau entre pH 1 et 10, à différentes concentrations en  $\text{NaCl}$  sont données dans les références [26] [40]. Grâce à ces résultats, un modèle de dissolution basé sur le fait que lorsque les particules sont mises en solution dans l'eau, les groupes à la surface sont d'abord solvatés et sont susceptibles d'acquérir une charge positive, négative ou conserver leur neutralité. Tout dépend du pH de la solution. Les équilibres de protonation ou de neutralisation de la charge des particules  $P_i$  sont décrits par les équations II-8 et II-9.



Dans ces équations  $P_i$  représente une particule possédant des sites chargés positivement  $P_i^+$  de type  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})^+$ , des sites neutres  $P_i \equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{OH})_3$ , des sites

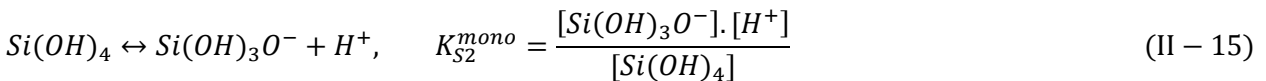
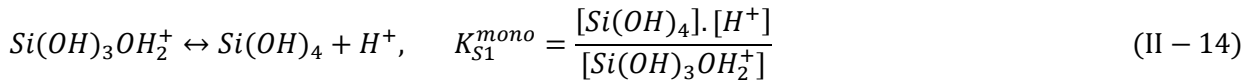
## Chapitre 2 : Etat des connaissances sur le comportement du silicium en milieux aqueux et dans les procédés hydrométallurgiques

chargés négativement  $P_i^- \equiv \text{Si-O}-(\text{OH})_2\text{O}^-$ .  $K_{S1}^{\text{poly}}$  et  $K_{S2}^{\text{poly}}$  représentent respectivement les constantes d'équilibre pour la protonation et la déprotonation de la surface.

Après cette étape de solvatation, les particules sont hydrolysées et relarguent le monomère M de silicium en solution (sous forme  $\text{Si}(\text{OH})_4$ ). Ainsi pour les particules  $P_i^+$ ,  $P_i^-$  et  $P_i$  les réactions d'hydrolyse sont données par les équations II-10 et II-12. Les équations II-11 et II-13 sont des réactions de condensation que nous examinons au paragraphe 1. 3. Dans ces équations les  $k_i$  représentent les constantes de vitesse des réactions.



Une fois en solution, en fonction du pH, l'acide orthosilicique M est à son tour susceptible d'être protonné ou déprotonné selon les équilibres ci-dessous.



Un modèle prenant en compte ces équilibres chimiques et les constantes de vitesses déterminées expérimentalement permet de modéliser les vitesses de dissolution au cours du temps et en fonction du pH grâce à l'équation II-16. Les équations II-17, II-18 et II-19 explicitent certains termes de l'équation II-16.

Dans celles-ci  $\alpha$  (pH) correspond à la proportion d'espèces monomériques formant la concentration totale en silice monomérique dans l'équation II-16. L'expression  $\alpha$  est déduite de l'équation de conservation de masse en silice monomérique. La concentration en silice monomérique à l'équilibre ou à la saturation  $[\text{Si}(\text{OH})_4]_s$  est reportée dans l'équation II-18. Dans l'équation II-19, correspondant à l'expression de la constante globale de vitesse de dissolution  $k_+(pH)$ ,  $\delta$  correspond au nombre de sites actifs par unité de surface.

$$[\text{Si}(\text{OH})_4](t, pH) = \alpha(pH) \cdot [\text{Si}(\text{OH})_4]_s(pH) \cdot \left[ 1 - \exp\left(-\frac{S}{V} \cdot \frac{k_+(pH)}{[\text{Si}(\text{OH})_4]_s(pH)} t\right) \right] \quad (\text{II} - 16)$$

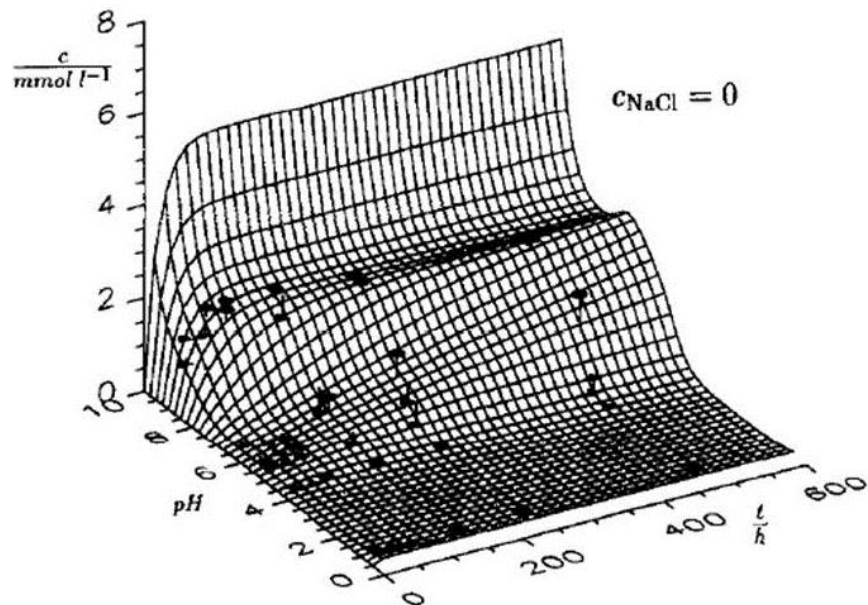
Avec :

$$\alpha(pH) = 1 + \frac{[H^+]}{K_{S1}^{\text{mono}}} + \frac{K_{S2}^{\text{mono}}}{[H^+]} \quad (\text{II} - 17)$$

$$[Si(OH)_4]_s(pH) = \frac{k_3}{k_4} \left( \frac{1 + \frac{k_5}{k_3} \frac{[H^+]^2}{K_{S1}^{poly} K_{S2}^{poly}}}{1 + \frac{k_6}{k_4} \frac{[H^+]^2}{K_{S1}^{poly} K_{S2}^{poly}}} \right) \quad (II - 18)$$

$$k_+(pH) = \frac{\delta k_3}{N_A} \left( \frac{1 + \frac{k_5}{k_3} \frac{[H^+]^2}{K_{S1}^{poly} K_{S2}^{poly}}}{1 + \frac{[H^+]^2}{K_{S2}^{poly}} + \frac{[H^+]^2}{K_{S1}^{poly} K_{S2}^{poly}}} \right) \quad (II - 19)$$

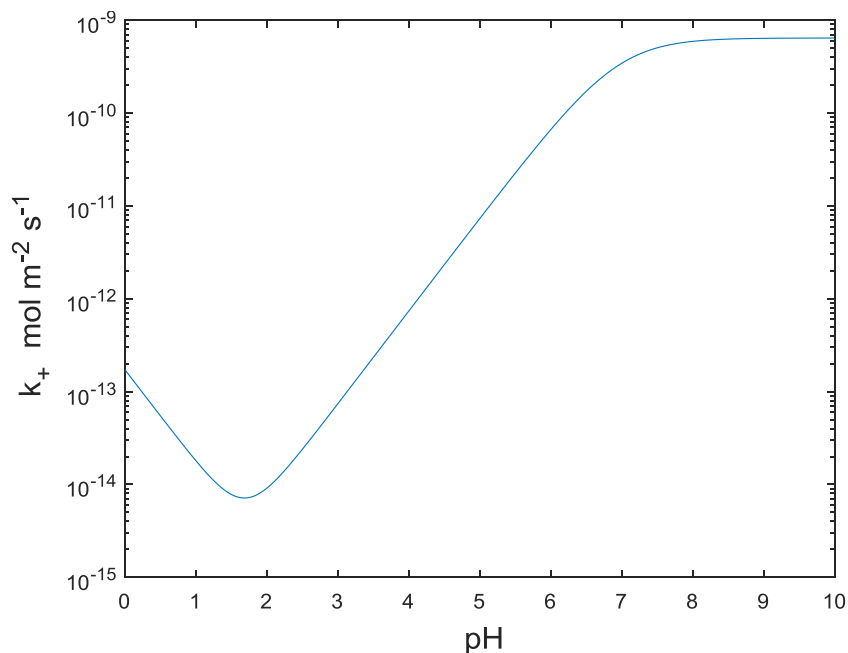
La Figure II- 4 compare l'évolution de la concentration en silice monomérique à différents pH calculée à partir de l'équation II-16 avec les données expérimentales issues des expériences de dissolution du gel de silice amorphe dans l'eau entre pH 1 et 10 [40] [27]. La comparaison des valeurs calculées et des valeurs expérimentales (les cercles et les triangles) indique une assez bonne précision du modèle cinétique. Nous constatons une augmentation de la concentration en silicium pendant les premières heures puis une valeur constante après plusieurs heures quel que soit le pH. Le calcul de la constante globale de dissolution  $k_+(pH)$  à partir de l'équation II-19 a été réalisé entre pH 1 et 10 à partir des constantes de vitesse mesurées au cours des expériences de dissolution. Les résultats de ces calculs sont présentés sur la Figure II- 5, laquelle montre qu'entre pH 1 et 3 les vitesses de dissolution sont plus lentes. Elles sont plus rapides entre 4 et 8 et en-dessous de pH 1. Au-delà de pH 8, la constante de dissolution tend vers un plateau. Elle montre ainsi que la loi de vitesse de dissolution dépend du pH.



**Figure II- 4 :** Concentration totale en silice monomérique en fonction du temps et du pH dans l'eau calculée à partir de l'équation II-16. Les données du modèle (les lignes) sont comparées avec les données expérimentales issues des expériences de dissolution à différents pH suivies par spectroscopie UV-visible à 800 nm. Sur le graphique les cercles correspondent aux données expérimentales supérieures et les triangles aux données expérimentales inférieures aux valeurs calculées [4] [40].

Nous pouvons également constater que la constante de vitesse de dissolution est très faible quel que soit le pH, elle est de  $2 \cdot 10^{-13}$  à pH 0 contre  $5 \cdot 10^{-9}$  mol/m<sup>2</sup>/s à pH 8. Ainsi en considérant la solubilité de la silice amorphe à pH 0 et 90 °C, de l'ordre de 0,31 g/L (soit 5 mmol/L), et pour une surface spécifique de 22,7 m<sup>2</sup>/g donnée dans cette étude, le temps nécessaire pour dissoudre cette quantité de silice est de 122 jours. Ce calcul est en accord avec les résultats de la Figure II- 4 où après 600 h la concentration en silicium à pH 0 est inférieure à 60 mg/L (soit inférieure à 1 mmol/L). Ces temps nécessaires pour mettre en solution une certaine quantité de silicium en fonction du pH (Figure II- 4) sont proches de ceux mesurés par *Krauskopf* qui a étudié expérimentalement la dissolution des gels de silice amorphe entre 0 et 90 °C pour des pH allant de 5 à 9 en solution aqueuse [24].

Le fait que le modèle proposé par *Seidel* permette de reproduire les résultats expérimentaux signifie que l'hypothèse d'un **mécanisme de dissolution en deux étapes est alors très probante. La première étape consiste à la solvatisation des particules et conduit à la formation de sites chargés. La seconde étape entraîne la formation du monomère de silicium.**



**Figure II- 5** : Constante globale de dissolution du gel de silice dans l'eau en fonction du pH et à 25 °C calculée à partir de l'équation II-19 [4].

*Seidel* [4] étudie ensuite l'effet des sels sur le mécanisme de dissolution. Ceci en reproduisant les expériences précédentes cette fois dans des solutions à différentes concentrations en NaCl.

### 1.2.3. Influence de la force ionique

Les expériences de dissolution pour des concentrations croissantes en chlorure de sodium ont permis de montrer que les vitesses de dissolution sont plus rapides lorsque la concentration en chlorure de sodium augmente.



## Chapitre 2 : Etat des connaissances sur le comportement du silicium en milieux aqueux et dans les procédés hydrométallurgiques

---

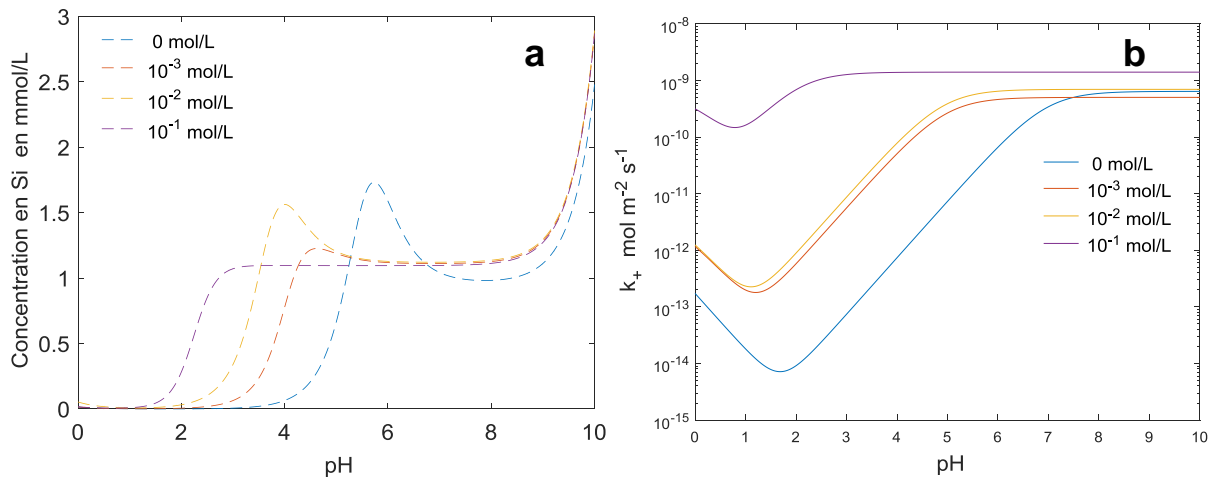
Au cours des essais les constantes de vitesse de dissolution à différents pH ont été mesurées en fonction de la concentration en NaCl. Leur introduction dans l'équation II-16 pour modéliser la cinétique de dissolution en fonction du pH pour différentes concentrations en NaCl donne une bonne prédiction du modèle cinétique [4]. Par conséquent, les sels ne modifient pas le mécanisme de dissolution, ils modifient la solubilité de la silice et peuvent éventuellement catalyser la réaction de dissolution. Les auteurs de ces travaux tranchent sur des variations de solubilité et un déplacement des constantes d'équilibre lorsque la force ionique augmente. Ce sont ces déplacements d'équilibre qui entraînent des différences de vitesse.

A partir des constantes de vitesse déterminées pour différentes concentrations en NaCl données par *Seidel* [27], nous avons reproduit le diagramme de solubilité de la silice monomérique en fonction du pH à partir de l'équation II-18 ainsi que la variation de  $k_+(pH)$  grâce à l'équation II-19.

La Figure II- 6a montre que la solubilité diminue lorsque la concentration en NaCl augmente. A l'inverse, la dissolution est plus rapide lorsque la concentration en NaCl augmente Figure II- 6b. Il est alors intéressant d'examiner le rôle des ions monovalents sur la réactivité chimique et sur la solubilité. L'augmentation de la concentration en NaCl entraîne un changement des valeurs des constantes d'équilibre. En absence de sels, le maximum de solubilité entre pH 0 et pH 8 se trouve à pH 6. Ce maximum se situe à pH 3,9 pour 0,01 mol/L de NaCl, ce pic disparaît à 0,1 mol/L, la solubilité est alors quasiment constante entre pH 2,5 et 7. Il est cependant difficile d'expliquer pourquoi la constante globale de vitesse augmente lorsque la concentration en NaCl croît. Les variations de vitesse sur la Figure II- 6b peuvent à la fois s'expliquer par des variations de solubilité et par la réactivité de surface modifiée par la présence de sels.

L'examen de la Figure II- 6b révèle en effet que l'augmentation de la concentration en NaCl à 0,1 mol/L conduit à une valeur constante de  $k_+(pH)$  entre pH 3 et 7 alors que sans sel elle est constante entre pH 8 et 10. Ces résultats sont dus au fait que le potentiel de surface des particules est atténué par  $Na^+$  au-dessus de pH 3 et par  $Cl^-$  en-dessous. Les ions s'adsorbent à la surface des particules et contribuent à modifier la polarité de la liaison Si-O-Si, ce qui facilite la réaction d'hydrolyse et l'augmentation de la constante de vitesse  $k_+(pH)$ .

*Lobbus et al.* [26] ont également tenté de discriminer l'effet du changement de solubilité induit par une augmentation de la teneur en sel, de l'effet de la réactivité des surfaces modifiées par la présence des sels pour expliquer l'augmentation de  $k_+(pH)$  lorsque la concentration en NaCl croît. Pour cela ils proposèrent deux modèles permettant de relier les potentiels de surface des oxydes de silice aux constantes globales de dissolution. Les résultats de leurs simulations montraient que l'augmentation de la teneur en chlorure de sodium a pour effet d'abaisser le potentiel de surface des particules en raison de l'adsorption des ions, ce qui facilite ensuite la dissociation des groupes de surface. La Figure II- 6b montre par exemple qu'en ajoutant 0,1 mol/L de NaCl dans une solution aqueuse, la constante de vitesse de dissolution augmente d'un facteur 1000 à pH 0, elle est de  $3,16 \cdot 10^{-10}$  mol/m<sup>2</sup>/s. En utilisant le raisonnement précédent pour calculer cette fois le temps nécessaire pour mettre en solution 0,31 g/L de silice à pH 0 en présence de 0,1 mol/L de NaCl à partir de la nouvelle constante de vitesse de dissolution, nous trouvons qu'il faut approximativement 58 jours contre 122 jours en absence de 0,1 mol/L de NaCl.



**Figure II- 6** : Influence de la concentration en chlorure de sodium et du pH sur la solubilité (a) et sur la constante globale de dissolution (b) (reproduit respectivement à partir des équations 18 et 19 grâce aux constantes de vitesse de dissolution issues des travaux de *Seidel et al* [27]).

L'hypothèse de la réactivité de surface comme paramètre principal influençant la cinétique de dissolution a également été évoquée par *Dove et al.* [41]. Ceci en étudiant les vitesses de dissolution de la silice amorphe dans l'eau déionisée à pH 5,7, entre 25 et 250 °C, pour différentes concentrations en NaCl. Les résultats de leurs études ont également montré que la présence de sels ne modifie pas le mécanisme de dissolution. A pH et température constants, les sels ont pour unique effet d'abaisser l'énergie d'activation pour des concentrations comprises entre 0,01 et 0,15 mol/L. Les sels modifient la polarité des liaisons Si-O-Si lorsqu'ils s'adsorbent à la surface, ce qui accélère la dissolution. Au-delà de cette gamme de concentration, l'énergie d'activation change très peu, comme s'il existait une concentration critique à partir de laquelle la concentration en sel change très peu la vitesse de dissolution. Du point de vue des valeurs des constantes de vitesse, cela se traduit par une augmentation de la constante de vitesse d'un facteur 23 entre 0,01 et 0,15 mol/L et par un plateau au-delà de cette gamme de concentration en sel [41].

**En conclusion, les sels ne changent pas le mécanisme de dissolution en deux étapes évoquées précédemment. Ils agissent surtout sur la chimie de surface des oxydes de silicium et facilitent la dissolution.**

### 1.2.4. Influence de la température

Les travaux de *Dove* cités précédemment [42] [41] et ceux de plusieurs auteurs [43] [44] montrent que la dissolution de la silice est plus rapide lorsque la température augmente quels que soient le type de solide utilisé (gel amorphe, silicates), la composition des solutions et le pH. L'augmentation de la température entraîne une augmentation de la constante de vitesse de dissolution selon la loi d'Arrhénius. Le Tableau II- 1 présente les énergies d'activation déterminées par plusieurs auteurs pour la dissolution du quartz et de la silice amorphe dans l'eau et parfois en présence de sels. Pour les études mentionnées dans le Tableau II- 1 la loi d'Arrhénius est respectée, la constante de vitesse augmente de façon linéaire avec la température pour les deux types de silice (amorphe et quartz). Le Tableau II- 1 montre que les énergies d'activation varient avec le pH et la salinité, les valeurs de celles-ci sont également

## Chapitre 2 : Etat des connaissances sur le comportement du silicium en milieux aqueux et dans les procédés hydrométallurgiques

élevées, ce qui va de paire avec les faibles valeurs des constantes de vitesses de dissolution décrites précédemment.

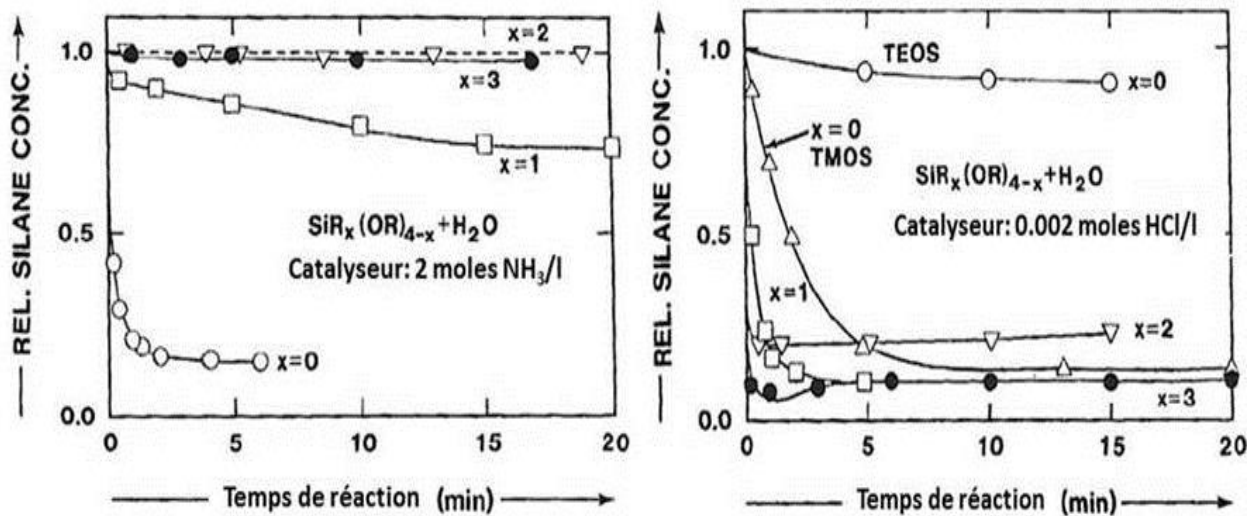
Références	Type ou nature de la silice	Composition de la solution	Temp en °C	E <sub>a</sub> exp kJ/mol
<b>Silice amorphe</b>				
Rimstid et Barnes [19]	Quartz fondu	Eau déionisée	25-300	60,9-64,9
Mazer et Walter [20]	Poudre de SiO <sub>2</sub> fondu	pH 4	40-85	93,7 ± 15,3
Dove et Icenhower [15]	SiO <sub>2</sub> par pyrolyse	Eau déionisée	120-290	81,9 ± 3,0
	SiO <sub>2</sub> par pyrolyse	0,05 mol/L NaCl	100-200	82,8 ± 1,9
Dove et Icenhower [15]	Quartz fondu	Eau déionisée	140-290	76,4 ± 6,6
	Quartz fondu	0,05 mol/L NaCl	80-200	83,4 ± 3,3
Dove et Icenhower [15]	Compilation	Eau déionisée	25-250	74,5 ± 1,4
<b>Quartz</b>				
Rimstid et Barnes [19]	Sable éolien d'Indiana	Eau déionisée	25-300	67,4-76,6
Tester et al. [21]	Brésil	Eau déionisée	25-625	89 ± 5
Polster	Arkansas, Ottawa	Eau déionisée	100-300	78,2 ± 2
Gratz et Bird [22]	Brésil	pH 10 à 13	148-236	86,41
	Brésil	pH 10 à 13	148-236	90,22
House [23]	Fontainbleau	pH 10	5-35	83,2
Gratz et Bird [24]	Brésil	pH 10 à 13	148-236	78,6
Dove [17]	Arkansas	pH 2-12 ; Na – 0-0,3 mol/L	25-300	66,03
Dove [18]	Arkansas	Eau déionisée	175-290	72,0 ± 4
	Arkansas	0,05 mol/L NaCl	175-290	72,2 ± 6

**Tableau II- 1** : Récapitulatif des énergies d'activation (E<sub>a</sub>) pour la dissolution de la silice en solution aqueuse à partir des références bibliographiques indiquées.

### 1.2.5. Influence des effets stériques et inductifs

Les facteurs stériques sont des effets d'encombrements spatiaux liés à la taille des atomes ou des molécules. Les effets inductifs quant à eux consistent en la propagation d'une polarisation électronique au fil des liaisons chimiques. Ils sont dus à la différence d'électronégativité des atomes. Ils deviennent généralement négligeables au bout de 3 liaisons chimiques à partir du centre de l'atome.

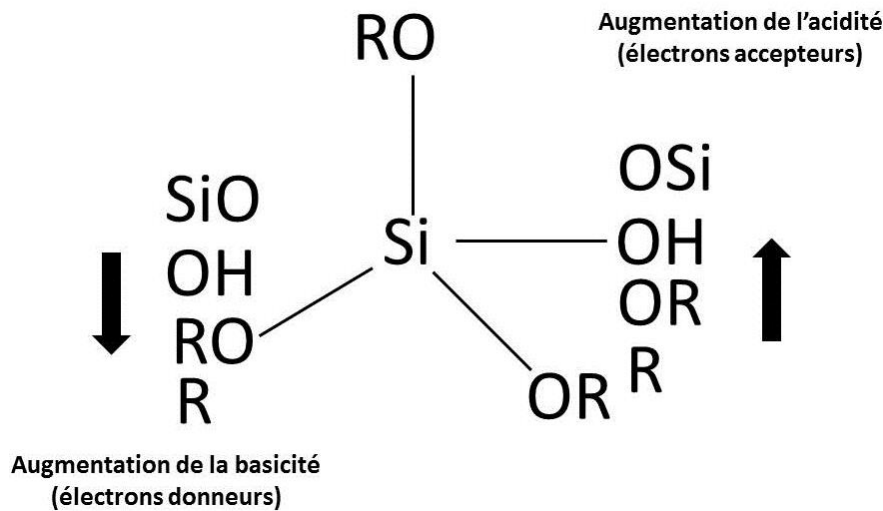
L'hydrolyse se produit par remplacements successifs des groupes OR par des groupes OH. Les expériences d'hydrolyse d'un alkyl silane sont un bon exemple pour illustrer l'influence des effets stériques sur les vitesses de réaction. L'avantage d'utiliser des alkyl silanes réside dans la possibilité de faire varier la taille du groupe alkyle pour créer de l'encombrement entre les précurseurs.



**Figure II- 7 :** Influence des effets stériques et des catalyseurs sur la vitesse de la réaction d'hydrolyse de différents types d'alkyl silane. Sur les graphiques x correspond au nombre de groupements alkyles. A gauche, expériences d'hydrolyse en présence de 2 mol/L de  $\text{NH}_3$  à pH 11,8. A droite, hydrolyse avec 0,002 mol/L de HCl comme catalyseur, le pH est de 2,7 [45]. (●) :  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOC}_2\text{H}_5$ , (▽) :  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , (□) :  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  (○) :  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , (Δ) :  $(\text{OCH}_3)_4\text{Si}$ .

La Figure II- 7 présente les résultats des essais d'hydrolyse d'un alkyl silane de formule  $\text{SiR}_x(\text{OR})_{4-x}$  pour montrer l'influence des effets stériques et inductifs sur les vitesses d'hydrolyse. Dans cette formule 4-x représente le nombre de groupes alcoxydes liés au silicium, sur la Figure II- 7  $\text{R}_x$  est un groupe méthyle  $\text{CH}_3$  et (OR) a pour formule  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ , x correspond au nombre de groupements méthyles portés par le silicium, il varie entre 0 et 3 sur la Figure II- 7. Les résultats montrent que la vitesse d'hydrolyse est plus rapide lorsqu'elle est catalysée par  $\text{H}^+$  en milieu acide à pH 2,7, l'augmentation du degré de substitution x diminue les effets stériques et améliore la vitesse. La tendance inverse est rencontrée en milieu basique à pH 11,8 où les effets inductifs sont rencontrés, l'augmentation de x accélère cette fois la vitesse. La substitution par  $\text{CH}_3$  améliore le caractère électro-accepteur de la molécule à l'issue de la substitution, les groupements OR deviennent au fur et à mesure de la substitution de bons groupements partant ce qui accélère la vitesse d'hydrolyse. L'influence des effets inductifs sur la vitesse est également explicitée sur la Figure II- 8, en même temps que les notions sur les groupements électro-donneurs et électro-accepteurs.

Celle-ci illustre l'influence de la substitution des ligands, sur l'acidité ou la basicité de la nouvelle molécule lors de la réaction de substitution nucléophile. Il y a augmentation ou diminution de la densité de charges sur le silicium central, en fonction des effets inductifs du groupe substituant. Par exemple, la substitution d'un groupement alcoxyde OR par un groupement plus électro-accepteur tels que OH ou OSi diminue la densité d'électrons sur le silicium et rend la molécule plus acide et donc plus réactive aux attaques nucléophiles. A l'inverse la substitution d'un groupe hydroxyle OH par un groupe plus électro-donneurs augmente la densité de charges sur le silicium central et diminue l'acidité et la réactivité de la molécule.



**Figure II- 8** : Effet de la substitution des groupes liés au silicium sur l'acidité ou la basicité de l'atome central.

Les réactions d'hydrolyse seront donc d'autant plus rapides que les effets inductifs seront importants. Elles seront favorisées dans les configurations qui augmentent la densité électronique sur l'atome de silicium. Les effets inductifs vont ainsi jouer un rôle important sur la vitesse des réactions catalysées par  $H^+$  en milieu acide et  $OH^-$  en milieu basique.

**Les effets inductifs et les effets stériques n'influencent pas le mécanisme d'hydrolyse mais uniquement la vitesse de la réaction.**

### 1.2.6. Conclusion sur les mécanismes de dissolution

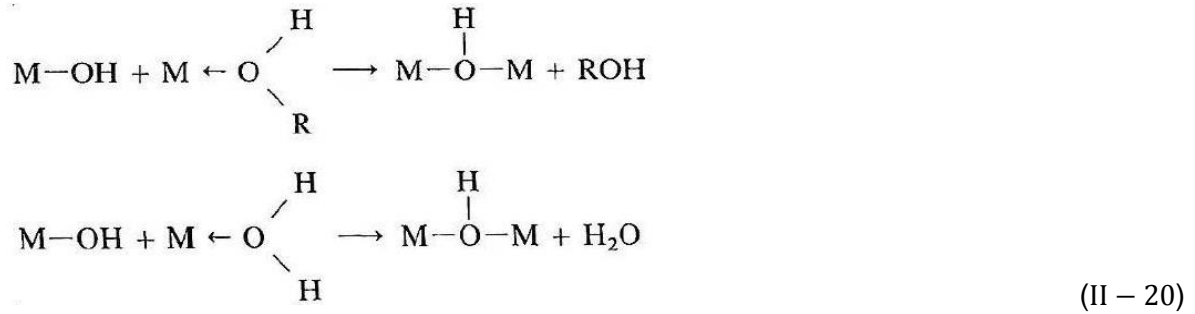
Au terme de cette partie dédiée à étudier les mécanismes de dissolution et les paramètres influençant ceux-ci, nous avons montré dans un premier temps que la spéciation du monomère issu de la dissolution par hydrolyse dépendait du pH. La dissolution des particules de silice intervient selon un mécanisme en deux étapes. Dans un premier temps la solvatation des particules conduit à l'apparition de sites chargés ou neutres à la surface des particules. Puis dans un second temps l'hydrolyse des liaisons Si-O-Si entraîne la formation du monomère. La température, le pH et la force ionique jouent un rôle sur les vitesses de dissolution mais pas sur le mécanisme. Les effets stériques et inductifs influencent également les vitesses d'hydrolyse en fonction de la nature des ligands portés par le silicium.

## 1. 3. Les réactions de condensation

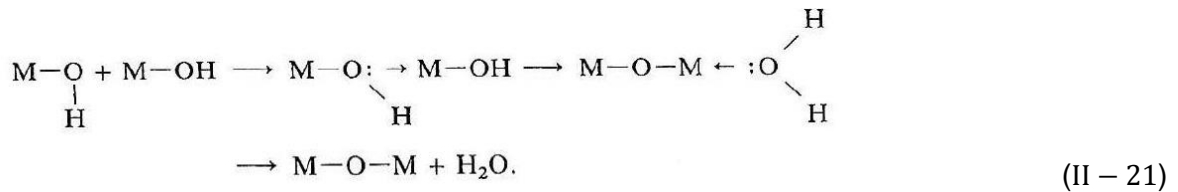
Les monomères de silicium mis en solution après une étape de dissolution précipitent si leur concentration est supérieure à leur solubilité. C'est par exemple ce qui se passe dans les sources géothermales où la dissolution de silice amorphe a lieu. Une diminution de la température entraîne un abaissement de la solubilité du monomère de silice. Les monomères en solution précipitent par des réactions de condensation moléculaire dont les mécanismes sont étudiés au paragraphe 1.3.1. L'influence des paramètres physico-chimiques sur les vitesses de condensation est ensuite discutée au paragraphe 1.3.2.

**1.3.1. Mécanismes de condensation**

Les réactions de condensation ont lieu par ololation ou oxolation par des mécanismes nucléophiles  $A_N$  ou  $S_N$  en respect avec le degré d'oxydation  $z$  de l'atome et son nombre de coordination  $N$ . L'ololation est un mécanisme par lequel un pont hydroxyle est formé entre les centres de deux atomes de silicium. Elle aboutit généralement au départ d'une ou plusieurs molécules d'eau. Le mécanisme de la réaction, s'il a lieu par substitution nucléophile, est décrit par l'équation II-20.



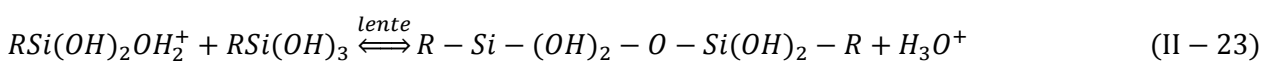
L'oxolation est un mécanisme par lequel deux molécules possédant des ligands hydroxo réagissent pour former un pont oxo, cette réaction a lieu lorsqu'aucun ligand aquo n'est présent dans la première sphère de coordination du cation. Dans le cas de la silice les réactions de condensation ont lieu par oxolation. Elles dépendent fortement du pH et ont lieu de façon à maximiser la formation des liaisons Si-O-Si et à favoriser l'élimination des fonctions OH portées par le silicium sous forme de molécules d'eau selon l'équation II-21.



Les réactions de condensation sont catalysées par des acides ou des bases. Elles sont aussi influencées par des effets stériques et inductifs, par la sursaturation en silicium, ainsi que par la salinité. La température et la polarité des solvants ont une importance secondaire [30].

Mécanisme de condensation catalysé par les acides

La réaction de condensation catalysée par les acides implique la protonation des silanols et la formation de l'ion siliconium. Le mécanisme de la réaction est détaillé par les équations II-22 et II-23. L'étape limitante est l'équation II-23 [46].

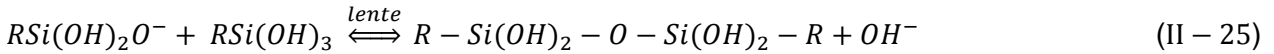


Mécanisme de condensation catalysé par les bases



## Chapitre 2 : Etat des connaissances sur le comportement du silicium en milieux aqueux et dans les procédés hydrométallurgiques

Le mécanisme le plus largement accepté pour la réaction de condensation en milieu basique implique l'attaque d'une espèce nucléophile qui déprotonne le silanol. Cette dernière réagit ensuite avec la silice monomérique comme le montrent les équations II-24 et II-25.



Cette réaction a lieu au-dessus du point isoélectrique de la silice situé entre pH 2 et 3 où les silanols peuvent être déprotonnés [46].

Les deux mécanismes montrent que les étapes de protonation ou de déprotonation aboutissent à la formation d'un anion ou d'un cation silicate en fonction du pH (équations II-22 et II-24). L'ion formé réagit ensuite par oxolation pour former une liaison siloxane dans les équations II-23 et II-25. Cette dernière étape montre également la régénération du proton ou de l'anion hydroxyle.

### 1.3.2. Vitesse de précipitation

Les vitesses de précipitation du silicium sont surtout influencées par le degré ou le taux de sursaturation  $\beta$  défini comme l'activité du silicium en solution  $a^{sol}$  sur son activité à l'équilibre  $a^*$  (équation II-26). Dans l'équation II-26  $\gamma^{sol}, C^{sol}, \gamma^*, C^*$  représentent les coefficients d'activité en L/mol et la concentration en mol/L respectivement en solution (sol) et à l'équilibre (\*).

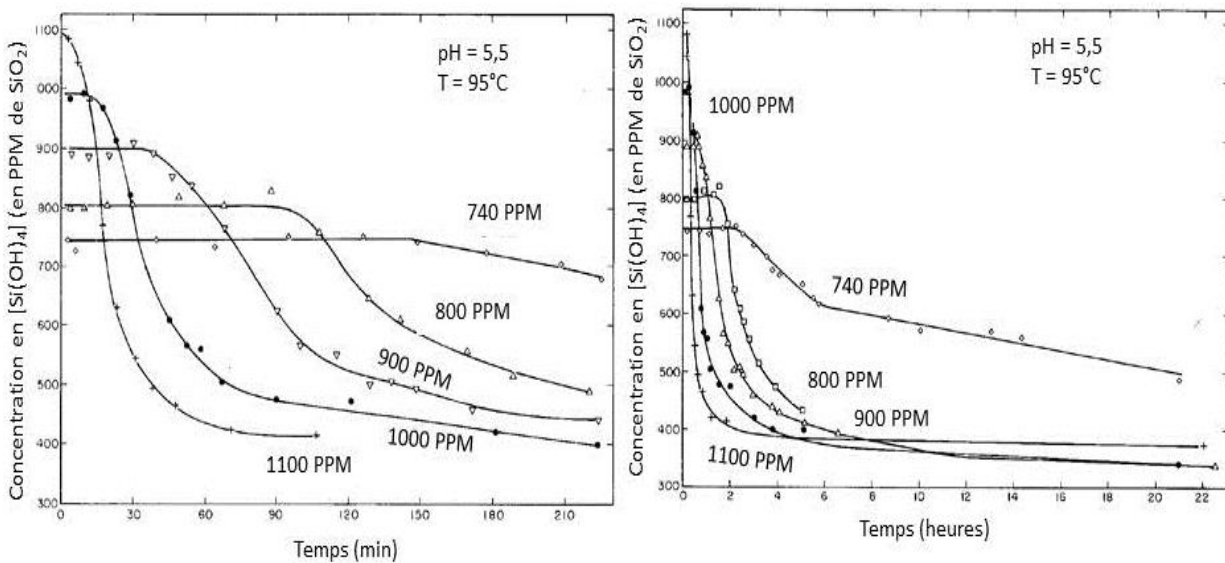
$$\beta = \frac{a^{sol}}{a^*} = \frac{\gamma^{sol} C^{sol}}{\gamma^* C^*} \quad (\text{II} - 26)$$

Plusieurs travaux ont montré que plus  $\beta$  est élevé plus la vitesse de précipitation du silicium est rapide [47] [48]. L'équation II-26 montre que  $\beta$  sera d'autant plus élevé que la solubilité sera faible et que la concentration en silicium sera importante. Pour un système contenant une concentration donnée en silicium, la sursaturation sera dépendante des paramètres pouvant modifier sa solubilité tels que la température, le pH, et la composition ionique des solutions. Ces trois paramètres sont connus pour avoir uniquement un effet sur la solubilité. C'est pourquoi nous avons choisi de présenter uniquement l'influence de la concentration initiale pour discuter de l'effet de la sursaturation sur la vitesse de précipitation.

L'influence de la concentration initiale en silicium sur la sursaturation et sur les vitesses de précipitation a principalement été étudiée dans les procédés visant à récupérer la chaleur dans les sources géothermales. Ceci en raison des problèmes d'encrassement des échangeurs de chaleur dû à des gels de silice. Les procédés géothermaux impliquent des changements importants de température entraînant l'apparition de solutions sursaturées en silicium. Les refroidissements fréquents créent des sursaturations importantes et entraînent régulièrement la précipitation du silicium. Celui-ci finit par former des gels de silice qui se déposent sur les parois des échangeurs et limitent le transfert de chaleur.

## Chapitre 2 : Etat des connaissances sur le comportement du silicium en milieux aqueux et dans les procédés hydrométallurgiques

Dans ce contexte, l'effet de la sursaturation sur les vitesses de précipitation a été étudié grâce à des expériences permettant de contrôler le pH, la température et la concentration initiale en silicium [49]. Les résultats montrent que la vitesse est plus rapide lorsque la concentration initiale en silicium augmente car les sursaturations sont plus élevées. Ils font également apparaître une période d'induction avant la précipitation, décrite comme une période d'initiation avant la condensation. La durée de cette période est raccourcie lorsque la sursaturation en silicium soluble (monomère) augmente (Figure II- 9). Des études ont également montré que cette période est raccourcie avec l'augmentation de la force ionique et la diminution du pH. Elle dépend aussi de la température mais très peu entre 75 et 105 °C [27].



**Figure II- 9 :** Evolution de la concentration en acide orthosilicique  $\text{Si(OH)}_4$  en fonction du temps à pH 5.50 et 95 °C pour différentes concentrations initiales. A gauche : zoom sur les points entre 0 et 4 heures [27].

La précipitation du silicium conduit à la formation de particules submicroniques dont la taille ne dépend que des paramètres de précipitation. Les particules formées sont alors dispersées dans le liquide. L'état de dispersion n'est maintenu que par des forces qui s'opposent à l'attraction des particules que nous allons maintenant analyser [50].

## 2. Stabilité d'une dispersion de silice

### 2. 1. Quelques généralités sur les dispersions

Une dispersion peut être vue comme un milieu continu ou discontinu contenant des particules élémentaires. Un milieu continu est considéré comme un espace dimensionnel où les propriétés physiques sont isotropes, à l'inverse d'un milieu non continu caractérisé par exemple par des variations spatiales d'une ou de plusieurs de ses propriétés telles que la constante diélectrique, la perméabilité magnétique, les densités volumiques de charges, d'énergies et de courants. Lorsque le milieu est un gaz, la dispersion est qualifiée de **fumée** ou de **brouillard de particules**, alors qu'en milieu liquide elle est qualifiée de **sol** (dispersion solide/liquide). La dimension des particules permet de distinguer les suspensions des dispersions colloïdales.

Lorsque **les particules ont des tailles supérieures à 1 µm**, elles sont toujours soumises à la gravité. Pour suspendre les particules dans le liquide, une agitation mécanique ou l'utilisation d'agents gélifiants est nécessaire. Ces dispersions portent le nom de **suspensions**. A contrario, lorsque **les particules ont des tailles inférieures à 1 µm**, le mouvement Brownien a un effet plus important que la gravité, ces dispersions sont appelées **dispersions colloïdales**. Elles contiennent une plus grande quantité d'interfaces que les suspensions, ce qui les rend sensibles aux interactions qui modifient leurs interfaces. **Elles évoluent ainsi facilement d'un état fluide à divers états pâteux, gélifiés ou granulaires**. Les dispersions colloïdales correspondent ainsi à des dispersions contenant un grand nombre d'interfaces. Dans cette limite ces propriétés s'éloignent de celles d'une phase liquide ou solide continue [27].

### 2. 2. Les interactions en solution

Les forces décrites ici sont essentiellement celles qu'on rencontre dans les systèmes colloïdaux à base de silice, classiquement au-dessus de pH 4 en solution aqueuse. D'autres forces comme les forces de proximité de Born ou les liaisons hydrogènes peuvent être rencontrées en solution aqueuse. Elles ne sont en revanche pas mentionnées dans la littérature comme forces intervenant dans les dispersions colloïdales de silice.

#### 2.2.1. Les forces à courte portée

Elles s'exercent à des distances qui sont de l'ordre du rayon des particules et sont donc capables d'accélérer considérablement l'agrégation des particules qui dégrade l'état dispersé. L'une des contributions énergétiques les plus importantes permettant cette interaction provient des forces d'attraction de Van der Waals entre les surfaces. Elles découlent de la différence de polarisabilité entre la phase dispersée et la phase dispersante. Ces interactions sont d'autant plus fortes que les particules sont petites et que la différence de polarisabilité est grande. Le calcul de l'énergie associée à ces forces donne accès à la grandeur de l'énergie qu'il faut leur opposer pour garantir la métastabilité de la dispersion. L'énergie d'interaction par unité de surface due aux forces de Van der Waals peut être calculée à partir de l'équation II-27, en intégrant toutes les interactions entre corps [51].

$$\frac{U_{AB}}{S} = - \frac{H_{AB}}{12\pi} \frac{1}{h^2} \quad (\text{II} - 27)$$

Avec :

$U_{AB}$ : L'énergie potentielle d'attraction en Joule (J).

$H_{AB}$ : La constante de Hamaker, ces valeurs sont connues dans la littérature et sont de l'ordre de l'énergie thermique ( $k_B T = 4,1 \cdot 10^{-21}$  J). Pour la silice elle est équivalente à  $2 k_B T$

$h$  : La distance de séparation entre les particules en mètre (m).

#### 2.2.2. Les forces à longue portée

Elles sont responsables de la métastabilité ou de la protection quasi complète des particules contre l'agrégation. Cette stabilité est due à l'existence d'interactions qui induisent une barrière de potentiel.

Dans les dispersions aqueuses contenant des électrolytes, les espèces au contact des surfaces peuvent également être des contre-ions résultant de l'attraction par les groupes de surface. Ces contre-ions hydratés fonctionnent comme des pare-chocs et s'opposent au contact direct entre surfaces. Les « **répulsions électrostatiques** » sont alors dues à la pression osmotique des couches de contre-ions. La théorie de Poisson-Boltzmann est aujourd'hui l'une des plus utilisées pour calculer les interactions électrostatiques entre plusieurs particules dans une dispersion colloïdale. L'équation linéarisée de Poisson-Boltzmann en utilisant l'approximation de Debye-Huckel est donnée par l'équation II-28 [52].

Elle permet notamment de calculer la pression osmotique et d'établir l'équation d'état dans les systèmes colloïdaux. Cette théorie trouve plusieurs applications dans l'ingénierie notamment pour le séchage de films colloïdaux (les peintures) et le revêtement de surfaces [53] [54].

$$V_{rp} = \frac{64\pi k_B T a n_0 \gamma^2}{\lambda_D} \exp\left(-\frac{h}{\lambda_D}\right) \quad (\text{II} - 28)$$

Avec  $\gamma$  l'énergie de surface de la particule en (N/m), définie par l'équation II-29,

$$\gamma = \tanh\left(\frac{ze\psi}{4k_B T}\right) \quad (\text{II} - 29)$$

Dans les équations II-27 et II-28,  $k_B$  représente la constante de Boltzmann (J/K),  $T$  la température (en K),  $a$  le rayon des particules (en m),  $n_0$  le nombre d'ions dans la dispersion (nombre/m<sup>3</sup>),  $\lambda_D$  et  $\psi$  représentent respectivement la longueur de Debye et le potentiel à la distance  $h$  des particules. Leurs expressions sont écrites dans les équations II-30 et II-31.

$$\psi(x) = \psi_0 \exp\left(\frac{-x}{\lambda_D}\right) \quad (\text{II} - 30)$$

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon RT}{2F^2 \sum z_i^2 c_i}} \quad (\text{II} - 31)$$

Avec,  $F$  la constante de Faraday (C),  $z_i$  la valence des contre-ions,  $R$  la constante des gaz parfaits (J/mol/K),  $\epsilon$  la constante diélectrique,  $\psi_0$  le potentiel à la surface chargée.

### 2.2.3. Les forces d'hydratation

Ces forces interviennent de manière importante dans les dispersions de silice. Elles sont dues au fait que lorsque les particules viennent en contact, la réduction d'énergie de surface n'est acquise que si les groupes de surface peuvent effectivement perdre leur eau d'hydratation et réagir entre eux. Si ces réactions ont une énergie d'activation élevée, les surfaces vont rester solvatées et la dispersion ne pourra passer à un état agrégé. Il est donc possible d'estimer la pression osmotique qu'il faut fournir pour expulser l'eau d'hydratation, ceci, à partir de l'humidité relative de l'atmosphère en équilibre avec les couches d'hydratation. Cette relation est obtenue en écrivant que le potentiel chimique de l'eau adsorbée est égal à celui de l'eau dans

## Chapitre 2 : Etat des connaissances sur le comportement du silicium en milieux aqueux et dans les procédés hydrométallurgiques

---

l'atmosphère humide. La relation entre ces potentiels est donnée par la loi de Dalton (équation II-32) [55].

$$\mu = \mu^* + RT \ln \left( \frac{p}{p^*} \right) = \mu^* + RT \ln a_w \quad (\text{II} - 32)$$

$a_w$ : activité de l'eau dans l'atmosphère humide

$\mu^*$ : potentiel chimique standard de l'eau dans un état de référence en J/mol

$p^*$ : pression partielle de l'eau dans un état de référence en Pa

$p$ : pression partielle de l'eau dans l'atmosphère humide en Pa

$R$ : constante des gaz parfaits en J/mol/K

$T$ : température dans l'atmosphère humide en K

La pression osmotique  $\Pi$  qu'il faut exercer pour expulser cette eau est liée à ce potentiel chimique et au volume molaire  $v_m$  de l'eau :

$$\Pi = \left( \frac{1}{v_m} \right) (\mu^* - \mu) = - \left( \frac{RT}{v_m} \right) \ln a_w \quad (\text{II} - 33)$$

ou encore :

$$\Pi = - \left( \frac{\Delta U}{\Delta V} \right) = - \frac{H}{6\pi h^3} \quad (\text{II} - 34)$$

Avec :

$$U = \frac{e^2}{8\pi a \epsilon_0} \left( \frac{1}{\epsilon_2} - \frac{1}{\epsilon_1} \right) \quad (\text{II} - 35)$$

L'équation II-33 suppose que dans l'état final les molécules d'eau ont été expulsées, que les paires d'ions se sont recombinaées et que les surfaces se sont agrégées. Le coût de cette opération peut être modélisé comme le transfert d'un ion de rayon  $a$  d'un milieu de constante diélectrique  $\epsilon_1$  dans un milieu de constante diélectrique  $\epsilon_2$  (équation II-35). L'équation II-33 montre également que lorsque la pression croît, l'humidité relative et  $a_w$  augmentent, tandis que la pression osmotique diminue. Cela est dû au fait que la dispersion contient d'avantage d'eau et cette eau est plus facile à extraire.

Au terme de ce paragraphe consacré aux interactions dans les milieux dispersés, il est important de retenir que la métastabilité des dispersions colloïdales est liée à la pression osmotique des films de liquide qui séparent les particules. Cette pression, due aux ions et aux molécules retenues dans le film, s'oppose aux attractions de Van der Waals entre particules. Suivant le bilan de ces forces, l'agrégation sera favorisée ou inhibée. Comme on l'a vu précédemment la nature des sites à la surface des particules et leur charge dépendent du pH et de la concentration en électrolyte de la solution.

Les travaux de Iler ont largement établi les conditions de stabilité des dispersions colloïdales de silice et la nature des réseaux colloïdaux obtenus en fonction du pH et de la salinité [46].

### 2.3. Influence du pH et de la force ionique sur la stabilité des dispersions de silice et la nature des réseaux

Le diagramme classique de Iler (Figure II- 10) distingue trois zones en fonction du pH :  $\text{pH} < 2$  ;  $\text{pH}$  compris entre 2 et 6 ; et  $\text{pH} > 6$ . Il illustre les variations de la stabilité des dispersions en fonction du pH [46].

Le maximum de stabilité correspond au point isoélectrique de la silice compris entre  $\text{pH}$  2 et 3. Dans le cas de la silice au-dessus de ce point nous sommes en milieu basique et en-dessous en milieu acide. Au point isoélectrique la charge de surface est nulle, les vitesses d'agrégation sont en revanche très lentes car les forces de Van der Waals sont négligeables, la constante de Hamaker est de l'ordre de  $2 k_B T$  beaucoup plus faible que celle des métaux, à l'exemple du titane et du zirconium dont les constantes de Hamaker des oxydes  $\text{TiO}_2$  et  $\text{ZrO}_2$  valent respectivement 13 et 17  $k_B T$ . En dessous de  $\text{pH}$  2, le temps de gélification décroît rapidement car la réactivité de la silice devient importante en raison de la catalyse acide, les surfaces sont également peu chargées et les répulsions électrostatiques sont faibles : les particules peuvent s'agréger. Entre  $\text{pH}$  2 et 6, la réactivité par la catalyse en milieu basique favorise une gélification rapide. Le temps de gélification est ainsi plus court. Au-dessus de  $\text{pH}$  6, le temps de gélification croît de façon exponentielle avec le  $\text{pH}$  car la silice acquiert une charge négative élevée. Les répulsions électrostatiques entre particules limitent la formation du gel. A ces  $\text{pH}$  une augmentation de la concentration en sels permet l'agrégation.

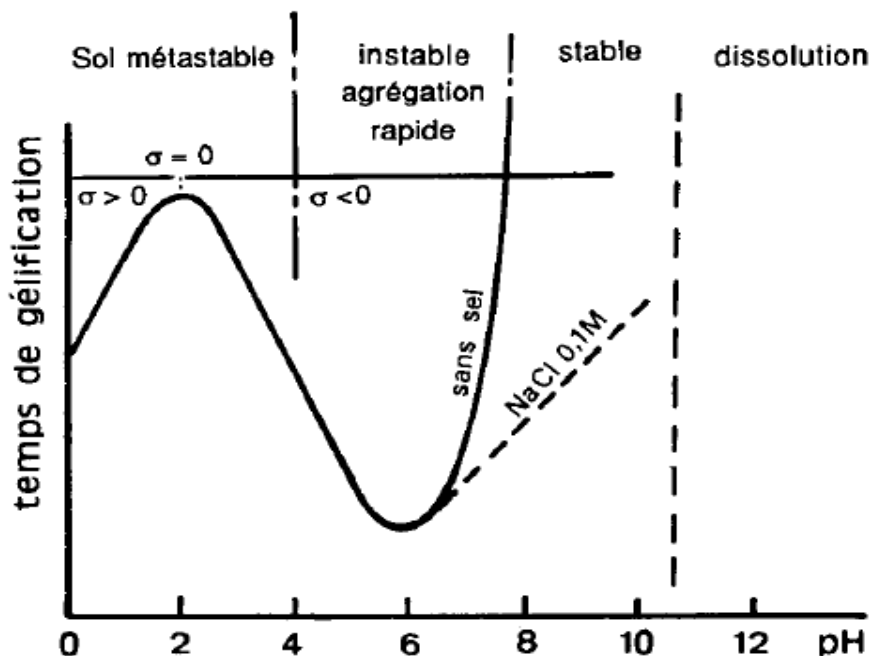


Figure II- 10 : Influence du pH sur la vitesse de formation du gel de silice [22].

La Figure II- 11 donne une image des réseaux colloïdaux formés par la silice en fonction du pH et de la concentration en sels au-dessus de  $\text{pH}$  2 (en milieu basique). Après les réactions



## Chapitre 2 : Etat des connaissances sur le comportement du silicium en milieux aqueux et dans les procédés hydrométallurgiques

d'hydrolyse et de polycondensation aboutissant aux particules primaires, la silice évolue vers un réseau tridimensionnel ou vers un sol. Le schéma montre qu'en se déplaçant vers les pH les plus basiques, en absence de sels, les particules primaires grossissent sans former de gels. En présence de sels, celles-ci forment des réseaux, composés de particules, ayant des tailles allant de 1 à 30 nm en fonction du pH. Cette variation dans la taille des particules est liée à la nucléation et à la croissance, lesquelles dépendent fortement de la température et du pH.

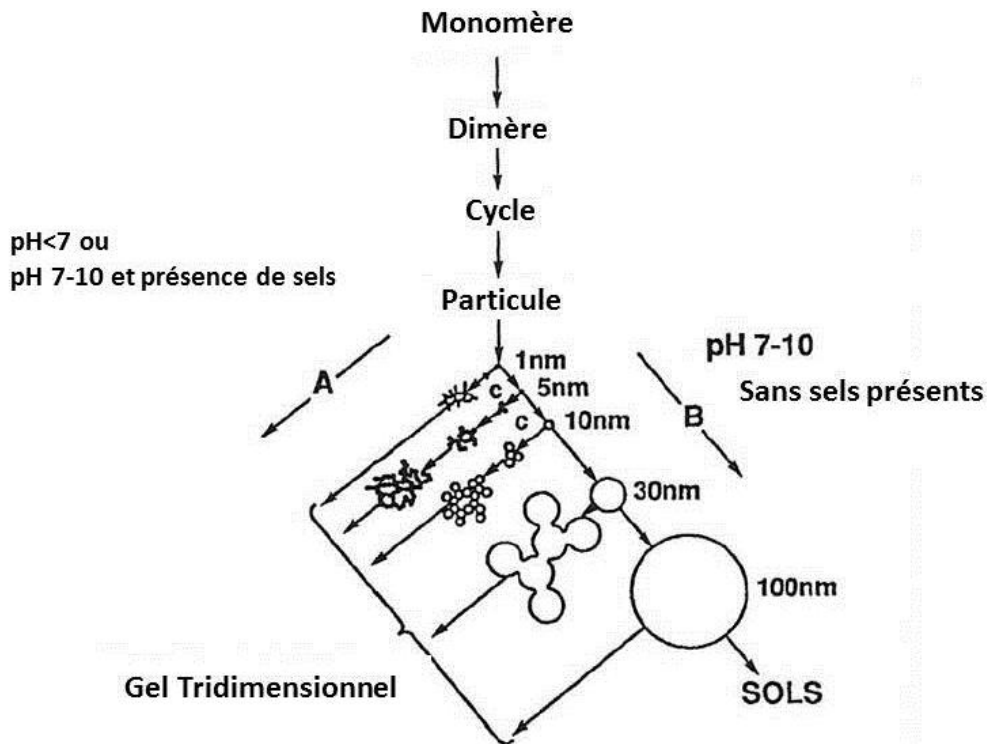


Figure II- 11 : Influence du pH et de la concentration en sels sur la nature des réseaux de silice [22].

### 3. Gestion de la silice dans les procédés hydrométallurgiques

Le traitement des minerais par des procédés hydrométallurgiques entraîne souvent une mise en solution abondante du silicium. Suivant les conditions opératoires des procédés, le silicium mis en solution peut précipiter et former des réseaux de plusieurs types : gels colloïdaux (gel constitué de petites particules), des gels particulaires ou précipités (gel constitué de particules denses), des sols (particules peu ou pas connectées en suspension dans le liquide) comme illustré sur la Figure II- 11. Les gels colloïdaux sont pénalisants pour la filtration alors que les gels particulaires se filtrent beaucoup mieux. En hydrométallurgie, des stratégies basées sur la connaissance des procédés sol-gel sont utilisées pour s'affranchir des effets délétères liés à la présence de silice dans les procédés.

Les procédés les plus connus traitant des minerais riches en silicium, facilement lixiviables, sont les procédés zinc et nickel. Plusieurs voies dans ces procédés ont été explorées pour contourner les difficultés causées par la silice.

#### 3. 1. Contrôle de la sursaturation

##### 3.1.1. Cas du procédé AMAX pour le traitement des latérites de nickel : description du procédé

Dans les latérites de nickel, le silicium est présent sous forme de quartz, de silicates de magnésium ou sous forme amorphe dans plusieurs phases [56]. Parmi ces phases, certaines sont plus faciles à attaquer que d'autres, telles que la silice amorphe et certains silicates de nickel [57]. Le procédé AMAX est constitué d'un réacteur compartimenté spécialement mis en place pour contrôler la sursaturation en acide orthosilicique  $\text{Si}(\text{OH})_4$  et le pH au cours de la lixiviation des silicates (Figure II- 12).

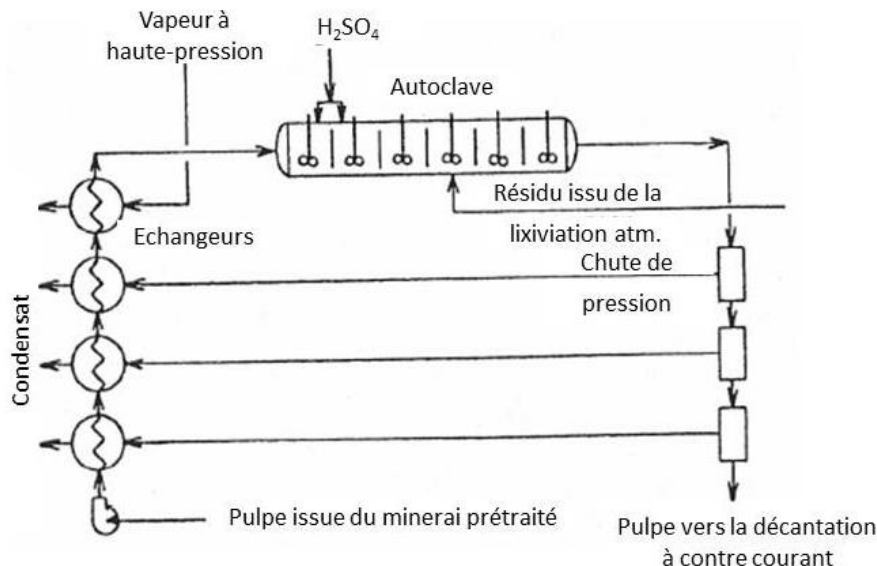


Figure II- 12 : Procédé AMAX pour traiter des latérites de nickel [34].

Le minerai est dans un premier temps prétraité pour séparer les phases les plus réfractaires aux attaques acides d'un côté et le reste du minerai de l'autre [58]. La pulpe contenant les phases les plus réfractaires est préchauffée dans une série d'échangeurs avant d'entrer dans un autoclave compartimenté où de l'acide sulfurique concentré est introduit dans

## Chapitre 2 : Etat des connaissances sur le comportement du silicium en milieux aqueux et dans les procédés hydrométallurgiques

---

les premiers compartiments et permet l'attaque de la matrice solide dans la pulpe. Dans l'autoclave, la pulpe est parfaitement agitée et la température est de 270 °C.

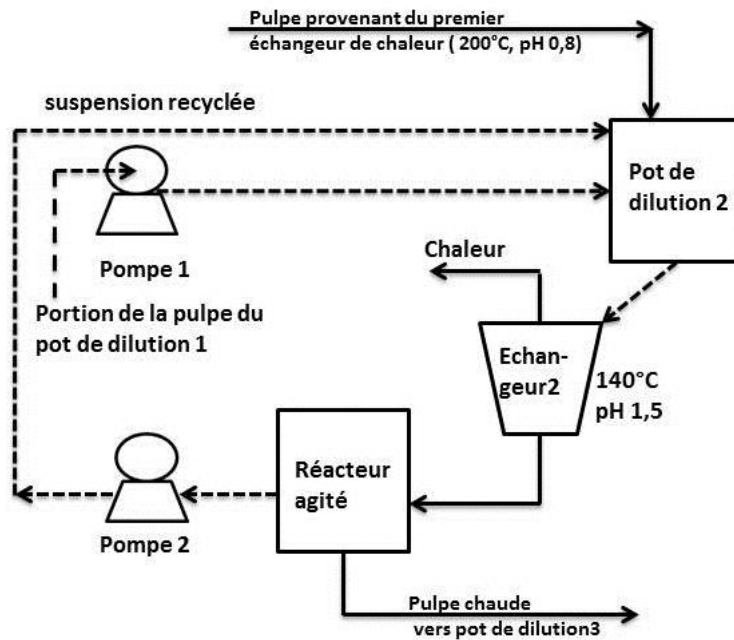
Les phases les moins réfractaires sont attaquées à pression atmosphérique à l'acide sulfurique concentré en autoclave. Le résidu solide de cette lixiviation est ensuite introduit dans le troisième ou le quatrième compartiment de l'autoclave pour lixivier les phases réfractaires sous pression atmosphérique.

En sortie d'autoclave, le nickel est majoritairement présent dans la phase aqueuse (rendement >90%). Le résidu solide est éliminé car appauvri en nickel et ne suscite donc plus aucun intérêt pour le procédé. Le filtrat issu de la lixiviation, riche en nickel, est séparé du résidu par décantation à contre-courant et filtration. Avant cette étape de séparation, pour optimiser le rendement énergétique sur l'ensemble du procédé, la chaleur issue de la liqueur lixiviée est récupérée dans une série d'échangeurs. La récupération de la chaleur a lieu en trois ou quatre étapes, plutôt qu'en une seule pour des considérations théoriques de rendement de récupération de la chaleur. C'est cette chaleur qui est utilisée pour préchauffer la pulpe.

Dans les échangeurs de chaleur, il est complexe de récupérer la chaleur par refroidissement car en milieu acide, la solubilité de l'acide orthosilicique dépend principalement de la température. La diminution de la température entraîne la sursaturation en acide orthosilicique qui précipite et forme un gel de silice. Ce gel pose des difficultés pour récupérer la chaleur car il forme des dépôts sur les parois des échangeurs. De plus, l'épaississement des pulpes causé par la gélification rend difficile la décantation et la filtration. Pour résoudre ces problèmes, les conditions opératoires ont été choisies pour contrôler le facteur de sursaturation lors du refroidissement, ainsi que le pH pour ralentir la vitesse de précipitation [58].

### **3.1.2. Conditions opératoires pour contrôler le facteur de sursaturation et le pH**

Pour contrôler le facteur de sursaturation en sortie d'autoclave, les rampes de refroidissement sont effectuées de façon à avoir une concentration en acide orthosilicique proche de la solubilité dans les échangeurs. Chaque échangeur est relié à un pot de dilution et à un réacteur permettant une bonne homogénéisation des pulpes.



**Figure II- 13 :** Schéma des dilutions à l'entrée de l'échangeur 2 de la Figure II- 12 sur le procédé amax. Les flèches en pointillés représentent les flux recyclés [58].

Le recyclage de la sousverse des réacteurs permet l'auto-dilution de la pulpe dans les échangeurs en passant au préalable par le pot de dilution qui permet d'ajuster les dilutions avant d'entrer dans l'échangeur. Cette auto-dilution sert à réguler le pH dans les échangeurs et la teneur en acide orthosilicique comme cela est illustré sur la Figure II- 13.

Dans les derniers compartiments de l'autoclave, l'ensemencement du réacteur par le résidu de lixiviation sous pression atmosphérique (Figure II- 12), augmente la teneur en acide orthosilicique. Sa concentration peut atteindre 1,2 à 1,5 g/L de  $\text{SiO}_2$ . Toutefois il n'y a pas de précipitation car la solubilité de la silice à 270 °C est également comprise entre 1,2 et 1,5 g/L. En sortie d'autoclave la pulpe à 270 °C est refroidie à 200 °C dans le premier échangeur de chaleur. La solubilité de la silice à 200 °C est de 0,8 g/L et la concentration en acide orthosilicique est comprise entre 1,2 et 1,5 g/L de  $\text{SiO}_2$ . Il y a alors précipitation de l'acide orthosilicique mais l'hydrodynamique et le temps de séjour relativement court de la pulpe dans l'échangeur évitent l'accumulation de dépôts de silice sur les parois.

Dans le deuxième échangeur de chaleur où la pulpe est refroidie de 200 °C à 140 °C, le facteur de sursaturation est également compris entre 1,5 et 2. Pour éviter l'accumulation de la silice sur les parois à cette étape, la dilution par recyclage de plusieurs flux permet d'augmenter le pH de 0,8 à 1,5 (Figure II- 13). A ce pH, les réactions de polymérisation sont très lentes et le temps de gélification est beaucoup plus long. Le pH de la pulpe entrant dans le troisième échangeur (1,5 et 1,7) permet d'éviter la construction de dépôt. Cette pulpe est ainsi facilement filtrable.

La stratégie utilisée par le procédé AMAX consiste ainsi à ralentir les vitesses de polymérisation en contrôlant la sursaturation en acide orthosilicique et le pH. Cette stratégie est très utilisée dans les procédés hydrométallurgiques pour éviter des difficultés sur les étapes de

séparation solide-liquide. Dans certains procédés, le minerai est incrémenté de façon progressive dans les réacteurs de lixiviation pour limiter la sursaturation et assurer un meilleur contrôle du pH. Cependant, cette stratégie n'est pas généralisable à tous les procédés. En effet, elle nécessite une bonne connaissance de la spéciation du silicium dans le minerai et des vitesses de dissolution. Ces deux points sont souvent de véritables inconnues d'autant plus que la spéciation des silicates et les mécanismes de dissolution de ceux-ci sont difficiles à étudier, en particulier dans des minéraux où le silicium est inclus sous forme d'impuretés donc en faibles proportions.

De plus, cette stratégie n'est pas envisageable dans les procédés où un changement de température et de pH entraîne systématiquement la précipitation des éléments de valeur (cas du procédé Maboumine).

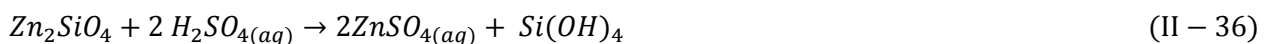
### 3. 2. Flocculation de la silice

Pour améliorer la séparation solide-liquide dans les procédés hydrométallurgiques, *Margulis* propose de neutraliser partiellement les pulpes pour se placer à pH 4-5. Cette gamme de pH correspond à une zone préférentielle d'agrégation de la silice, elle permet de faire précipiter tout le silicium en solution sous une forme facilement filtrable. L'utilisation d'un sel cationique est possible pour la faire flocculer. Le solide peut ensuite être lavé plusieurs fois pour récupérer les éléments de valeur contenus dans l'imprégnant.

Cette stratégie est très utilisée pour le traitement des minerais de zinc. Le procédé de lixiviation des silicates de zinc est un succès historique dans l'hydrométallurgie, étant donné les difficultés occasionnées par le silicium qui est présent à forte concentration dans les solutions. D'importantes améliorations sur les voies de traitement de ces minerais ont été faites en Australie par l'Electrolytique Zinc Compagnie (EZC). Depuis ces améliorations, les procédés de traitement des latérites de zinc sont assez similaires.

#### 3.2.1. Description des procédés classiques de traitement

Le minerai traité est constitué de roches métamorphiques, composées majoritairement de silicates de zinc, sous formes d'oxydes. Les phases minérales présentes sont la willémitte ( $Zn_2SiO_4$ ), la calamite ( $Zn_4(OH)_2(Si_2O_7)H_2O$ ) et des sulfures de silicates de zinc. La willémitte et la calamite sont faciles à lixivier avec de l'acide sulfurique, alors que les minéraux sulfurés sont plus réfractaires aux attaques acides. Pour les lixivier à l'acide sulfurique, il faut au préalable les transformer en silicate de zinc ( $Zn_2SiO_4$ ). Cette opération est rendue possible par une opération de grillage du minéral sulfuré en présence d'oxyde de zinc (ZnO) dans un four. Les interactions entre le minéral sulfuré et l'oxyde de zinc à haute température conduisent à la formation de silicate de zinc, qui est facilement dissous par l'acide sulfurique lors de deux étapes de lixiviation. Lors de la première étape dite neutre, le taux d'attaque est de 70 à 75% et dans la seconde étape plus acide, il est de 90%. Au cours de ces attaques les silicates de zinc sont dissous par l'acide sulfurique, comme le montre l'équation ci dessous :



## Chapitre 2 : Etat des connaissances sur le comportement du silicium en milieux aqueux et dans les procédés hydrométallurgiques

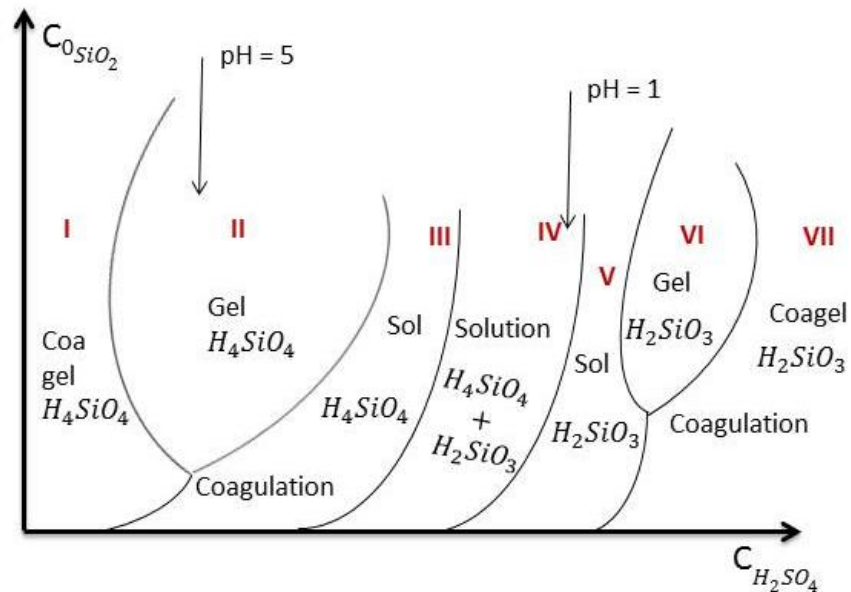
Dans le procédé, la willémitte est attaquée lors de l'étape de lixiviation neutre alors que la calamite, phase plus réfractaire, est attaquée lors d'une lixiviation agressive (plus acide). Le calciné de silicate de zinc obtenu après grillage, est ajouté au flux global pour dissoudre le zinc restant.

Lors de ces étapes de lixiviation, une quantité importante de silicium pouvant atteindre 20 g/L est mise en solution. Celle-ci finit par former rapidement un gel occupant quasiment l'ensemble du volume de la solution. Ce gel extrêmement visqueux entraîne des problèmes sur les étapes de séparation solide-liquide, rendant le procédé difficilement opérable. La connaissance des états du silicium en fonction de la concentration en acide sulfurique et en silicium dissout apporte des solutions au pilotage de ce procédé.

### 3.2.2. Construction d'un diagramme isochronique des états de la silice

La solubilité et la vitesse de polymérisation du silicium dépendent du pH, de la température et de la composition ionique des solutions.

Pour faire face aux difficultés rencontrées lors des étapes de séparation solide-liquide, un diagramme des états de la silice en fonction de la concentration en acide sulfurique (pH) et de la concentration initiale en silice a été construit (Figure II- 14).



**Figure II- 14 :** Diagramme isochronique des états de la silice en fonction de la concentration en acide sulfurique et en silice.

Sur ce diagramme, trois types de structures sont identifiées : les sols, les gels et les coagels. Le coagel non abordé jusqu'ici est un sédiment muqueux hydrophile issu de la fragmentation d'un gel. Il peut entraîner plusieurs problèmes comme le colmatage des pores du filtre.

Les structures responsables des difficultés rencontrées sur les étapes de séparation solide-liquide sont les gels et les coagels. Entre pH 1 et 3, la vitesse de polymérisation du silicium est lente. Sur le diagramme, cette gamme de pH correspond à la zone IV où la solution est riche en acide orthosilicique  $Si(OH)_4$  et en acide silicique  $SiO(OH)_2$ . Les travaux de Margulis stipulent en effet qu'en-dessous de pH 3, la déshydratation de l'acide orthosilicique intervient selon



l'équation (II-37), et serait favorisée par l'augmentation de la concentration en  $H^+$ . La spéciation de l'acide silicique n'a pour le moment pas été mise en évidence expérimentalement.



Lorsque l'acidité augmente (zone V, VI et VII) l'acide silicique est l'espèce majoritaire. Dans ces zones, les réactions de polymérisation sont catalysées par  $H^+$  et le temps de gélification est très court. Au contraire, lorsque l'acidité diminue (pH 4 et 6), l'acide orthosilicique devient majoritaire et forme des structures de type sols, gels et coagels avec des vitesses plus lentes.

Le diagramme Figure II- 14 fait apparaître qu'entre pH 1 et 3 le temps de gélification est très long car les réactions de polymérisation sont lentes (zone IV). En dessous de pH 1 elles sont très rapides. Entre pH 4 et 6 elles le sont moins, mais l'agrégation est favorisée par la charge négative à la surface de la silice. Ce diagramme montre que pour faire la lixiviation il faut se placer dans la zone V et basculer dans la zone II ou III pour faire la séparation solide/liquide. Les gels dans la zone II sont des gels particuliers ou des précipités. Ils se filtrent mieux que les gels polymériques formés en milieu acide.

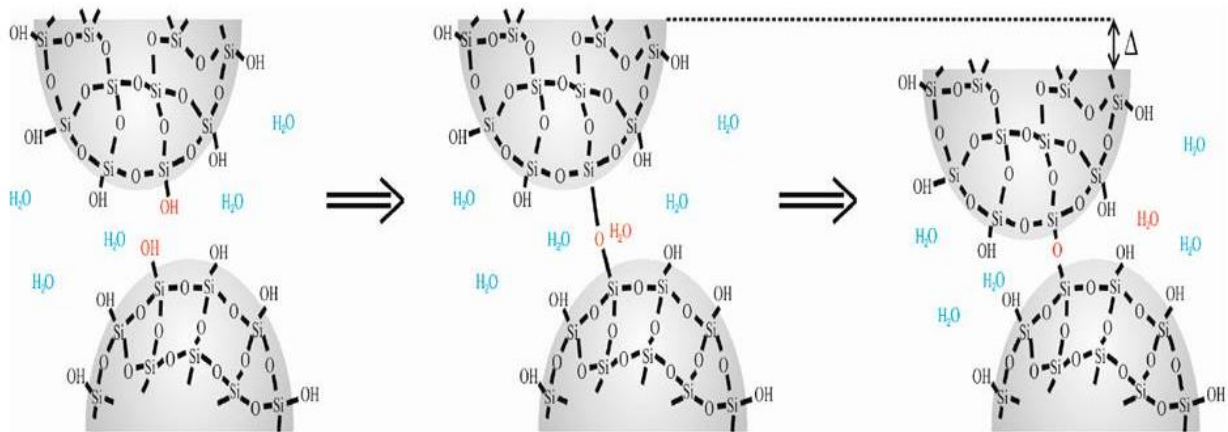
### 3.2.3. Conditions opératoires du procédé

Le procédé est conduit comme suit. La lixiviation se fait pendant 3 heures entre 50 et 60 °C dans une série de réacteurs agités. Le calciné de silicates de zinc) est ajouté au flux global de la lixiviation neutre et agressive pour maintenir le pH à 1,8-2 et ainsi se situer dans la zone IV de la Figure II- 14 pour ralentir la polymérisation du silicium. Toutefois, la silice n'étant pas chargée, il n'est pas possible de la coaguler en ajoutant au milieu réactionnel un flocculant de type cationique. Pour cette raison, avant l'étape de séparation solide/liquide, la pulpe riche en silice issue de la lixiviation est encore mélangée à un calciné riche en oxyde de zinc, ce qui permet de se placer dans la zone III du diagramme c'est-à-dire entre pH 4 et 6. La coagulation de celle-ci dans cette zone de pH permet ainsi d'éviter des problèmes de filtration.

Cette stratégie de gestion de la silice n'est applicable dans un procédé hydrométallurgique que si les éléments de valeur restent solubles dans les conditions opératoires relatives à la zone III. Dans le cas du procédé Maboumine et plus particulièrement dans les conditions opératoires de l'étape de reprise à l'eau du calciné, la solubilité du niobium dépend de la composition ionique. Ainsi, une variation de pH au-dessus de 2 entraînerait la précipitation de plusieurs sels métalliques et celle du niobium. Une partie des terres rares pourrait aussi précipiter. Ajouter une étape de redissolution et de séparation solide/liquide serait beaucoup trop coûteuse.

### 3. 3. Changer la spéciation et déshydrater les gels de silice

Cette stratégie est également très utilisée sur les procédés traitant des minerais contenant des minéraux de silicium lixiviables. Celle-ci consiste à calciner les minerais avec un acide concentré (généralement de l'acide sulfurique) pour décomposer les phases minérales porteuses de silicium.



**Figure II- 15 :** Illustration de la synérese ou séchage du gel, les molécules d'eau représentent l'eau dans les pores, la formation des liaisons siloxanes est illustrée en rouge [59].

L'étape de calcination a pour avantage de faciliter la mise en solution des éléments de valeur et l'élimination quasi-totale du silicium par précipitation au cours de la lixiviation. La suspension est ensuite évaporée vers 300 °C pour déshydrater le gel de silice (Figure II- 15). A l'issue de cette étape de séchage, le solide est lavé avec une solution acide pour redissoudre les éléments de valeur avant l'étape de séparation solide/liquide. Cette technique est basée sur le fait que la vitesse de réhydratation du gel est très lente, ce qui permet de récupérer facilement la solution par filtration après l'étape de redissolution du solide [59].

*Vobenkaul et al.* ont récemment utilisé cette stratégie pour récupérer des terres rares, du niobium et du tantale dans un minerai riche en eudialyte (minéral d'intérêt) [60]. L'inconvénient de cette stratégie comme la précédente sont les coûts qu'elle génère.

### Conclusion

L'objectif de ce chapitre a été de rassembler les connaissances sur les mécanismes de formation des réseaux colloïdaux de silice et l'influence des paramètres physico-chimiques sur la stabilité des dispersions colloïdales. Les leviers permettant d'améliorer les étapes de séparation solide/liquide dans des procédés hydrométallurgiques traitant des minerais riches en silicium ont été abordés. Ces stratégies ne sont pas applicables au procédé Maboumine.

De cette étude, il ressort principalement que la formation des réseaux colloïdaux de silice commence par des réactions de polymérisation impliquant des réactions d'hydrolyse et de polycondensation. La vitesse et l'amplitude de ces réactions à l'échelle moléculaire sont principalement influencées par des effets inductifs et stériques, par les concentrations en catalyseurs acides ou basiques, par la sursaturation, ainsi que par la spéciation des monomères de silicium.

Après les réactions d'hydrolyse et de polycondensation permettant d'aboutir aux particules primaires, la silice évolue vers un réseau tridimensionnel ou vers un sol en fonction du pH et de la salinité du milieu. En milieu basique, en absence de sels, les particules primaires grossissent pour former un sol, alors qu'en présence de sels elles forment un réseau colloïdal dont les agrégats sont constitués de particules denses et sphériques. En milieu acide, en-dessous de pH 2, la précipitation conduit à la formation de gels polymériques constitués de petites particules faisant quelques nanomètres.

## Chapitre 2 : Etat des connaissances sur le comportement du silicium en milieux aqueux et dans les procédés hydrométallurgiques

---

Toutefois, la précipitation de la silice en milieu très acide (en-dessous de pH 1) a été très peu étudiée. Les questions relatives :

- à la spéciation du monomère ( $\text{Si(OH)}_4$  ou  $\text{SiO(OH)}_2$  par exemple),
- à la solubilité de la silice dans des solutions complexes constituées d'un mélange de plusieurs solutés,
- aux valeurs des constantes de vitesse de dissolution/précipitation et d'agrégation des particules, dans des solutions aussi complexes sont de véritables points d'interrogation.

D'autres questions comme la structure des précipités formés dans les conditions de reprise à l'eau du calciné, ou encore l'influence des changements de composition (très fréquents dans un procédé) sur la nature des gels de silice et leur filtrabilité sont des questions qui à notre connaissance n'ont jamais été explorées dans la littérature.

De plus sur cette étude, l'une des principales sources de questionnement est de savoir si les gels observés sont liés à la présence du silicium dans les solutions ou à d'autres espèces métalliques.

# 3. Matériels et méthodes

---

L'étude de la précipitation de la silice au cours de l'étape de reprise l'eau du calciné n'échappe pas à un contrôle paramétrique mais il n'est pas aisé d'y étudier séparément l'influence des différents paramètres physico-chimiques.

En effet, la dissolution du calciné entraîne le transfert du silicium et des autres espèces métalliques vers la phase liquide qui se dissocie sous forme d'ions. La composition ionique de la phase liquide a une influence sur sa solubilité.

Afin d'étudier de façon découplée la problématique de la dissolution et de la précipitation nous avons choisi de mettre en œuvre des études sur des solutions synthétiques. L'étude de la précipitation de la silice en milieu acide s'est effectuée dans des conditions de température, de pH et de composition ionique contrôlées. L'objectif est de connaître avec précision la concentration initiale en acide orthosilicique et de suivre l'évolution de cette concentration au cours de la précipitation. Il sera ainsi possible de mesurer des solubilités et de réaliser des suivis cinétiques en fonction de la composition ionique du milieu.

Par ailleurs, des tests de reprise à l'eau du calciné, visant à étudier ces mêmes processus dans le contexte et dans les conditions du procédé hydrométallurgique seront également réalisés.

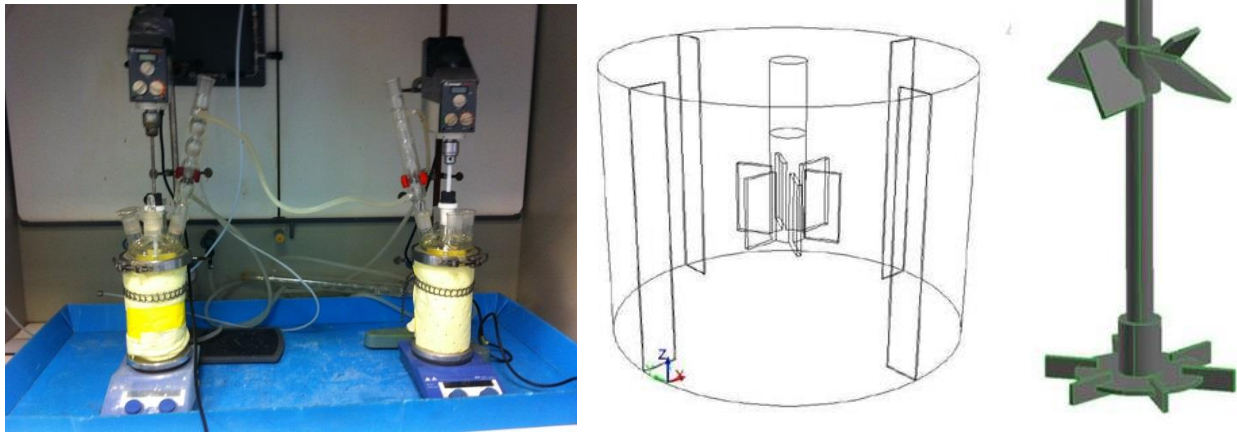
Ce chapitre présente les méthodes et protocoles analytiques ainsi que les protocoles et dispositifs expérimentaux utilisés pour étudier la précipitation de la silice à partir de solutions synthétiques et au cours de l'étape de reprise à l'eau du calciné.

### 1. Protocoles expérimentaux

#### 1.1. La reprise à l'eau du calciné

##### 1.1.1. Montage utilisé

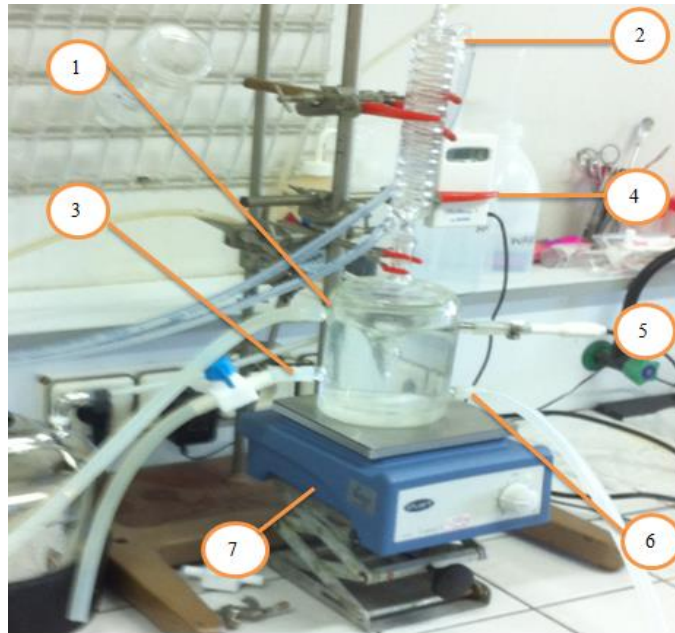
Une partie des expériences de reprise à l'eau du calciné a été réalisée à ERAMET Research dans des réacteurs dimensionnés pour garantir l'homogénéité des pulpes. Ces réacteurs en verre équipés d'un réfrigérant à eau, contenant des contre-pâles permettant d'éviter le vortex à grande vitesse d'agitation, sont calorifugés et montés sur des plaques chauffantes. Une sonde connectée à la plaque chauffante et baignant dans le réacteur indique la température. L'agitation du réacteur est réalisée grâce à un axe d'agitation équipé de deux hélices (en haut et en bas de l'axe d'agitation) composées de pâles ayant un angle de 45° par rapport à l'axe d'agitation du mobile. Les moteurs utilisés pour assurer l'agitation des réacteurs peuvent atteindre des vitesses de 800 tours/min. Le dispositif expérimental, le plan du réacteur et le schéma de la canne d'agitation sont donnés sur la Figure III- 1.



**Figure III- 1** : A gauche, dispositif expérimental utilisé chez ERAMET Research pour réaliser les essais de reprise à l'eau du calciné. Au milieu et à droite, schéma de l'intérieur du réacteur et du mobile d'agitation.

Les couvercles des réacteurs disposent de 4 sorties, dont deux sont occupées par la sonde de température plongeant dans le réacteur et par le réfrigérant. Les deux autres sorties sont maintenues fermées pendant les essais grâce à des bouchons en verre. Ces bouchons sont retirés au cours des essais pour réaliser des prélèvements grâce à des seringues de 20 ou 50 mL.

Au Laboratoire de Génie Chimique, deux dispositifs ont également été mis en place pour faire des essais de reprise à l'eau du calciné et étudier la précipitation de la silice à partir de solutions synthétiques. Le premier est présenté sur la Figure III- 2. Il s'agit d'un réacteur double enveloppe en verre de 500 mL, équipé d'un agitateur magnétique et surmonté d'un réfrigérant à eau. Un thermostat alimenté en eau chaude les parois du réacteur et permet de réguler la température entre 10 et 100 °C ( $\pm 0,1$  °C). Un robinet d'un diamètre d'environ 4 cm est utilisé pour prélever les échantillons au cours des essais.



**Figure III- 2 :** Dispositif expérimental utilisé pour les essais de reprise à l'eau du calciné et de précipitation à partir de solutions synthétiques installé au LGC. 1) : sortie en eau de l'enveloppe ; 2) : réfrigérant ; 3) : robinet de prélèvement ; 4) lecteur de température ; 5) sonde de température ; 6) : entrée en eau de l'enveloppe ; 7) : agitateur magnétique.

### 1.1.2. Protocole opératoire

La reprise en eau du calciné se fait dans les réacteurs présentés dans le paragraphe Figure III- 3. L'eau est dans un premier temps introduite dans les réacteurs et la vitesse d'agitation est fixée à 400 rpm. Le calciné est ensuite ajouté en une seule fois dans le réacteur grâce à un entonnoir à poudre, puis le mélange est porté à une température de 90 °C. La quantité d'eau est calculée pour avoir le ratio massique eau / calciné (L/C) désiré.

Durant les expériences, des échantillons de pulpes sont prélevés dans le réacteur. Pour les expériences réalisées avec un ratio L/C de 1, les échantillons de pulpes prélevés sont dilués d'un facteur deux (dilution massique) avec de l'eau déionisée pour faciliter la séparation solide/liquide par centrifugation. La centrifugation se fait à 3000 rpm pendant 15 minutes à température ambiante. Les résidus obtenus sont lavés deux fois à l'eau déionisée à température ambiante avec 5 mL d'eau par gramme de résidu. Les solides sont ensuite séchés à l'étuve à 80 °C jusqu'à ce que leur masse soit constante (environ 48 heures).

La composition des surnageants issus de la première centrifugation, des eaux de lavage des résidus et les résidus est mesurée. Les surnageants sont analysés en l'état, aucun traitement chimique visant à les stabiliser n'est effectué au risque de provoquer un changement du comportement chimique des éléments en solution. L'analyse des éléments chimiques dans les surnageants sert à suivre l'évolution de la concentration des espèces pendant la reprise à l'eau du calciné. Les analyses des eaux de lavage et des résidus permettent de faire des bilans matière sur chacune des espèces. Le bilan matière pour une espèce  $i$  ( $BM_i$ ) est calculé selon l'équation III-1.

$$BM_i = \frac{m_i \text{ surnageant} + m_i \text{ eaux de lavage} + m_i \text{ résidu}}{\% \text{ de } m_i \text{ calciné} \times m_i \text{ calciné}} \quad (\text{III} - 1)$$



## Chapitre 3. Matériels et méthodes

Avec:  $m_i$  surnageant,  $m_i$  eaux de lavage et  $m_i$  résidu les masses de l'espèce  $i$  dans le surnageant, dans les eaux de lavage et dans les résidus, respectivement.

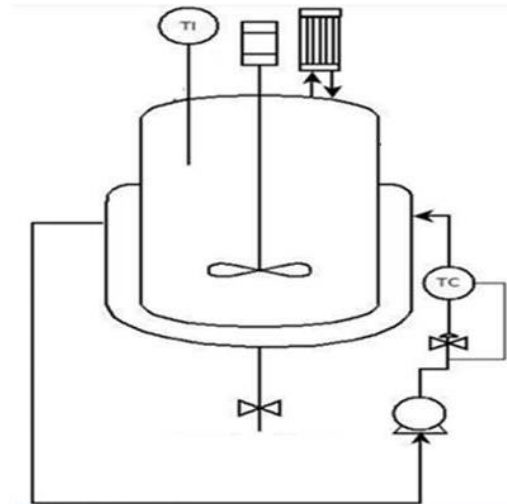
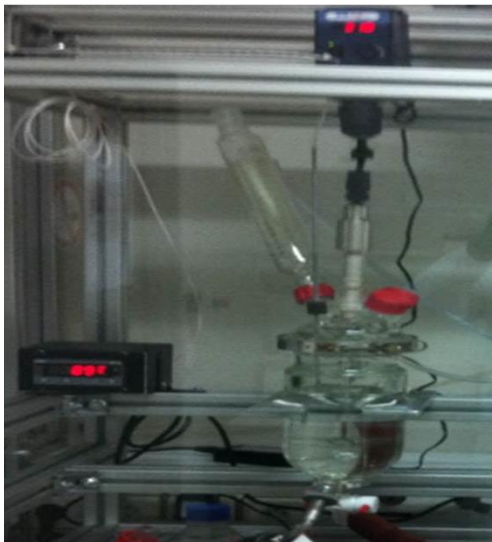
Les résidus sont analysés par ICP après une étape de fusion au peroxyde de sodium ( $\text{Na}_2\text{O}_2$ ) dans des creusets, puis repris à l'acide chlorhydrique pour obtenir une dissolution totale du solide.

### 1. 2. Précipitation de la silice à partir de solutions synthétiques

#### 1.2.1. Montage utilisé

Le second dispositif présenté sur la Figure III- 3, a été utilisé pour l'étude sur la précipitation de la silice à partir de solutions synthétiques et pour les essais de reprise à l'eau du calciné nécessitant l'utilisation de volumes importants, comme par exemple pour les essais de filtration qui nécessitent plus de 300 mL de pulpe (voir paragraphe 1. 3).

Le réacteur utilisé est en verre et a une capacité de 2 Ls. Il est équipé d'une double enveloppe alimentée en eau chaude par un thermostat, d'un réfrigérant et d'une sonde de température. Les prélèvements sont réalisés grâce au robinet situé en-dessous du réacteur.



**Figure III- 3** : A gauche, dispositif expérimental mis en place au Laboratoire de Génie Chimique à Toulouse pour étudier la précipitation de la silice à partir de solutions synthétiques. A droite, schéma du dispositif, les lignes autour de la double enveloppe représentent l'alimentation en eau chaude par le thermostat.

#### 1.2.2. Protocole opératoire

##### a. Préparation des solutions

Les tests sont faits à partir de deux types de solutions dont les concentrations peuvent être modulées en fonction des conditions choisies.

La première solution est réalisée en mélangeant :

- une solution d'aluminium à 80 g/L faite à partir de sulfate d'aluminium hydraté  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  (17% sous forme  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , VWR),
- une solution de fer(III) à 150 g/L réalisée à partir de sulfate ferrique hydraté  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (74,6%, VWR),

- une solution d'acide phosphorique concentrée à 85% est utilisée pour ajuster les concentrations en phosphore dans les solutions durant les expériences,
- une solution de niobium proche de 8 g/L réalisée selon un protocole fourni par ERAMET Research à partir de penta chlorure de niobium  $\text{NbCl}_5$  (99%, VWR),
- une solution d'acide sulfurique à 1,1 mol/L de  $\text{H}^+$  préparée à partir d'une solution d'acide sulfurique concentrée à 96%,
- Des solutions d'acide à 1 mol/L de  $\text{H}^+$  ont été préparées à partir de solutions d'acide chlorhydrique et nitrique concentrées respectivement à 35 et 70% pour étudier l'influence du type d'acide inorganique sur la structure des précipités et les vitesses de précipitation.

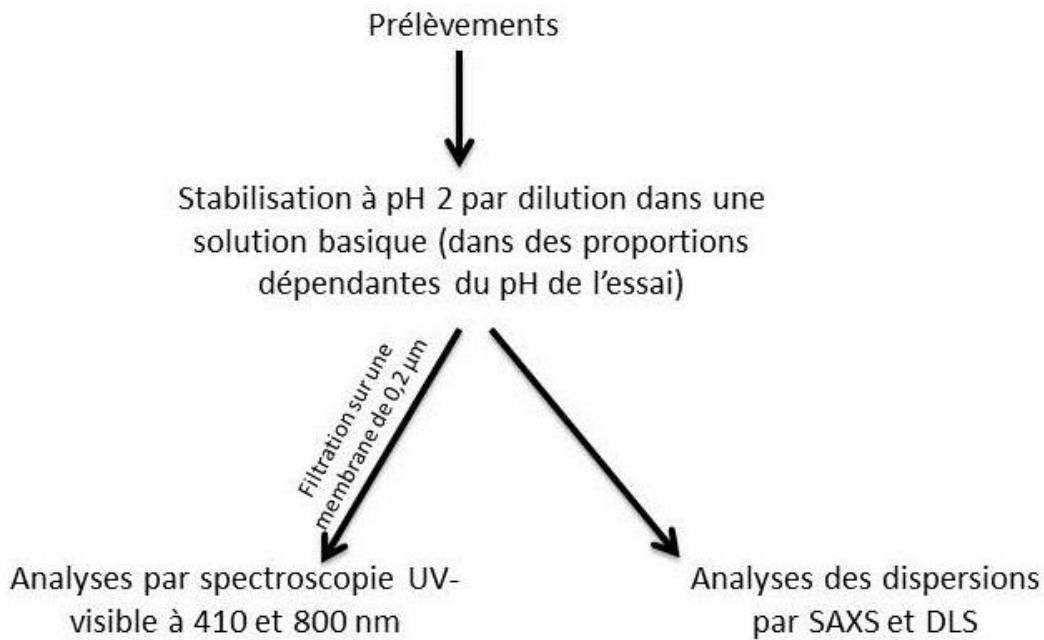
Les protocoles de préparation de la solution sont à chaque fois adaptés en fonction du sel ou du mélange de sels métalliques que nous souhaitons étudier. Il en est de même pour le pH des solutions qui est simplement ajusté en fonction de la concentration en  $\text{H}^+$  voulue.

La deuxième solution est préparée en diluant une solution de silicate de sodium de formule  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (27,5% en masse de  $\text{SiO}_2$ , 7,5% en masse de Na, densité 1,39 g/mL, Sigma Aldrich) dans 100 mL d'eau déionisée. Cette solution sera ensuite introduite dans le réacteur pour avoir 1 L de solution finale. La dilution de la solution de silicate de sodium dans 100 mL d'eau déionisée a pour objectif de faciliter la dispersion du silicate lors de son injection dans le réacteur étant donné sa viscosité. Au cours des essais trois concentrations finales en silicium exprimées en  $\text{SiO}_2$  ont été utilisées : 13,8, 7,1 et 1,4 g/L. La solution de silicate de sodium contient des oligomères de silicium, le terme silicium soluble désigné dans cette thèse se rapporte uniquement à la silice monomérique ou acide orthosilicique  $\text{Si}(\text{OH})_4$ . Comme il sera rapporté plus tard, les méthodes de dosage du silicium par spectroscopie UV-visible ont permis de déterminer la concentration en acide orthosilicique dans ces solutions, celles-ci sont de 4,9, 3,6 et 0,7 g/L de  $\text{SiO}_2$ .

### b. Déroulement des essais

Les expériences de précipitation sont menées en introduisant 900 mL de solution 1 dans le réacteur. Celle-ci est chauffée à la température souhaitée entre 30 et 90 °C, puis la solution 2 de silicate de sodium à pH 11 est injectée rapidement avec une micropipette. Le temps d'injection est inférieur à 1 minute. Le pH de la solution est ensuite mesuré avec une électrode de verre précise à  $\pm 0.01$  (Hanna Instruments, HI 2210, Dutcher). Le chronomètre est déclenché une fois la totalité de la solution 2 injectée.

Les prélèvements effectués sont dans un premier temps « **tremvés** » à pH 2 et 30 °C pour bloquer ou empêcher la précipitation de se poursuivre comme décrit dans la littérature par Iler et Alexander [61] [46] [62]. En effet, leurs travaux ont prouvé qu'en se plaçant dans ces conditions, les vitesses de polymérisation et d'agrégation de la silice sont ralenties de façon considérable [63] [64]. Ceci permet d'obtenir des échantillons stables avant de les passer en analyse. La plupart des essais ont eu lieu à 1 mol/L de  $\text{H}^+$  sur solutions synthétiques. Les échantillons prélevés au cours de ces essais étaient trempés en diluant le prélèvement par 2 : 5,3 mL d'échantillon dans 5 mL d'une solution de soude à 1 mol/L. L'échantillon prélevé est introduit d'un seul coup avec une micropipette de 10 mL dans les 5 mL de la solution de soude en agitant manuellement. Le pH de l'échantillon **tremvé** est systématiquement vérifié avec l'électrode de verre.



**Figure III-4** : Représentation schématique du traitement des échantillons prélevés dans le réacteur pendant la précipitation.

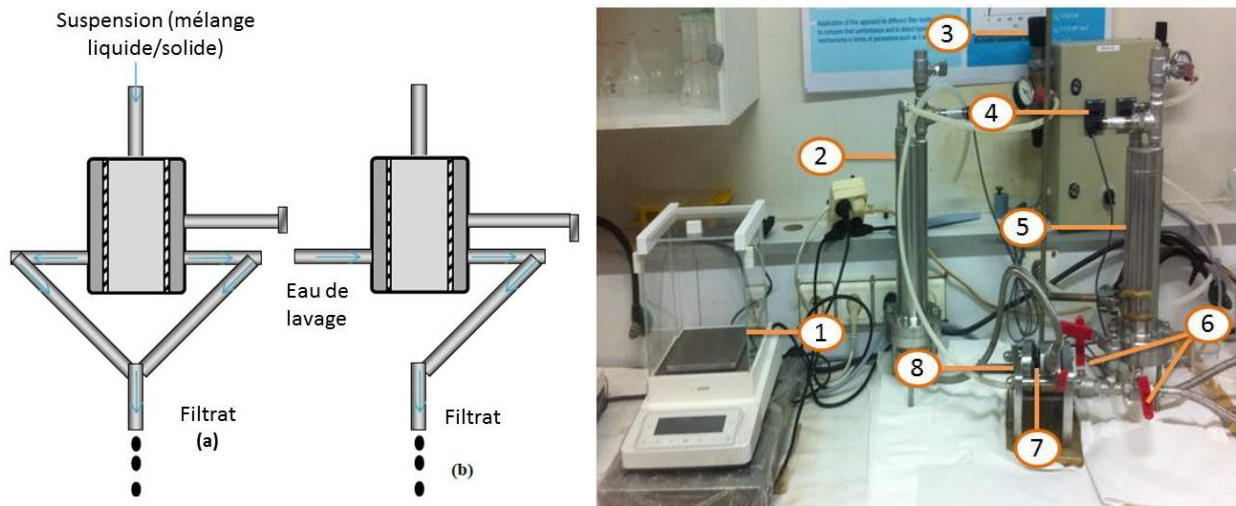
Les échantillons trempés sont ensuite divisés en deux parties pour analyses. Une partie est analysée par spectroscopie UV-visible à 410 et 800 nm (détaillée dans le chapitre 4) après filtration sur une cellule amicon® dont le seuil de coupure de la membrane est de 0,2 µm (Merckmillipore®). La filtration a pour but d'éliminer les particules pouvant être gênantes pour la détection par UV-visible. L'autre partie de l'échantillon est analysée par SAXS et par DLS (Figure III-4).

A la fin des essais de précipitation, les suspensions obtenues sont filtrées sur cellule choquenot pour étudier l'influence des conditions physico-chimiques de précipitation de la silice sur la filtrabilité.

### 1. 3. Protocole de filtration

#### 1.3.1. Dispositif expérimental

Le dispositif de filtration se compose d'une chambre de filtration cylindrique d'une capacité de 0,1 L et d'une surface de filtration d'environ 51 cm<sup>2</sup> répartie de part et d'autre de la chambre. La chambre de filtration peut être alimentée par la solution à filtrer ou par l'eau de lavage grâce à deux réservoirs cylindriques d'une capacité de 1 L chacun. Les réservoirs sont chacun connectés à l'air comprimé et la pression est mesurée à l'aide d'un manomètre avec une précision de 1%. Un afficheur numérique permet la lecture des pressions (Figure III- 5).



**Figure III- 5** : A gauche, schéma de fonctionnement du dispositif avec les sens de circulation des flux en provenance des réservoirs d'alimentation en suspension pour produire un filtrat (a) et en eau de lavage pour recueillir un filtrat (b). A droite, photo du dispositif expérimental installé au LGC. 1) : Cellule de pesée, 2) : réservoir d'alimentation avec la solution à filtrer, 3) : manomètre de pression, 4) : lecteur de pression, 5) : réservoir pour le lavage, 6) : vannes d'alimentation de la chambre de filtration, 7) : chambre avec les deux surfaces de filtration, 8) : sortie du filtrat.

La masse de filtrat passant à travers la chambre de filtration est pesée sur une balance de précision (Sartorius MSE 3203, 3000 g ± 0,001 g). La balance est posée sur un support anti-vibration assurant sa stabilité et la validité des pesées.

### 1.3.2. Protocole de filtration

L'ensemble des essais de filtration a été réalisé avec une toile tissée produite par la société Sefar Fyltis dont la perméabilité à l'air à 196 Pa est égale à 10 L/m<sup>2</sup>/s.

Les volumes de solution utilisés au cours de nos travaux sont compris entre 400 et 900 mL. Une fois le réservoir rempli avec la solution à filtrer, la vanne d'alimentation (numéro 3 sur la Figure III- 5) est fermée. La pression opératoire est d'abord fixée à 0,5 bars pour remplir l'intégralité du circuit. Quelques gouttes sont alors collectées, moins de 5 mL en général. La vanne alimentant le récipient posé sur la balance de précision est ensuite fermée et la pression est ajustée à la valeur souhaitée. Une fois la pression fixée, la vanne est réouverte et le filtrat est recueilli sur la balance. La masse de filtrat produit en fonction du temps est enregistrée sur un ordinateur grâce à un logiciel permettant de fixer les intervalles d'acquisition des masses (de 0,1 secondes à plusieurs heures).

La relation entre le volume de filtrat  $V$  s'écoulant au cours du temps à travers un dépôt et un média de filtration est donné par l'équation de Darcy [65] :

$$\frac{dV}{dt} = A \frac{\Delta P}{\mu(R_m + R_c)} \quad (\text{III} - 2)$$

Dans l'équation III-2,  $A$  représente la surface du média filtrant (en m<sup>2</sup>),  $\Delta P$  (en Pa) est la différence de pression appliquée au fluide qui traverse le gâteau et le filtre,  $\mu$  est la viscosité du fluide (en Pa.s),  $R_m$  et  $R_c$  (en m<sup>-1</sup>) sont respectivement les résistances hydrauliques du média et du gâteau de filtration. La résistance du dépôt formé peut être utilisée pour calculer la résistance

## Chapitre 3. Matériels et méthodes

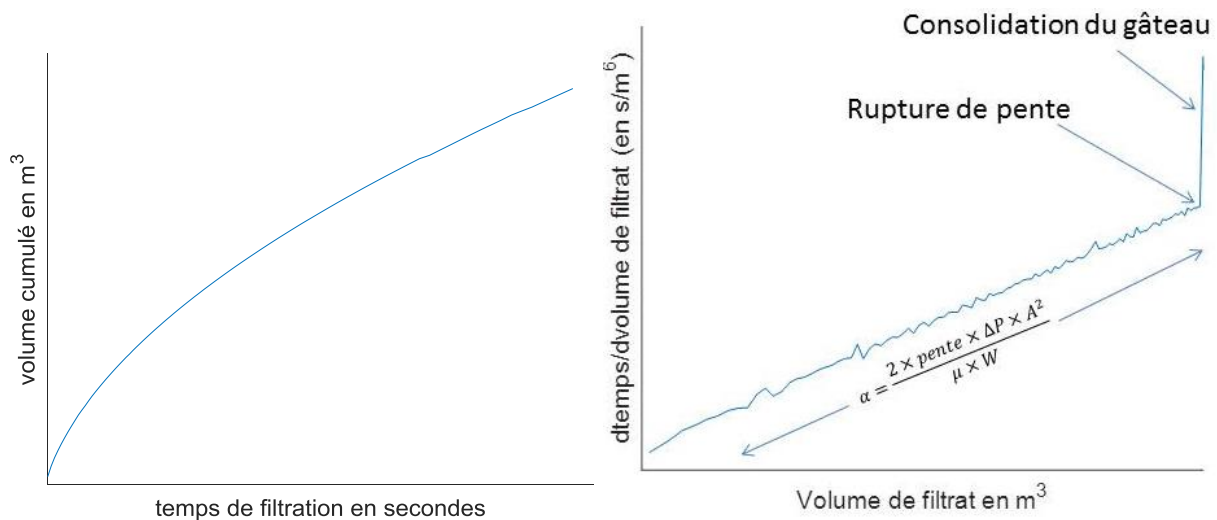
spécifique  $\alpha$  (m/kg) à partir de la masse de particules solides  $M$  (kg/m<sup>3</sup>) déposée par unité de filtrat à la surface du média [66]:

$$R_c = \frac{\alpha M}{A} \quad (\text{III} - 3)$$

La résistance spécifique est la grandeur macroscopique qui sera utilisée pour évaluer la filtrabilité d'un réseau colloïdal. Plus elle est élevée plus la vitesse de filtration est lente. Elle est accessible à partir de l'équation III-3, en traçant la dérivée du temps (en s) de filtration par rapport au volume de filtrat (exprimé en m<sup>3</sup>).

$$\frac{t_{i+1} - t_i}{V_{i+1} - V_i} = \frac{\mu \alpha M}{2 \Delta P A^2} (V_{i+1} - V_i) + \frac{\mu R_m}{\Delta P A} \quad (\text{III} - 4)$$

Les volumes de filtrat exprimés en m<sup>3</sup> sont obtenus en divisant les masses de filtrat acquises au cours du temps par la masse volumique de filtrat mesuré à la fin de chaque essai de filtration. Les masses volumiques des filtrats sont mesurées dans une éprouvette graduée de 1 L sur une balance dont la précision est de  $\pm 0,01$  g. L'essai de filtration est mené jusqu'à ce que l'intégralité de la pulpe ait été filtrée ou qu'un colmatage du filtre marqué par une interruption de la collecte du filtrat se produise. Dans ce dernier cas, la représentation en  $t/V$  en fonction de  $V$  est marquée par une rupture de pente (Figure III- 6), ce qui renseigne sur la durée d'un essai pour la filtration d'une pulpe obtenue dans certaines conditions.



**Figure III- 6:** Représentation des données acquises au cours d'une opération de filtration. A gauche, volume de filtrat recueilli au cours du temps. A droite, courbe de filtration  $dt/dV_{\text{filtrat}}$  en fonction du volume pour calculer la résistance spécifique.

A la fin de chaque essai le solide encore humide est récupéré et lavé deux fois à des ratios masse d'eau sur masse de solide de 5. Il est ensuite séché à 80 °C, jusqu'à ce que sa masse soit constante en effectuant des pesées au cours du temps, on considère alors que cette masse correspond à la masse de solide sèche. Le ratio de lavage a été considéré à partir des essais menés à ERAMET Research. Ceux-ci ont montré que pour des forces ioniques de 8 mol/L dans les pulpes, le taux de sels résiduels dans les dépôts est négligeable après l'opération de lavage. Le même ratio a été utilisé pour les essais sur solutions synthétiques.



La masse sèche déterminée permet de calculer M à partir de l'équation III-5.

$$M = \frac{\text{masse sèche}}{\text{volume de filtrat collectée durant la durée totale de l'essai}} \quad (\text{III} - 5)$$

## 2. Outils analytiques

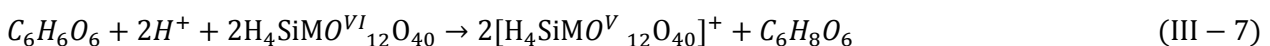
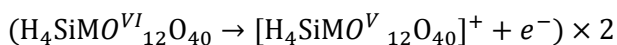
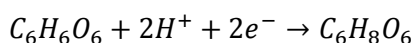
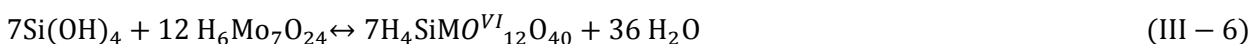
### 2.1. Mesure de la concentration des éléments dans les solutions

Au cours des différents essais, les teneurs en Al, Ca, Ce, Fe, Nb, P, S, et Si dans les liquides ont été analysées par spectrométrie d'émission optique à plasma à couplage inductif ICP-OES (pour Inductively Coupled Plasma–Optical Emission Spectrometry) et les teneurs en Ce, U, Th et TR par spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif ICP-MS (pour Inductively Coupled Plasma–Mass Spectrometry). Ces deux méthodes permettent de déterminer la composition des solutions avec de faibles niveaux d'interférences et de doser des éléments à l'état de traces. Des méthodes de dosage du silicium par spectroscopie UV-visible à 410 et à 800 nm ont également été utilisées.

La méthode ICP a été choisie car elle permet d'analyser tous les éléments présents en solution pour cette étude. Elle sert ainsi à assurer un suivi des concentrations de toutes les espèces mises en solution lors la reprise à l'eau du calciné. L'inconvénient de la technique ICP est qu'elle n'est pas adaptée pour analyser le silicium étant donné que les échantillons ne sont pas stabilisés et que le silicium en solution finit par former des colloïdes dont la présence en solution entraîne des pertes de matière lors de la nébulisation. En effet, les colloïdes étant plus denses que le liquide, ils ne sont pas tous mis en suspension par le nébuliseur et donc pas analysés. De plus, la méthode ne fait pas de distinction entre la silice colloïdale et le silicium soluble  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , elle analyse la concentration totale en silicium dans un échantillon donné. C'est pourquoi des méthodes de dosage du silicium soluble par spectroscopie UV-visible à 410 et 800 nm ont été développées au cours de cette thèse. Ces développements font l'objet du chapitre 4, nous présentons ici les procédures de mise en œuvre de ces dosages.

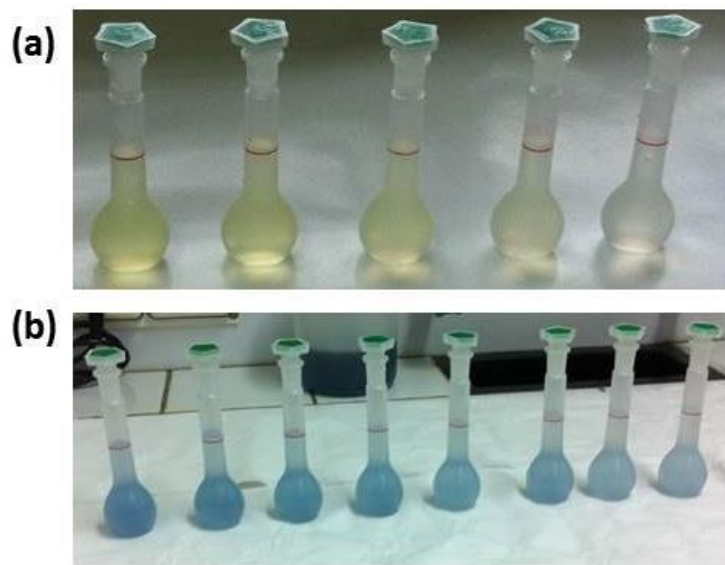
#### 2.1.1. Dosage du silicium par spectroscopie UV-visible à 410 et 800 nm

Les méthodes colorimétriques pour doser le silicium sont basées sur la formation d'un complexe jaune, le complexe  $\beta$ -silicomolybdique (Figure III- 7a) dont le maximum d'absorbance se trouve à une longueur d'onde de 400 nm (équation III-6). Ce complexe peut être réduit en complexe bleu par différents agents tels que le chlorure d'étain, un mélange d'acide ascorbique et d'acide oxalique ou encore une solution de cyanure de cuivre et de potassium (Figure III- 7b). Pour cette étude l'acide ascorbique a été choisi comme réducteur (équation III-7). Dans ce cas, le maximum d'absorbance après réduction se trouve à 800 nm.





Plusieurs procédures existent dans la littérature pour réaliser la réaction de complexation de l'acide orthosilicique par l'acide molybdique et pour la réaction de réduction du complexe  $\beta$ -silicomolybdique en un complexe bleu (méthode au bleu de molybdène) [67] [68]. Ce sont des méthodes complémentaires dont les choix d'utilisation dépendent de la composition ionique des solutions et la limite de quantification des méthodes. La méthode de dosage à 800 nm est par exemple plus adaptée pour doser de très faibles concentrations en acide orthosilicique allant jusqu'à 0,001 mg/L de  $\text{SiO}_2$  alors que la méthode à 400 nm ne permet pas de descendre en-dessous de 1 mg/L de  $\text{SiO}_2$ . La présence de certains ions ou éléments en solution considérés comme des interférents est aussi un paramètre qui peut orienter l'utilisateur vers l'une ou l'autre des deux méthodes. Par exemple, certains éléments comme le phosphore sont connus pour interférer sur la méthode de dosage du silicium à 400 nm alors qu'il n'est pas gênant pour la méthode à 800 nm.



**Figure III- 7:** (a) : étalons de complexe jaune silicomolybdique obtenus par complexation de l'acide orthosilicique à l'acide molybdique sur des solutions étalons dont la concentration en acide orthosilicique est comprise entre 0 et 10 mg/L de  $\text{SiO}_2$  (méthode de dosage à 400 nm). (b) : étalons de complexe bleu silicomolybdique obtenus par réduction du complexe jaune en complexe bleu par l'acide ascorbique pour des solutions dont les concentrations sont comprises entre 0 et 2 mg/L de  $\text{SiO}_2$  (méthode de dosage à 800 nm).

L'un des inconvénients majeurs des protocoles rapportés dans la littérature pour ce dosage par l'acide molybdique est l'absence d'informations sur la spéciation du silicium analysée. En effet, la vitesse de formation du complexe dépend également de la spéciation du silicium. Les monomères et les oligomères ne sont pas complexés à la même vitesse. Cependant pour un protocole donné il est rare d'avoir des informations sur la nature du silicium analysée pour le temps de réaction préconisé. Il est souvent difficile de doser les monomères de silicium indépendamment des oligomères en solution. De plus, la vitesse de complexation à l'acide molybdique dépend du pH et de la concentration en acide molybdique. Suivant la nature des échantillons, des variations de pH et des interférences avec l'acide molybdique peuvent avoir lieu, ce qui peut contribuer à fausser le dosage.

En effet, la plupart des protocoles ont été établis pour des solutions aqueuses contenant très peu d'ions en solution (rarement sur plus de deux ions) contrairement à la solution traitée au cours de cette étude [69] [70] [71] [72].

Pour ces différentes raisons, des protocoles permettant de doser l'acide orthosilicique et les oligomères de silicium de faibles poids moléculaires possédant entre 2 à 8 atomes de silicium ont été mis en place au cours de ces travaux de thèse. Des tests pour étudier les interférences liées aux ions majoritaires dans les solutions du procédé Maboumine ont ensuite été faits pour valider les protocoles de dosage dans des solutions à fortes concentrations en sels métalliques. Les méthodes de dosage à 410 et 800 nm, les domaines de validité et l'étude des interférences sont présentés dans le chapitre 4.

### **2.1.2. Dosages par ICP-OES et ICP-MS**

Le phénomène physique associé à cette technique consiste à provoquer l'excitation des ions, atomes ou molécules présents dans un échantillon liquide. L'excitation des espèces est suivie par l'émission de photons lorsque celles-ci reviennent dans leur état fondamental. Les intensités des raies dues à l'excitation des atomes dépendent de leur concentration dans l'échantillon et les longueurs d'ondes associées aux transitions électroniques sont propres à chaque espèce en solution. Les différentes transitions électroniques font référence aux niveaux d'énergie des orbitales atomiques (nomenclature de Siegbahn<sup>9</sup>) [73]. L'ICP permet ainsi de déterminer la concentration d'un ou plusieurs atomes dans un échantillon.

Les analyses ont été réalisées sur spectromètre Ultima Expert (Horiba) en prélevant les échantillons liquides par aspiration grâce à un tube capillaire. L'échantillon est ensuite nébulisé sous forme de fines gouttelletes permettant de le transformer en un brouillard de fines particules liquides. Les particules sont ensuite transportées par l'argon vers la torche à plasma. Le brouillard de particules entre ensuite en collision avec une torche provoquant l'ionisation des molécules. Chaque atome ayant une ou plusieurs longueurs d'onde d'émission caractéristique d'une transition électronique, les intensités mesurées sont ensuite utilisées pour déterminer la concentration d'une ou plusieurs espèce(s) à partir d'une ou plusieurs droite(s) d'étalonnage calibrée à partir d'échantillons de concentrations connues. Avant chaque analyse, la longueur d'onde optimale pour la détection des atomes est déterminée pour vérifier qu'il n'y ait pas d'interférences entre l'atome et le reste des éléments présents dans l'échantillon. Les longueurs d'ondes des atomes analysés par ICP-OES pour cette étude sont données dans le Tableau III-1. Pour l'ICP-MS, après l'ionisation des ions dans la torche à plasma, ceux-ci sont séparés les uns des autres par application de champs électromagnétiques en fonction de leur masse atomique. Bien que plusieurs éléments possèdent la même masse (élément isobarique), le fait que chacun possède une distribution isotopique de ses atomes (unique pour chaque élément) permet de s'affranchir des interférences isobariques et de certifier que le signal correspond à l'élément recherché.

---

<sup>9</sup> Karl Manne Georg Siegbahn, physicien suédois, prix Nobel de physique en 1924. [https://fr.wikipedia.org/wiki/Karl\\_Manne\\_Georg\\_Siegbahn](https://fr.wikipedia.org/wiki/Karl_Manne_Georg_Siegbahn)

Atomes	Al	Ca	Ce	Fe	Nb	P	S	Si	Ta	Ti
Longueur d'onde en nm	396,1	317,9	418,7	238,2	309,4	178,2	180,7	251,6	240,1	368,5

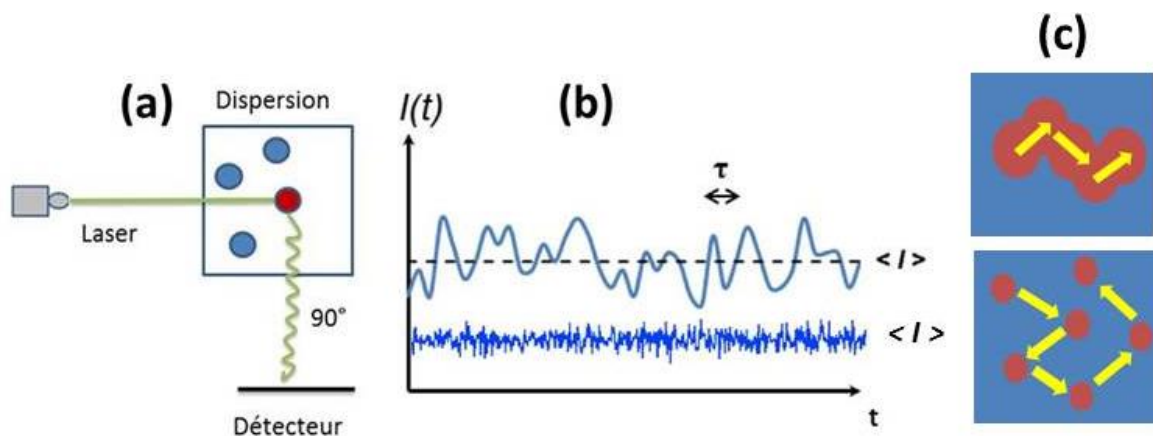
**Tableau III- 1** : Longueurs d'onde de détection optimale des atomes présents dans les solutions de reprise à l'eau du calciné pour les analyses par ICP-OES telles que remises par ERAMET Research.

Les concentrations des éléments dans les solutions sont déterminées à partir d'une droite de calibration établie au moyen de solutions mono-élémentaires en chacun des éléments. L'étalonnage est réalisé par dilution d'une solution mère à 50 mg/L dans une solution aqueuse d'acide nitrique HNO<sub>3</sub> dont le titre massique est de 5% après la dilution finale. Les échantillons sont également dilués pour que leur concentration soit comprise dans la gamme d'étalonnage dans une solution finale à 5% en HNO<sub>3</sub>. La précision des mesures en ICP pour les protocoles mentionnés ci-dessus est ± 5%.

## 2. 2. Caractérisation des suspensions et des solides

### 2.2.1. Diffusion dynamique de la lumière (DLS)

La méthode est basée sur l'atténuation de la lumière par les particules présentes en solution. La lumière transmise à l'échantillon est en partie absorbée et diffusée par les particules d'où le nom de diffusion dynamique de la lumière associée à la technique étant donné que l'interaction onde-particule se traduit par un échange partiel d'énergie. L'intensité diffusée dépend de la taille, de la forme, de l'indice de réfraction des particules mais aussi des propriétés du faisceau de lumière (longueur d'onde, angle d'observation) [74].



**Figure III- 8** : Schéma de la diffusion quasi-élastique de la lumière. (a) : diffusion de la lumière par les particules et enregistrement de l'intensité diffusée sur un photomultiplicateur. (b) : évolution du signal ou de l'intensité diffusée pendant la mesure. (c) : illustration de la vitesse de diffusion des particules en solution, lente pour les grosses particules, rapide pour les petites.

L'exposition de la dispersion contenant les particules est marquée par des fluctuations temporelles de l'intensité diffusée (Figure III- 8b). Ces fluctuations sont liées au mouvement Brownien des particules (Figure III- 8c). La lumière diffusée est ainsi la résultante des

## Chapitre 3. Matériels et méthodes

---

interférences constructives ou destructives entre toutes les particules en suspension dans le liquide. Elle renseigne ainsi sur les échelles de temps de déplacement des particules ( $\tau$ ). En analysant la corrélation temporelle de la lumière diffusée, il est possible de mesurer le coefficient de diffusion des particules.

Toute l'information due au signal diffusé par les particules est contenue dans la fonction d'autocorrélation  $g^1(\tau)$ , qui représente l'autocorrélation du champ électrique collecté par le photomultiplicateur sur tout le volume diffusant. L'expression de la fonction d'autocorrélation est donnée dans l'équation III-8, dans celle-ci le symbole  $\langle \rangle$  représente les moyennes temporelles.

$$g^1(\tau) = \langle E(t) \cdot E(t + \tau) \rangle \quad (\text{III} - 8)$$

Expérimentalement les intensités diffusées sont collectées par un photomultiplicateur. La norme du champ électrique vaut :

$$I(t) = \|E(t) \cdot E(t + \tau)\| \quad (\text{III} - 9)$$

Cette intensité est associée à une fonction de corrélation  $g^2(\tau)$  donnée par l'équation III-10.

$$g^2(\tau) = \langle I(t) \cdot I(t + \tau) \rangle \quad (\text{III} - 10)$$

La relation de Siegert permet de relier les fonctions  $g^1$  et  $g^2$  (équation III-11) [75].

$$g^2(\tau) = 1 + [g^1(\tau)]^2 \quad (\text{III} - 11)$$

D'un point de vue physique, l'intensité n'est recueillie que si l'intensité diffusée est en phase avec le détecteur. L'intensité diminue au fur et à mesure de la décorrélation entre les positions des particules par référence à un état initial. La fonction d'autocorrélation a alors l'allure d'une exponentielle décroissante (équation III-12). Le temps à partir duquel la fonction d'autocorrélation s'annule, appelé temps de corrélation  $\tau_c$  permet de calculer le coefficient de diffusion des particules  $D_0$  (équation III-13).

$$g^2(\tau) = \sqrt{g^2(\tau) - 1} = \exp(-2D_0q\tau) \quad (\text{III} - 12)$$

$$\tau_c = 2D_0q \quad (\text{III} - 13)$$

Où  $\tau$  est le temps d'échantillonnage,  $q$  est le vecteur d'onde défini par :

$$q = \frac{4\pi n_0}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (\text{III} - 14)$$

Dans l'expression du vecteur d'onde  $q$  (en  $\text{nm}^{-1}$ ),  $\theta$  correspond à l'angle de détection (ici  $90^\circ$ ),  $\lambda$  à la longueur d'onde du faisceau incident (en nm) et  $n_0$  à l'indice de réfraction du milieu.

## Chapitre 3. Matériels et méthodes

---

La relation de Stokes-Einstein (équation III-15) permet ensuite de relier le coefficient de diffusion  $D_0$  (en  $m^2/s$ ) au diamètre hydrodynamique  $d$  de la particule (en m) où  $\mu_F$  est la viscosité du fluide (en Pa.s).

$$D_0 = \frac{k_B T}{3\pi\mu_F d} \quad (\text{III} - 15)$$

L'équation III-15 fait apparaître que le coefficient de diffusion de la particule est plus faible lorsque la taille des particules augmente. Avec  $k_B$  la constante de Boltzmann ( $1,38 \times 10^{-23}$  J/K) et  $T$  la température (en K).

L'appareil utilisé pour cette étude est un Zetasizer 3000 (Malvern Instrument, Ltd, UK). Celui-ci est muni d'un laser He-Ne qui émet une lumière monochromatique de longueur d'onde 633 nm. La diffusion est détectée à un angle de  $90^\circ$  par rapport au faisceau incident (Figure III-8a). Pour analyser les suspensions, environ 4 mL d'échantillon sont utilisés pour remplir une cuve rectangulaire en quartz. Les fluctuations d'intensité liées au déplacement des particules sont traitées par un corrélateur numérique afin d'obtenir la fonction d'autocorrélation  $g^1(\tau)$  liée au signal diffusé (équation III-8) [76] [77] [78] [79].

Pour avoir des analyses représentatives, dans le cas de notre étude, chaque échantillon est analysé 3 fois. Les intensités sont dans un premier temps traitées par la méthode des cumulants, dont le développement à l'ordre 2 de la fonction d'autocorrélation (équation III-16) permet ensuite de calculer l'indice de polydispersité Pdl (équation III-17).

$$\log(g^1(\tau) - 1) = a + b\tau + c\tau^2 \quad (\text{III} - 16)$$

Dans l'équation III-16,  $a$  représente le diamètre moyen et  $2c/b^2$  donne la variance de la distribution en taille des particules. La méthode des cumulants, dite monomodale donne accès au diamètre moyen en intensité noté «  $Z_{av}$  » et au facteur de polydispersité Pdl correspondant à une équivalence de la variance sur une distribution en log-normale :

$$Pdl = \frac{s^2}{Z_{av}^2} \quad (\text{III} - 17)$$

Avec  $s$  l'écart-type de la distribution en taille des particules (en m).

L'inconvénient de la DLS est qu'elle est limitée à l'étude des particules comprises entre 5 et 1000 nm. Cette gamme de taille peut également varier en fonction de la nature chimique des échantillons puisque les particules n'atténuent pas toutes la lumière de la même façon. De plus, en DLS les tailles sont calculées en faisant l'hypothèse des particules sphériques, ce qui peut fausser l'analyse des données. La DLS donne une image qualitative de l'évolution des dispersions. Pour avoir des informations sur la forme des particules, la façon dont elles sont corrélées en solution et leurs dimensions réelles, la diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS) a été utilisée.

### 2.2.2. Diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS)

La technique est basée sur les interactions entre les rayons X et les électrons présents dans l'échantillon. Les intensités diffusées sont associées aux variations de densités électroniques rencontrées dans l'échantillon par le faisceau de rayons X. Chaque élément en solution, y compris les particules, interfère avec l'onde.



**Figure III- 9:** Plateforme de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS, XEUSS 2.0) installée au Laboratoire de Génie Chimique à Toulouse.

Sur la plateforme SAXS du LGC, les rayons X sont produits en appliquant une différence de potentiel pouvant aller jusqu'à 8 keV. Celle-ci génère un faisceau de rayons X dont la taille peut être redimensionnée suivant l'utilisation. Le faisceau produit est focalisé vers un collimateur pour sélectionner une longueur d'onde. En sortie de collimateur, le faisceau monochromatique passe dans une chambre maintenue sous vide pour éviter les interactions avec les molécules d'air. Dans cette chambre, le faisceau de rayons X traverse l'échantillon contenant les particules. Un détecteur à pixels situé en aval, de marque DECTRIS (PILATUS 1 M) permet de collecter les photons et de mesurer les intensités diffusées par les particules. Le déplacement du détecteur (bloc noir sur la photo de la Figure III- 9) de 30 cm à 2,5 m est utilisé pour faire varier le vecteur d'onde afin de sonder différentes échelles de taille de particules allant de 1 à une centaine de nm. Les temps d'acquisition dépendent de la nature des échantillons et des distances d'analyses choisies (gamme de vecteur d'onde). Pour cette étude, ils sont de 20 minutes, chaque échantillon est analysé trois fois, ce qui fait 1 heure d'analyse par échantillon. Les échantillons à un volume de 30  $\mu\text{L}$  sont introduits dans des capillaires en borosilicate de 1,5 mm de diamètre, puis placés horizontalement en face du faisceau dans la chambre maintenue sous vide. Avant chaque essai des mesures sont faites pendant 20 minutes sur la solution utilisée pour tremper ou stabiliser les échantillons à pH 2.

L'intensité diffusée par les particules et collectée sur le détecteur est proportionnelle à la taille, au nombre, à la forme des particules ainsi qu'à la façon dont leurs positions sont corrélées à cause des interactions qui existent en solution. L'intensité dépend aussi de la différence de densité électronique entre les particules et le solvant (équation III-18).



## Chapitre 3. Matériels et méthodes

$$I(q) \approx N_p V_p (\Delta_p - \Delta_{\text{solvant}})^2 F(q) S(q) \quad (\text{III} - 18)$$

Dans l'équation III-18,  $I(q)$  représente l'intensité diffusée par les particules c'est à dire celle obtenue après avoir soustrait l'intensité mesurée dans la dispersion à celle liée au solvant suspendant les particules.  $N_p$ ,  $V_p$ , et  $\Delta_p$  correspondent respectivement au nombre, au volume et la masse volumique des particules.  $F(q)$  et  $S(q)$  sont le facteur de forme et le facteur de structure.

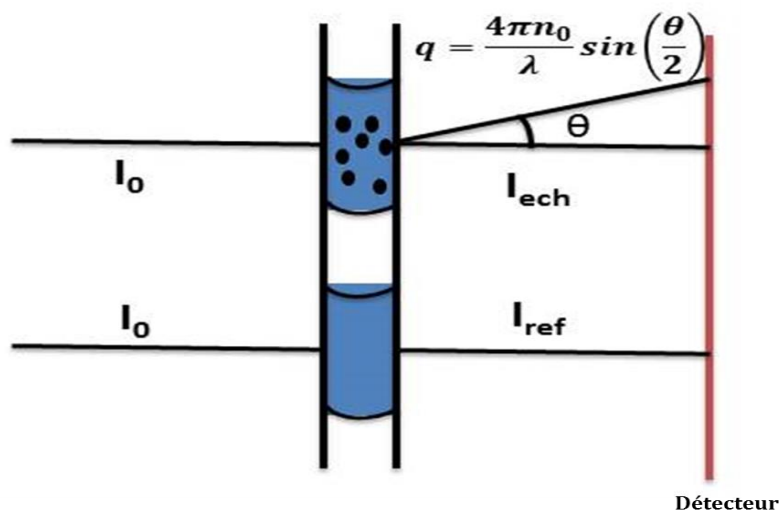
En diluant suffisamment les échantillons, il est possible d'avoir des informations sur la forme des objets, ceci en utilisant l'hypothèse selon laquelle en régime dilué, les particules sont suffisamment éloignées les unes des autres et sans interactions. Nous avons montré que la dilution ne modifiait pas la forme des particules et la structure du gel en comparant les spectres d'une dispersion non stabilisée à celle trempée à pH 2 et diluées plusieurs fois dans des solutions à pH 2. Le facteur de structure  $S(q)$  est alors proche de 1. L'intensité diffusée par les particules s'écrit alors comme suit :

$$I(q) \approx N_p V_p (\Delta_p - \Delta_{\text{solvant}})^2 F(q) \quad (\text{III} - 19)$$

Les intensités diffusées par les particules seront exprimées en unité arbitraire, car l'intensité liée au solvant est mesurée et soustraite. Les mesures d'intensité réalisées sur le blanc (solution utilisée pour la trempe) et sur l'échantillon permettent de calculer l'intensité liée uniquement aux particules en faisant la différence sur les valeurs de transmittance mesurées sur le blanc et l'échantillon selon les équations III-20 et III-21 (Figure III- 10). La différence de transmittance entre l'échantillon et la référence donne la transmittance liée aux particules appelée intensité diffusée  $I(q)$  exprimée en unité arbitraire.

$$T_{\text{ref}} = \frac{I_{\text{ref}}}{I_0} \quad (\text{III} - 20)$$

$$T_{\text{ech}} = \frac{I_{\text{ech}}}{I_0} \quad (\text{III} - 21)$$



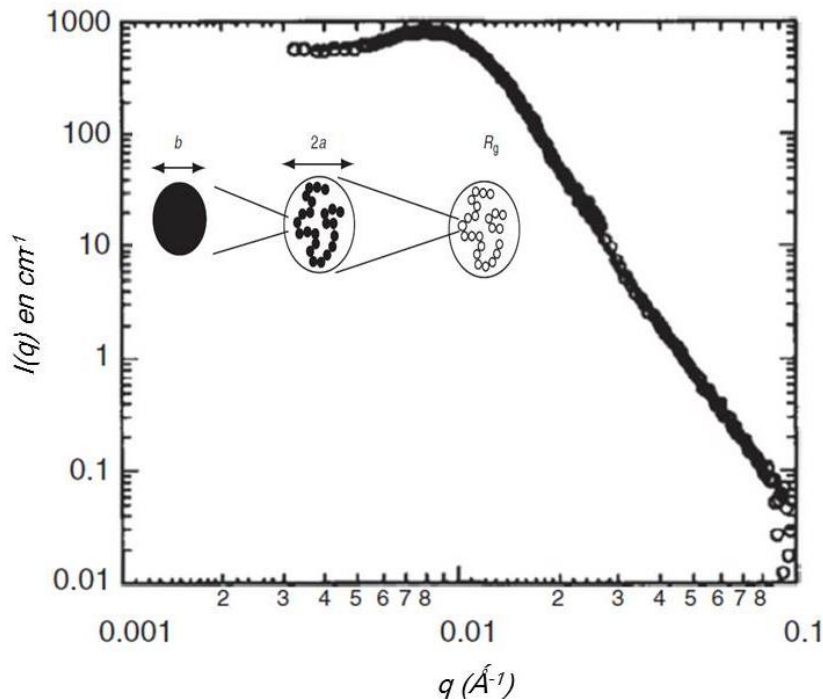
**Figure III- 10** : Schéma de principe de soustraction de l'intensité diffusée par les particules dans un échantillon.  $I_{\text{ref}}$  et  $I_{\text{ech}}$  correspondent respectivement au signal diffusé par le solvant de référence et l'échantillon (solvant et particule).  $I_0$  est l'intensité du faisceau incident.

## Chapitre 3. Matériels et méthodes

Le rayon des particules peut être calculé à partir des courbes SAXS en ayant au préalable déterminé le rayon de giration  $R_g$  caractérisant la distance moyenne centre à centre entre des particules présentes dans un objet tel qu'un agrégat. Il permet ainsi de déterminer la taille des objets en solution en fonction de leur forme (Figure III- 11). Pour des particules sphériques, le rayon des particules est donné par l'équation III-23.

$$\ln I(q) \approx \ln(I_0) - \frac{q^2 R_g^2}{3} \quad (\text{III} - 22)$$

$$R_g^2 = \frac{3}{5} R^2 \leftrightarrow R = \frac{R_g}{\sqrt{3/5}} \quad (\text{III} - 23)$$



**Figure III- 11** : Illustration d'un spectre SAXS d'une dispersion de silice pour des vecteurs d'onde compris entre 0,001 et 0,1  $\text{\AA}^{-1}$ . Sur le graphique *b* représente le diamètre de la particule dans le collier de perles, *2 a* représente le diamètre du collier et  $R_g$  le rayon de gyration correspondant à la taille totale de l'objet (ensemble des colliers connectés) [80].

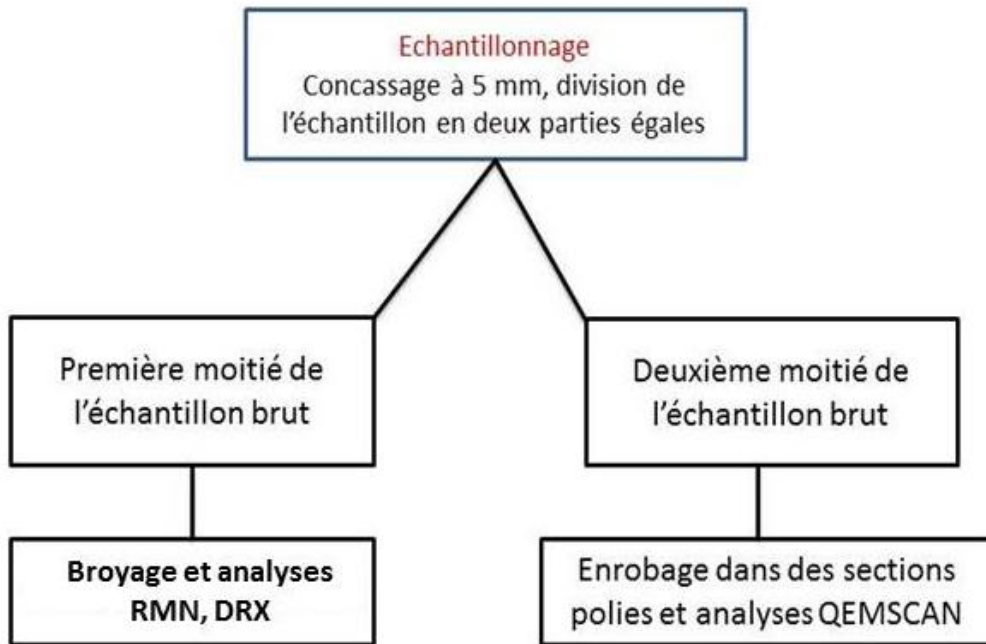
Les spectres SAXS permettent ainsi, comparés à la DLS, d'avoir beaucoup plus d'informations sur la nature des dispersions et la façon dont elles sont organisées en solution.

Les techniques et les procédures expérimentales permettant de suivre l'évolution des ions en solution et des dispersions colloïdales ont été présentées. Nous décrivons maintenant des protocoles d'analyses des solides de l'étude (résidus de reprise à l'eau du calciné et silice précipitée à partir de solutions synthétiques).

### 2. 3. Analyses des solides

Les méthodes analytiques décrites dans ce paragraphe ont été employées uniquement pour l'analyse des résidus de reprise à l'eau du calciné. Seule la résonance magnétique nucléaire (RMN) a été utilisée à la fois pour l'analyse des résidus de reprise à l'eau du calciné et des précipités de silice obtenus à partir des essais de précipitation de la silice à partir de

solutions synthétiques. Les protocoles d'analyses des résidus de reprise à l'eau par DRX et MEB-QEMSCAN ont été mis en place par le département minéralogie d'ERAMET Research. Les résidus obtenus pendant les essais de reprise à l'eau du calciné subissent un premier traitement visant à rendre homogènes les solides qui seront analysés. Ceux-ci sont dans un premier temps concassés à 5 mm, avant d'être divisés en deux échantillons homogènes. L'un est broyé pour les analyses RMN et de diffraction des rayons X (DRX). L'autre est utilisé pour des analyses QEMSCAN et est enrobé dans des résines. Le protocole d'enrobage sera décrit dans le paragraphe 2.3.2. La Figure III- 12 représente le traitement subi par les résidus pour chaque type d'analyse.



**Figure III- 12 :** Traitement des résidus de reprise à l'eau du calciné pour des études de caractérisation par DRX, MEB-QEMSCAN et RMN.

L'étape de concassage a été réalisée à la main dans un mortier en agate. Le résidu de reprise à l'eau est un solide facile à broyer, quelques coups de pilon suffisent à l'écraser. La taille de 5 mm donnée est indicative et donne les objectifs de cette phase : obtenir des fragments suffisamment petits pour être divisés au « diviseur à ruffles » (échantillonnage avec une erreur faible et mesurable), puis enrobés en résine et observables au MEB.

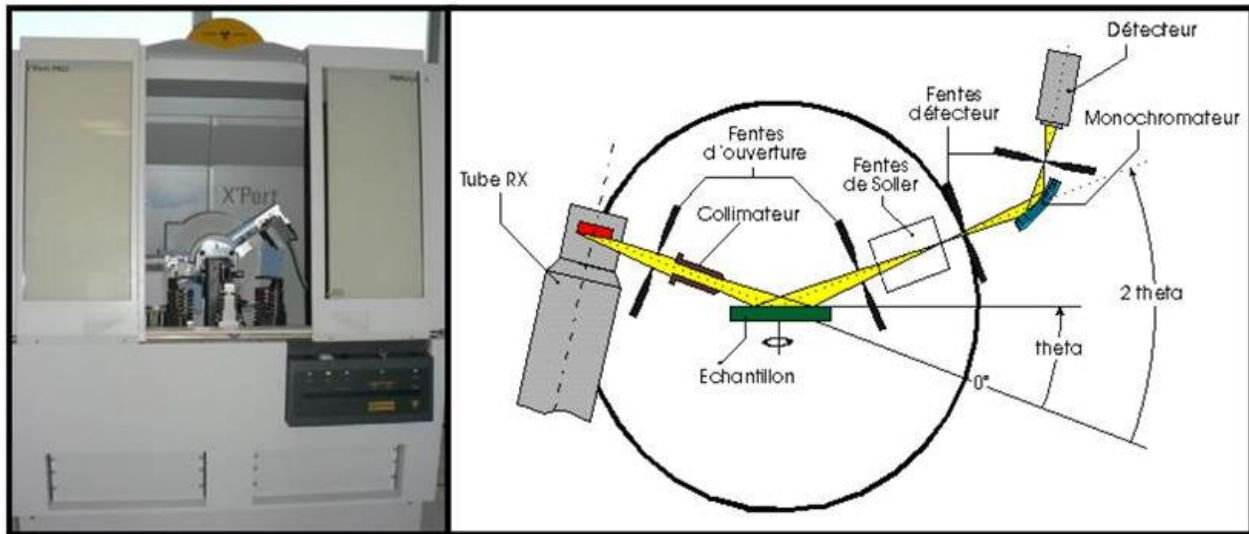
L'étape de broyage est réalisée mécaniquement, au broyeur à anneaux. L'objectif de cette étape est de rendre l'échantillon homogène, avec une granularité très faible, soit un  $d_{90}$  strictement inférieur à 100  $\mu\text{m}$ .

### 2.3.1. Diffraction des rayons X (DRX)

L'équipement utilisé est un diffractomètre PANalytical X'PERT PRO présenté en Figure III- 13. L'appareil utilise un tube de cuivre qui génère un flux de rayons X de longueur d'onde connue ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ). Ce flux est dirigé sur l'échantillon de poudre qui diffracte en retour des rayons X dispersés dans des directions préférentielles, suivant les plans cristallographiques des phases cristallines qui le composent. Afin d'améliorer la statistique de comptage, l'échantillon tourne sur lui-même durant la mesure. Le signal diffracté passe par une fente d'anti-diffusion et un monochromateur pour sélectionner uniquement la longueur d'onde  $K \alpha$  du cuivre émise par

## Chapitre 3. Matériels et méthodes

le tube. Le détecteur utilisé est de type X'CELERATOR, un détecteur permettant d'effectuer des mesures jusqu'à 100 fois plus rapides qu'un détecteur de points traditionnels sans compromettre la qualité des résultats<sup>10</sup>.



**Figure III- 13:** Equipement de diffraction des rayons X utilisé à ERAMET Research et schéma simplifié de la méthode.

La limite de détection d'une phase cristalline par cet instrument se situe généralement autour de 2 % en masse du minéral considéré, dans la configuration habituelle (40 kV / 40 mA). Les conditions d'analyse utilisées pour cette étude sont données dans le Tableau III- 2. Dans un premier temps, le bruit de fond de la mesure est soustrait au diffractogramme obtenu. Un logiciel de reconnaissance automatique compare ensuite le diffractogramme obtenu aux fiches cristallographiques de référence (JCPDS) de sa base de données, suivant un algorithme tenant compte de l'angle d'incidence du faisceau et de l'intensité relative des différents pics. Pour cette étude, la base de données utilisée est la COD (Crystallography Open Database) [81].

Paramètres	Réglages
Courant	40 kV / 40 mA
Spinner	Oui (temps de révolution : 2s)
Masque (largeur irradiée)	15 mm
Fente	Automatique, longueur irradiée = 20 mm
Pas	0,017°
Temps par pas (s)	100
Balayage	8 – 80°
Temps total de l'analyse	1 h

**Tableau III- 2 :** Résumé des conditions utilisées pour l'analyse des résidus de reprise à l'eau du calciné par diffraction des rayons X.

<sup>10</sup> [www.panalytical.com/XCelerator.htm](http://www.panalytical.com/XCelerator.htm)

### **2.3.2. Evaluation Quantitative des Minéraux par Microscopie Electronique à Balayage (MEB – QEMSCAN)**

#### a. Préparation des sections polies

Les fragments de résidus ont été prélevés dans la fraction non broyée, et déposés dans un tube rempli par la suite de résine au méthacrylate de méthyl. La technique de polissage utilisée est la suivante :

–Les sections sont tout d’abord mises à niveau grâce à un ponçage à l’eau sur un papier SiC de grain 500 avec une force de 70 N pendant environ 2 minutes.

–Les sections sont ensuite polies à l’eau sur un papier SiC de grain 800, à 70 N pendant 2 min, puis un grain de 1200 à 60 N pendant 2 min, un grain de 2400 à 50 N pendant 2 min, et enfin un grain de 4000 à 40 N pendant 2 min.

–Le polissage se termine en passant les sections sur un drap tissé, imprégné d’un lubrifiant et de la solution diamantée à 3 µm. Ces micro-diamants vont venir polir la surface et enlever petit à petit les rayures de la surface de l’échantillon. Les sections vont ensuite passer sur un drap de velours imprégné lui aussi de lubrifiant et de solution diamantée à 1 µm.

Les sections sont nettoyées à l’eau puis séchées à l’air comprimé et sorties du porte échantillon. Afin d’obtenir une surface conductrice permettant les analyses en microscopie électronique, les sections sont recouvertes d’une fine couche de carbone (25 µm) à l’aide d’un évaporateur carbone.

#### b. Microscopie électronique

En microscopie électronique un faisceau d’électrons est focalisé sur l’échantillon. Les interactions entre ces électrons incidents (primaires) et ce dernier produisent des rayonnements qui vont permettre la caractérisation ponctuelle de la surface (Figure III- 14). Trois types d’émissions sont analysés sur les équipements d’ERAMET Research :

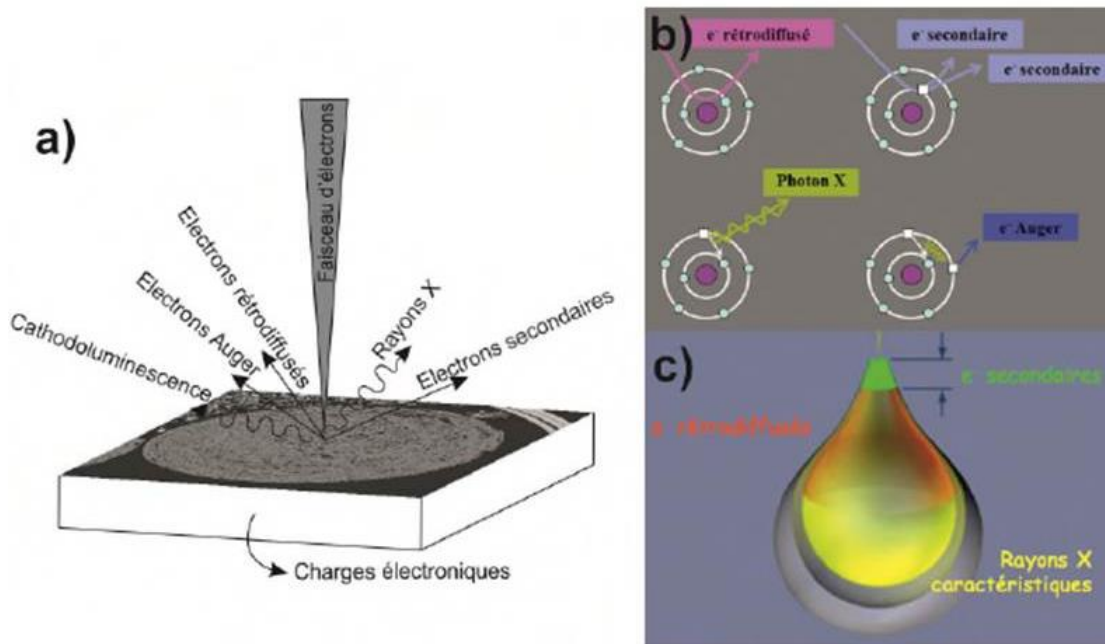
1. Les électrons rétrodiffusés (BackScattered Electrons, BSE), sont des électrons primaires déviés par des noyaux atomiques de la cible et renvoyés hors de l’échantillon (Figure III- 14b). Ce sont des électrons de forte énergie (proche de celle des électrons incidents) et peuvent donc provenir de couches profondes de l’échantillon (pour une énergie de 20 keV des électrons incidents, entre 1 et 2 microns). Le détecteur va recevoir en chaque point la quantité d’électrons émise qui va dépendre surtout du numéro atomique moyen de la zone. Plus celui-ci est élevé plus, les électrons vont être déviés et donc renvoyés. Les électrons rétrodiffusés sont utilisés pour imager des contrastes chimiques entre les différentes phases.

2. Les électrons secondaires sont percutés par les électrons primaires et arrachés de l’échantillon. Ces électrons sont de faible énergie (jusqu’à 50 eV) et sont donc facilement arrêtés par la matière qu’ils traversent. Les électrons secondaires arrivant au détecteur proviennent donc de la surface proche de l’échantillon (Figure III- 14b), et les intensités détectées vont principalement dépendre de l’orientation de la surface par rapport au détecteur. Ils vont donner le sentiment d’une image topographique de la surface.

3. Les rayonnements X sont produits par des réarrangements des électrons entre les différentes couches électroniques des atomes. Chacun de ces rayons X est caractéristique d’une transition d’un élément chimique. L’étude de l’énergie de ceux-ci avec des détecteurs spécifiques (Energy Dispersive Spectrometer, EDS) va donner la composition chimique qualitative de la zone analysée. Certains détecteurs vont mesurer la longueur d’onde de ces rayonnements (WDS, Wavelength Dispersive Spectrometer), ce qui permet d’obtenir une analyse chimique quantitative des éléments chimiques. Par contre, ces dernières analyses sont nettement plus longues. Ces rayonnements vont pouvoir traverser une quantité plus importante



de matière que les autres (Figure III- 14b) et la zone d'analyse va être plus grande (pour une énergie de 20 keV des électrons incidents, entre 1 et 5 microns).



**Figure III- 14:** Principe des interactions électrons-matière dans un MEB. a) : différentes émissions mesurables<sup>11</sup>, b) : principes de formation des principales émissions. c) : volume impliqué dans chacune des émissions.

### c. MEB-QEMSCAN

Le QEMSCAN, (Quantitative Evaluation of Minerals by Scanning electron microscopy) est un système de micro-analyses au MEB non intrusif et entièrement automatisé qui permet d'obtenir des données statistiques sur la minéralogie, pétrographie et des informations métallurgiques sur le matériel analysé. Le microscope utilisé dans cette étude est de type FEI Quanta 650 FEG couplé avec deux systèmes EDS (Energy Dispersive Spectrometer) Bruker (Synergie 4) de 30 mm<sup>2</sup>. Des détecteurs BSE et EDS ont été utilisés pour obtenir un niveau de gris et une analyse chimique qualitative sur chaque pixel (Figure III- 15). Le logiciel QEMSCAN® permet d'automatiser les analyses sur un échantillon en contrôlant la platine<sup>12</sup> et les différents détecteurs. Tous les 2,5 µm, les EDS font une analyse chimique, à 10 000 coups par analyse qui permettent de cartographier la surface de l'échantillon avec ses variations chimiques. Les spectres sont ensuite comparés à la base de données minéralogiques (SIP ; voir plus loin) dans le but d'identifier les phases présentes (Figure III- 15).

Chacune des sections polies a été analysée pendant environ 10 heures avec un pas d'analyse de 2,5 µm horizontalement et verticalement sur une partie de la section pour avoir quelques champs d'imagerie et analyser les textures. Une deuxième analyse est ensuite lancée en mode BMA (Bulk Mineral Analysis), avec un pas de 2,5 µm horizontalement et 100 µm verticalement, permettant d'analyser rapidement (2 h) l'intégralité de chaque section polie. Les résultats sont traités sous forme de pixels auxquels sont donc associés :

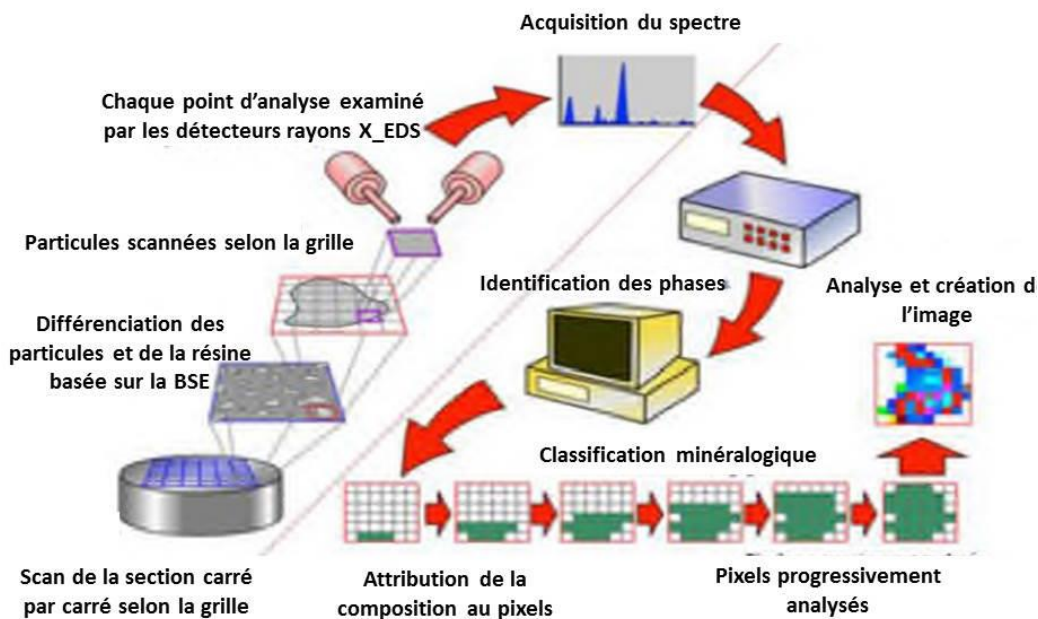
<sup>11</sup> [http://www.cmeba.univ-rennes1.fr/Principe\\_MEB.html](http://www.cmeba.univ-rennes1.fr/Principe_MEB.html)

<sup>12</sup> Un porte objet permettant la fixation de l'échantillon et son déplacement selon trois axes X, Y, Z du MEB



- un nom de minéral en fonction de l'analyse obtenue grâce à une base de données créée pour ces échantillons,
- une chimie vraie<sup>13</sup> provenant d'une analyse microsonde sur le minéral,
- une intensité de niveau de gris sur l'image BSE entre 0 et 255,
- une vitesse de comptage correspondant au temps mis pour atteindre 10 000 coups sur le pixel, qui dépend essentiellement de l'état de surface du minéral.

Dans cette étude, la taille des cristallites des phases fines des résidus (en particulier les sulfates) est inférieure à la résolution spatiale de l'appareil (environ 4  $\mu\text{m}$ ). Ainsi, chaque pixel d'analyse doit être interprété comme un mélange complexe entre plusieurs minéraux et la résine. Des données de proportions de phases sont donc semi quantitatives et doivent être considérées avec prudence.



**Figure III- 15:** Principe d'acquisition des données QEMSCAN.

#### d. Les bases de données

Le SIP, *Species Identification Protocol*, est une base de données à partir de laquelle les informations enregistrées au MEB sont organisées et classées selon leur composition chimique. Dans le SIP, sont intégrées les phases minérales potentiellement présentes dans l'échantillon. Ces dernières peuvent être basées sur une formule chimique empirique dite idéale ou correspondre à des analyses chimiques issues d'autres méthodes analytiques comme la microsonde, par exemple. Ainsi, les critères de classification des éléments sont définis par l'utilisateur et sont ensuite corrélés aux données scannées au MEB. Le minéral étant reconnu, le pixel se voit également attribué une densité théorique et une composition chimique précise (obtenue à l'aide d'une microsonde électronique) qui vont permettre d'obtenir grâce au logiciel de traitement des informations sur les proportions et les associations des phases ainsi que la répartition des différents éléments chimiques entre les minéraux<sup>14</sup>.

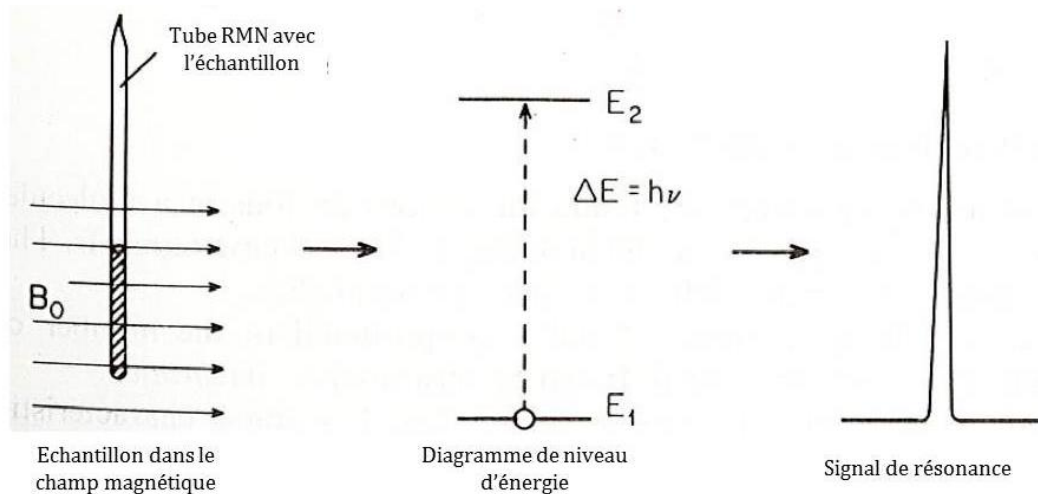
<sup>13</sup> Formule chimique du minéral à partir de sa teneur relative dans l'échantillon

<sup>14</sup> Les résultats de l'analyse du MEB (niveau de gris et spectre EDS) sont des analyses vraies et crédibles. Les résultats de l'analyse QEMSCAN® et donc issus d'un traitement par rapport à une base de données sont déjà une interprétation. En conséquence de quoi les résultats obtenus par l'analyse QEMSCAN® sont soumis à la précision et à l'adaptabilité de la base de données par rapport au minéral, ce ne sont donc pas des résultats bruts et objectifs.

### 2.3.3. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

Le principe physique de la résonance magnétique nucléaire réside dans les propriétés magnétiques des noyaux. L'interaction du moment magnétique nucléaire d'un noyau avec un champ magnétique  $B_0$  conduit en accord avec les règles de la mécanique quantique à des diagrammes d'énergie nucléaire car l'énergie magnétique d'un noyau est restreinte à certaines valeurs discrètes de l'énergie. Ces valeurs discrètes d'énergie sont associées à des états correspondant aux seuls états dans lesquels la particule élémentaire peut exister. Ces états sont également appelés des états stationnaires. Grâce à des fréquences transmises suffisamment élevées par un champ magnétique externe, les transitions entre les différents niveaux d'énergie peuvent être stimulées. L'énergie absorbée peut être détectée, amplifiée et enregistrée sous la forme d'un signal de résonance (Figure III- 16). De cette façon un spectre peut être généré pour un composant contenant des atomes dont les noyaux ont un moment magnétique non-nul comme par exemple le proton  $^1\text{H}$ , le fluor  $^{19}\text{F}$ , le silicium  $^{29}\text{Si}$  [82].

En RMN, le spectre peut présenter un ou plusieurs signaux de résonance. La distance entre les signaux de résonance est quantifiée par le déplacement chimique, une grandeur permettant d'avoir des informations sur l'environnement chimique des noyaux. L'aire du signal de résonance est proportionnelle au nombre de noyaux, il peut-être mesurée par intégration. Les signaux de résonance se présentent sous forme simple ou multiples qualifiés de singulet ou de multiplet. Les multiplets sont le résultat du couplage spin-spin, une interaction magnétique du noyau avec des noyaux de même ou de nature différente. Le couplage spin-spin permet ainsi de définir à partir des positions relatives entre les noyaux l'amplitude des interactions à partir des constantes de couplage  $J$  dépendant du nombre et du type de liaisons [82].

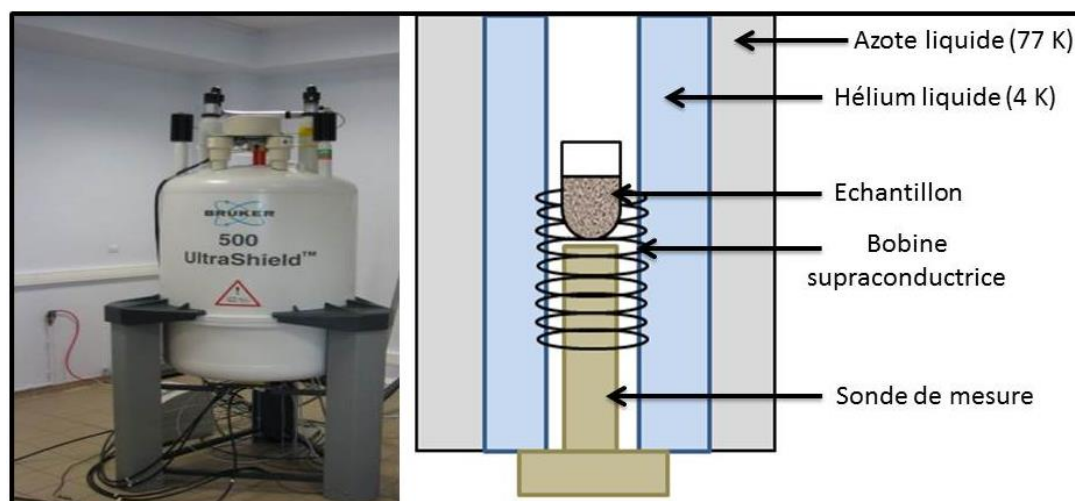


**Figure III- 16:** Principe d'acquisition d'un signal de résonance par RMN [82].

La RMN permet ainsi d'étudier la spéciation des molécules en solution ou à l'état solide en mesurant le déplacement chimique des atomes dans un environnement chimique donné par rapport à un état de référence connu. Pour que tous les noyaux identiques de l'échantillon aient la même fréquence de résonance, il faut que l'intensité du champ magnétique soit la plus uniforme possible dans le volume de l'échantillon. Grâce aux avancées sur la technique il est possible de faire des mesures à hautes résolution pour atteindre des précisions sur la valeur du déplacement chimique proches de  $10^{-10}$ .

Dans le cadre de cette étude la RMN a été utilisée pour étudier les liaisons qui existent entre le silicium et les autres atomes dans les solides (résidus et précipités de silice obtenus à partir de

solutions synthétiques) et notamment les atomes associés au silicium dans sa première et sa seconde sphère de coordination. Pour cela, les échantillons de l'étude ont été confiés au service RMN du Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC) [83].



**Figure III- 17:** Spectromètre de type Bruker (Avance 500) utilisé pour les analyses RMN. A droite, schéma de l'intérieur du spectromètre avec les composants principales de l'appareil.

Les analyses RMN ont été faites sur des spectromètres de type Bruker, Avance 300. Les échantillons sont placés dans des rotors de 4 mm (Figure III- 17). A cause des courants utilisés, pour éviter la surchauffe de la bobine, celle-ci est en permanence refroidie grâce à un circuit de refroidissement à l'hélium liquide.

Pendant les expériences des champs sont appliqués pendant des périodes courtes et les énergies liées à la relaxation des atomes sont mesurées grâce à une sonde. Pour avoir des mesures statistiquement fiables, plusieurs mesures sont effectuées, on parle de nombre de scans. La RMN du  $^{29}\text{Si}$ , de  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  et  $^{27}\text{Al}$  a été effectuée pour étudier l'effet des ions majoritaires à la reprise à l'eau sur la spéciation de la silice précipitée. Les résidus de reprise à l'eau et les solides synthétiques ont été analysés dans les rotors de 3,2 mm, à une fréquence de 16 kHz en imposant des délais de relaxation de 3 s pour  $^{29}\text{Si}$  et  $^1\text{H}$ , 5 s pour  $^{27}\text{Al}$  et 1 s pour  $^{31}\text{P}$ .

### Conclusion

Dans ce chapitre les moyens d'investigation, les outils d'analyse et les protocoles opératoires ont été présentés. Plusieurs techniques seront ainsi combinées pour suivre le comportement de chacune des espèces dans la phase liquide et dans la phase solide. Nous avons également montré la limite de notre protocole de reprise en eau qui ne permet pas de stabiliser les échantillons en raison de plusieurs équilibres sensibles. Sur les solutions synthétiques un protocole de trempe a été mis en place, inspiré de plusieurs travaux de la littérature. Celui-ci n'est malheureusement pas applicable aux solutions de reprise à l'eau, étant donné qu'il implique un changement de pH 0 à pH 2, qui engendrerait la précipitation de plusieurs sels métalliques et des éléments de valeur. La mise en place de protocoles de dosage du silicium par spectroscopie UV-visible représente une alternative intéressante pour l'analyse rapide et précise de l'acide orthosilicique dans les solutions de reprise à l'eau du calciné.

# 4. Etude des méthodes de dosage du silicium par spectroscopie UV-visible

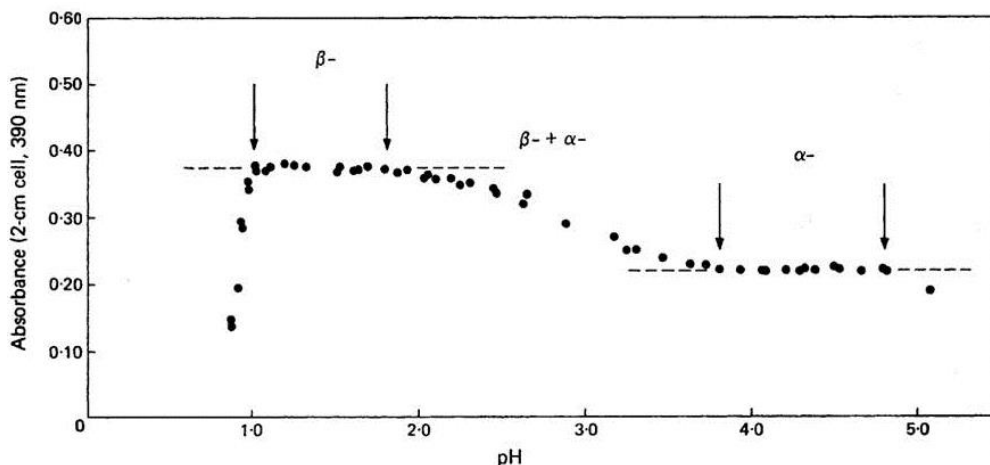
---

Plusieurs méthodes sont disponibles pour doser le silicium en solution, telles que les méthodes gravimétriques [70], l'ICP-OES [84] [85] et l'ICP-MS [86], la spectrométrie d'absorption atomique [87], la chromatographie ionique [88] ou l'électrophorèse capillaire (EC) [89]. Ces méthodes mesurent une teneur en silicium sans distinction de son degré de polymérisation (monomère, oligomère, colloïde). La méthode de dosage par spectrométrie UV-visible repose sur la complexation de l'acide orthosilicique par du molybdate d'ammonium et permet de titrer spécifiquement la silice monomérique  $\text{Si}(\text{OH})_4$  et les oligomères. Cependant, des interférences avec les ions métalliques majoritairement présents dans les solutions de reprise à l'eau du calciné (Fe, Al, P) sont possibles. Sur ce point, il existe peu de travaux dans la littérature, surtout pour des solutions contenant un mélange de sels métalliques. Par ailleurs, deux protocoles de dosage du silicium sont proposés dans la littérature par mesure de l'absorbance à 410 ou à 800 nm après réduction du complexe silicomolybdique. Ces deux protocoles se distinguent par leur limite de détection et par les interférences possibles avec les ions de la solution. Avant d'utiliser ces procédures dans notre étude, nous avons consacré une partie de nos travaux à leur évaluation afin de disposer d'une méthode fiable pour titrer l'acide orthosilicique dans les solutions de reprise à l'eau du calciné et dans les solutions synthétiques de silicates de sodium.

Ce chapitre commence par une présentation détaillée des principes de la méthode de dosage par spectroscopie UV-Visible. Puis nous discuterons de l'effet de certains paramètres tels que le pH et la concentration en molybdate d'ammonium sur la fiabilité et la validité des deux protocoles étudiés. Les interférences liées au phosphore, à l'aluminium, au fer et au chlorure de sodium ont aussi été étudiées étant donné que dans les solutions utilisées ils seront fréquemment rencontrés. Enfin nous donnerons une illustration de l'application de cette méthode de dosage pour le suivi d'une réaction de précipitation d'une solution synthétique de silicate de sodium dans les conditions d'une reprise à l'eau.

## 1. Présentation de la méthode de dosage du silicium par le molybdate

La méthode de dosage du silicium par le molybdate est basée sur la capacité de l'acide orthosilicique ( $\text{SiOH}_4$ ) à former un complexe silicomolybdique de couleur jaune en présence d'une solution de molybdate d'ammonium acidifiée (équation III-6 dans le chap 3 rappelé dans l'équation IV-1). Son principe a été exposé pour la première fois par *Jolles et al.* dans les années 1898 [90]. *Strickland* [91], *Govett* [92] et *Ringbom et al.* [93] [94] ont montré que la vitesse de formation du complexe jaune  $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$  dépendait du type d'acide utilisé, de la concentration en ions molybdates et du pH de la solution de molybdate d'ammonium. Selon ces travaux, l'absorbance du complexe mesurée à  $400 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$  est maximale pour un pH compris entre 1,8 et 2. Les valeurs d'absorbance les plus élevées sont également obtenues en réalisant l'acidification pour se placer à pH 1,8–2 en utilisant des acides inorganiques : l'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , l'acide chlorhydrique  $\text{HCl}$  et l'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  [92]. Pour 2 mg/L les absorbances du complexe  $\beta$  sont de 0,446, 0,448 et 0,455 à 390 nm respectivement pour  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$  et  $\text{HNO}_3$  dans les conditions du protocole données dans [12]. L'acide orthosilicique forme avec l'ion molybdate, deux formes isomères  $\alpha$  et  $\beta$  du complexe silicomolybdate  $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$  qui diffèrent par leur coefficient d'extinction dans le domaine du visible : le complexe  $\alpha$  absorbe deux fois moins que le complexe  $\beta$ . Le paramètre critique déterminant la forme d'isomère est le pH. Entre pH 1 et 1,8, la forme prédominante est le complexe  $\beta$ . Ce complexe est instable et se transforme progressivement en complexe  $\alpha$  même dans sa zone de prédominance en pH, son coefficient d'extinction molaire  $\epsilon$  vaut  $1500 \pm 20 \text{ L/mol/cm}$ , ce qui montre qu'il se transforme rapidement en complexe  $\alpha$  [91] [93] [95] [96]. Entre pH 2 et 3,8, les deux formes co-existent, tandis qu'entre 3,8 et 4,8 le complexe  $\alpha$  devient majoritaire - Figure IV- 1, d'après [97].



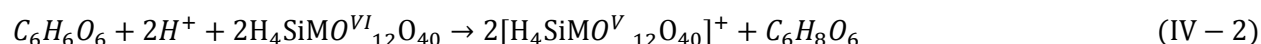
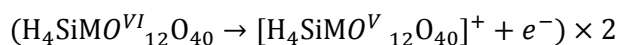
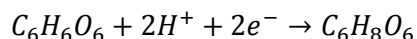
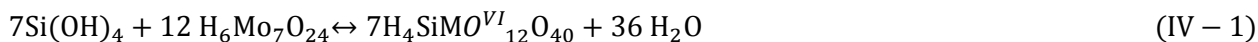
**Figure IV- 1** : Absorbances des complexes jaunes  $\alpha$  et  $\beta$  silicomolybdique en fonction du pH mesuré par spectroscopie UV-visible à 390 nm. Le complexe est formé en mélangeant 2 mg/L de  $\text{SiO}_2$  avec  $2,4 \times 10^3$  mg/L de Mo. [97].

*Truesdale* [12] indique par ailleurs que les ions molybdates polymérisent à pH acide en fonction de leur concentration en solution. Selon ces travaux, il est recommandé d'utiliser une solution de molybdate d'ammonium de concentration inférieure à  $3,9 \times 10^3$  mg/L (sous forme  $\text{MoO}_4$ ) pour un pH compris entre 5,5 et 7 afin d'éviter la polymérisation des ions molybdates.



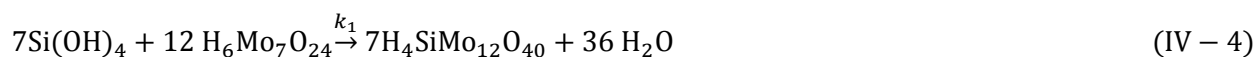
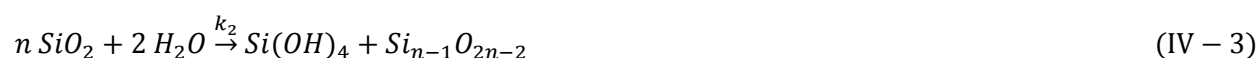
## Chapitre 4 : Etude des méthodes de dosage du silicium par spectroscopie UV-visible

Une fois formé (équation IV-1), le complexe jaune  $H_4SiMo^{VI}_{12}O_{40}$  peut être réduit en un complexe bleu  $H_4SiMo^V_{12}O_{40}$  par de l'acide ascorbique suivant les équations d'oxydoréduction conduisant à l'équation IV-2 introduites au chapitre 3 et rappelées ci-dessous.



Suivant le complexe jaune  $\alpha$  ou  $\beta$ -silicomolybdique formé, le complexe réduit est un complexe bleu  $\alpha$  ou  $\beta$ -silicomolybdique dont les maximums d'absorbance sont respectivement à 630 et 800 nm [12]. Le coefficient d'extinction  $\epsilon$  molaire du complexe bleu  $\beta$ -silicomolybdique est de  $44600 \pm 150$  L/mol/cm, le complexe bleu est donc plus stable que le complexe jaune. Lorsque les deux complexes sont formés, un balayage des absorbances en fonction de la longueur d'onde permet de visualiser les spectres liés à chacune des formes dont l'intensité dépend de leurs concentrations [12]. Le changement de couleur observé est dû à la réduction de Mo(VI) à Mo(V) par l'acide ascorbique. Cependant, dans la gamme de pH de 1 à 1,8 ; l'acide ascorbique réduit à la fois le molybdène libre et le molybdène complexé conduisant à une surestimation de la concentration en acide orthosilicique. Une solution consiste à ajouter de l'acide oxalique pour complexer l'excès de molybdène libre en solution avant la réduction par l'acide ascorbique [98]. Cependant, cette voie n'est pas utilisable pour cette étude car l'acide oxalique réagit avec le Fe(III) pour former un complexe ferrioxalate. L'acide oxalique peut d'ailleurs être utilisé pour doser le Fe(III) en solution [99] [100]. La concentration en fer(III) dans les solutions de reprise à l'eau du calciné étant d'environ 100 g/L à un ratio L/C de 1 est un véritable argument pour ne pas utiliser cette solution.

En dehors du pH et de la concentration en ion molybdate, la vitesse de complexation du silicium dépend également de son degré de polymérisation (DP). *Alexander* [62] [64] et *Iler* [63] ont montré que la réaction de complexation entre l'acide molybdique et l'acide orthosilicique  $Si(OH)_4$  est rapide (environ 75 secondes) alors que 10 minutes sont nécessaires pour complexer la forme dimérique  $Si_2(OH)_6$ . Cela est dû au fait qu'en présence d'oligomères, une étape de dépolymérisation a lieu pour former l'acide orthosilicique qui réagit ensuite avec l'acide molybdique pour former le complexe  $\beta$  ( $\beta$ - $H_4SiMo_{10}O_{40}$ ) [101]. Les équations IV-3 et IV-4 illustrent les réactions qui ont lieu pour doser un oligomère ou un polymère de silicium. Dans celle-ci  $k_2$  et  $k_1$  sont respectivement les constantes de vitesse pour la dépolymérisation et la complexation de l'acide orthosilicique.





## Chapitre 4 : Etude des méthodes de dosage du silicium par spectroscopie UV-visible

Ainsi, plus le degré de polymérisation (DP) est élevé et plus le temps pour former le complexe  $\beta$  est important. *Hoebbel* a par exemple montré que pour un degré de polymérisation de 8, la constante de vitesse est à peu près de  $0,015 \text{ min}^{-1}$  alors qu'elle est de  $1,5 \text{ min}^{-1}$  pour l'acide orthosilicique toutes conditions égales par ailleurs [102].

Sur la base de ces éléments, une méthodologie a été mise en place pour déterminer les protocoles les plus fiables et les plus précis pour le dosage du silicium dans les solutions synthétiques de silicate de sodium et de reprise à l'eau du calciné. L'acide sulfurique a été utilisé comme agent acidifiant essentiellement parce que nous travaillerons sur des solutions en milieu sulfates bien qu'à priori rien n'aurait empêché d'utiliser un autre acide. Sur la base d'études paramétriques, nous allons notamment déterminer les protocoles les plus adaptés pour le dosage de l'acide orthosilicique et étudier les interférences à la fois liées à la présence d'acide molybdique et à la présence de certains sels métalliques tels que le fer ferrique Fe(III), l'aluminium Al, le phosphore P et le chlorure de sodium NaCl.

### 2. Matériel et méthodes

Les produits chimiques listés dans le Tableau IV- 1 ont été utilisés sans purification supplémentaire.

Désignation	Etat	Formule chimique	Composition	Fournisseur
Molybdate d'ammonium tétrahydraté	Solide	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	81 – 83% sous forme $\text{MoO}_3$	VWR
Acide ascorbique	Solide	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$		VWR
Sulfate ferrique hydraté	Solide	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	74,6%	VWR
Sulfate d'aluminium hydrate	Solide	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	17% sous forme $\text{Al}_2\text{O}_3$	VWR
Acide sulfurique concentré	Liquide	$\text{H}_2\text{SO}_4$	96%	VWR
Silicate de sodium	Liquide	$\text{Na}_2\text{SiO}_3$	27,5% sous forme $\text{SiO}_2$	Sigma Aldrich
Solution aqueuse de phosphore	Liquide	$\text{H}_3\text{PO}_4$	$1,0 \times 10^3 \text{ mg/L}$ de P	VWR
Chlorure de sodium	Solide	$\text{NaCl}$	99,50%	VWR
Solution de silicium	Liquide	$\text{Si}(\text{OH})_4$	$1,0 \times 10^3 \text{ mg/L}$ sous forme $\text{SiO}_2$	VWR

**Tableau IV- 1** : Description et références des produits utilisés pour faire cette étude.

La teneur de la solution de silicium à  $1 \text{ g/L}$  de  $\text{SiO}_2$  utilisée pour ces tests a été vérifiée par ICP-OES. Les autres solutions ont été préparées en diluant les sels correspondant dans de l'eau osmosée dont la conductivité est de  $5 \mu\text{S/cm}$  à  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  pour obtenir les concentrations suivantes :

- molybdate d'ammonium (10% en masse soit  $3,9 \times 10^3 \text{ mg/L}$   $\text{MoO}_4$ ),
- acide ascorbique (10% en masse soit  $1,0 \times 10^4 \text{ mg/L}$   $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ),
- acide sulfurique ( $4,5 \text{ mol/L}$ ),

## Chapitre 4 : Etude des méthodes de dosage du silicium par spectroscopie UV-visible

---

- sulfate ferrique ( $3,5 \times 10^4$  mg/L Fe),
- chlorure de sodium ( $5,0 \times 10^4$  mg/L Cl),
- sulfate d'aluminium ( $6,5 \times 10^3$  mg/L Al).

Les concentrations en Al, Fe et S ont été déterminées par ICP-OES en utilisant un spectromètre Ultima Expert (Horiba). Les teneurs en éléments ont été déterminées en utilisant les longueurs d'onde à 396,152 (Al) nm, 238,204 (Fe) nm, 180,669 nm (S) et 288,158 nm (Si).

Les spectres UV-visible du complexe silicomolybde sont enregistrés par un spectrophotomètre UV-visible (Perkin Elmer Lambda 365) utilisant un double faisceau. Les solutions sont placées dans des cuves en quartz Suprasil parallépipédique de hauteur 4,5 cm, avec une base de 1 cm × 1 cm, la longueur du trajet optique est d'environ 1,00 cm. Le spectre est enregistré en fonction du solvant de référence placé dans une autre cuve servant ainsi de blanc. Le pH est mesuré grâce à une électrode de verre (précision  $\pm 0,01$ , Dutcher) calibrée avec des solutions standards à pH 4,00, 7,00 et 12,00. Les solutions sont préparées dans des fioles jaugées en polypropylène de 25 mL en utilisant des micropipettes (Eppendorf 0,005 – 1,00 mL).

Concernant la réduction du complexe jaune en complexe bleu, le protocole étudié consiste à acidifier la solution contenant le complexe  $\beta$  silicomolybdique avec de l'acide sulfurique concentré à 96% pour porter l'acidité libre de la solution à une concentration comprise entre 2 et 2,5 mol/L de  $H^+$  de manière à changer la spéciation des ions molybdates en solution. Ceux-ci passent de la forme anionique vers la forme cationique qui n'est pas réduite par l'acide ascorbique (équation IV-5) [95]. Cette procédure permet d'éviter de surestimer les concentrations en acide orthosilicique à cause de la réduction du molybdène non complexé ou libre.



### 3. Essais paramétriques

Pour déterminer les protocoles de dosage, nous avons mis en place une méthodologie pour étudier :

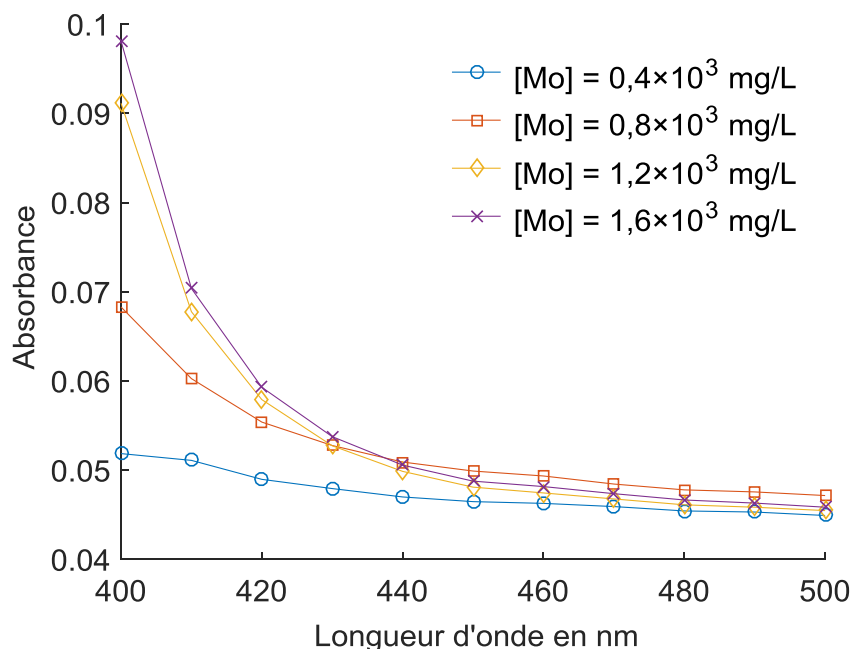
- l'effet de la concentration en ions molybdates sur les mesures d'absorbance à 410 nm.
- l'effet du pH et de la concentration en ion molybdate sur la vitesse de complexation.
- la réduction du complexe silicomolybdique dans une solution acidifiée

#### 3. 1. Effet des ions molybdate sur l'absorbance à 410 nm

L'interférence liée aux ions molybdates libres sur le dosage de l'acide orthosilicique a été étudiée pour un pH donné et pour des concentrations de 0,4, 0,8, 1,2 et  $1,6 \times 10^3$  mg/L (sous forme de molybdène Mo). Celles-ci ont été choisies dans les ordres de grandeur des valeurs recommandées dans la littérature à savoir  $0,7 \times 10^3$  mg/L de Mo [98] et  $3,7 \times 10^3$  mg/L de Mo [103]. Pour cela, des fioles de 25 mL sont remplies avec 10 mL d'eau osmosée, puis 1 mL de solution d'acide sulfurique à 4,5 mol/L est ajouté pour que le pH final soit approximativement de 1,5. Différents volumes (4, 3, 2 et 1 mL) de la solution mère de molybdate d'ammonium à

## Chapitre 4 : Etude des méthodes de dosage du silicium par spectroscopie UV-visible

$3,9 \times 10^3$  mg/L  $\text{MoO}_4$  sont ajoutés pour obtenir les concentrations mentionnées ci-dessus. Les fioles sont ensuite complétées à 25 mL avec de l'eau osmosée. Les absorbances des solutions sont mesurées en effectuant un balayage en longueur d'onde entre 400 et 500 nm (Figure IV-2). Le blanc est la solution à pH 1,5 ne contenant pas de molybdène.



**Figure IV- 2 :** Absorbance en fonction de la longueur d'onde entre 400 et 500 nm pour différentes solutions de molybdate d'ammonium. L'absorbance augmente avec la concentration en Mo quelle que soit la longueur d'onde. Les absorbances à 400 nm sont de l'ordre de 9 à 10 % pour des concentrations supérieures à  $0,8 \times 10^3$  mg/L de Mo.

La Figure IV- 2 montre que l'absorbance à 400 nm augmente lorsque la concentration en Mo augmente dans la solution jusqu'à atteindre 9 à 10% pour des concentrations supérieures à  $0,8 \times 10^3$  mg/L.

[Mo] $\times 10^3$ mg/L	Absorbance			
	400 nm	410 nm	450 nm	500 nm
0,4	0,052	0,051	0,046	0,045
0,8	0,068	0,060	0,050	0,047
1,2	0,091	0,068	0,048	0,045
1,6	0,098	0,070	0,049	0,046

**Tableau IV- 2 :** Absorbances en fonction de la longueur d'onde pour différentes concentrations en ions molybdates mesurées entre 400 et 500 nm.

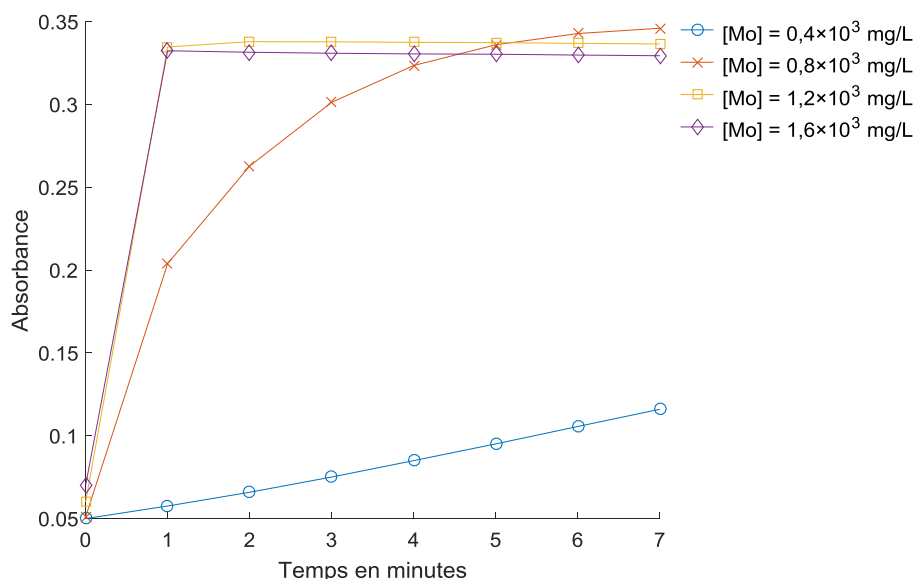
Le Tableau IV- 2 donne les valeurs d'absorbance pour différentes longueurs d'onde en fonction de la concentration en molybdate. Nous pouvons par exemple constater qu'entre 410 et 400 nm, pour des concentrations en Mo de 0,4, 0,8, 1,2 et  $1,6 \times 10^3$  mg/L les absorbances augmentent respectivement de 28,6, 25,3, 11,8 et 1,9%. En utilisant  $0,4 \times 10^3$  mg/L de Mo et en se plaçant à

410 nm, l'extinction due aux ions molybdates est réduite de façon considérable. Cependant, la concentration en molybdate est également un facteur critique de la vitesse de complexation. Il faut donc nécessairement trouver un optimum de concentration pour limiter l'extinction due aux ions molybdate libres en solution et se placer suffisamment en excès pour ne pas limiter la vitesse de complexation.

### 3. 2. Effet de la concentration en ions molybdates sur la vitesse de complexation à 410 nm

L'influence de la concentration en Mo sur la vitesse de complexation a été étudiée en faisant varier la concentration entre  $0,4$  et  $1,6 \times 10^3$  mg/L pour une concentration de 4 mg/L de  $\text{SiO}_2$  et en réalisant un suivi de l'absorbance à 410 nm. Le pH est fixé autour de 1,78. Les suivis vitesses sont réalisés directement dans le spectrophotomètre moins de 15 secondes après avoir complété la fiole. Les absorbances sont enregistrées automatiquement par l'appareil toutes les 60 secondes.

Les résultats obtenus présentés sur la Figure IV- 3, montrent que la vitesse est plus rapide lorsque la concentration en Mo augmente. Le temps de complexation est de l'ordre d'une minute pour les concentrations à  $1,2 \times 10^3$  mg/L retenue dans le protocole de dosage pour la suite de l'étude. Il est supérieur à 5 minutes pour les concentrations plus faibles. La concentration de  $1,2 \times 10^3$  mg/L correspond à un optimum pour une absorbance relevée à une longueur d'onde de 410 nm, à laquelle l'effet des ions molybdate est de 7% (voir Tableau IV- 2). Sur la Figure IV- 3 l'augmentation de l'absorbance au cours du temps est due à la formation du complexe  $\beta$ -silicomolybdique, un plateau est atteint lorsque tout le silicium en solution a réagi.



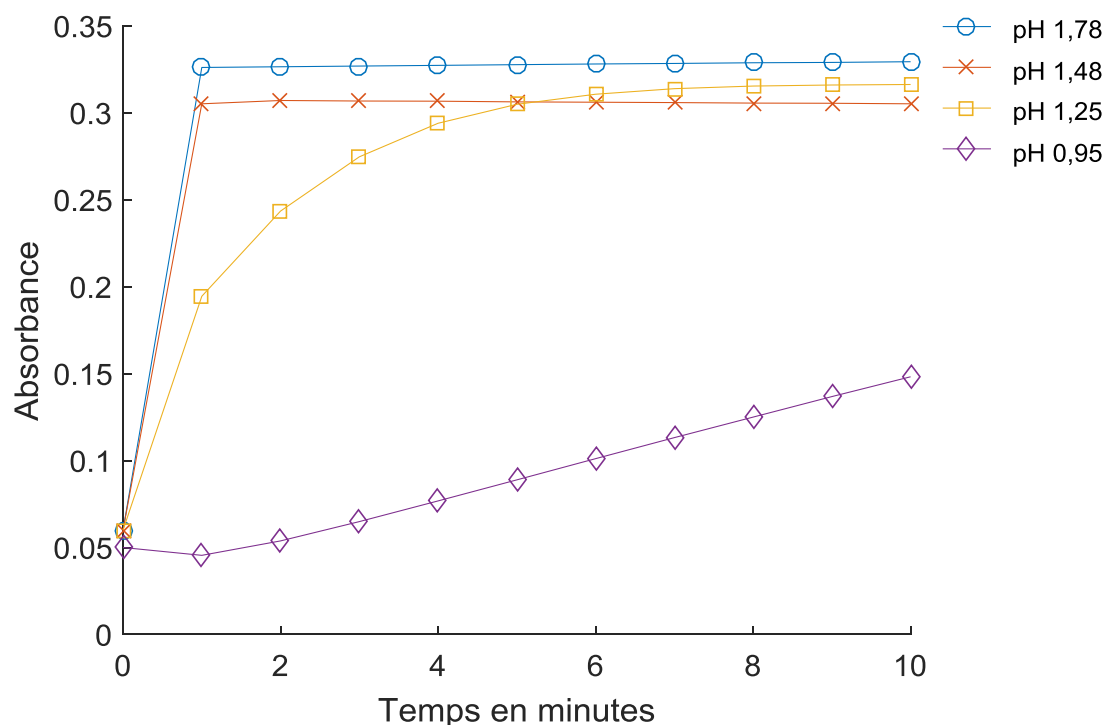
**Figure IV- 3 :** Influence de la concentration en ions molybdates sur les vitesses de complexation mesurées par spectroscopie UV-visible à 410 nm. La concentration était fixée à 4 mg/L de  $\text{SiO}_2$  et le pH à 1,78.

### 3. 3. Influence du pH sur les vitesses de complexation à 410 nm

Le protocole précédent a été reproduit en fixant cette fois les concentrations en ions molybdates à  $1,2 \times 10^3$  mg/L (sous forme Mo) et à 4 mg/L de  $\text{SiO}_2$ . Le rapport molaire Mo/ $\text{SiO}_2$

## Chapitre 4 : Etude des méthodes de dosage du silicium par spectroscopie UV-visible

est de 188. Pour faire varier le pH entre 0,95 et 1,78, différents volumes de solution d'acide sulfurique à 4,5 mol/L ont été ajoutés dans les fioles de 25 mL. Les suivis des vitesses ont été réalisés directement dans le spectrophotomètre moins de 15 secondes après avoir fini de compléter la fiole. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure IV- 4.



**Figure IV- 4 :** Influence du pH sur la vitesse de réaction de complexation de l'acide orthosilicique suivie par spectroscopie UV-visible à 410 nm. Les concentrations en silicium et en ions molybdates sont de  $1,2 \times 10^3$  mg/L (sous forme Mo) et 4 mg/L (sous forme  $\text{SiO}_2$ ).

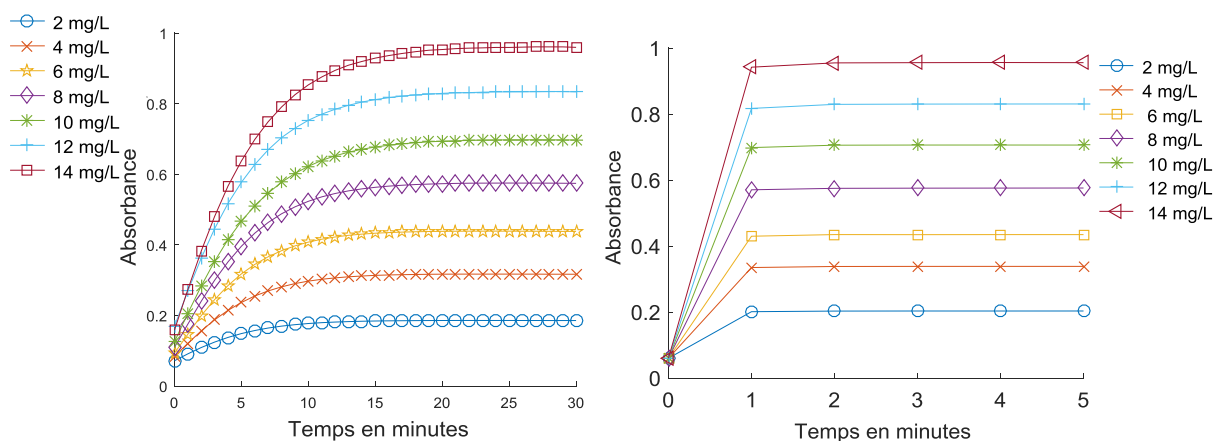
L'observation de la Figure IV- 4 montre que la vitesse est plus lente lorsque le pH se rapproche de 1. Les temps nécessaires pour atteindre l'équilibre de l'ordre de 7 à 10 minutes sont plus courts que ceux reportés dans certains travaux comme ceux de *Truesdale* [97], alors que nos résultats sont par exemple proches de ceux d'autres auteurs [64] [61] (Tableau IV- 3).

Auteurs	Temps (min)	pH	$[\text{SiO}_2]$ en mg/L	$[\text{Mo}]$ en mg/L	Température °C
Coradin [104]	10	0,8	60,0	$8,3 \times 10^3$	20
Alexander [64]	0,75	1,5-2,0	2,0	$6,8 \times 10^2$	20
Iler [61]	0,75	1,5-2,0	2,0	$1,7 \times 10^3$	20
Truesdale[97]	7	1,6-3	2,0	$2,4 \times 10^3$	20

**Tableau IV- 3 :** Temps requis pour atteindre le maximum d'absorbance à  $400 \pm 10$  nm en fonction des conditions du protocole de dosage par différents auteurs (les références sont également indiquées pour chaque auteur).

Le Tableau IV- 3 met en évidence le fait que le protocole de dosage a un effet sur le temps requis pour doser tout le silicium, il donc est important de tenir compte du pH et de la concentration en ions molybdates.

Pour compléter ces résultats, des essais supplémentaires ont été réalisés en mesurant les vitesses de complexation à pH 1,25 et à pH 1,78 pour des concentrations comprises entre 2 et 20 mg/L de SiO<sub>2</sub>, toutes conditions égales par ailleurs. Le suivi des absorbances au cours du temps à ces pH est présenté sur la Figure IV- 5.



**Figure IV- 5 :** Suivi de l'évolution de l'absorbance au cours de la réaction de complexation de l'acide orthosilicique par l'acide molybdique à pH 1,25 (à gauche) et à pH 1,78 (à droite). La concentration en Mo est  $1,2 \times 10^3$  mg/L, les mesures d'absorbance sont effectuées par spectroscopie UV-visible à 410 nm.

La Figure IV- 5 montre que l'acide orthosilicique réagit plus rapidement avec le molybdate à pH 1,78 qu'à pH 1,25 dans la gamme de concentration en silicium étudiée. La concentration en silicium n'a pas d'impact sur le temps de complexation à pH 1,78 (moins de 2 minutes) alors qu'à pH 1,25, l'augmentation de la concentration en silicium entraîne une augmentation de la durée de réaction nécessaire : de l'ordre de 20 minutes pour les solutions contenant 14 mg/L de SiO<sub>2</sub>. Les résultats obtenus montrent également que les valeurs d'absorbance au plateau sont similaires pour les deux pH. Par la suite, la valeur pH 1,78 a été retenue pour la définition des protocoles.

### 3. 4. Durée de vie des complexes jaune et bleu bêta silicomolybdique

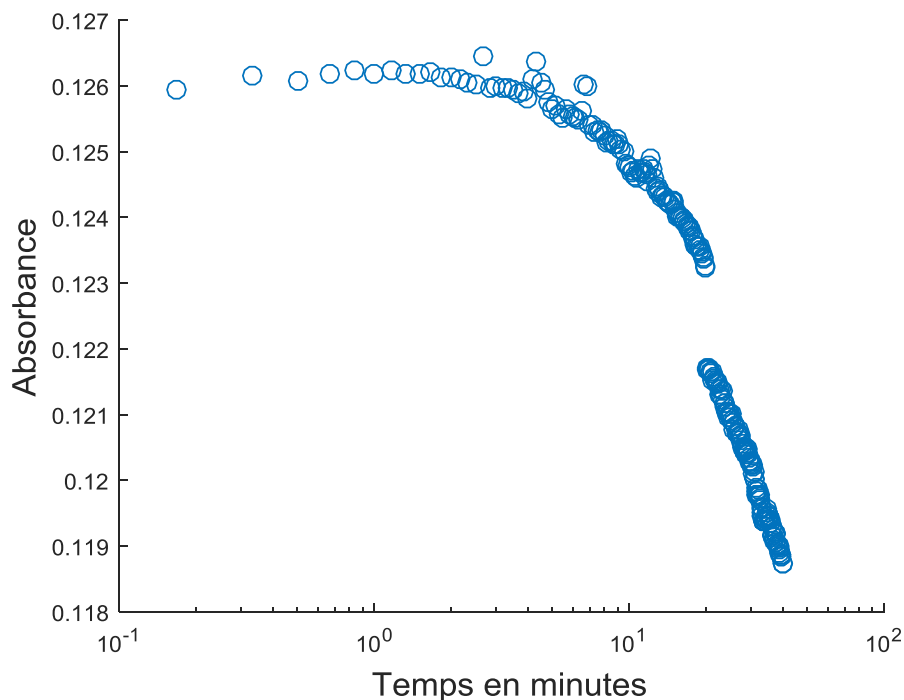
Afin de déterminer la durée de vie des complexes jaunes et bleus et donc le temps pendant lequel une mesure d'absorbance peut être réalisée, l'évolution de l'absorbance des deux complexes a été suivie au cours du temps (Figure IV- 6 et Figure IV- 7).

La Figure IV- 6 montre que pour une concentration de 1 mg/L de SiO<sub>2</sub>, un maximum d'absorbance du complexe  $\beta$  jaune est atteint au bout de 2 minutes et persiste jusqu'à 5 minutes. Au-delà, l'absorbance décroît progressivement à cause de la transformation du complexe  $\beta$  en complexe  $\alpha$  silicomolybdique pour lequel le coefficient d'extinction est plus faible. La représentation en échelle semi-logarithmique sur la Figure IV- 6 permet d'avoir une meilleure appréciation de l'évolution de l'absorbance, à partir de celle-ci nous pouvons constater que l'absorbance diminue de 2,3 % entre 2 et 11 minutes. Au-delà de 11 minutes un saut ou une rupture de pente apparaît en raison du fait que l'absorbance diminue plus rapidement. Ainsi, pour doser l'acide orthosilicique à 410 nm, il est nécessaire d'analyser les échantillons après 2 min et avant 5 minutes. La méthode de dosage n'est donc pas pratique car elle ne laisse pas beaucoup de marge de manœuvre.



## Chapitre 4 : Etude des méthodes de dosage du silicium par spectroscopie UV-visible

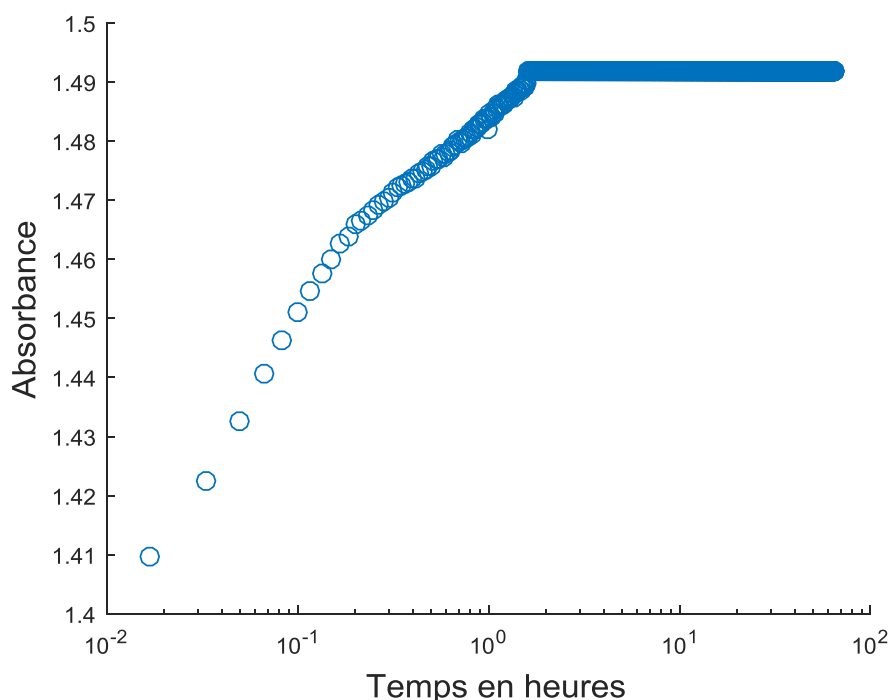
Cependant, nous avons aussi pu constater qu'en acidifiant la solution jaune contenant le complexe  $\beta$  silicomolybdique pour se placer à 2 mol/L de  $H^+$  par ajout d'acide sulfurique concentré, on provoque l'arrêt de la réaction de complexation quel que soit le temps de la réaction. Ceci en raison du changement de spéciation des anions molybdates en cations (équation IV-5 mentionnée précédemment). Lors de cette étape, le complexe  $\beta$ -silicomolybdique ne disparaît pas mais reste stable en solution. L'acidification permet donc de réaliser une **trempe**. Dans une solution contenant à la fois des monomères et des oligomères de silicium, cette acidification pourra être utilisée pour doser distinctement l'acide orthosilicique des formes oligomériques comme cela sera discuté dans le paragraphe 5 de ce chapitre.



**Figure IV- 6** : Suivi au cours du temps de l'absorbance du complexe  $\beta$  silicomolybdique à 410 nm. Les conditions expérimentales sont : pH 1,78, la concentration est de 1 mg/L de  $SiO_2$  et celle de Mo de  $1,2 \times 10^3$  mg/L. Le temps en abscisse est donné sur une échelle logarithmique.

La durée de vie du complexe bleu  $\beta$  silicomolybdique a été déterminée à partir d'un échantillon à 1,5 mg/L de  $SiO_2$  dont l'absorbance a été mesurée pendant 68 heures. Les résultats obtenus montrent que l'absorbance évolue très peu pendant les 60 premières minutes (elle augmente d'environ 0,02 unités d'absorbance) et atteint ensuite une valeur constante pendant 68 heures (Figure IV- 7). L'appareil ayant été programmé pour faire des mesures pendant 68 heures, la durée de vie exacte n'a donc pas été déterminée mais elle est estimée à environ 3 jours puisqu'alors un changement de coloration du bleu vers le jaune apparaît.

Cette expérience montre clairement que le complexe bleu est beaucoup plus stable que le complexe jaune.



**Figure IV- 7 :** Evolution de l'absorbance du complexe  $\beta$  bleu silicomolybdique à 800 nm mesurée pendant 68 h. Les concentrations en silice et en Mo pour cet essai sont respectivement de 1,5 mg/L et  $1,2 \times 10^3$  mg/L. L'acidité libre de la solution est de 2 mol/L. Le temps est donné en échelle logarithmique.

Les résultats de ces essais conduisent ainsi à recommander une concentration en Mo de  $1,2 \times 10^3$  mg/L (sous forme Mo) et un pH de 1,78 pour réaliser le dosage du silicium par spectroscopie UV-Visible à 410 nm. Concernant la réduction du complexe jaune en complexe bleu, l'acide sulfurique concentré est ajouté à la solution pour changer la spéciation des ions molybdates selon l'équation IV-2 afin d'atteindre une acidité libre de 2 mol/L de  $H^+$ . L'acide ascorbique est ensuite introduit pour réduire le complexe jaune en complexe bleu.

### 3. 5. Courbes de calibration à 410 et 800 nm

En spectrophotométrie UV-visible, la loi de Beer – Lambert prévoit que l'absorbance  $A$  soit proportionnelle à la concentration  $C$  de l'analyte dans l'échantillon, comme l'indique l'équation IV-6, dans laquelle  $l$  représente le trajet parcouru par le faisceau dans la cuve (en général égal à l'épaisseur de la cuve),  $\epsilon$  est le coefficient d'absorption molaire,  $I$  l'intensité ayant traversé l'échantillon et  $I_0$  l'intensité initial du faisceau. Le rapport  $I/I_0$  est appelé la transmittance.

$$A = \ln \frac{I_0}{I} = \epsilon l C \quad (\text{IV} - 6)$$

La gamme de concentration pour laquelle cette proportionalité est vérifiée définit la gamme d'application ou d'étalonnage du dosage.

#### 3.5.1. Dosage à 410 nm

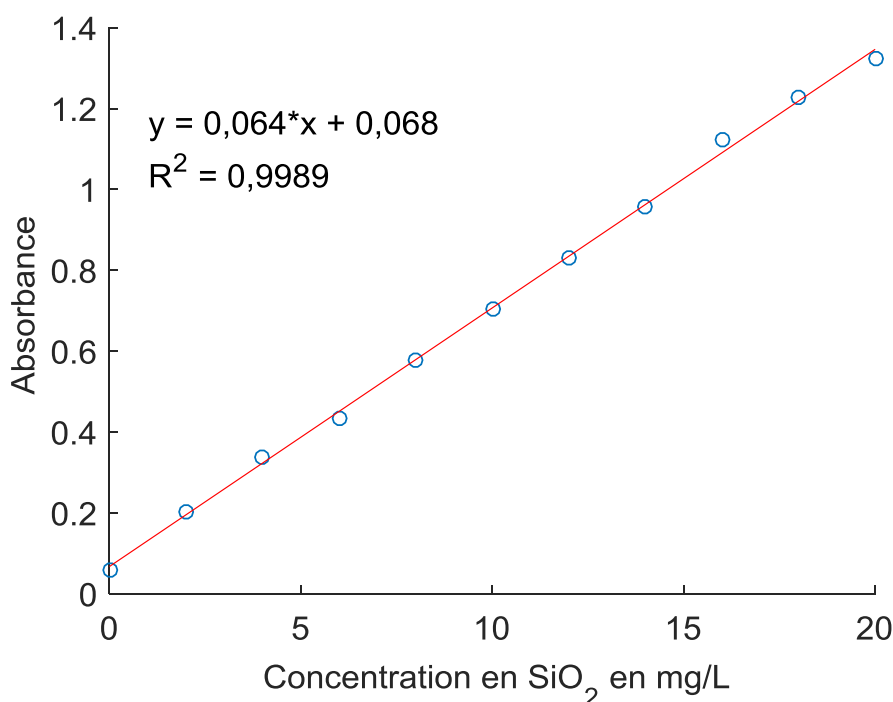
Les courbes de calibration sont établies en remplissant des fioles de 25 mL avec 10 mL d'eau osmosée. Dans chacune des fioles, les volumes des solutions ci-dessous sont ajoutés dans l'ordre suivant :

## Chapitre 4 : Etude des méthodes de dosage du silicium par spectroscopie UV-visible

- 0,25 mL de la solution à 4,5 mol/L d'acide sulfurique,
- 50 à 450  $\mu\text{L}$  de la solution de silicium à 1 g/L de  $\text{SiO}_2$  vérifiée par ICP-OES afin de réaliser une droite d'étalonnage comprise entre 2 et 20 mg/L de  $\text{SiO}_2$ . L'analyse de cette solution de silice par RMN de  $^{29}\text{Si}$  a montré qu'elle ne contient que des monomères de silicium.
- 2 mL de la solution de molybdate d'ammonium (10 % en masse soit  $3,9 \times 10^3$  mg/L  $\text{MoO}_4$ ).

Les fioles sont ensuite complétées à 25 mL avec de l'eau osmosée. Après chaque ajout, les fioles sont agitées manuellement pour homogénéiser les solutions. Puis le chronomètre est mis en marche. Les absorbances sont mesurées à 410 nm après 2 minutes pour doser uniquement l'acide orthosilicique. Les courbes de calibration sont établies en réalisant les dilutions pour avoir des solutions à une certaine teneur en silice  $\text{SiO}_2$ . Nous choisissons également d'exprimer les concentrations en silicium en  $\text{SiO}_2$  et non en silice monomérique  $\text{Si}(\text{OH})_4$ .

L'équation de calibration obtenue à partir des valeurs d'absorbance mesurées pour ces différentes concentrations en silice est donnée sur la Figure IV- 10 qui montre que dans la gamme 0 à 20 mg/L de  $\text{SiO}_2$ , la loi de Beer Lambert est bien vérifiée.



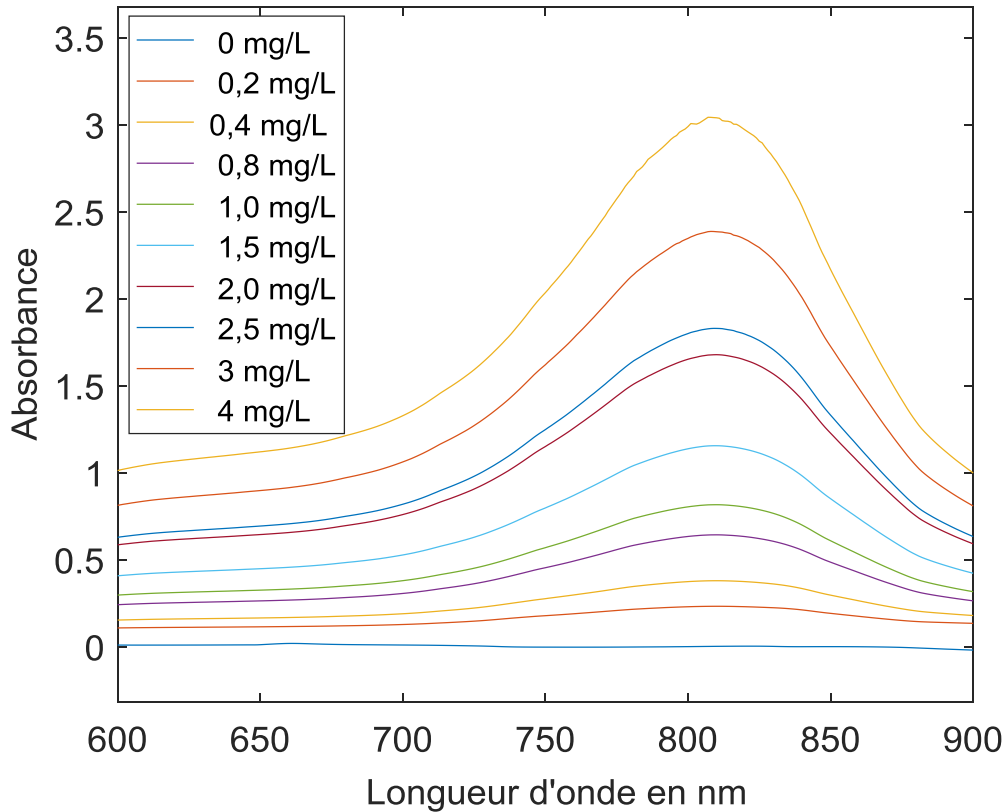
**Figure IV- 8 :** Courbe de calibration entre 0 et 20 mg/L de  $\text{SiO}_2$  obtenue par mesure des absorbances à 410 nm. Le pH des solutions est de 1,78 et la concentration en Mo est de  $1,2 \times 10^3$  mg/L.

### 3.5.2. Dosage à 800 nm

Le protocole de réduction du complexe jaune  $\beta$  en complexe bleu  $\beta$  silicomolybdique pour le dosage par spectroscopie UV-visible à 800 nm consiste à ajouter 3,0 mL d'acide sulfurique concentré à 96% deux minutes après avoir introduit la solution de molybdate d'ammonium selon le protocole décrit dans le paragraphe 3.5.1. Le mélange est agité manuellement, puis 0,2 mL de la solution d'acide ascorbique (10 % en masse,  $1,0 \times 10^4$  mg/L  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ) est ajouté et agité de la même façon. Après un temps de repos de 2 minutes pour laisser la couleur bleue se

## Chapitre 4 : Etude des méthodes de dosage du silicium par spectroscopie UV-visible

développer, l'absorbance est mesurée à 800 nm. Les spectres d'absorbance du complexe bleu  $\beta$  silicomolybdique sont présentés sur la Figure IV- 9. Celle-ci rapporte que pour 4 mg/L de  $\text{SiO}_2$  l'absorbance est de l'ordre de 3,2, à cette concentration nous sommes proches de la limite de quantification de l'appareil qui est de 4 unités d'absorbance.



**Figure IV- 9** : Absorbance du complexe bleu bêta silicomolybdique entre 600 et 900 nm pour des concentrations en silice comprises entre 0,2 et 4 mg/L. L'acidité libre de la solution est de 2 mol/L de  $\text{H}^+$ . Les concentrations en acide ascorbique  $1,0 \times 10^4$  mg/L  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  et en Mo sont respectivement de  $1,2 \times 10^3$  mg/L.

L'équation de calibration est obtenue en mesurant les absorbances des solutions à 800 nm pour ces différentes concentrations en silice (entre 0,2 et 4 mg/L) comme présenté sur la Figure IV- 10 où on constate que la relation de Beer Lambert est bien respectée.

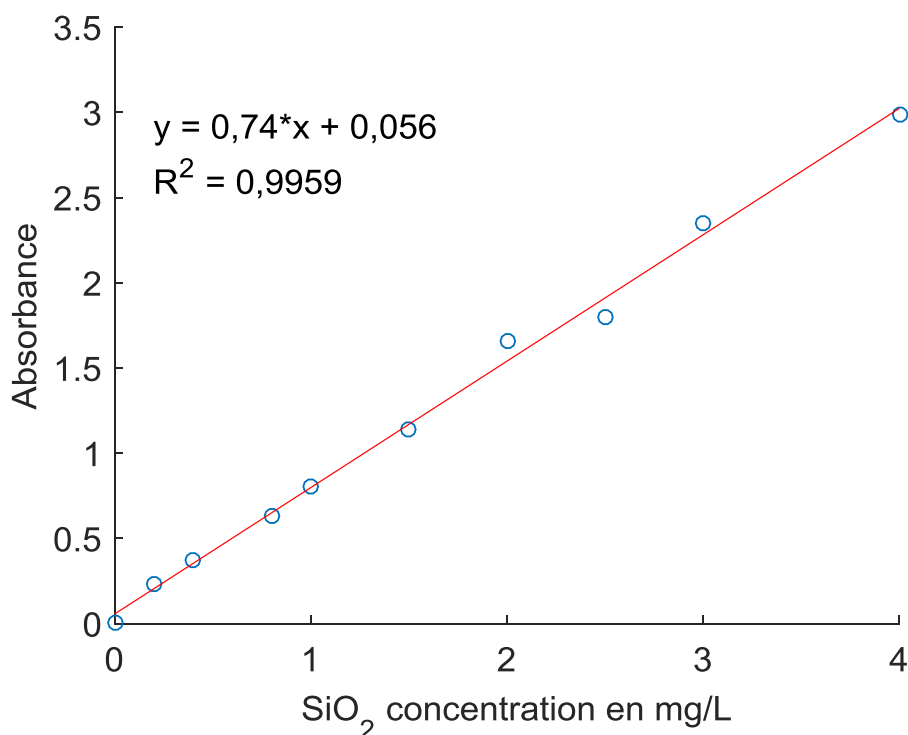


Figure IV- 10: Courbe de calibration obtenue en mesurant l'absorbance du complexe bleu  $\beta$  silicomolybdique à 800 nm pour des concentrations en silice comprises entre 0 et 4 mg/L. L'acidité libre de la solution est de 2 mol/L de  $H^+$ . Les concentrations en acide ascorbique  $1,0 \times 10^4$  mg/L  $C_6H_8O_6$  et en Mo sont respectivement de  $1,2 \times 10^3$  mg/L.

### 4. Validité des méthodes de dosage

Dans la littérature, certains critères sont définis pour valider les protocoles de dosage [105]. Ces critères sont : la justesse, la précision et la répétabilité. Il est également recommandé de déterminer les limites de détection et de quantification ainsi que le domaine de validité des méthodes (plus forte et plus faible concentrations pouvant être détectées avec une précision de 95%) [106].

Afin de valider les deux méthodes de dosage du silicium par UV-Visible, nous avons étudié :

- les limites de détection et de quantification,
- les domaines de validité,
- les interférences avec les ions majoritairement présents dans les solutions de reprise à l'eau du calciné à partir de solutions synthétiques,
- les interférences avec les ions majoritairement présents dans les solutions de reprise à l'eau du calciné à partir de solutions réelles.

#### 4. 1. Limites de détection et de quantification

Pour déterminer les limites de détection et de quantification d'une méthode, il faut connaître la limite de détection du blanc (LB), la limite de détection (LD) et de quantification (LQ) de l'analyte (la silice  $SiO_2$  dans notre cas).

La LB correspond à la concentration apparente en analyte qui est déterminée par des mesures répétées du blanc. Le terme concentration apparente en analyte vient du fait que, bien que les blancs soient dépourvus d'analyte, il est probable qu'un blanc puisse produire un signal

## Chapitre 4 : Etude des méthodes de dosage du silicium par spectroscopie UV-visible

---

suffisamment proche de celui d'un analyte à faible concentration. Pour estimer la LB, nous avons répété dix fois la mesure du blanc pour chacune des deux méthodes. La LB est ensuite calculée à partir de l'équation IV-7 [107].

$$LB = \bar{x} + 1,645 \times std \quad (IV - 7)$$

Avec :

$\bar{x}$  : moyenne des séries de mesures sur le blanc.

std: écart-type des mesures sur le blanc.

Pour la méthode de dosage du silicium à 410 nm, le blanc est une solution aqueuse d'acide sulfurique à pH 1,8 contenant  $1,2 \times 10^3$  mg/L de Mo. Alors que pour la méthode à 800 nm, le blanc est une solution aqueuse à 2 mol/L d'acide sulfurique, contenant  $1,2 \times 10^3$  mg/L de Mo et  $0,1 \times 10^3$  mg/L d'acide ascorbique. Les résultats obtenus sont donnés dans le Tableau IV- 4.

La LD est la concentration minimale d'un élément ayant un signal significatif pour être détecté mais pas nécessairement quantifié. Elle correspond à une concentration donnant un signal égal à trois fois l'écart-type d'un ensemble de mesures sur un échantillon à faible concentration. Pour la déterminer, il est recommandé d'utiliser un échantillon dont le signal est trois fois supérieur au signal du blanc. En effet, en utilisant un échantillon à cette concentration, la LD est déterminée avec un niveau de confiance d'environ 99,7%. Il est aussi possible d'utiliser un échantillon dont le signal est deux fois supérieur au signal du blanc mais dans ce cas la LD est obtenue avec un indice de confiance de seulement 95,5%. La LD représente trois fois l'écart-type (std) déterminé sur l'ensemble des mesures effectuées sur l'échantillon dont les critères de concentrations ont été définis ci-dessus à partir de l'équation IV-8.

$$LD = 3 \times std \quad (IV - 8)$$

Pour déterminer la LD, 1 mg/L de SiO<sub>2</sub> (pour la méthode à 410 nm, l'absorbance à cette concentration est égale à deux fois celle du blanc) et 0,001 mg/L (méthode à 800 nm, pour cette concentration l'absorbance est trois fois supérieure à celle du blanc) ont été utilisés. Ces concentrations ont été obtenues en diluant la solution de silicium à 1 g/L de SiO<sub>2</sub> et en utilisant les protocoles de dosage décrits dans les paragraphes 3.5.1 et 3.5.2. Cinq mesures d'absorbance ont été faites sur chaque échantillon à leurs longueurs d'onde de dosage respectives.

La LQ représente la concentration minimale d'un élément qui peut être mesurée avec une précision d'au moins 10%. La LQ est calculée en multipliant l'écart-type calculé pour la LD par 10 selon l'équation IV-9.

$$LQ = 10 \times std \quad (IV - 9)$$

Les valeurs de la LB, la LD et la LQ obtenues à partir des échantillons décrits dans les lignes ci-dessus sont données dans le Tableau IV- 4.



	Méthodes	
	410 nm	800 nm
LB (absorbance)	0,0653	0,0004
LD (mg/L)	0,0003	0,0084
LQ (mg/L)	0,001	0,028
[SiO <sub>2</sub> ] de la solution utilisée pour déterminer LD et LQ mg/L	1,0	0,001

**Tableau IV- 4** : Résultats obtenus pour la détermination de la LB, la LD et la LQ sur les méthodes de dosage à 410 et 800 nm.

De ces valeurs, on peut conclure que la LB à 800 nm est 163 fois plus faible que celle à 410 nm. Ce résultat s'explique par l'interférence liée à la présence des ions molybdates libres en solution comme discuté dans le paragraphe 3. 1. Les valeurs des LD et LQ montrent que la méthode à 410 nm permet de détecter et de quantifier des concentrations 28 fois plus faibles que la méthode à 800 nm. Cependant, à cause de cette interférence, il n'est pas possible de quantifier des teneurs inférieures à 1 mg/L de silice puisque l'absorbance à cette concentration est deux fois supérieure à celle du blanc. La LQ est donc fixée à 1 mg/L de SiO<sub>2</sub> pour la méthode à 410 nm à cause de l'interférence des ions molybdates.

A 800 nm l'absorbance de la solution qui constitue la solution de référence ou blanc (solution contenant 2 mol/L d'acide sulfurique, 1,2×10<sup>3</sup> mg/L d'acide molybdique et 1,0 × 10<sup>4</sup> mg/L d'acide ascorbique) est proche de 0. Nous en concluons que le protocole de dosage à 800 nm est plus adapté pour la détection de faibles concentrations en silice comparé au précédent pour lequel la solution de référence ou blanc présente une absorbance de 0,0653.

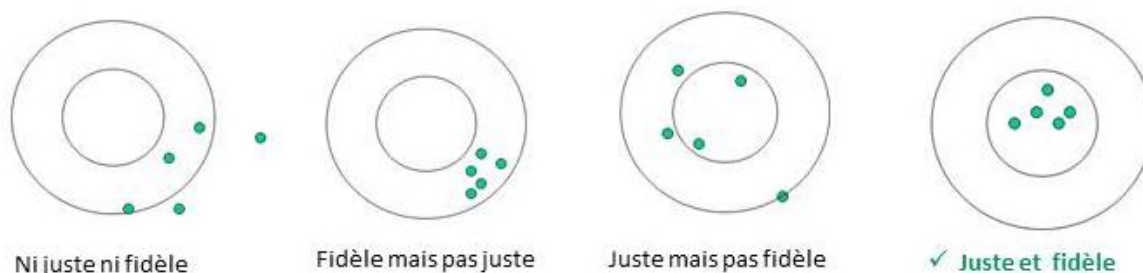
### 4. 2. Précision, répétabilité et justesse

Une méthode de dosage n'est utilisable que si :

- elle donne des résultats justes (valeur réelle de l'analyte),
- elle a une bonne précision (incertitude faible par rapport à une valeur moyenne)
- elle donne une bonne répétabilité (très peu d'écart) lors de la mesure d'un même échantillon.

La précision, la justesse et la répétabilité sont les critères déterminants pour valider une méthode de dosage (Figure IV- 11). Sur celle-ci le premier cercle en partant de l'intérieur représente le périmètre de justesse, le second celui de la fidélité (ou répétabilité) de la méthode.

## Chapitre 4 : Etude des méthodes de dosage du silicium par spectroscopie UV-visible



**Figure IV- 11** : Illustration des critères de validité d'une bonne méthode. Le terme juste est synonyme de précision et de correct, le terme fidèle celui de répétable.

La précision, la justesse et la répétabilité évaluées pour chacune des méthodes sont données dans le Tableau IV- 5. La procédure ayant permis l'obtention de ces résultats est détaillée dans l'annexe 1. La précision est l'écart type Std sur une série de mesures  $N$  effectuée sur un échantillon (équation IV-10). La justesse correspond à l'écart en valeur absolue entre la concentration réelle en  $\text{SiO}_2$  et celle mesurée par spectroscopie UV-visible (équation IV-11).

$$\text{Std} = \frac{(\sum [\text{SiO}_2]_{\text{mesurée}} - [\text{SiO}_2]_{\text{moyenne}})^{1/2}}{N} \quad (\text{IV} - 10)$$

$$\text{Justesse} = \frac{[\text{SiO}_2]_{\text{réelle}} - [\text{SiO}_2]_{\text{mesurée}}}{[\text{SiO}_2]_{\text{réelle}}} \quad (\text{IV} - 11)$$

La répétabilité est donnée par l'écart en % entre la valeur moyenne mesurée par spectroscopie UV-visible sur 4 échantillons à 1 mg/L de  $\text{SiO}_2$  et la valeur réelle de 1 mg/L de  $\text{SiO}_2$ .

$$\text{Répétabilité} = \frac{[\text{SiO}_2]_{\text{moyenne sur les 4 échantillons}}}{[\text{SiO}_2]_{\text{réelle}}} \quad (\text{IV} - 12)$$

Critères de validité	Méthodes	
	410 nm	800 nm
Précision (Moyenne et écart-type mesurée) en mg/L	1,002 ± 0,001	0,954 ± 0,003
Justesse en %	5,2	6,3
Répétabilité en %	2,6	5,9

**Tableau IV- 5** : Résultats des tests pour la détermination de la justesse, la précision et la répétabilité sur les méthodes de dosage du silicium à 410 et 800 nm. Les tests ont été faits sur des échantillons à 1 mg/L de  $\text{SiO}_2$ .

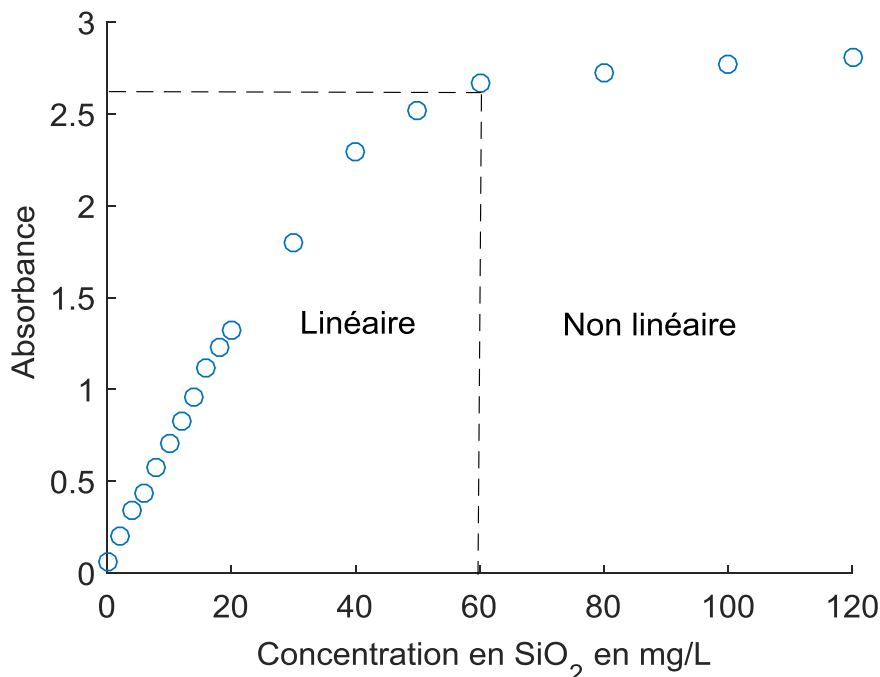
Le Tableau IV- 5 montre que la méthode à 410 nm est plus précise et plus répétable que la méthode à 800 nm puisque sa précision est proche de la limite de quantification de 0,001 mg/L donnée dans le Tableau IV- 4. Les résultats indiquent également que sur la méthode à 800 nm, l'incertitude de 0,003 mg/L est inférieure à la limite de quantification égale à 0,028 mg/L de  $\text{SiO}_2$ . La méthode à 800 nm est donc extrêmement précise.

### 4. 3. Domaines de validité

Le domaine de validité d'une méthode correspond à la plus faible et à la plus forte concentration qui peut être détectée avec une précision de 95,5%. Les plus faibles concentrations qui peuvent être déterminées sur chacune des méthodes ont été déterminées précédemment, nous pouvons parler de LQ inférieure pour celle-ci. Ici il s'agit désormais de déterminer la LQ supérieure. Pour déterminer celle-ci, dans un premier temps, le domaine de linéarité de la méthode est établi. Celui-ci correspond à la gamme de concentrations dans laquelle loi de Beer Lambert est respectée (Figure IV- 12). Une fois ce domaine défini, il faut dans un deuxième temps déterminer la limite de quantification supérieure de la méthode. Une approche consiste à partir de plusieurs échantillons dont la concentration est au-delà de la limite supérieure et à diluer successivement jusqu'à ce que l'absorbance soit égale à deux fois la valeur d'absorbance du blanc. Les valeurs d'absorbance obtenues pour ces échantillons dilués permettent d'estimer une concentration en silice qui après correction du facteur de dilution est comparée à la concentration réellement mise en solution.

#### 4.3.1. Domaine de validité à 410 nm

Pour trouver le domaine de validité, les échantillons à différentes concentrations en silicium allant de 0 à 120 mg/L  $\text{SiO}_2$  ont été préparés à partir de la solution à 1 g/L de  $\text{SiO}_2$  et leurs absorbances mesurées en suivant le protocole de dosage à 410 nm décrit précédemment. Les résultats obtenus sont reportés dans la Figure IV- 12.



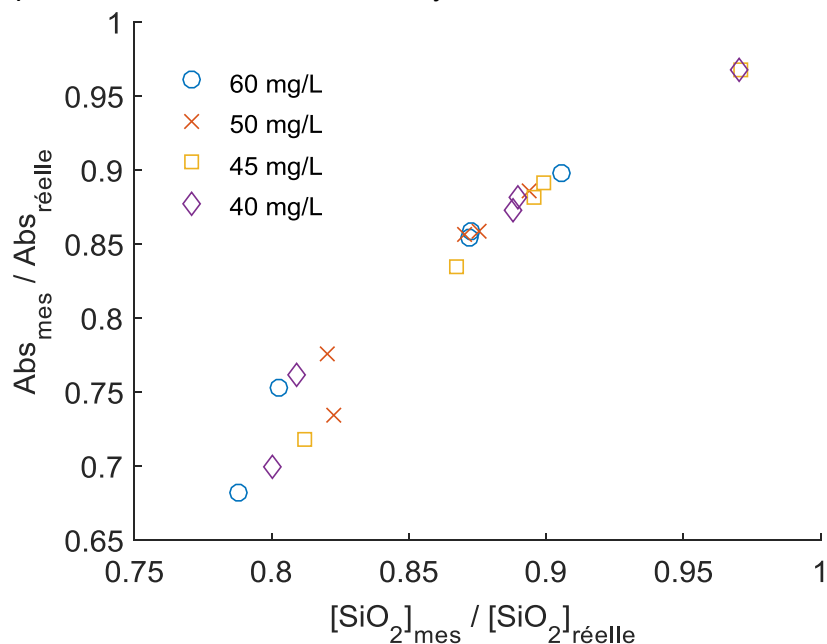
**Figure IV- 12 :** Mesures des absorbances pour différentes concentrations en silice par spectroscopie UV-visible à 410 nm.

Les résultats de la Figure IV- 12 indiquent que la loi de Beer Lambert n'est plus respectée pour des concentrations supérieures à 60 mg/L, l'absorbance n'évolue plus de façon linéaire avec la concentration. La limite de quantification supérieure est alors comprise entre 60 et 40 mg/L de  $\text{SiO}_2$ . Pour déterminer une valeur plus précise les échantillons à 60, 50, 45 et 40 mg/L de  $\text{SiO}_2$

## Chapitre 4 : Etude des méthodes de dosage du silicium par spectroscopie UV-visible

ont été à nouveau complexés par réaction avec l'acide molybdique avant d'être dilués plusieurs fois pour atteindre des concentrations de 14, 10, 8, 4, 2 et 1 mg/L de SiO<sub>2</sub>. Ainsi chaque échantillon permet d'obtenir six autres échantillons à différentes concentrations. Le choix de ces concentrations vient du fait que les absorbances à ces concentrations sont connues de façon plus précise grâce à des solutions de référence, lesquelles ont été utilisées pour construire la droite de calibration sur la Figure IV- 8. Les absorbances à 410 nm mesurées sur les échantillons dilués (appelées Abs<sub>mes</sub>) sont ensuite converties en concentrations grâce à la droite de calibration Figure IV- 8. Les valeurs d'absorbance Abs<sub>mes</sub> et de concentration [SiO<sub>2</sub>]<sub>mes</sub> obtenues sur ces échantillons dilués sont ensuite comparées à celles obtenues sur la courbe de calibration (Abs<sub>réelle</sub> et [SiO<sub>2</sub>]<sub>réelle</sub>) pour déterminer la précision des mesures faites à partir des échantillons plusieurs fois dilués.

Dans la Figure IV- 13, les ratios des absorbances sont tracés en fonction des ratios des concentrations. Les rapports [SiO<sub>2</sub>]<sub>mes</sub>/[SiO<sub>2</sub>]<sub>réelle</sub> sont compris entre 0,8 et 0,97 à cause du manque de stabilité du complexe β-silicomolybdique. En effet, entre la préparation des échantillons par dilution et les analyses il s'écoule un temps compris entre 2 et 6 minutes. C'est pourquoi les absorbances mesurées sur les échantillons dilués sont inférieures à celles mesurées sur des solutions de référence où l'absorbance a été déterminée à 2 minutes strictement. En revanche les ratios obtenus à partir des dilutions de différentes solutions mères sur la Figure IV- 13 peuvent être comparés entre eux puisqu'ils ont été analysés selon la même procédure en respectant les mêmes délais d'analyse.



**Figure IV- 13** : Détermination de la limite de quantification supérieure sur la méthode de dosage à 410 nm. Les dilutions successives des complexes β-silicomolybdique à différentes concentrations (60, 50, 45, 40) ont été faites pour déterminer la précision de mesures de ces points.

La Figure IV- 13 montre que la majorité des points sont localisés entre 0,86 et 0,92 en particulier pour les échantillons dont les concentrations sont comprises entre 4 et 10 mg/L de SiO<sub>2</sub>. Les points en-dessous de 0,86 concernent principalement les échantillons entre 2 et 4 mg/L. Les points à 0,97 correspondent à la concentration de 14 mg/L obtenus seulement à partir des échantillons à 40 et 45 mg/L de SiO<sub>2</sub>. Par conséquent, ces résultats montrent que la précision

diminue au fur et à mesure qu'on se rapproche des concentrations les plus faibles. Ceci est d'avantage marqué pour les échantillons à 60 et 50 mg/L de silice lesquels donnent des précisions inférieures à 0,92 quel que soit le facteur de dilution. Le domaine de validité à 410 nm peut donc être établi entre 1 et 45 mg/L de SiO<sub>2</sub> à 410 nm étant donné la faible différence avec l'échantillon à 40 mg/L.

**Ainsi le domaine de validité sur la méthode de dosage à 410 nm est compris entre 1 et 45 mg/L de SiO<sub>2</sub>.**

### 4.3.2. Domaine de validité à 800 nm

Au-dessus de 4 mg/L de SiO<sub>2</sub>, l'absorbance est supérieure à 4 (limite d'enregistrement du signal par le spectrophotomètre). Il n'est donc pas possible de réaliser des mesures au-delà de cette concentration. **Le domaine de validité de la méthode de dosage à 800 nm est établi entre 0,003 et 4 mg/L de SiO<sub>2</sub>.**

## 4. 4. Etude des interférences

Jusqu'à présent, la validité, la robustesse et la justesse des deux méthodes analytiques ont été étudiées sur des solutions synthétiques. Toutefois, comme les solutions issues de la reprise à l'eau du calciné contiennent de nombreux ions, la suite de cette étude a été consacrée à l'influence de la présence d'ions majeurs présents dans ces solutions (Fe, Al, P) sur les deux méthodes de dosage développées. A noter que même si les chlorures ne sont pas présents dans les solutions du procédé Maboumine, ils sont présents dans de nombreux autres procédés industriels et cet élément est utilisé pour certaines expériences de précipitation à partir de la solution de silicate de sodium. L'interférence avec Cl sera donc également testée.

Les interférences sont étudiées en « dopant », c'est à dire en enrichissant d'une concentration connue en ion potentiellement interférent, des solutions réelles ou synthétiques de manière à quantifier l'effet de ces ions sur les deux méthodes de dosage. Pendant ces tests, l'absorbance des solutions a été mesurée selon les protocoles de dosage à 410 et 800 nm décrits précédemment. Pour chaque test réalisé, la concentration en silice dans les fioles étant connue, si l'interférence est de nature physique<sup>15</sup> il est possible de soustraire l'absorbance du complexe (Abs SiO<sub>2</sub>) pour déterminer l'absorbance liée aux autres ions présents en solution.

$$Abs_{des\ ions} = Abs_{totale\ mesurée} - Abs_{SiO_2} \quad (IV - 13)$$

Les tests préliminaires [108] et l'étude bibliographique précédemment réalisée ont montré que les principaux interférents sur le protocole de dosage à 410 nm sont le Fe(III) et le phosphore [70] [109] [69]. L'aluminium et les chlorures interfèrent peu [109]. A 800 nm, l'effet inverse est rencontré puisque Al et Cl deviennent les principaux interférents alors que P et Fe (III) interfèrent très peu [69].

---

<sup>15</sup> L'interférence physique ici correspond au fait qu'en rajoutant des ions métalliques ceux-ci sont également susceptibles d'absorber la lumière. L'absorbance mesurée est alors égale à celle du complexe jaune ou bleu bêta silicomolybdique ajoutée à la somme des ions absorbant également la lumière.

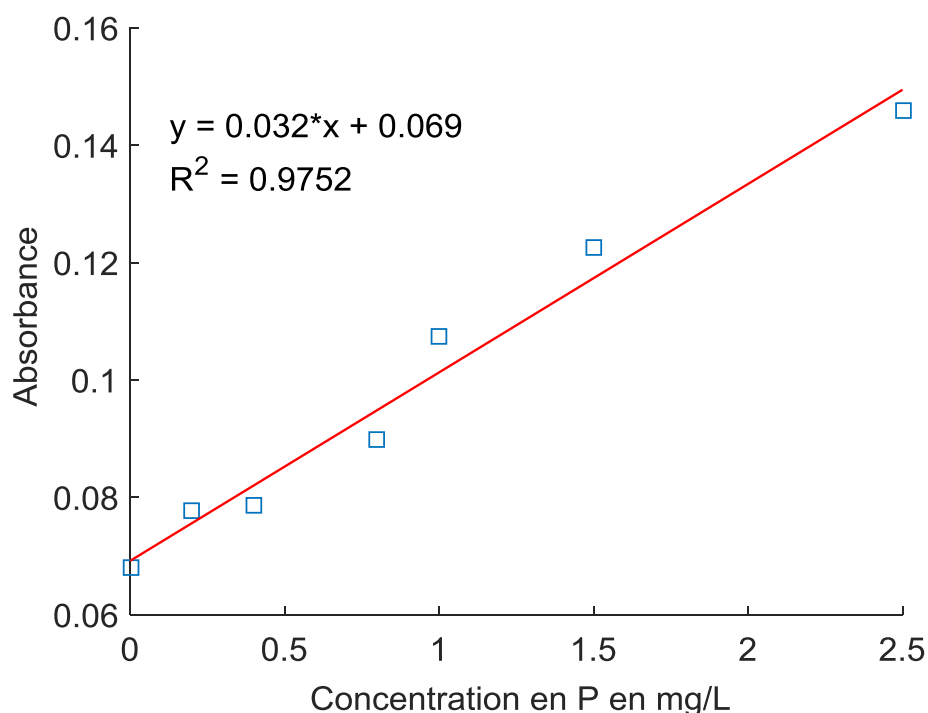
C'est la raison pour laquelle seules les interférences avec les ions P et Fe(III) pour le protocole de dosage à 410 nm et seules celles dues aux ions Al et Cl pour celui à 800 nm ont été étudiées. Pour cette étude, les solutions métalliques décrites au paragraphe 2 ont été utilisées.

### 4.4.1. Interférences dues au Fe (III) et au P sur le dosage à 410 nm

#### a. Interférence due au P

L'effet de la concentration en phosphore sur la méthode de dosage à 410 nm a tout d'abord été étudié en dopant une solution de référence ou blanc, avec différents volumes (5 à 62,5  $\mu\text{L}$ ) de la solution de P à 1 g/L (à partir d'une solution d'acide phosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) pour faire varier la concentration en P entre 0,2 et 1,5 mg/L.

La Figure IV- 14 montre que l'absorbance augmente lorsque la concentration en P augmente. Contrairement à la solution de Fe(III), qui a une couleur orange lorsqu'elle est diluée, les solutions de phosphore sont initialement transparentes. Elles deviennent jaunes dès l'ajout de la solution de molybdate d'ammonium en raison de la formation du complexe phosphomolybdique de couleur jaune [110]. En-dessous de 0,5 mg/L de P, les absorbances mesurées sont très proches de celles du blanc. Par conséquent l'interférence liée à la présence de P sur le dosage de l'acide orthosilicique peut devenir négligeable si la concentration en P est inférieure à 0,5 mg/L.



**Figure IV- 14 :** Absorbance en fonction de la concentration en phosphore dans les solutions de référence. Les absorbances sont mesurées à 410 nm à partir de solutions de « blancs » dopées en P. Le pH des solutions lors du dosage est de 1,8 et la concentration en ions molybdates de  $1,2 \times 10^3$  mg/L (Mo).

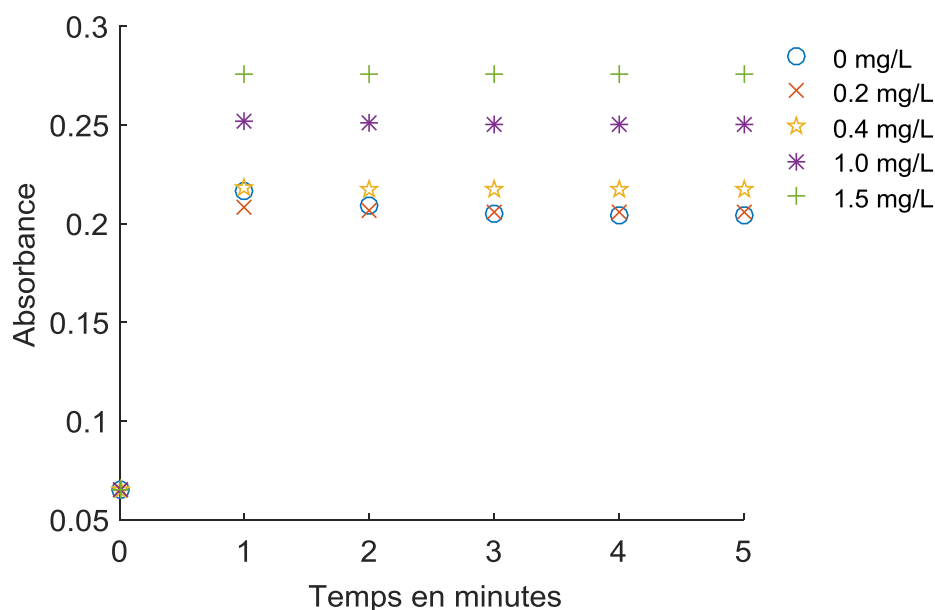
Le phosphore formant un complexe avec l'ion molybdate, on peut s'attendre à ce qu'il interfère sur la formation du complexe silicomolybdique. L'effet de la concentration en P sur la réaction de complexation de l'acide orthosilicique avec le molybdène a donc été étudié à partir



## Chapitre 4 : Etude des méthodes de dosage du silicium par spectroscopie UV-visible

de solutions contenant 2 mg/L de SiO<sub>2</sub>, 2 g/L de NaCl, 1,0 g/L de Al, 0,02 g/L de Fe(III) et entre 0,2 et 1,5 mg/L de P pour être représentatif d'une solution réelle.

La Figure IV- 15 montre que dans la gamme de concentration 0 – 1,5 mg/L de P, le P ne modifie pas la vitesse de complexation de l'acide orthosilicique puisque l'absorbance maximale est atteinte en moins de 2 minutes comme obtenu précédemment. Ces résultats s'expliquent par le fait que la concentration en Mo est en large excès pour les concentrations de silice et de phosphore étudiées ici qui sont très faibles. L'ajout de phosphore entraîne toutefois une augmentation du maximum d'absorbance en raison de l'augmentation de la concentration du complexe phosphomolybdique jaune.



**Figure IV- 15** : Absorbance à 410 nm en fonction du temps pour des solutions contenant différentes concentrations en P et 2 mg/l de SiO<sub>2</sub>. Les concentrations en P ont été modulées à partir d'une solution de P à 1 g/L. La concentration en ions molybdates de  $1,2 \times 10^3$  mg/L (Mo) et le pH de 1,78.

Les absorbances mesurées sur les Figure IV- 14 et Figure IV- 15 après avoir soustrait l'absorbance liée au 2 mg/L de SiO<sub>2</sub> sont très proches, ce qui montre qu'il n'y a pas d'interférences chimiques entre le phosphore et l'acide orthosilicique en solution.

### b. Interférence due au Fe(III)

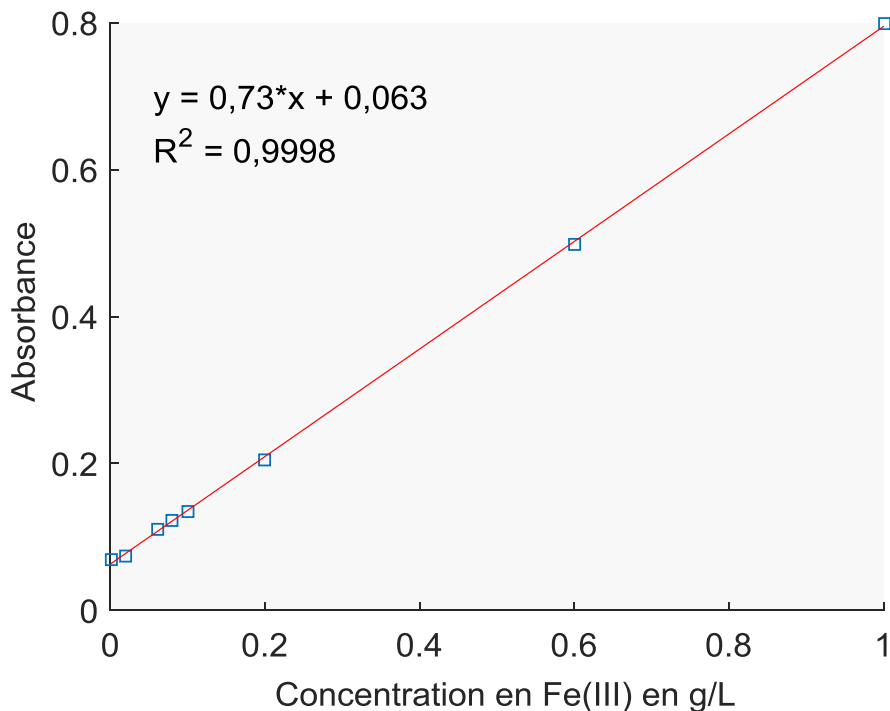
De par leur couleur rougeâtre, une fois diluée les solutions de Fe(III) deviennent orange. En fonction de la concentration de Fe(III), l'absorbance due au Fe(III) peut donc entraîner une surestimation de la concentration en acide orthosilicique en solution. Par ailleurs, dans la littérature, le Fe(III) est connu pour faire précipiter les ions molybdates. Pour étudier l'influence de la présence de Fe(III) sur les résultats de la méthode de dosage à 410 nm, deux types d'expériences ont été réalisées :

- La première a consisté à étudier l'interférence du Fe(III), en mesurant l'absorbance liée uniquement à sa présence en solution. Ces mesures ont été réalisées après avoir dopé les solutions de « blancs » (cf paragraphe a) avec différents volumes de la solution de sulfate ferrique à 35 g/L.

## Chapitre 4 : Etude des méthodes de dosage du silicium par spectroscopie UV-visible

- La deuxième a permis d'étudier les interférences chimiques dans le cas où le Fe(III) peut faire précipiter les ions molybdates. Dans ce cas, l'influence du Fe(III) sur la vitesse de complexation de l'acide orthosilicique avec l'ion molybdate a été étudiée à partir de solutions dopées en Fe(III), contenant un mélange de plusieurs ions dont 2 mg/L et  $1,2 \times 10^3$  mg/L de  $\text{SiO}_2$  et Mo respectivement.

La Figure IV- 16 présente l'évolution de l'absorbance d'une solution de référence (le blanc) en fonction de la concentration en Fe(III). Ces absorbances ont été obtenues en faisant varier la concentration en Fe(III) entre 0,02 et 1 g/L. Pour cela les volumes compris entre 14,3 et 716,3  $\mu\text{L}$  de solution de sulfate ferrique à 35 g/L de Fe (III) ont été ajoutés dans les fioles contenant les blancs, des solutions aqueuses d'acide sulfurique à pH 1,8 et  $1,2 \times 10^3$  mg/L de Mo.



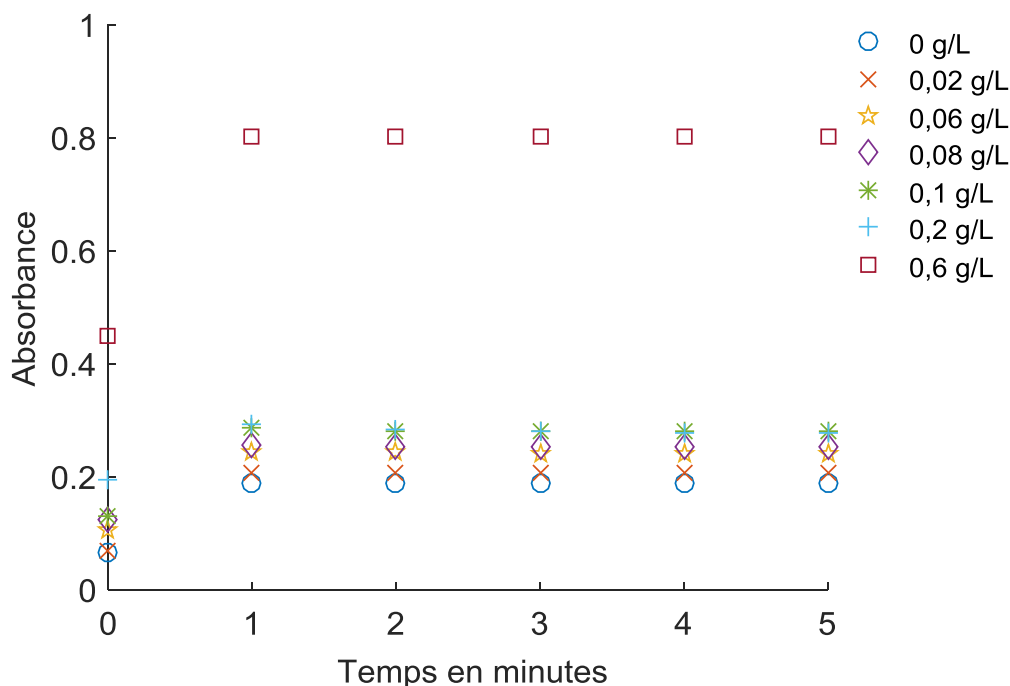
**Figure IV- 16** : Absorbance en fonction de la concentration en fer(III) en solution. Les solutions dosées ont été réalisées à partir des solutions de « blancs » dopée avec différents volumes de la solution de sulfate ferrique à 35 g/L de Fe(III). Les valeurs d'absorbance sont mesurées à 410 nm. Le pH des solutions lors du dosage est de 1,8 et la concentration en ions molybdates de  $1,2 \times 10^3$  mg/L (Mo).

Les résultats de la Figure IV- 16 montrent que l'absorbance augmente de façon linéaire avec la concentration en Fe(III) entre 0,02 et 1 g/L. Pour 0,02 g/L de Fe(III), l'absorbance mesurée est proche de celle du blanc, ce qui signifie que pour que l'interférence liée à la présence de Fe(III) en solution soit négligeable lors du dosage de l'acide orthosilicique, il faudrait que la concentration en Fe(III) soit inférieure à 0,02 g/L.

L'interférence du Fe(III) sur la réaction de complexation a été étudiée en suivant la réaction de complexation de l'acide orthosilicique avec le molybdate dans des solutions contenant plusieurs ions (pour mimer une solution réelle). Les solutions analysées à 410 nm contiennent 2 g/L d'ions chlorures, 1,0 g/L d'aluminium, 0,2 mg/L de phosphore, 2 mg/L de  $\text{SiO}_2$  et différentes concentrations en fer(III). Pour chacune de ces solutions, l'acide orthosilicique est ensuite dosée

## Chapitre 4 : Etude des méthodes de dosage du silicium par spectroscopie UV-visible

en introduisant 2 mL de la solution de  $\text{MoO}_4$  à 10% en masse. Les essais ont été réalisés avec des concentrations élevées en Cl et en Al car ils n'interfèrent pas lors du dosage. La concentration de 0,2 mg/L de P a été choisie à partir des essais menés pour étudier l'interférence du P. Ces expériences ont montré qu'à cette concentration le P n'interfère pas.



**Figure IV- 17** : Absorbance mesurée en fonction du temps pour des solutions contenant différentes concentrations de Fe(III). Les absorbances au cours de la réaction sont mesurées par spectroscopie UV-visible à 410 nm pour des solutions contenant 1 g/L de Al, 2 g/L de Cl, 0,2 mg/L P, 2 mg/L  $\text{SiO}_2$ ,  $1,2 \times 10^3$  mg/L Mo pour un pH de 1,78.

La Figure IV- 17 montre que le Fe(III) ne modifie pas la vitesse de formation du complexe jaune  $\beta$  car dans la gamme de concentration en Fe(III) étudiée, l'absorbance maximale est atteinte en moins de deux minutes, comme montré dans le paragraphe 3.5.1. Toutefois, il a été constaté que pour des concentrations supérieures à 0,6 g/L de Fe(III) les ions molybdates précipitent. Cette observation pourrait expliquer la différence d'absorbance mesurée à 0,6 g/L de Fe(III) pour les essais de la Figure IV- 16 (Absorbance = 0,49) et ceux de la Figure IV- 17 (Absorbance = 0,81).

L'étude des interférences liées au Fe(III) et au P a montré que dans les conditions de compositions étudiées, le Fe(III) et le P ne changent pas la vitesse de complexation entre le Mo et Si. Ils modifient toutefois l'absorbance mesurée à 410 nm. Les expériences ont également montré que le P, du fait de sa réaction avec les ions molybdates, interfère à partir de 0,5 mg/L sur le dosage de l'acide orthosilicique alors que le Fe(III) ne devient considérablement gênant qu'à partir de 20 mg/L.

### 4.4.2. Interférences dues à Al et Cl sur la méthode de dosage à 800 nm

L'influence de la concentration en Al (entre 0,02 et 2 g/L) et en Cl (de 2 à 10 g/L) ont été étudiées. Avant d'examiner leurs interférences sur la méthode de dosage à 800 nm, nous avons

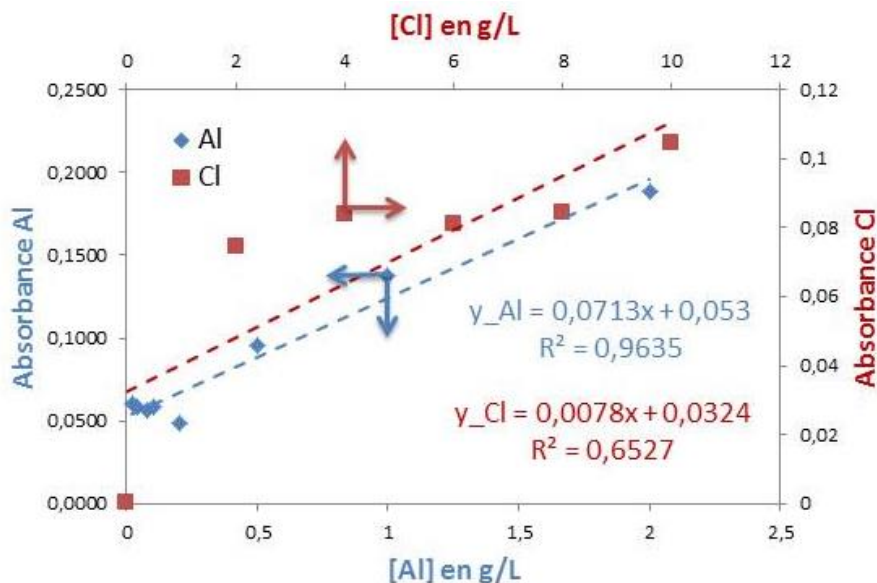
## Chapitre 4 : Etude des méthodes de dosage du silicium par spectroscopie UV-visible

dans un premier temps vérifié que l'aluminium et les ions chlorures n'interagissent ni avec l'acide orthosilicique ni avec le molybdène. Ceci en mesurant l'absorbance à 410 nm des blancs et des solutions contenant 2 mg/L de SiO<sub>2</sub> dopées avec des solutions de chlorures et d'aluminium. Les absorbances mesurées sur des blancs dopées avec Al et Cl donnaient des valeurs similaires à celle du blanc. En présence d'acide orthosilicique, les absorbances dues à la formation du complexe silicomolybdique étaient identiques pour les teneurs en Al et Cl mentionnées ci-dessus. Dans le même sens, nous avons démontré que le Fe(III) et le P n'interfèrent pas sur la méthode de dosage à 800 nm.

Les expériences sur les interférences de Al et Cl sur la méthode à 800 nm ont dans un premier temps été réalisées en dopant les solutions de « blancs » avec différents volumes des solutions de sulfate d'aluminium à 6,5 g/L de Al et de chlorure de sodium à 50 g/L de Cl.

Les absorbances mesurées sur les solutions de « blancs » dopées en Al et en Cl sont données sur la Figure IV- 18. Les absorbances sont à peu près constantes pour des concentrations en Al comprises entre 0,02 et 0,2 g/L (l'absorbance est en moyenne de  $0,056 \pm 0,004$ ). Elles augmentent ensuite linéairement lorsque la concentration en aluminium augmente. Au cours de ces essais, une coloration bleue est apparue à partir de 0,5 g/L de Al. Cette coloration augmente en intensité lorsque la concentration en Al croît, cela est sans doute liée à la formation d'un complexe impliquant Al et l'acide ascorbique, le complexe formé émet une couleur bleue dans le domaine du visible. Pour un échantillon à 0,2 g/L de Al, l'absorbance mesurée est de 0,05, ce qui est proche de celle mesurée sur un échantillon de silice à une concentration de 0,001 mg/L (absorbance de 0,0724, cf paragraphe 3.5.2). Ainsi, pour une concentration en Al inférieure à 0,2 g/L, les interférences liées à la présence de Al dans la solution sont négligeables sur la mesure de l'acide orthosilicique.

Pour les ions chlorures, les interférences deviennent importantes à partir de 10 g/L (Figure IV-18).



**Figure IV- 18:** Absorbance mesurée en fonction de la teneur en Al et Cl. Les absorbances présentées sur cette figure (sur les axes verticaux) en fonction des concentrations en Al et Cl (axes horizontaux) ont été obtenues en dopant les blancs avec une solution à 6,5 g/L de Al. L'expérience a été reproduite avec une solution à 50 g/L de Cl. Les concentrations en ions molybdates et en acide ascorbique étaient pour ces

## Chapitre 4 : Etude des méthodes de dosage du silicium par spectroscopie UV-visible

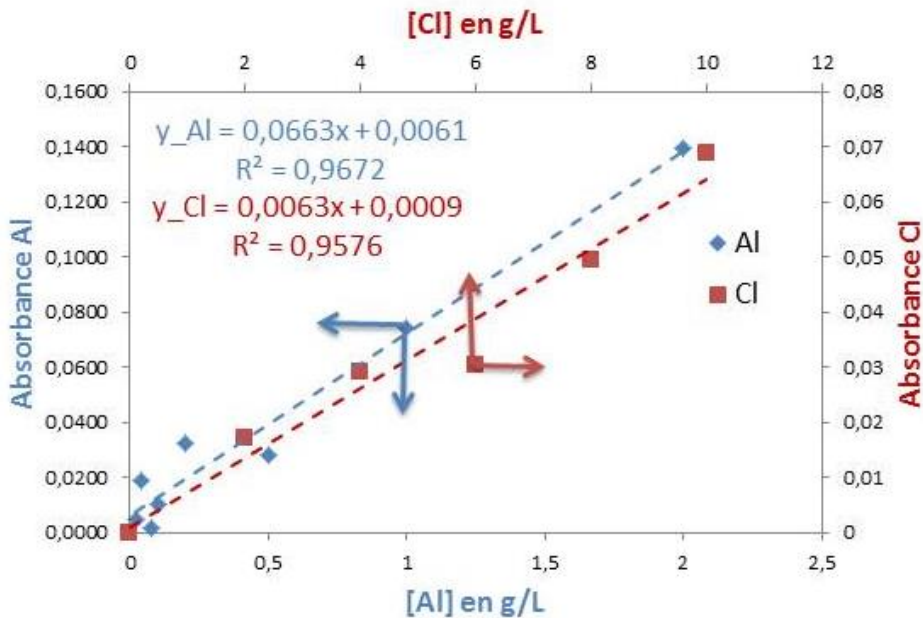
essais respectivement de  $1,2 \times 10^3$  mg/L (Mo) et  $0,1 \times 10^3$  mg/L ( $C_6H_8O_6$ ). La concentration en acide sulfurique est de 2 mol/L.

Les tests ci-dessus ont été reconduits en présence d'ions fer et phosphore pour déterminer les concentrations à partir desquelles les interférences deviennent importantes dans des solutions plus complexes, telles que celles produites par exemple lors de la reprise à l'eau du calciné. La composition des blancs pour chacun des tests est donnée dans le tableau ci dessous.

Solution	Interférents	P mg/L	Fe(III) g/L	Mo mg/L	$C_6H_8O_6$ mg/L	Cl g/L	Al g/L
A	Al	0,2	0,02	$1,2 \times 10^3$	$0,1 \times 10^3$	2	x
B	Cl	0,2	0,02	$1,2 \times 10^3$	$0,1 \times 10^3$	x	0,02

**Tableau IV- 6** : Composition des solutions utilisées pour étudier les interférences de Al et Cl sur la méthode de dosage à 800 nm.

Différents volumes de la solution de Cl à 50 g/L (entre 1 et 5 mL) ont été ajoutés dans chacune des fioles de 25 mL contenant la solution B pour avoir des concentrations variant entre 2 et 10 g/L. La concentration en Al est ajustée en ajoutant des volumes compris entre 0,04 et 0,4 mL de la solution à 6,5 g/L de Al dans chacune des fioles contenant la solution A. Les résultats obtenus au cours de ces tests sont similaires à ceux obtenus précédemment en termes de concentrations à partir desquelles les ions Al et Cl interfèrent sur le dosage de l'acide orthosilicique (Figure IV- 19). Les interférences deviennent gênantes pour des concentrations supérieures à 0,2 g/L de Al. Pour les ions chlorures, tant que la concentration est inférieure à 10 g/L, les interférences sont négligeables. En présence de plusieurs ions en revanche les interférences deviennent importantes au-delà de 2 g/L de Cl.



**Figure IV- 19** : Influence de Al et Cl sur le dosage de l'acide orthosilicique par spectroscopie UV-visible à 800 nm dans des solutions contenant plusieurs sels métalliques dopés en Al et en Cl à partir des solutions de sulfate d'aluminium à 6,5 g/L et de chlorure de sodium à 50 g/L de Cl. La composition ionique des solutions au cours de ces tests est donnée dans le Tableau IV- 6.

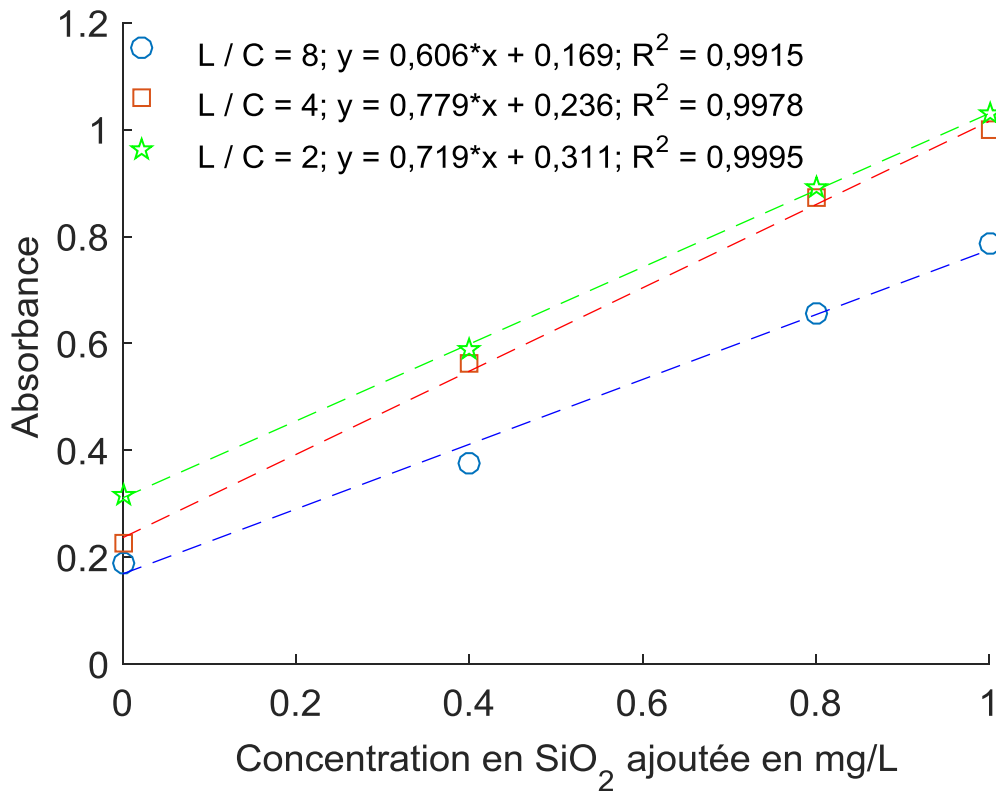
A partir de ces données les facteurs de dilution nécessaires pour éviter les interférences lors du dosage de l'acide orthosilicique dans les solutions de reprise à l'eau du calciné ont été calculés. Cependant, en raison du fait que le P interfère à très faible concentration (0,5 mg/L) et que dans les solutions de reprise à l'eau du calciné sa concentration est comprise entre 2 et 20 g/L pour des ratios L/C compris entre 1 et 8, la dilution nécessaire pour éviter toute interférence rend difficile l'analyse de l'acide orthosilicique par la méthode à 410 nm. C'est la raison pour laquelle, la méthode de dosage à 800 nm sera privilégiée dans la suite de cette étude pour les solutions de reprise à l'eau du calciné (cf paragraphe 3.5.2).

### **4.4.3. Traitement des interférences sur les solutions de reprise en eau du calciné**

La méthode des ajouts dosés a été utilisée ici pour ces essais sur des solutions issues des expériences de reprise à l'eau du calciné à différents ratios L/C. Les solutions ont été obtenues à des ratios L/C de 2, 4 et 8 pour un temps de mise en contact de 4 heures à une température de 90 °C. A la fin de chaque essai, une partie de la pulpe est prélevée et filtrée sur une membrane de 0,2 µm pour éliminer le solide. La méthode des ajouts dosés est appliquée sur les solutions filtrées de ces différentes expériences de reprise à l'eau.

La méthode des ajouts dosés consiste à ajouter des volumes d'une solution de concentration connue en silice dans des fioles contenant la solution de reprise à l'eau du calciné dont la teneur en silice est inconnue. Pour ces tests 10, 20, 25, et 30 µL de la solution de silicium à 1 g/L de SiO<sub>2</sub> ont été ajoutés dans les fioles de 25 mL contenant 10 µL de filtrat pour les ratios L/C de 4 et 8 (ce qui correspond à un facteur de dilution de 2500) et 60 µL de filtrat pour le ratio L/C de 2. Le filtrat obtenu pour un L/C de 2 est au préalable dilué par 2 pour faciliter la séparation solide-liquide (facteur de dilution 833,3). Les échantillons sont ensuite analysés par spectroscopie UV-visible à 800 nm selon le protocole décrit au paragraphe 3.5.2. La Figure IV- 20 montre que les absorbances évoluent de façon linéaire avec la concentration en silice ajoutée quel que soit le ratio L/C.





**Figure IV- 20:** Absorbance mesurée à 800 nm en fonction de la concentration en silice ajoutée dans chacune des fioles pour différents ratios L/C (2, 4 et 8). La concentration en ion molybdate est de  $1,2 \times 10^3$  mg/L, la concentration en acide ascorbique de  $0,1 \times 10^3$  mg/L et la concentration en acide sulfurique de 2 mol/L.

L'absorbance de la solution est due à la concentration en silice ajoutée  $C_{aj}$  et à celle présente initialement  $C_i$  dans la solution de reprise à l'eau (équation IV-14). La concentration en silice dans la solution de reprise à l'eau du calciné est déterminée pour une concentration en silice ajoutée nulle grâce à la droite de régression linéaire. Cela revient à résoudre l'équation IV-14 avec  $C_{aj}$  égal à 0 et en considérant que l'absorbance lorsque  $C_{aj}$  égal 0 correspond à l'ordonnée à l'origine, ce qui conduit à l'équation IV-15 :

$$A = kC_{aj} + kC_i \quad (IV - 14)$$

$$C_i = \frac{b}{k} \quad (IV - 15)$$

Pour chacune des trois courbes de la Figure IV- 20, A, k et b représentent l'absorbance de la solution, le coefficient directeur et l'ordonnée à l'origine de la droite issue de la régression linéaire des points expérimentaux, respectivement.

Pour un ratio L/C de 2, 4 et 8, la concentration en acide orthosilicique présente dans la solution de reprise à l'eau du calciné a été mesurée à 0,44, 0,32 et 0,28 mg/L de  $SiO_2$ , respectivement. Ceci en déterminant l'absorbance correspondant à b.

## Chapitre 4 : Etude des méthodes de dosage du silicium par spectroscopie UV-visible

Les interférences dues aux différents éléments présents dans les solutions de reprise à l'eau du calciné pour différents ratios L/C peuvent être calculées. Pour cela, il faut soustraire l'absorbance qui est due à la présence de silice à l'absorbance mesurées pour les trois solutions de reprise à l'eau du calciné ( $Abs_{solution}$ ) selon l'équation ci-dessous :

$$Abs_{interférences} = Abs_{solution} - Abs_{SiO_2} \quad (IV - 16)$$

Pour les trois solutions de reprise à l'eau du calciné à des ratios L/C de 2, 4 et 8, l'absorbance due aux interférences a été déterminée à 0,238, 0,168 et 0,139, respectivement.

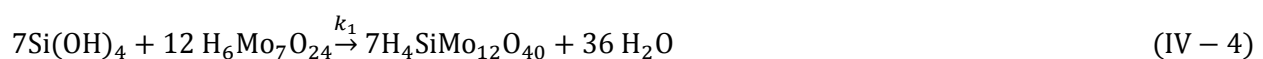
Le dosage de l'acide orthosilicique par spectroscopie UV-visible à 800 nm peut être utilisé pour déterminer la concentration en silicium dans les solutions de reprise à l'eau du calciné. Toutefois, comme la composition d'un calciné peut varier en fonction de l'échantillon utilisé et que les solutions de reprise à l'eau sont complexes, il n'est pas possible de s'affranchir de toutes les interférences que créent les différents éléments en solution. C'est pour cela qu'il est préférable d'utiliser la méthode des ajouts dosés.

### 5. Application des méthodes de dosage par spectroscopie UV-visible à l'étude des mécanismes de précipitation de $SiO_2$

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons indiqué qu'en présence d'oligomères ou de polymères de degré élevé, le temps nécessaire pour obtenir une valeur constante de l'absorbance, c'est-à-dire une concentration constante du complexe  $\beta$ -silicomolybdique, est modifié. De fait, de part sa structure en cage le complexe  $\beta$ -silicomolybdique ne peut en principe se former qu'avec l'acide orthosilicique [104]. Dans le cas de solutions contenant des oligomères ou des polymères, le degré de polymérisation est supérieur à 1. Le temps nécessaire pour obtenir une valeur constante de la concentration en complexe silicomolybdique est plus élevé car une étape de dépolymérisation de l'oligomère ou du polymère a lieu à une vitesse plus lente que la vitesse de complexation du monomère. La vitesse de complexation est alors imposée par la vitesse de dépolymérisation. Par la suite nous allons nous intéresser à ces solutions contenant de l'acide orthosilicique ou silice monomérique et des oligomères.

#### 5. 1. Vitesses de dépolymérisation et de complexation

Comme expliqué précédemment, les polymères ou les oligomères de silice n'ont pas la même vitesse de complexation du molybdène que la silice monomérique. A pH 1, la silice polymérisée se dépolymérise lentement sous forme de monomère avant de réagir avec l'acide molybdique selon les équations IV-3 et IV-4 du paragraphe 0 rappelées ci-dessous. La méthode de dosage à 410 nm a donc été utilisée pour suivre les vitesses de complexation dans des solutions contenant des monomères, des oligomères et des polymères de silice.



## Chapitre 4 : Etude des méthodes de dosage du silicium par spectroscopie UV-visible

L'équation cinétique représentant l'évolution de la concentration du complexe  $\beta$  au cours du temps est donnée par l'équation IV-17. Dans celle-ci  $k_1[M]_\beta$  est la vitesse de formation du complexe  $\beta$  silicomolybdique et  $k_0[M]_\beta$  représente sa vitesse de disparition.

$$\frac{d[M]_\beta}{dt} = -k_1[M]_\beta + k_0[M]_\beta \quad (\text{IV} - 17)$$

En présence de polymères, la réaction de complexation est limitée par l'étape de dépolymérisation qui dépend du degré de polymérisation de la silice. Pour un échantillon contenant seulement de l'acide orthosilicique, les vitesses sont dictées uniquement par la réaction de complexation. En négligeant le terme lié à la disparition du complexe dans l'équation IV-17, sa résolution conduit à la solution analytique donnée dans l'équation IV-19. Pour aboutir à celle-ci, il faut supposer que la concentration du complexe  $\beta$  silicomolybdique est donnée à tout instant par la différence entre la concentration finale ou maximale en complexe  $\beta$  ( $[M]_{\beta\max}$ ) et la concentration en acide orthosilicique  $[M]$  (équation IV-18).

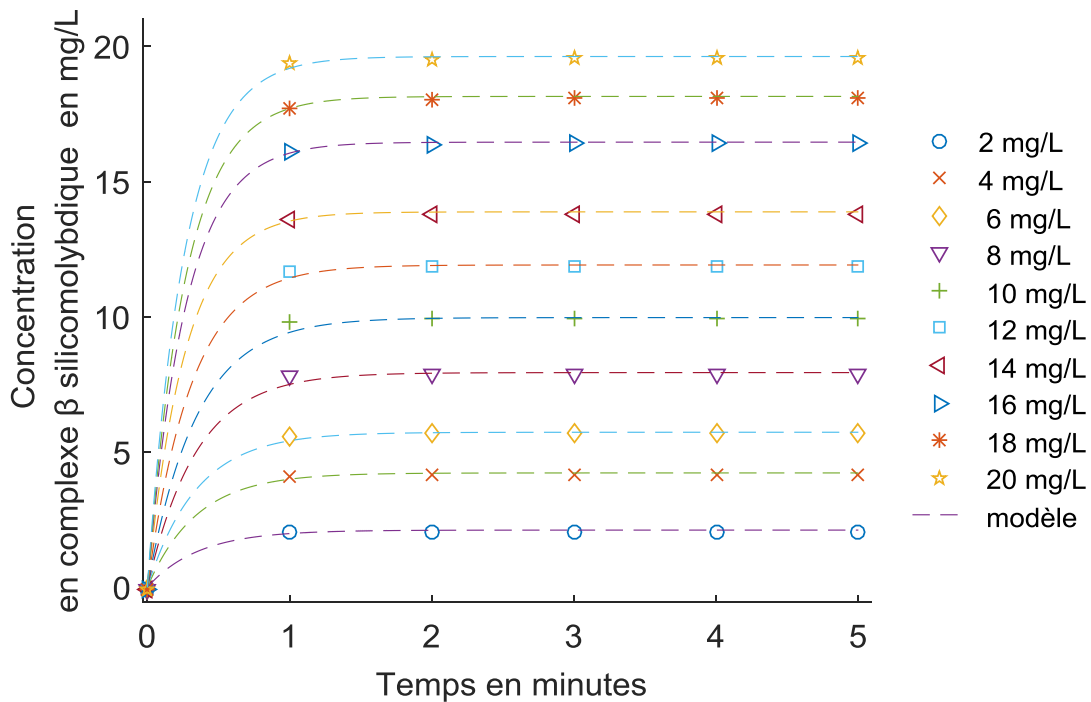
$$[M]_\beta = [M]_{\beta\max} - [M] \quad (\text{IV} - 18)$$

$$[M]_\beta = [M]_{\beta\max}(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (\text{IV} - 19)$$

Dans une solution contenant uniquement des monomères de silice, l'équation IV-19 peut être utilisée pour modéliser les vitesses de complexation de l'acide orthosilicique. La Figure IV-21 présente l'évolution de la concentration en complexe  $\beta$  silicomolybdique mesurée à partir des solutions d'acide orthosilicique dont la concentration varie entre 2 et 20 mg/L de  $\text{SiO}_2$  en fonction du temps. Les constantes de vitesse utilisées sont extraites des données expérimentales et elles correspondent aux pentes des absorbances mesurées entre 0 et 1 minute. Ces constantes de vitesse sont comprises entre 2,9 et 3,8  $\text{min}^{-1}$  (Tableau IV- 7). Elles sont ainsi proches de celles trouvées par *Alexander* (2,3  $\text{min}^{-1}$  pour la silice monomérique) [62].

[SiO <sub>2</sub> ] en mg/L	2	4	4	8	10	12	14	16	18	20
k <sub>1</sub> en min <sup>-1</sup>	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	3,2	3,7	3,7	3,7	3,8

**Tableau IV- 7** : Valeurs des constantes de vitesse de complexation de l'acide orthosilicique par l'acide molybdique déterminées pour différentes concentrations en silice à partir des courbes de dosage par spectroscopie UV-visible à 410 nm présentées sur la Figure IV- 21.



**Figure IV- 21:** Evolution de la concentration en complexe  $\beta$  silicomolybdique en fonction du temps pour différentes concentrations en silicium obtenues par dilution à partir de la solution à 1 g/L de  $\text{SiO}_2$ . Les lignes discontinues représentent le modèle cinétique. Le pH des solutions est de 1,78. La concentration en Mo est  $1,2 \times 10^3$  mg/L, les mesures d'absorbance sont effectuées par spectroscopie UV-visible à 410 nm.

Dans les solutions contenant des oligomères ou des polymères, la vitesse de complexation est limitée par l'étape de dépolymérisation (étape la plus lente). Comme la vitesse de complexation de la silice monomérique est rapide (de l'ordre d'une minute), au cours de la dépolymérisation, les monomères générés réagissent immédiatement avec l'ion molybdate pour former le complexe  $\beta$ . Il est ainsi admis que la concentration en silice monomérique générée est égale à la concentration en complexe  $\beta$ . La vitesse de formation du complexe est alors imposée par l'étape de dépolymérisation donnée par l'équation IV-20 dont la résolution conduit à l'équation IV-21. O'Connor [101] montre que cette réaction est du premier ordre et confirme le mécanisme proposé par Iler et Alexander. En effet, ceux-ci supposaient qu'à pH 1, en présence d'acide molybdique, les polymères sont progressivement dépolymérisés en silice monomérique avant de réagir avec le molybdate étant donné que la structure des polymères (linéaire ou branchée) ne les rend pas directement accessible pour la réaction de complexation [61] [62] [64].

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2[P] \quad (\text{IV} - 20)$$

$$[P] = [P_0](-\exp(-k_2t)) \quad (\text{IV} - 21)$$

où le terme  $k_2[P]$  représente la vitesse de formation de la silice monomérique (vitesse de disparition du polymère) assimilée à la vitesse de complexation et  $[P_0]$  est la concentration initiale du polymère.

## Chapitre 4 : Etude des méthodes de dosage du silicium par spectroscopie UV-visible

---

En réalité, la silice monomérique coexiste avec des polymères de tailles différentes dans les solutions réelles. L'équation cinétique d'une solution formée de plusieurs oligomères ou polymères de silice peut s'écrire comme étant la somme des vitesses de complexation des polymères de tailles variées ajoutée à la vitesse de complexation de la silice monomérique.

$$[M]_{\beta} = [M]_0(1 - \exp(-k_1t)) + \sum_2^n P_0 (1 - \exp(-k_n t)) \quad (\text{IV} - 22)$$

L'utilisation de l'équation IV-22 pour modéliser la vitesse de complexation d'une solution contenant des monomères et des oligomères de silice permet de déterminer le degré moyen de polymérisation DP. En pratique, il s'agit de faire des hypothèses sur les espèces présentes en solution dont les concentrations et les constantes de vitesse de complexation sont inconnues. Les concentrations en complexe  $\beta$  sont calculées à partir de l'équation IV-22, les constantes de vitesse sont déterminées expérimentalement à partir de l'équation IV-23 dont l'expression est déduite de l'équation IV-21. Dans celle-ci  $[P]_{\max}$  et  $[P]_t$  correspondent respectivement à la concentration maximale et à un instant  $t$  en oligomère ayant réagi,  $k_n$  est la constante de vitesse de réaction de l'oligomère de degré  $n$ . La concentration maximale correspond à celle mesurée lorsque l'équilibre est atteint, la concentration à un instant  $t$  est accessible grâce à la courbe de dosage.

$$\ln\left(\frac{[P]_{\max} - [P]_t}{[P]_{\max}}\right) = -k_n t \quad (\text{IV} - 23)$$

Le DP est ensuite calculé à partir de l'équation IV-25, laquelle nécessite de déterminer le diamètre  $d_p$  de l'oligomère de degré  $n$ . Celui-ci est déduit de sa constante de vitesse de complexation  $k_n$  obtenue grâce à la courbe de dosage à 410 nm selon l'équation IV-24. Pour cela, la courbe de dosage est alors découpée en plusieurs intervalles, sur lesquels  $k_n$  et les concentrations en monomère et en oligomères sont déterminées. Ces intervalles sont définis à partir des signatures cinétiques des différentes formes de silice (changements de pentes sur la courbe de dosage).

$$\log(d_p) = -0,284 \times \log(k_n) - 0,252 \quad (\text{IV} - 24)$$

$$DP = 11,5 \times d_n^3 \quad (\text{IV} - 25)$$

Les hypothèses faites sur la spéciation sont vérifiées en comparant les concentrations calculées en utilisant l'équation IV-22 à celles mesurées expérimentalement grâce au suivi de l'évolution de la concentration en complexe jaune  $\beta$  silicomolybdique à 410 nm pour un échantillon de composition inconnue mais de concentration initiale en silice connue.

Dans le paragraphe suivant, nous illustrons la démarche à partir d'une expérience de précipitation.

### 5. 2. Détermination du degré de polymérisation au cours d'une expérience de précipitation

L'objectif de ces essais est de montrer que la méthode de dosage du silicium à 410 nm permet de déterminer le DP des oligomères de silice en solution au cours d'un essai de précipitation. Les différentes étapes conduisant à la détermination du DP impliquent de connaître les constantes de vitesse de complexation des oligomères  $k_n$ . A partir de celles-ci, le temps de demi-réaction et le temps de réaction peuvent être déduits de la constante de vitesse  $k_n$ . Nous montrons ensuite que la connaissance des temps caractéristiques de réaction des oligomères peut être utilisée pour doser spécifiquement la concentration en monomère et en oligomères au cours d'un essai de précipitation en employant la méthode de dosage à 800 nm.

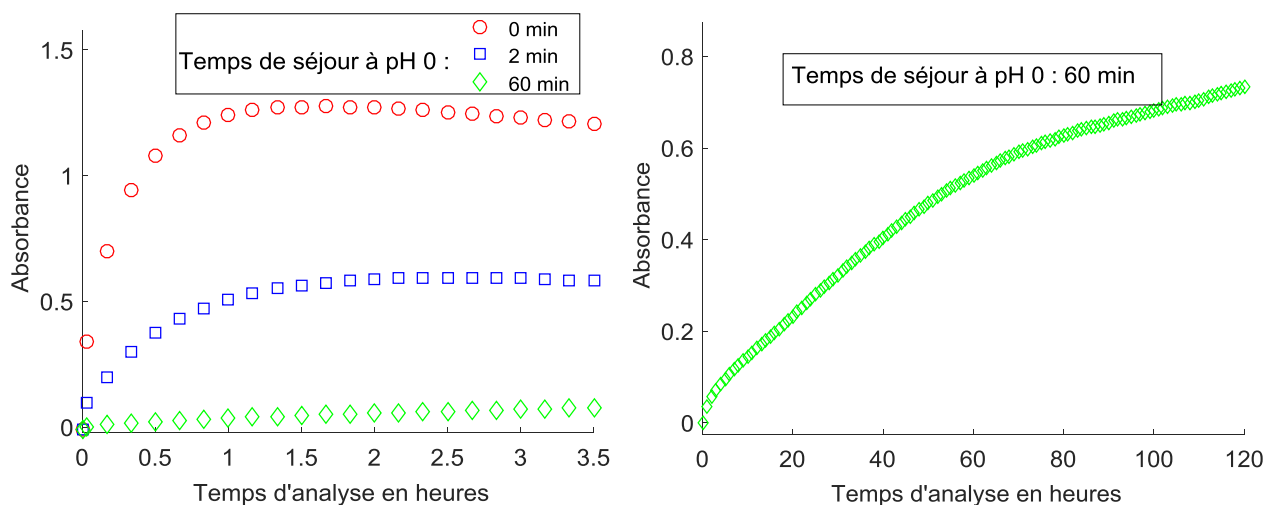
Une expérience de précipitation a été réalisée à partir d'une solution de silicate de sodium de formule  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  dont la composition est de 27,5% en masse sous forme  $\text{SiO}_2$  et 7,5% de sodium à une température de 85 °C et avec 1 mol/L de  $\text{H}^+$  (conditions de température et d'acidité de l'étape de reprise à l'eau du calciné pour un ratio L/C de 1). L'essai a été réalisé sur le réacteur de 900 mL comme décrit dans le chapitre 3 au paragraphe 1.1.2. Pour ces essais la solution de silicate de sodium contient déjà des oligomères contrairement à la solution de silicium à 1 g/L de  $\text{SiO}_2$  utilisée jusqu'ici qui ne contenait que des monomères.

Les prélèvements ont été réalisés régulièrement pour assurer un suivi cinétique de la réaction de précipitation en essayant à chaque fois d'atteindre l'équilibre. Pour chacun des prélèvements, une trempe à pH 2 à 25 °C (procédure décrite au chapitre 3) a été réalisée pour stopper l'avancement de la précipitation de la silice. Ces échantillons trempés ont ensuite été analysés par spectroscopie UV-visible à 410 nm pendant plusieurs heures.

La Figure IV- 22 présente l'évolution de l'absorbance et donc de la concentration en complexe  $\beta$  au cours du temps, pour les prélèvements réalisés dans le réacteur de précipitation au bout de 2 et 60 minutes. Sur la même figure, est présentée la vitesse de complexation de la solution de silicate de sodium initiale. L'analyse de la courbe de formation du complexe  $\beta$  dans la solution initiale montre que celle-ci contient des oligomères, l'équilibre est atteint au bout de 1 heure. L'augmentation continue de l'absorbance est due au fait que la solution contient des oligomères, ceux-ci sont dépolymérisés en silice monomérique ce qui entraîne un accroissement continu de l'absorbance. Dans le cas où la solution ne contiendrait pas d'oligomères une diminution de l'absorbance serait observée au bout de 2 minutes comme cela a été montré au paragraphe 3. 4. Une fois que tout le silicium a réagi l'absorbance est constante, elle diminue ensuite car le complexe n'est pas stable. Nous observons également que la vitesse de complexation de l'acide orthosilicique devient plus lente lorsque le temps de précipitation augmente en raison de l'augmentation du DP du silicium en solution. Pour l'échantillon prélevé au bout de 2 minutes de précipitation, 3,5 heures sont nécessaires pour atteindre une absorbance maximale. Pour l'échantillon prélevé au bout de 60 minutes, plusieurs jours sont nécessaires. Sur la Figure IV- 22 l'évolution de l'absorbance du complexe  $\beta$  dans cet échantillon a été suivie pendant 120 heures (5 jours) et l'absorbance évoluait toujours.

Les DP dans les échantillons prélevés à différents temps de séjour sont calculés à partir des résultats de la Figure IV- 22. L'équation IV-23 est dans un premier temps utilisée pour déterminer expérimentalement les valeurs des constantes de vitesse de complexation  $k_n$  des oligomères entre 10 et 60 minutes.

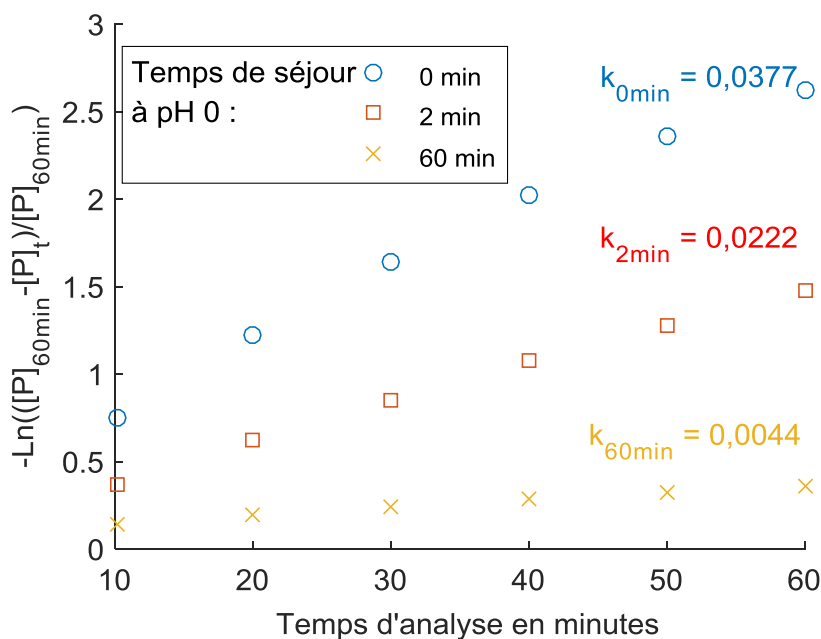




**Figure IV- 22 :** Influence du temps de séjour sur le dosage des échantillons par spectroscopie UV-visible à 410 nm. La courbe à gauche représente l'évolution de l'absorbance du complexe  $\beta$  pour les échantillons prélevés à différents instants de la précipitation. La courbe à droite permet de visualiser l'évolution de l'absorbance sur l'échantillon à 60 minutes représenté sur la courbe de gauche.

A partir de ces constantes de vitesse présentées sur la Figure IV- 23, les DP sont calculés en utilisant les équations IV-24 et IV-25. Le temps de demi-réaction pour une cinétique d'ordre 1 est donné par l'équation IV-26. Les valeurs des DP et des temps de demi-réaction pour ces échantillons sont données dans le Tableau IV- 8.

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k_n} \tag{IV - 26}$$



**Figure IV- 23 :** Calculs des constantes de vitesse de complexation à partir du dosage des échantillons prélevés à 0, 2 et 60 minutes par spectroscopie UV-visible à 410 nm. La représentation permet de déterminer expérimentalement les constantes de vitesse de complexation grâce à l'équation IV-23.

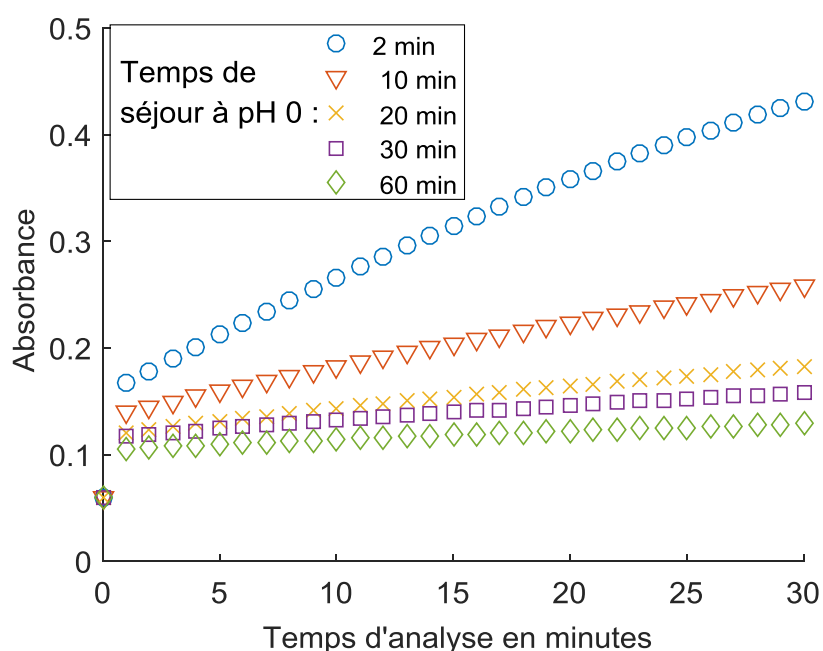
## Chapitre 4 : Etude des méthodes de dosage du silicium par spectroscopie UV-visible

Les valeurs des constantes de vitesse de complexation ont également été déterminées expérimentalement entre 10 et 60 minutes sur les échantillons prélevés à différents instants de l'essai de précipitation. L'utilisation de l'équation IV-25 a ensuite permis de déterminer le DP ainsi que les temps de demi-réaction ( $t_{1/2} = \ln 2/k_n$ ) de ces formes par la méthode de dosage à 410 nm. Ces valeurs sont rassemblées dans le Tableau IV- 8.

Temps de prélèvement	$k_n$ oligomère	$\log(d_p)$	DP	Temps de demi-réaction de l'oligomère
min	$\text{min}^{-1}$	nm		min
0	0,0377	0,679	3,6	18,3
2	0,0222	0,8294	6,6	31,2
4	0,0195	0,8662	7,5	35,5
8	0,0143	0,9543	10,0	48,5
30	0,0125	0,9925	11,2	55,5
60	0,0044	1,289	24,6	157,5

**Tableau IV- 8 :** Valeurs des DP au cours de la précipitation du silicium à 1 mol/L de  $\text{H}^+$  et 85 °C. Les DP sont calculés à partir des constantes de vitesse de complexation des oligomères entre 10 et 60 minutes issues des courbes de dosage à 410 nm. Le temps de dosage nécessaire pour la complexation de l'oligomère est déduit des valeurs des constantes de vitesse déterminées à partir de la représentation sur la Figure IV- 23.

La diminution des valeurs d'absorbance mesurée après 2 minutes de temps caractéristique pour la silice monomérique montre que sa concentration diminue au fur et à mesure de la précipitation, résultat attendu (Figure IV- 24). Les constantes de vitesse entre 0 et 1 minute et entre 1 et 10 minutes sont les mêmes pour les différents temps de précipitation (2, 10, 20, 30 et 60 minutes).



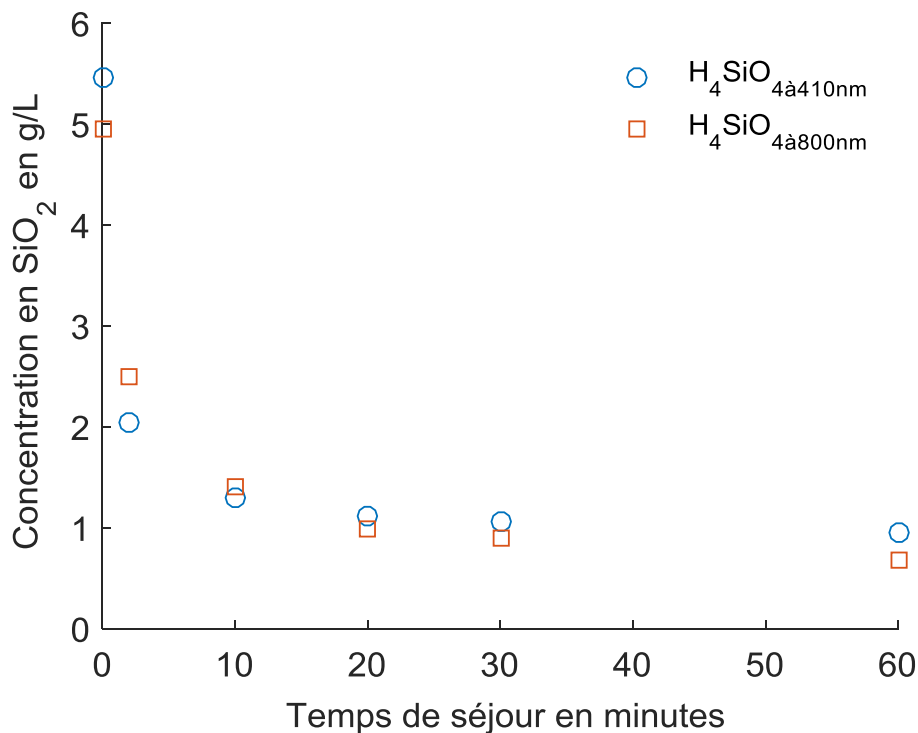
**Figure IV- 24 :** Influence du temps de précipitation sur les vitesses de complexation mesurées par spectroscopie UV-visible à 410 nm entre 2 et 30 minutes.

## Chapitre 4 : Etude des méthodes de dosage du silicium par spectroscopie UV-visible

Ces temps de complexation peuvent ensuite être utilisés pour déterminer les concentrations de plusieurs formes au cours de la précipitation en utilisant la méthode de dosage à 800 nm.

Le protocole de dosage à 800 nm développé au cours de cette thèse peut être employé pour suivre spécifiquement l'évolution de la concentration en silice monomérique ou en oligomères dans une solution contenant des oligomères de degré  $n$  varié. Pour cela il faut connaître les temps de complexation de différents types d'oligomères présents en solution à un instant  $t$ . Nous savons grâce aux essais menés sur la solution de silicium à 1 g/L de  $\text{SiO}_2$  que le temps caractéristique de réaction de la silice monomérique est de 2 minutes. Nous avons donc utilisé ce temps caractéristique de réaction au cours de l'essai de précipitation décrit précédemment pour doser la silice monomérique dans les échantillons contenant plusieurs oligomères de silicium par la méthode à 800 nm en arrêtant la réaction après 2 minutes. Cela aurait également pu être réalisé sur un oligomère dont le temps caractéristique de réaction est connu.

Dans la Figure IV- 25 les concentrations en silice monomérique mesurées par spectroscopie UV-visible à 410 et 800 nm pour les échantillons prélevés à différents moments de la précipitation sont données. Les concentrations mesurées par la méthode à 410 nm sont obtenues à partir des valeurs d'absorbance mesurées à un temps caractéristique de 2 minutes. Les résultats montrent que la méthode à 800 nm permet de retrouver des résultats proches de ceux obtenus à 410 nm, l'écart moyen entre les concentrations mesurées par les deux méthodes est de 0,081 g/L.



**Figure IV- 25 :** Evolution de la concentration en silice monomérique, pendant la précipitation de la silice à 1 mol/L de  $\text{H}^+$  et 85 °C. Les échantillons ont été analysés par spectroscopie UV-visible à 410 et 800 nm sur un temps caractéristique de 2 minutes pour analyser uniquement la silice monomérique.

Nous venons ainsi de montrer que notre protocole de dosage à 800 nm permet de retrouver les concentrations en silice monomérique mesurées à 410 nm. Il est donc envisageable de déterminer la concentration d'autres types d'oligomère en connaissant leurs temps de complexation. Ainsi notre protocole à 410 nm peut être utilisé pour déterminer le temps de complexation d'un oligomère et notre protocole à 800 nm pour suivre uniquement l'évolution de sa concentration pendant la précipitation.

### Conclusion

Pour étudier les vitesses de précipitation de la silice à l'étape de reprise à l'eau du calciné deux protocoles de dosage du silicium basés sur la complexation de l'acide orthosilicique par les ions molybdate et une mesure de l'absorbance par spectroscopie UV-visible ont été définis. Pour chacune des deux méthodes, les limites de détection, de quantification, la justesse, la précision et la répétabilité ont été déterminées. Les résultats obtenus sont synthétisés dans le tableau ci-dessous.

Critères de validité	Méthodes	
	410 nm	800 nm
LB (absorbance)	0,0653	0,0004
LD (mg/L)	0,0003	0,0084
LQ (mg/L)	0,001	0,028
Précision en mg/L	1,002 ± 0,001	0,954 ± 0,003
Justesse en %	5,2	6,3
Répétabilité en %	2,6	5,9

**Tableau IV- 9** : Valeurs des limites de détection du blanc, de détection et de quantification de la silice sur les méthodes de dosage à 410 et 800 nm. La précision la justesse et la répétabilité pour chacune d'elles sont également données.

La présence de fer(III) et de phosphore en solution pour la méthode à 410 nm ou la présence d'ions chlorures et aluminium pour la méthode à 800 nm interfèrent sur le dosage de l'acide orthosilicique. Pour ces quatre éléments, la concentration à partir de laquelle il y a une interférence avec le dosage du silicium a été déterminée. Seul le P interfère pour de très faibles concentrations. Par conséquent, en dehors du P, il est facile d'éviter les interférences liées à la présence de fer(III), aluminium et aux ions chlorure en diluant les solutions dans lesquelles on souhaite réaliser un dosage de l'acide orthosilicique.

Les méthodes développées permettent de quantifier la teneur en silicium dans les échantillons et de déterminer le degré de polymérisation de la silice en solution à un instant t. Elles permettent également de connaître la proportion de chaque espèce en solution.

# 5. Comportement du silicium au cours de la reprise à l'eau du calciné

---

Les études préliminaires à ce travail n'ont permis de détecter le silicium qu'uniquement sous forme de quartz dans le calciné. Il est donc surprenant de retrouver du silicium en solution alors que la solubilité du quartz est de 15 mg/L dans l'eau (à 100 °C) [21]. Les concentrations en silicium mesurées dans les solutions de reprise à l'eau sont largement supérieures à cette solubilité. Elles sont par exemple de 780 et de 600 mg/L après 30 minutes de dissolution à des ratios L/C de 2,5 et 1,5 respectivement. Ceci amène à se demander si les conditions du procédé, notamment l'étape d'empâtage, pourrait favoriser la dissolution du quartz lors de la reprise à l'eau du calciné. Outre ce fait, les solubilités reportées dans la littérature montrent que la silice amorphe est plus soluble que le quartz dans l'eau (0,3 mg/L à 90 °C). Cette valeur de solubilité est également en-deçà de celle mesurée lors de la reprise à l'eau. De plus il n'est pas possible thermodynamiquement que de la silice amorphe soit dissoute et reprécipite à nouveau sous forme amorphe. Ce qui nous a conduit à supposer que le silicium est contenu dans des phases autres que le quartz de type silicates et ceci d'autant plus que dans le chapitre 2 nous avons montré qu'en hydrométallurgie, en particulier en milieu acide, les concentrations élevées en silice sont souvent liées à des silicates ayant une certaine facilité à être lixiviée par les acides. Ainsi, dans le calciné des minéraux autres que le quartz pourraient contenir du silicium et seraient dissouts lors de la reprise à l'eau.

La composition chimique de la phase silice qui précipite mérite également d'être déterminée pour savoir si le silicium précipite avec d'autres éléments. L'effet des ions sur les vitesses de dissolution et de précipitation du silicium est également un point qu'il faudrait éclaircir pour comprendre comment se forme le gel en solution.

C'est pourquoi dans ce chapitre nous intéresserons dans un premier temps à l'identification des phases porteuses de silicium et à leur dissolution pendant la reprise à l'eau du calciné. La spéciation de la phase silice qui précipite sera étudiée dans un second temps. Enfin nous terminerons ce chapitre en étudiant l'effet de la composition chimique des solutions sur les vitesses de dissolution et de précipitation du silicium à la reprise à l'eau du calciné.

### 1. Identification des phases porteuses de Si dans le calciné et comportement des espèces pendant la reprise à l'eau

Dans cette première partie nous présenterons le suivi par DRX des phases cristallines au cours de l'étape de reprise à l'eau du calciné. Une corrélation entre ce qui se passe dans la phase solide et dans la phase liquide est ensuite établie grâce à des analyses par ICP des liquides. En toute logique la disparition des éléments dans le solide est attestée par leur apparition en solution au moyen de bilan de matière. La composition chimique des phases dans les résidus déterminés à partir des analyses MEB-QEMSCAN permet également de savoir ce qui se passe dans le solide pendant la reprise à l'eau du calciné, l'outil ayant la capacité de faire des analyses chimiques des minéraux dans le solide. Des analyses par RMN du silicium sur ces résidus serviront aussi à étudier la chimie du silicium dans les solides.

Après avoir identifié les phases porteuses de silicium dans le calciné et la composition des précipités de silice par MEB-QEMSCAN et RMN, l'influence de la composition ionique sur les vitesses de dissolution et de précipitation a été étudiée en utilisant la méthode de dosage du silicium par spectroscopie UV-visible présentée au chapitre 4.

#### 1. 1. Protocole de dissolution du calciné

Une campagne expérimentale a été réalisée chez ERAMET Research pour étudier l'évolution des phases porteuses de Si au cours de la reprise à l'eau du calciné. Les expériences ont été menées dans les réacteurs de 1 L en utilisant le protocole décrit au chapitre 3.

Durant cette campagne, deux séries d'expériences ont été réalisées pour s'assurer de la répétabilité des essais. La première consiste à prélever régulièrement des échantillons au cours de la dissolution du calciné au moyen d'une seringue de 20 mL (série 1). Dans la deuxième, l'intégralité de la pulpe est récupérée à la fin de l'essai de reprise à l'eau dont la durée varie entre 0,5 et 24 heures (série 2). Les deux types expériences ont par ailleurs été réalisés par deux opérateurs différents. La composition du calciné utilisé dans chacune des séries est donnée dans le Tableau V- 1.

Elements	Al	Ca	Ce	Fe	Nb	P	S	Si	Ti
% massique série 1	4	1,5	0,4	10,8	1,1	2,3	17,3	4,4	1,3
% massique série 2	3,7	1,7	0,5	11,0	1,3	2,4	17	4,8	1,5

**Tableau V- 1 :** Composition élémentaire du calciné sur chacune des séries déterminée par ICP-MS et ICP-OES après une étape de fusion peroxyde.

Les expériences ont été réalisées pour un ratio L/C de 1 à 90 °C. Deux essais de reprise à l'eau pour des ratios L/C de 2 et 3 ont été effectués pendant 6 heures à 90 °C afin d'étudier l'influence de ce ratio sur la composition ionique des surnageants et la composition minéralogique des résidus. Ces résidus de reprise à l'eau ont été analysés par ICP, par DRX, par MEB-QEMSCAN ainsi que par RMN<sup>16</sup>.

<sup>16</sup> Les résidus de reprise en eau issus des expériences avec prélèvements ont été analysés uniquement par ICP-OES et ICP-MS.



## Chapitre 5 : Comportement du silicium au cours de la reprise à l'eau du calciné

Au LGC à Toulouse, les expériences de reprise à l'eau du calciné se sont poursuivies pour étudier l'effet du ratio L/C sur les vitesses de dissolution/précipitation du silicium et sa solubilité. Les essais ont été conduits à 90 °C pour des ratios L/C de 2, 4 et 8 dans le réacteur de 500 mL présenté au chapitre 3. Les essais ont été menés sur des temps longs (96 h). Les pulpes prélevées dans le réacteur étaient filtrées sur une membrane de 0,2 µm et les filtrats directement analysés par spectroscopie UV-visible à 800 nm. La méthode des ajouts dosés a été employée pour déterminer la concentration en acide orthosilicique dans ces échantillons (voir chapitre 4). Pour modéliser la solubilité de l'acide orthosilicique à différents ratios L/C, le logiciel PHREEQC a été utilisé. Une description du logiciel et des méthodes de calculs est faite au paragraphe 1. 2.

L'ensemble des essais présentés dans ce chapitre, ainsi que les conditions opératoires sont consignés dans le Tableau V- 2.

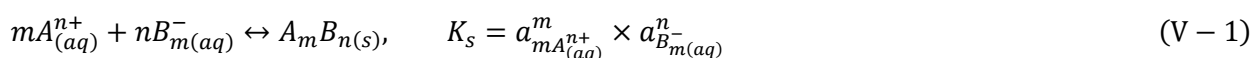
Essai Ratio L/C	Masse calciné g	Masse eau g	Température °C	Réacteurs	Série
1	500	500	90	1 L (E.R)	1
1	500	500	90	1 L (E.R)	2
2	250	500	90	1 L (E.R)	2
2	200	400	90	0,5 L (LGC)	1
3	166	500	90	1 L (E.R)	1
4	100	400	90	0,5 L (LGC)	1
8	50	400	90	0,5 L (LGC)	1

**Tableau V- 2 :** Récapitulatif des conditions opératoires utilisées au cours des différents essais de reprise à l'eau du calciné avec les différents dispositifs employés (E.R pour les réacteurs d'ERAMET Research). La série 1 correspond à des expériences avec prélèvements, la série 2 quant à elle signifie qu'après un certain temps de séjour l'intégralité de la pulpe a été récupérée pour les différentes analyses.

### 1. 2. Calculs des solubilités sous PHREEQC

#### 1.2.1. Description des méthodes de calculs

Dans les solutions aqueuses électrolytiques, les activités sont en général calculées à partir des coefficients d'activité des espèces en solution, en particulier dans les solutions non-idéales. En effet, dans celles-ci le coefficient d'activité n'est pas égal à 1 comme c'est le cas dans les solutions idéales. L'activité n'est pas égale à la concentration à l'équilibre ou à la solubilité. La solubilité d'un constituant dans une solution non idéale (ce qui est le cas des solutions de reprise à l'eau) est alors calculée en utilisant la constante d'équilibre de la réaction et les activités de chacun des constituants intervenant dans l'équilibre chimique. L'expression de l'activité est donnée par l'équation V-2, la constante d'équilibre pour un équilibre de dissolution s'écrit selon l'équation V-1. Dans celle-ci, l'activité du solide est prise égale à 1 et la constante d'équilibre correspond au produit de solubilité  $K_s$ .



$$a_i = \gamma_i \times C_{eqi} \quad (V - 2)$$

## Chapitre 5 : Comportement du silicium au cours de la reprise à l'eau du calciné

---

Avec  $a_i$  et  $\gamma_i$  respectivement l'activité et le coefficient d'activité de l'espèce  $i$ ,  $C_{\text{eqi}}$  sa molalité à l'équilibre (en mol/kg de solution).

Plusieurs modèles existent pour prendre en compte l'effet de la composition chimique des solutions et de la température pour calculer le coefficient d'activité. Dans l'ordre de complexité croissante, les modèles de coefficients d'activité les plus utilisés sont : Davies, Debye-Hückel simple ou étendus, SIT (specific ion interaction) et Pitzer.

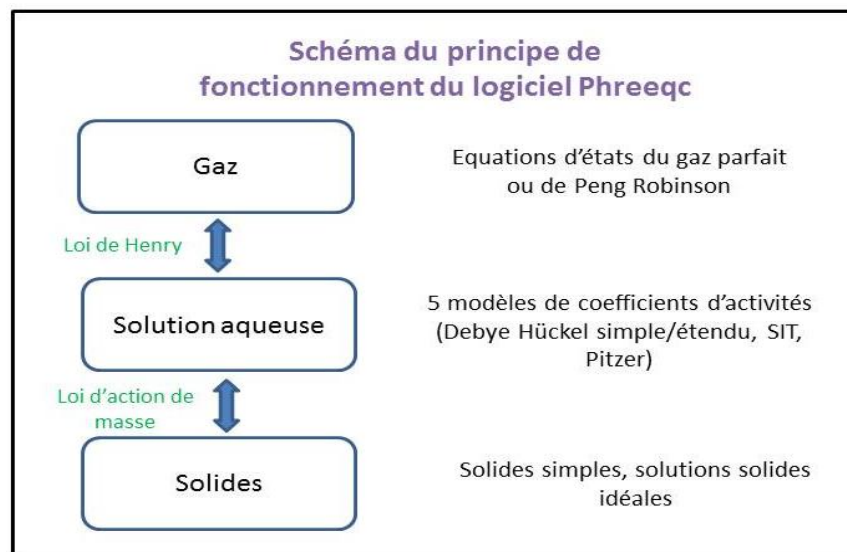
Le choix de l'outil de simulation se fait généralement sur la base de l'algorithme de calcul des équilibres chimiques en choisissant la méthode non stoechiométrique qui minimise l'enthalpie libre ou la méthode stoechiométrique basée sur les constantes d'équilibre.

PHREEQC [111] utilise la méthode stoechiométrique et a été choisi en raison de la possibilité d'utiliser plusieurs modèles de coefficients d'activité en particulier le modèle de Pitzer contrairement à d'autres logiciels tels que Factsage [112] (utilisant la méthode non stoechiométrique) qui ne propose que le modèle de Debye-Hückel simple. Ainsi, PHREEQC servira à calculer les solubilités à partir des coefficients d'activités déterminés en utilisant différents modèles.

### a. Présentation du logiciel PHREEQC et de son fonctionnement

PHREEQC est un logiciel de calcul géochimique de système triphasique (liquide, solide, gaz) développé par l'Institut des Etudes Géologiques des Etats-Unis (United States Geological Survey USGS), libre de droit. Les calculs chimiques peuvent être couplés à des équations de transfert de matière par advection ou diffusion. Il est également possible de prendre en compte les vitesses des réactions au cours des simulations. Les systèmes étudiés sont fermés ou constitués d'un ensemble de sous-systèmes fermés.

Dans un système solide-liquide-gaz, PHREEQC considère le solide en équilibre avec la solution aqueuse, laquelle est à son tour en équilibre avec la phase gazeuse. Le passage de la phase solide à la phase aqueuse et de la phase aqueuse à la phase gazeuse se fait en utilisant respectivement la loi d'action de masse et la loi de Henry. Les activités en phase gazeuse sont décrites en utilisant la loi des gaz parfaits ou celle de Peng-Robinson. Les activités des espèces en solution sont calculées à partir des modèles de coefficients d'activité cités précédemment. Le solide est considéré comme un corps simple ou multiconstituants dont la dissolution ne dépend que de sa solubilité, définie par une constante d'équilibre (Figure V- 1).



**Figure V- 1** : Schéma de fonctionnement du logiciel PHREEQC et des approches utilisées par celui-ci pour calculer les activités des espèces en phase gazeuse, liquide et solide [111].

### b. Description du code de simulation

Pour réaliser des calculs des solubilités sous PHREEQC, un fichier d'entrée propre au système est renseigné. Le système considéré ici est une solution aqueuse dont la température, le pH et les fractions molaires des constituants chimiques sont initialement définis. Des bases de données thermodynamiques sont disponibles et peuvent être complétées en y incluant des équilibres et constantes d'équilibre. A la fin d'un calcul, PHREEQC délivre toutes les espèces en solution ainsi que leurs formules chimiques, leurs molalités, leurs activités et coefficients d'activité, l'activité de l'eau. Le pH, la température, la force ionique et la densité de la solution sont également donnés. Par défaut, les vitesses des réactions sont négligées en supposant que l'équilibre thermodynamique est instantanément atteint.

Les calculs de solubilités de l'acide orthosilicique dans les solutions de reprise à l'eau du calciné ont été faits en considérant une température de 90 °C et 1 mol/l de H<sup>+</sup>. La composition utilisée est celle du calciné donnée dans le Tableau V- 1. Dans les codes, les bases de données Thermoddem et LLNL ont été exploitées. La base de données LLNL correspond à une base créée par le Lawrence Laboratory National of Livermore et porte ses initiales. Le modèle de Pitzer et les modèles d'activités décrits dans le paragraphe 1.2.2 ont été utilisés. Pour faire varier la composition ionique d'une solution, par exemple pour mimer une variation du rapport masse de liquide/ masse de calciné, il est possible de modifier la composition chimique dans le code ou en utilisant la méthode du « mélange des solutions » décrites ci-dessous.

Dans cette option, une solution 1 est créée par exemple une solution ayant la composition molaire du calciné. Cette solution 1 est ensuite mélangée à une solution 2 de composition également connue conçue sous PHREEQC. Les deux solutions sont mélangées grâce à la commande « mix » de PHREEQC. PHREEQC calcule alors la composition chimique de la nouvelle solution (solution 3 à l'équilibre Figure V- 2). Cette stratégie permet, par exemple, de réaliser des dilutions ou de rajouter un ou plusieurs composés à la solution 1 initiale pour étudier l'effet de plusieurs composés chimiques sur la solubilité.



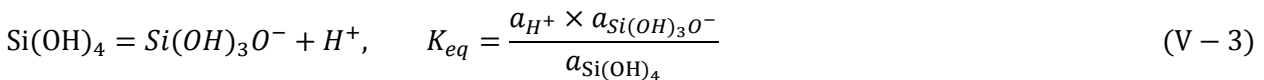
**Figure V- 2** : Schéma du principe de calcul des activités sous PHREEQC en utilisant des mélanges de solutions.

**Les simulations pour calculer la solubilité de l'acide orthosilicique à la reprise à l'eau du calciné ont été réalisées en utilisant le « mélange des solutions ».** Ceci, en créant à chaque fois une solution dont la composition est celle du calciné et en la mélangeant avec une quantité d'eau pour obtenir le ratio L/C désiré.

### 1.2.2. Les modèles d'activité utilisés

L'activité de l'acide orthosilicique a été déterminée en utilisant deux modèles thermodynamiques différents (afin de discriminer les effets de la composition des solutions en termes de force ionique et d'interactions spécifiques) : le modèle de Debye-Huckel étendu (équation V-3) [31] et le modèle de Pitzer (équation V-4) [92].

En milieu acide, le silicium soluble existe majoritairement sous forme  $\text{Si}(\text{OH})_4$ . Pour modéliser l'activité de l'acide orthosilicique (équation V-4) et calculer ensuite sa solubilité, la constante d'équilibre ( $K_{eq} = 9,8$  à  $25$  °C) de l'équation V-3 et la loi de Van't Hoff pour prendre en compte l'effet de la température ont été utilisées.



$$a_{\text{Si}(\text{OH})_4(\text{aq})} = \gamma_{\text{Si}(\text{OH})_4} \cdot [\text{Si}(\text{OH})_4]_{eq} \quad (\text{V} - 4)$$

$a_{\text{Si}(\text{OH})_4(\text{aq})}$  : activité de l'acide orthosilicique  $\text{Si}(\text{OH})_4$ ,

$\gamma_{\text{Si}(\text{OH})_4}$  : coefficient d'activité de l'acide orthosilicique en (L/mol),

$[\text{Si}(\text{OH})_4]_{eq}$  : concentration en acide orthosilicique à l'équilibre (mol/L),

$a_{\text{H}^+}$  : activité de  $\text{H}^+$

#### Modèle de Debye Hückel étendu

Il considère que le coefficient d'activité dépend essentiellement de la force ionique  $I$ , de la valence des ions  $z_i$  et de la distance minimale  $d$  d'approche des ions. Les paramètres  $A$  et  $B$  dans l'équation V-5 ne dépendent que de la température et sont définis par les équations V-6 et V-7.

$$\ln \gamma_{\text{Si}(\text{OH})_4} = - \frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + Bd\sqrt{I}} + BI \quad (\text{V} - 5)$$

$$A = \sqrt{2\pi N_A \rho} \left( \frac{e^2 \times B}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r k_B T} \right) \quad (\text{V} - 6)$$

## Chapitre 5 : Comportement du silicium au cours de la reprise à l'eau du calciné

$$B = \sqrt{\frac{2F^2\rho}{\varepsilon_0\varepsilon_rRT}} \quad (V-7)$$

Dans les équations V-5, V-6 et V-7,  $N_A$  est le nombre d'Avogadro ( $6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ),  $\rho$  est la masse volumique de la solution en  $\text{kg/m}^3$ ,  $\varepsilon_0$  et  $\varepsilon_r$  respectivement les permittivités du vide ( $\text{C}^2\text{J/m}$ ) et la constante dielectrique relative du milieu.  $R$  ( $\text{J/mol/K}$ ),  $k_B$  ( $\text{J/K}$ ),  $T$  ( $\text{K}$ ) et  $e$  ( $\text{C}$ ) dans l'ordre sont la constante des gaz parfaits, la constante de Boltzmann, la température et la charge d'un électron.

### Modèle de Pitzer

Il est très adapté pour les solutions non idéales. Le modèle permet de calculer les coefficients d'activités des ions en prenant en compte les interactions électrostatiques à courtes et longues portées qui existent entre eux en solution. L'expression générale du modèle est donnée par l'équation V-8, elle montre ainsi qu'il est possible connaissant les paramètres d'interactions de prendre en compte des interactions multiples. Pour cette étude, l'équation V-8 a été simplifiée pour aboutir à l'équation V-9 proposée par Azaroual [113] où seuls les paramètres d'interactions binaires  $\lambda_{Si(OH)_4-i}$  entre l'acide orthosilicique et les ions en solution ont été considérés.

$$\ln\gamma_i = \ln\gamma_i^{DH} + \sum_j \lambda_{ij}(I)m_j + \sum_j \sum_k C_{ijk}m_jm_k + \dots \quad (V-8)$$

$$\ln\gamma_{Si(OH)_4} = 2\left(\sum_n m_n \lambda_{Si(OH)_4-n} + \sum_c m_c \lambda_{Si(OH)_4-c} + \sum_a m_a \lambda_{Si(OH)_4-a}\right) \quad (V-9)$$

$$\lambda_{Si(OH)_4-i} = 0.656 \left( \frac{IZ_i}{r_{e,i}} \right) - 0.287 \quad (V-10)$$

$z_i$ : valence ou charge de l'acide orthosilicique (neutre en milieu acide et sous forme d'anions en milieu basique, voir équation V-3)

$I$ : force ionique en mol/L ( $I = \frac{1}{2}(\sum Z_i^2 C_i)$ ),

$m_{n,c,a}$ : molalité des espèces neutres (n), des anions (a) et des cations (c) en mol/kg,

$\lambda_{SiO_2(aq)-n,c,a}$ : paramètres d'interactions binaires du modèle de Pitzer pour les espèces neutres (n), les cations (c) et les anions (a),

$r_{e,i}$ : rayons des ions en (m),

$Z_i$ : charge effective pour un soluté i.

L'inconvénient de ce modèle est que les paramètres d'interactions binaires ( $\lambda$ ) disponibles dans les bases de données sont limités à quelques ions et par ailleurs peu documentés dans la littérature. Dans cette étude les paramètres d'interactions binaires considérés correspondent aux interactions de type :  $\text{H}_4\text{SiO}_4\text{-HSO}_4^-$ ,  $\text{H}_4\text{SiO}_4\text{-SO}_4^{2-}$  et  $\text{H}_4\text{SiO}_4\text{-Ca}^{2+}$ . Ce sont les seuls paramètres trouvés dans la littérature par rapport à la composition des solutions étudiées.

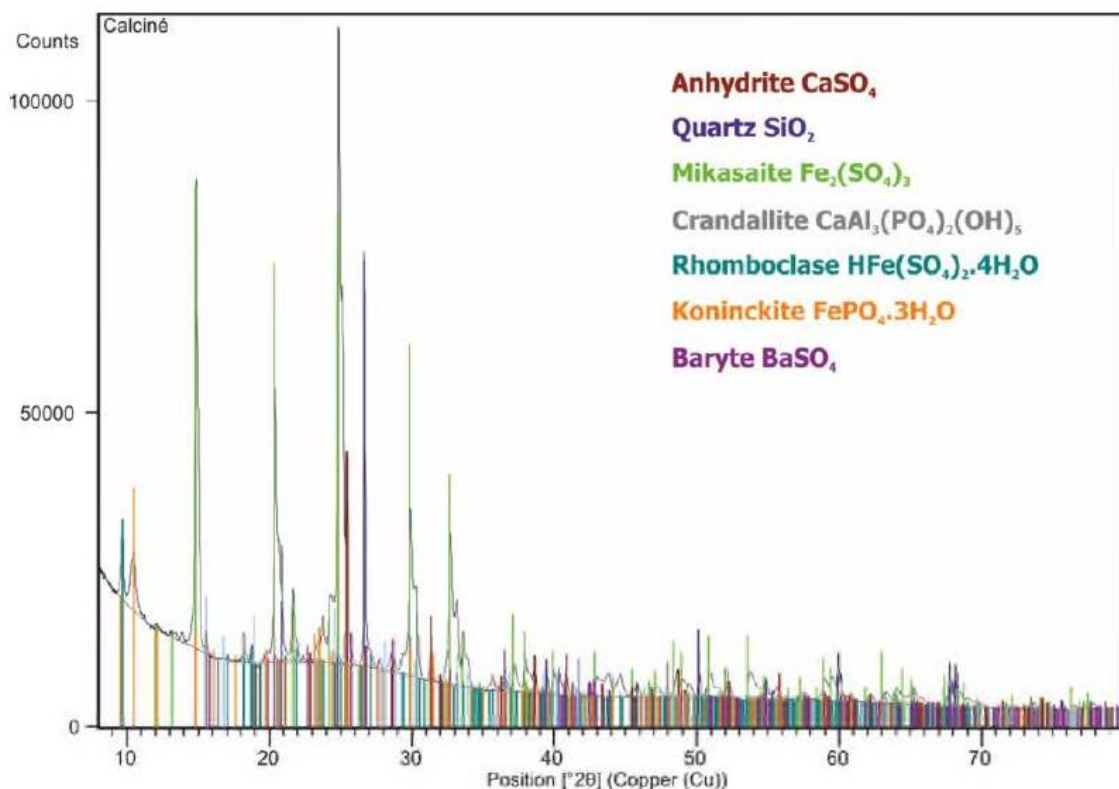
Paramètres d'interactions binaires $\lambda_{ij}$	Valeurs
$H_4SiO_4-HSO_4^-$	0,090
$H_4SiO_4-SO_4^{2-}$	0,085
$H_4SiO_4-Ca^{2+}$	-0,238

**Tableau V- 3 :** Paramètres d'interactions binaires utilisés sous PHREEQC pour calculer les coefficients d'activité de l'acide orthosilicique dans les solutions de reprise à l'eau du calciné [113].

### 1. 3. Evolution des phases minérales au cours de la reprise en eau du calciné

#### 1.3.1. Analyses DRX des résidus

Le spectre DRX du calciné est représenté sur la Figure V- 3. Il montre que le quartz est la seule phase cristalline porteuse de silicium notablement identifiée. Cependant, d'autres phases cristallines présentes sur ce diffractogramme peuvent contenir du silicium, l'élément Si étant connu pour se substituer aux sulfates présents dans certaines phases. Ainsi, l'anhydrite, la mikasaïte, la rhomboclase et la crandallite sont susceptibles de contenir du silicium [114].



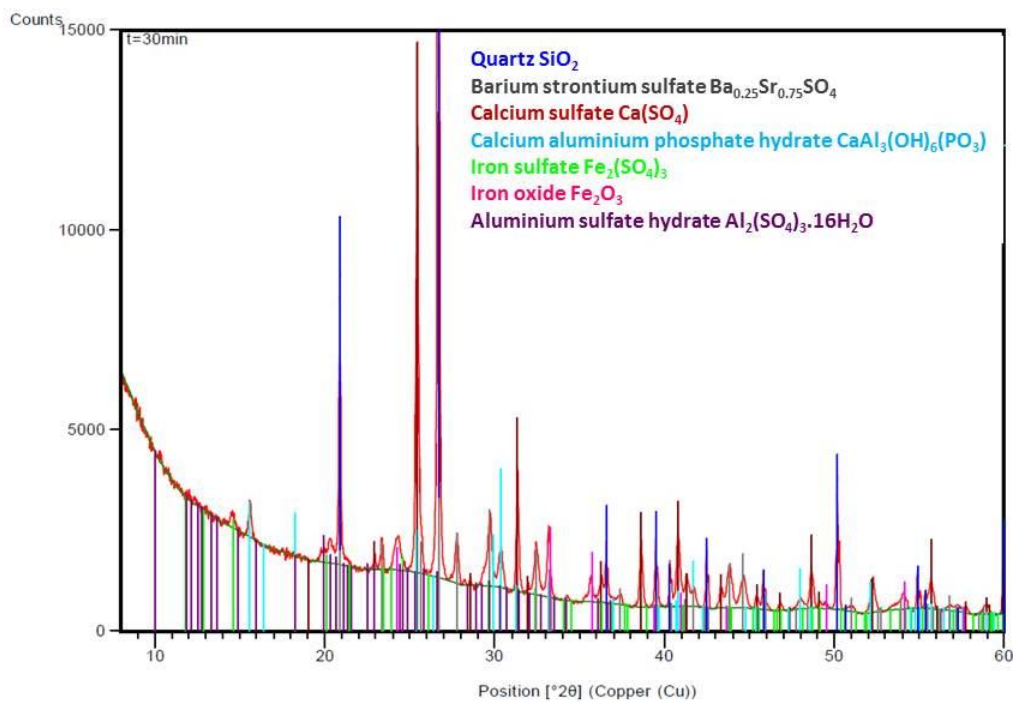
**Figure V- 3 :** Spectre DRX du calciné avant l'étape de dissolution (reprise à l'eau du calciné).

La Figure V- 4 montre qu'après 30 minutes de lixiviation, les phases cristallines majoritaires dans le résidu sont le quartz et l'anhydrite. Les sulfates de fer (mikasaïte et rhomboclase) sont



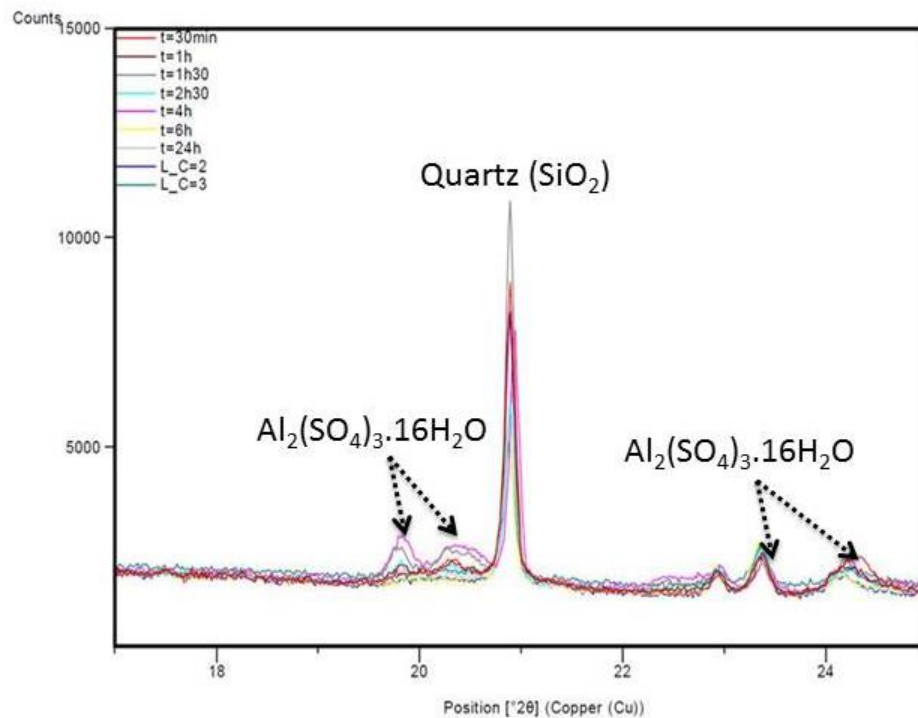
## Chapitre 5 : Comportement du silicium au cours de la reprise à l'eau du calciné

en grande partie lixiviés et apparaissent à l'état de traces. La crandallite est partiellement attaquée et est présente en faible proportion dans les résidus. Un sulfate d'aluminium à l'état de traces et mal cristallisé dont les spectres se présentent en raies élargies et non en raies fines comme les phases cristallines classiques est également identifié (Figure V- 4). Celle-ci n'est pas naturelle, puisqu'il y a très peu de soufre dans le minerai entrant dans le procédé. Elle est donc formée au cours des étapes précédentes notamment à l'empâtage ou à la lixiviation où des quantités importantes d'acide sulfuriques sont utilisées. Cette phase se dissout lentement car elle est présente pendant les 4 premières heures de l'essai et finit par disparaître. Ceci montre en revanche que si la silice précipitait sous une forme cristalline ou mal cristallisée il serait possible de la détecter à l'état de traces en DRX au vu des quantités de silice qui précipitent que nous avons pu observer à un ratio L/C de 1,5 (780 mg/L de Si) [22].



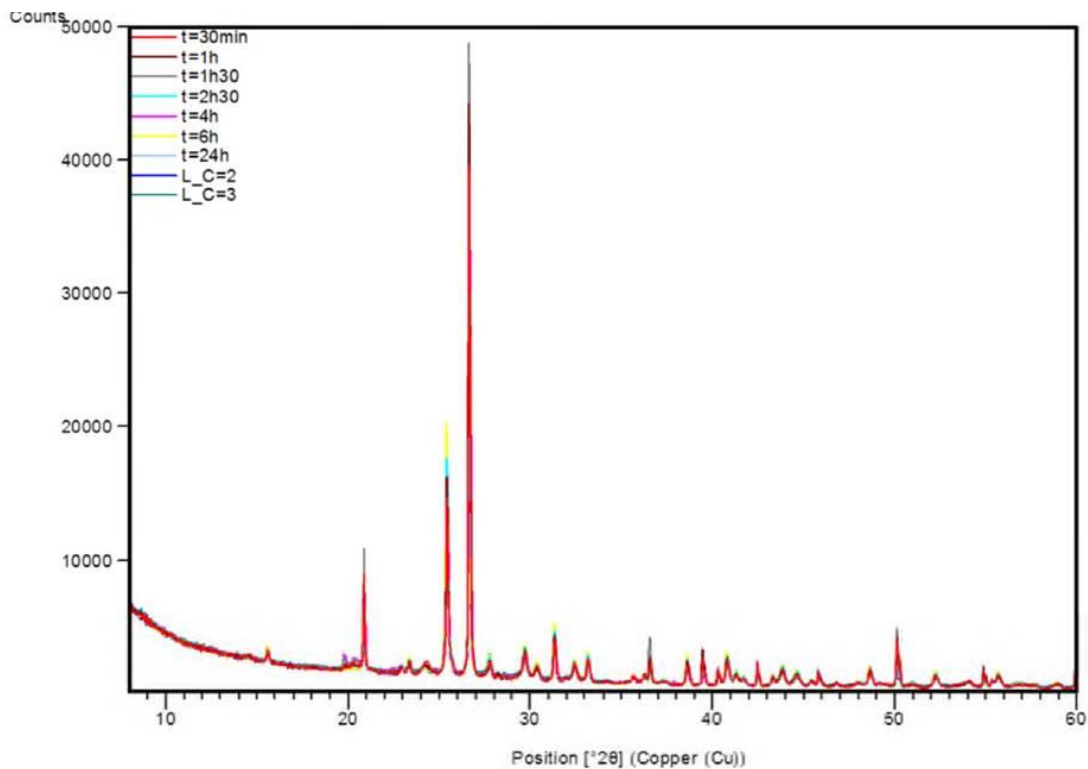
**Figure V- 4 :** Spectres en DRX du résidu de reprise à l'eau après 30 minutes de dissolution du calciné. Le résidu est issu de l'expérience de reprise à l'eau après un temps de séjour de 30 minutes à un ratio L/C de 1 et 90 °C.

Les sulfates de fer ne sont visibles que sur le diffractogramme à 30 minutes de la Figure V- 4. Seuls l'anhydrite et le quartz sont présents sur tous les diffractogrammes comme l'indique la Figure V- 5. La superposition de leurs spectres au cours du temps montre qu'ils ne sont pas dissous pendant l'étape de reprise à l'eau du calciné. Ils correspondent aux pics à 21° sur le diffractogramme de la Figure V- 5.



**Figure V- 5** : Spectres DRX des résidus obtenus à différents temps de séjour à partir des expériences à un ratio L/C de 1 et 90 °C. Le diffractogramme est un zoom sur les positions 18 et 24° pour visualiser l'évolution du sulfate d'aluminium détecté sur la Figure V- 5. Les spectres aux ratios L/C de 2 et 3 ont été obtenus à partir de résidus collectés après 6 h de reprise en eau du calciné.

Le diffractogramme complet (position 2θ de 10 à 60°) présentant les spectres des résidus à différents temps de séjour à un ratio L/C de 1, aux ratios L/C de 2 et 3 sont donnés dans la Figure V- 6. Le sulfate de calcium et le quartz apparaissent sur tous les diffractogrammes quels que soient le temps de séjour et le ratio L/C. Leurs pics apparaissent aux mêmes angles sur le diffractogramme.



**Figure V- 6** : Spectres en DRX des résidus de reprise en eau à différents temps de séjour à un ratio L/C de 1 et pour des ratios L/C de 2 et 3 après 6 heures de reprise en eau du calciné.

L'hypothèse selon laquelle les conditions des étapes précédentes du procédé pourraient conduire à la dissolution du quartz peut définitivement être écartée. Celui-ci n'évolue visiblement pas au cours de la dissolution du calciné. Les minéraux dissous sont des sulfates de fer et la crandallite. Ainsi, l'hypothèse selon laquelle le silicium se substitue aux atomes de soufre dans les structures de types sulfates de fer ou d'aluminium permettrait d'expliquer la présence importante de silicium en solution lors de l'étape de reprise à l'eau du calciné. La dissolution de ces phases a également été étudiée par des analyses ICP des liquides.

### 1.3.2. Analyses par ICP des surnageants

La concentration de toutes les espèces présentées dans le Tableau V- 1 a été suivie au cours de la dissolution du calciné. La Figure V- 7 montre que les concentrations en Fe, Al, P, Ca dans les surnageants augmentent dans les solutions de reprise à l'eau du calciné pendant la première demi-heure puis restent constantes. Ces résultats sont ainsi en bon accord avec la disparition des phases porteuses de fer et la crandallite sur le diffractogramme de la Figure V- 4 et des résultats internes portant sur l'évolution de la composition chimique des solutions au cours de la reprise à l'eau [22].

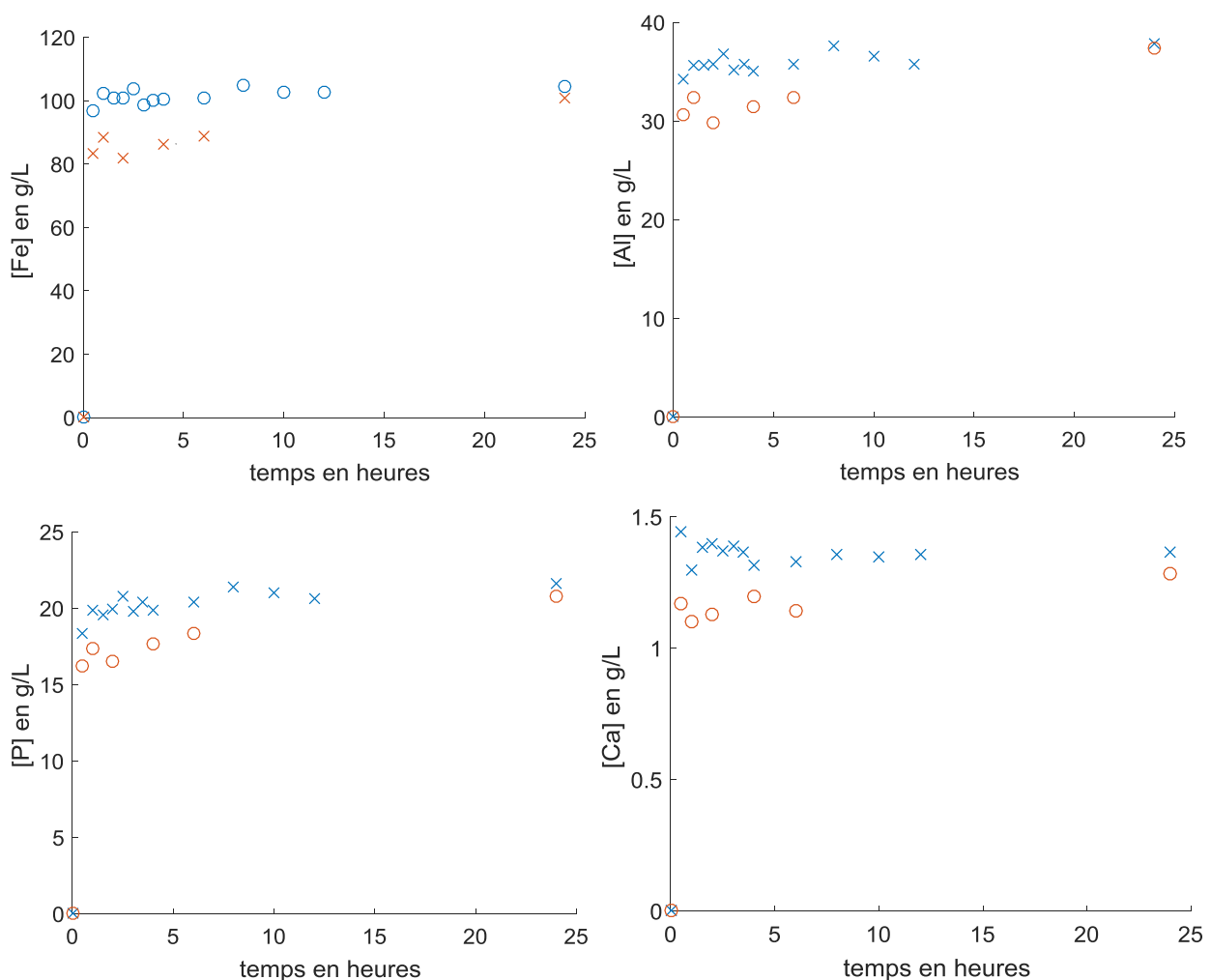
A partir des résultats des analyses ICP du calciné donnés dans le Tableau V- 1, le rendement de dissolution de ces éléments a été calculé. Ainsi après 30 minutes, en calculant par exemple les rendements de dissolution de la série 2, ils sont de 97,2% pour l'aluminium et 9,1% pour le calcium et respectivement de 101,5% et 84,4% pour le fer et le phosphore. Le rendement du fer supérieur à 100% provient de l'incertitude sur l'analyse du calciné d'environ  $\pm 5\%$ .

## Chapitre 5 : Comportement du silicium au cours de la reprise à l'eau du calciné

Les rendements de dissolution après 30 minutes pour les deux types d'expériences sont donnés dans le Tableau V- 4. La différence sur les rendements de dissolution est due à la différence de composition chimique des calcinés.

Elements	Al	Ca	Ce	Fe	Nb	P	S	Ti
Rendement en % massique série 1	76,9	7,4	67,0	76,8	61,3	73,7	76,8	53,3
Rendement en % massique série 2	96,2	8,0	72,3	89,2	67,7	85,0	90,5	57,3

**Tableau V- 4** : Rendement de dissolution des éléments dans le calciné après 30 minutes de reprise à l'eau du calciné pour les deux séries d'expériences. Les analyses sont effectuées par ICP sur les surnageants.

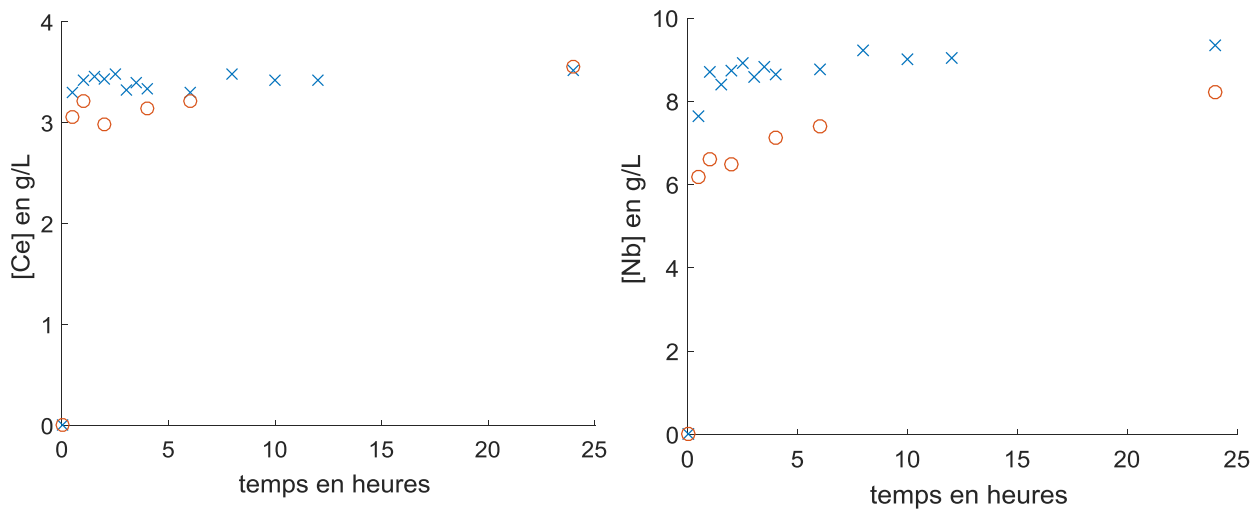


**Figure V- 7** : Concentrations en Fe, Al, P, Ca dans les surnageants en fonction du temps au cours des expériences de reprise à l'eau du calciné à un ratio L/C de 1 à 90 °C. Les ronds (O) représentent les expériences avec prélèvements (série 1), les croix (x) les expériences à différents temps de séjour (série 2 chaque point représente une expérience).

## Chapitre 5 : Comportement du silicium au cours de la reprise à l'eau du calciné

L'évolution de la concentration des éléments de valeurs, à savoir le Nb et Ce (traceur des autres terres rares) est donnée dans la Figure V- 8. Leurs rendements de dissolution excèdent les 60% après 30 minutes de reprise à l'eau comme indiqué dans le Tableau V- 4.

Les Figure V- 7 et Figure V- 8 comparent également les concentrations des espèces dissoutes pour les deux types d'expériences : expériences avec prélèvements et à différents temps de séjour. Elle montre que le protocole est reproductible, le comportement des espèces mis en solution est le même. Il peut cependant être constaté des différences de concentrations entre les deux types d'expériences. Les concentrations mesurées sur la série 1 sont plus faibles que sur la série 2, cela peut s'expliquer par la différence de composition des calcinés utilisés sur chacune des séries. Les teneurs élémentaires étant plus élevées sur la série 2, ce qui se traduit par des concentrations plus élevées en solution que sur la série 1.

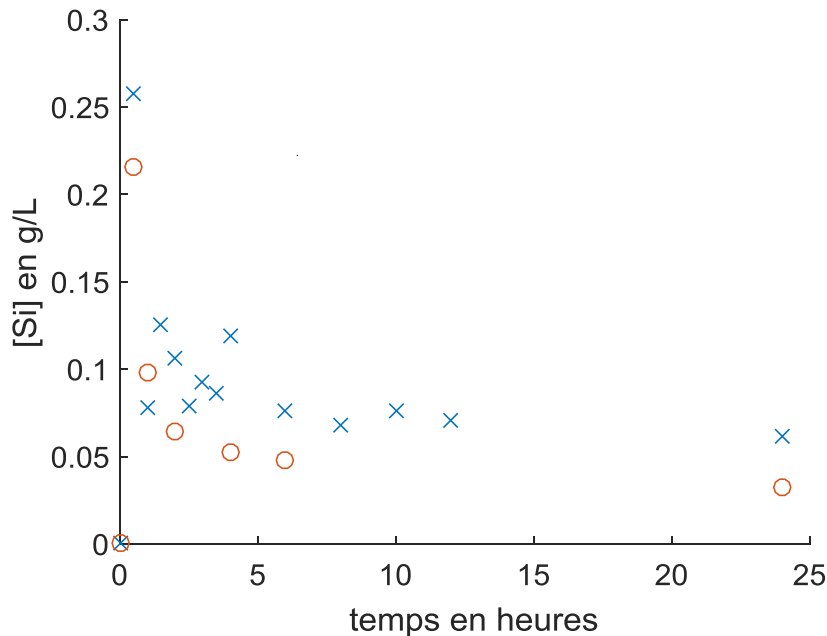


**Figure V- 8 :** Concentrations en Nb et Ce au cours du temps pendant les expériences de dissolution du calciné à un ratio L/C de 1 à 90 °C. Les ronds (O) représentent les expériences avec prélèvements, les croix (x) les expériences à différents temps de séjour (chaque point représente une expérience).

La Figure V- 9 présente les résultats obtenus pour le silicium. Celle-ci montre dans un premier temps une augmentation de la concentration en Si puis une diminution de sa concentration pendant les cinq premières heures. Des valeurs constantes respectivement de 0,06 et 0,03 g/L de Si sont obtenues pour les expériences à différents temps de séjour et avec prélèvements au bout de 24 h. Les concentrations en Si mesurées dans les deux cas après 30 minutes de dissolution du calciné sont de 0,27 et 0,23 g/L, respectivement, ce qui est relativement faible et surprenant par rapport à des études internes mentionnées au début de ce chapitre où les concentrations mesurées par ICP-OES dans les surnageants étaient de 0,78 et 0,6 g/L respectivement à des ratios L/C de 1,5 et 2,5 [22]. Ces concentrations sont donc approximativement trois fois plus élevées que celles mesurées ici. Toutefois, comme les échantillons n'ont pas été stabilisés avant leur analyse par ICP, et que le délai entre les prélèvements et les analyses était beaucoup plus élevé que dans les études citées précédemment, un doute subsiste sur la représentativité de ces mesures.

## Chapitre 5 : Comportement du silicium au cours de la reprise à l'eau du calciné

En effet, le silicium peut précipiter entre le temps de prélèvement et l'analyse donnant lieu à la formation d'espèces colloïdales non analysées par ICP-OES. Les teneurs en silicium présentées sur la Figure V- 9 seraient ainsi sous-estimées. L'évolution de la concentration en Si entre 0 et 6 heures montre toutefois une diminution de la concentration en Si qu'il est possible d'attribuer à un phénomène de précipitation.



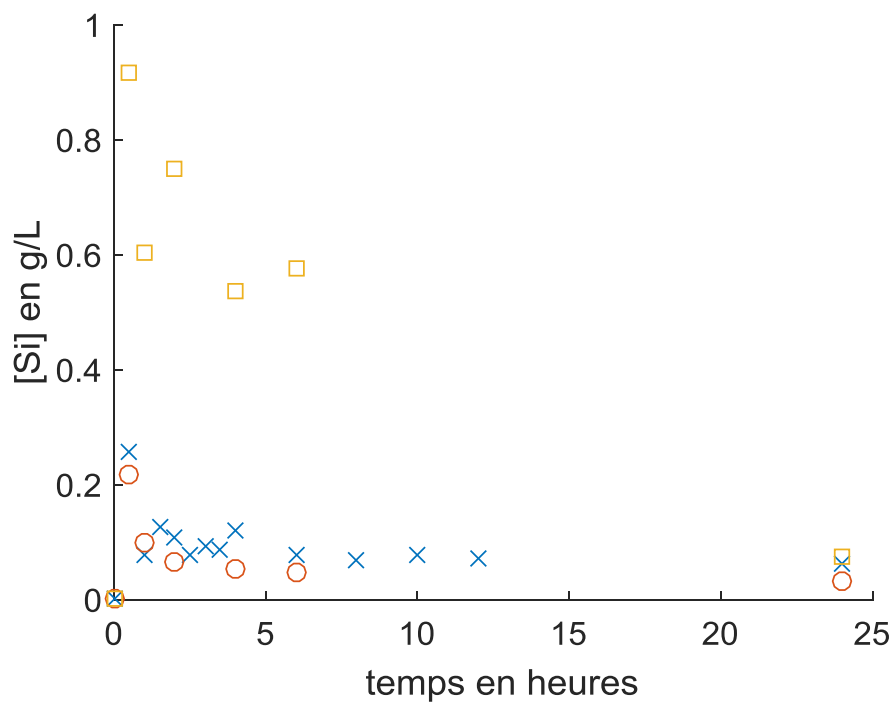
**Figure V- 9** : Concentrations en silicium dans les échantillons analysés par ICP-OES. Les conditions de reprise à l'eau du calciné sont les mêmes que celles des Figure V- 7 et Figure V- 8. Les ronds (O) représentent les expériences avec prélèvements, les croix (x) les expériences à différents temps de séjour.

Pour quantifier cette fraction de silice colloïdale résultant potentiellement de la précipitation de silicium soluble dans les échantillons, nous avons utilisé un protocole qui consiste à évaporer les surnageants issus des expériences de la série 1 « avec prélèvements » pour faire précipiter tous les sels métalliques et le silicium dans une phase solide. Cette phase solide est ensuite mise en solution au cours d'une étape de fusion au peroxyde de sodium  $\text{Na}_2\text{O}_2$  à 300 °C avant d'être analysée. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure V- 10. Celle-ci montre une différence de concentration en silicium importante entre les surnageants directement analysés et ceux traités par le protocole décrit ci-dessus.

Cette différence confirme qu'une partie du silicium précipite sous forme de colloïdes dans les échantillons avant l'analyse et que ce silicium n'est donc pas analysé par ICP. Par conséquent, les concentrations réelles en silicium soluble au cours de la dissolution du calciné à un ratio L/C de 1 sont données par la courbe issue des analyses par ICP-OES des surnageants traités.

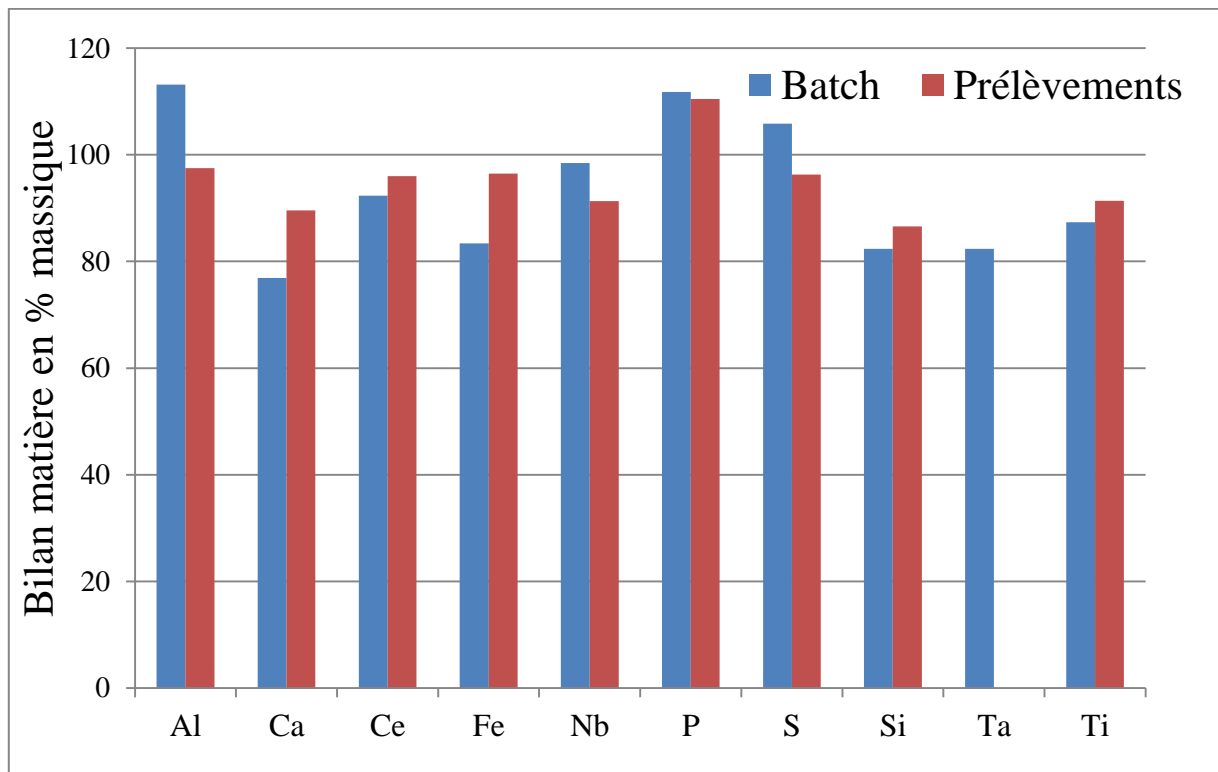
La concentration en silicium décroît donc moins vite pour atteindre une valeur constante proche de 0,08 g/L équivalente à la solubilité en Si mesurée précédemment [22].





**Figure V- 10** : Concentration en silicium mesurée par ICP-OES au cours de la reprise à l'eau du calciné à un ratio L/C de 1. Les croix (×) et les ronds (O) représentent les surnageants analysés directement, les carrés (□) correspondent aux surnageants traités par évaporation et fusion peroxyde.

Le bilan matière pour les deux types d'expériences est donné dans la Figure V- 11. Celui-ci est obtenu à partir des analyses ICP du calciné présenté dans le Tableau V- 1 et des analyses ICP sur les résidus, les eaux de lavage et les surnageants. Pour les expériences avec prélèvements le bilan a été réalisé à partir des analyses ICP sur les échantillons évaporés pour avoir un meilleur bilan sur le Si. Les pourcentages excédant les 100% sur ce bilan matière pourraient être dus à des incertitudes sur les analyses du calciné sur ces éléments. La différence entre les deux séries est comme expliquée plus haut liée à une différence de composition chimique des calcinés.



**Figure V- 11** : Bilan matière pour les deux types d'expériences de reprise à l'eau du calciné menées à un ratio L/C 1 et à 90 °C. Les résultats sont assez proches entre les deux types d'expériences, les pourcentages massiques sont supérieurs à 80%, ce qui montre qu'on récupère à peu près 80% des éléments initialement présents dans le calciné grâce à ce protocole.

### 1.3.1. Conclusions intermédiaires

Dans cette première partie nous avons montré que le quartz est le principal minéral contenant du silicium et que les conditions du procédé n'entraînent pas sa dissolution au cours de la reprise à l'eau du calciné. Le silicium devrait être contenu dans des sulfates de fer et la crandallite qui sont rapidement dissous. Au bout d'une demi-heure le rendement de dissolution du fer et de l'aluminium, éléments majoritaires dans ces minéraux sont tous les deux supérieurs à 75% (Tableau V- 4). Leur dissolution conduit au relargage du silicium en solution, une fois en solution celle-ci précipite sous forme amorphe. La composition chimique de cette phase silice amorphe a été étudiée par MEB-QEMSCAN et par RMN.

## 2. Etude de la spéciation de la silice dans les résidus de reprise à l'eau

### 2. 1. Analyses MEB-QEMSCAN

L'outil MEB-QEMSCAN permet d'obtenir la composition chimique de toutes les phases (cristallines, non cristallines) dans les résidus. Pour différencier les pixels liés au quartz de ceux de la silice amorphe l'appareil se base uniquement sur la différence de composition chimique qui existe entre les deux phases. En général l'abondance en silicium dans un grain de quartz ( $\text{SiO}_2$  pur) est beaucoup plus importante que dans un grain de silicium ( $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), lequel peut contenir beaucoup plus d'impuretés comme l'eau ou des sels dans son réseau, ce qui est rare

## Chapitre 5 : Comportement du silicium au cours de la reprise à l'eau du calciné

pour du quartz dont la structure cristalline contient difficilement des impuretés. Grâce à cet écart de la teneur en silicium dans du quartz, de la silice amorphe et des silicates l'appareil peut distinguer chacune de ces phases et donner leurs compositions élémentaires.

Les analyses ont été réalisées en prélevant une fraction de solides dans chacun des résidus issus des expériences de la série 2 c'est-à-dire à différents temps de séjour de reprise à l'eau à un ratio liquide/calciné de 1. Par conséquent, les analyses ne sont pas représentatives de l'intégralité de l'échantillon mais seulement de la fraction prélevée. A cause de cela, il ne serait pas prudent de faire des comparaisons entre les échantillons. En revanche, nous pouvons nous intéresser dans un premier temps à la proportion de la silice amorphe par rapport à d'autres phases silice également présente dans les résidus telles que le quartz. Puis dans un second, nous pourrions effectuer des comparaisons qualitatives sur la teneur en silice amorphe entre les différents échantillons.

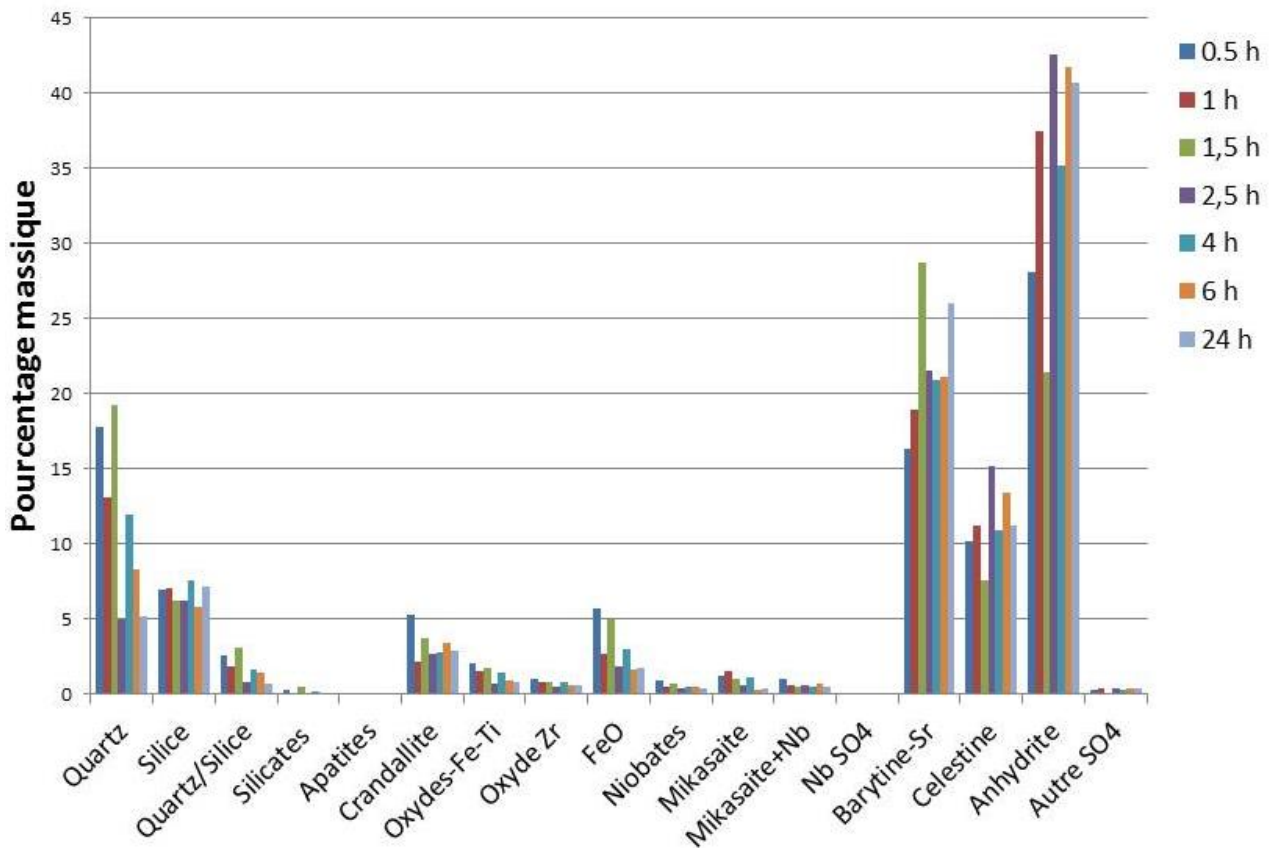
Les phases identifiées par ces analyses et leurs proportions massiques par rapport à l'ensemble des phases sont regroupées dans le Tableau V- 5. Les résultats permettent d'apprécier la proportion de chaque minéral par rapport à celle des autres dans un échantillon. Dans celui-ci nous avons également souligné en rouge les teneurs en quartz, en silice amorphe ainsi que le ratio quartz/silice amorphe pour les différents échantillons. La silice amorphe identifiée dans ce tableau est celle issue du processus de précipitation de la silice abordée au paragraphe 1.3.2.

Formule chimique	Phases identifiées	L/C de 1 entre 0,5 et 24h							L/C de 2 après 6 h	L/C de 3 après 6 h
		0,5	1	1,5	2,5	4	6	24		
SiO <sub>2</sub>	Quartz	17,77	13,1	19,26	4,94	12	8,32	5,22	14,61	2,71
SiO <sub>2</sub>	Silice	6,99	7,03	6,24	6,27	7,53	5,76	7,16	6,65	4,28
	Quartz/Silice	2,54	1,86	3,09	0,79	1,59	1,44	0,73	2,20	0,63
M+SiO <sub>3</sub>	Silicates	0,24	0,08	0,45	0,05	0,15	0,07	0,04	0,14	0,04
Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub>	Apatites	0,09	0,1	0,1	0,08	0,11	0,03	0,06	0,06	0,05
Ca(Al) <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>5</sub>	Crandallite	5,33	2,12	3,67	2,65	2,83	3,41	2,88	3,88	1,9
FeO-TiO	Oxydes-Fe-Ti	2,03	1,55	1,72	0,74	1,4	0,87	0,81	1,48	0,44
ZrO <sub>2</sub>	Oxyde Zr	0,96	0,83	0,8	0,5	0,79	0,63	0,55	0,81	1,94
FeO	Oxyde de fer	5,74	2,67	4,94	1,81	2,99	1,66	1,7	4,94	2,08
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Niobates	0,91	0,47	0,68	0,37	0,47	0,46	0,41	0,68	0,32
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Mikasaite	1,19	1,56	1,06	0,58	1,15	0,23	0,4	0,54	0,95
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Nb	Mikasaite+Nb	0,98	0,57	0,53	0,6	0,48	0,65	0,46	0,59	43,5
Nb SO <sub>4</sub>	Sulfate de Nb	0,02	0,02	0,01	0,03	0,02	0,03	0,04	0,02	0,01
(Ba,Sr)SO <sub>4</sub>	Barytine-Sr	16,3	18,9	28,76	21,55	20,9	21,1	26,06	17,22	2
SrSO <sub>4</sub>	Celestine	10,2	11,2	7,62	15,14	10,9	13,4	11,18	10,65	13,24
CaSO <sub>4</sub>	Anhydrite	28,08	37,5	21,43	42,61	35,2	41,7	40,72	36,01	21,95
SO <sub>4</sub>	Autre sulfate	0,27	0,36	0,12	0,34	0,26	0,34	0,37	0,34	0,09

**Tableau V- 5 :** Analyses par MEB-QEMSCAN des résidus obtenus pour différents prélèvements au cours d'une expérience de reprise en eau du calciné à un ratio L/C de 1 et après 6 h de reprise en eau à des ratios L/C de 2 et 3.

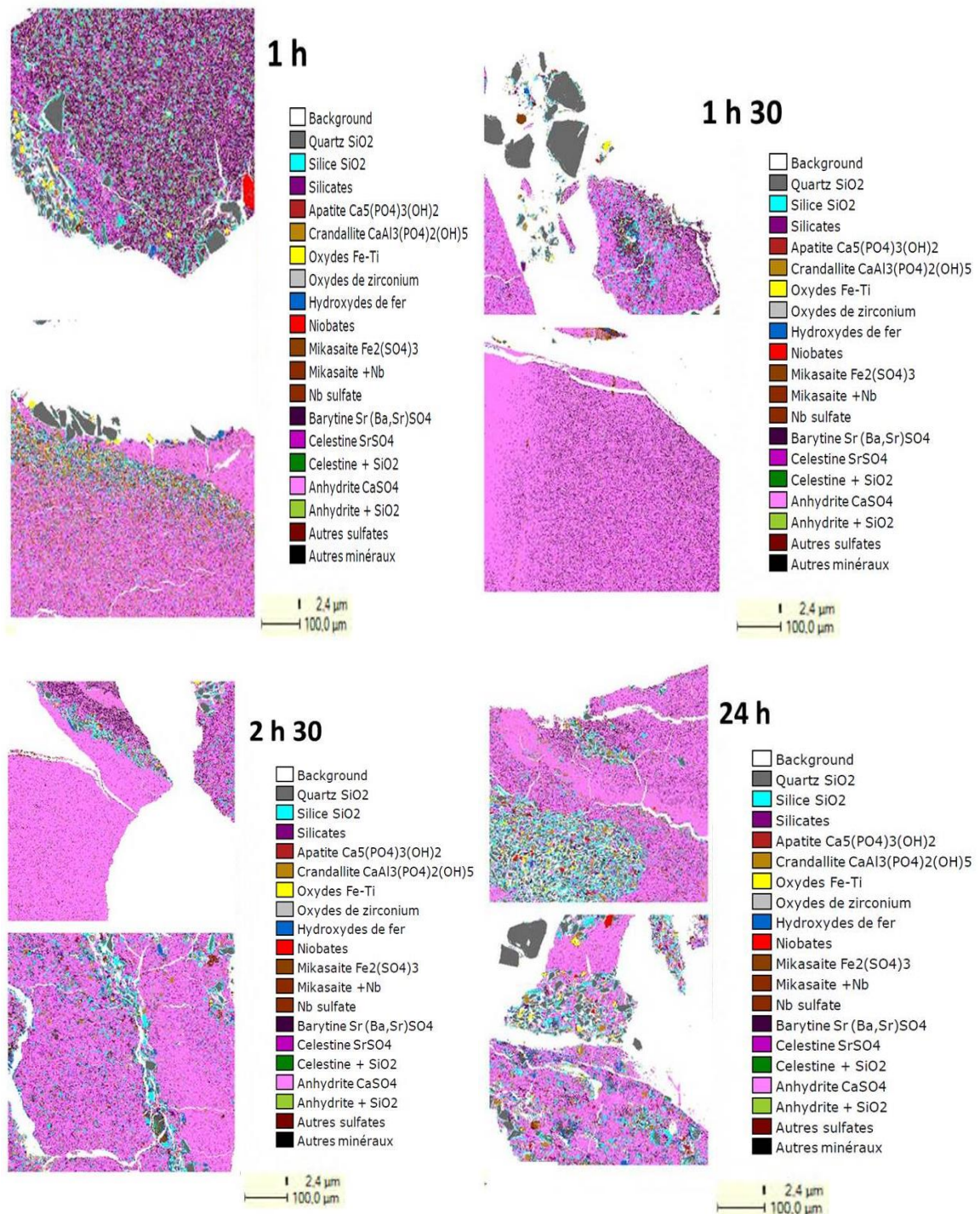
## Chapitre 5 : Comportement du silicium au cours de la reprise à l'eau du calciné

La Figure V- 12 est obtenue en traçant les proportions de chacune des phases en fonction du temps de séjour grâce aux valeurs données dans le Tableau V- 5. Elle montre que quel que soit l'échantillon, les phases majoritaires dans les résidus sont l'anhydrite, la barytine, la celestine et le quartz. La mikasaïte et la crandallite sont présentes à l'état de traces, comme montré par DRX alors que le quartz et l'anhydrite sont les phases majoritaires. La silice amorphe est également détectée par QEMSCAN et sa teneur dans chaque échantillon est indiquée dans le Tableau V- 5. La Figure V- 12 montre que la proportion en silice amorphe n'est pas négligeable quel que soit le temps de séjour. Le ratio quartz sur silice amorphe diminue au cours du temps, il passe de 2,54 à 0,5 h à 0,75 au bout de 24 h, ce qui signifie que la teneur en silice amorphe augmente. Pour un temps de reprise à l'eau de 6 h, les ratios quartz/silice amorphe sont de 2,20 et 0,63 respectivement pour des ratios liquide/calciné de 2 et 3. La teneur en silice amorphe dans les résidus varie en fonction du ratio liquide/calciné.



**Figure V- 12 :** Proportions massiques des différentes phases présentes dans les résidus de reprise en eau du calciné pour différents prélèvements pour un L/C de 1 et à 90 °C.

La Figure V- 13 présente quelques images des cartographies QEMSCAN des résidus en fonction du temps de séjour. Sur celles-ci la silice amorphe est représentée en bleu. Les cartographies montrent que la silice amorphe se retrouve très souvent en bordure des grains de quartz. Elle est également quelque fois isolée de ceux-ci, ce qui montre que l'appareil arrive à faire la distinction entre les différents grains. Les cartographies montrent aussi l'abondance de la celestine  $\text{SrSO}_4$  (en rose foncé) et de l'anhydrite dans les résidus (en rose clair).



**Figure V- 13 :** Cartographies QEMSCAN des minéraux dans les résidus de reprise à l'eau obtenues à différents temps de séjour au cours d'une expérience de reprise à l'eau du calciné à un ratio L/C de 1 et 90 °C. Sur ces cartographies il faut s'intéresser aux grains gris (quartz) et aux grains bleus (silice).

La formule chimique de la silice amorphe déterminée par MEB-QEMSCAN est SiO<sub>2</sub>, ce qui signifie d'après ces analyses que la silice en solution ne précipite pas avec d'autres éléments.



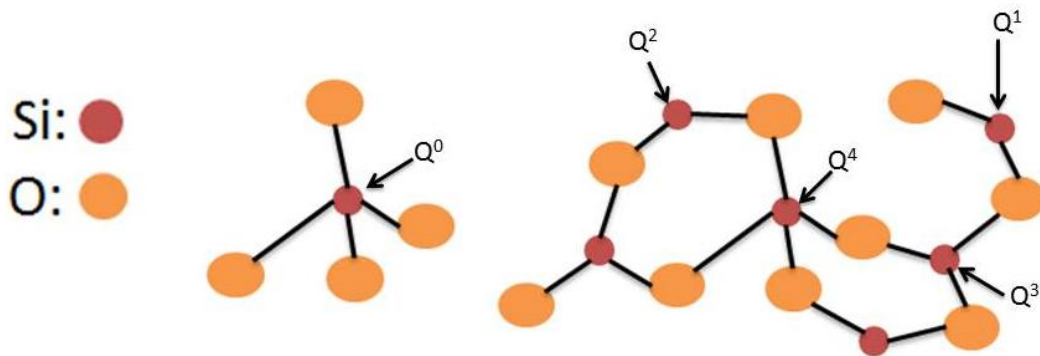
## Chapitre 5 : Comportement du silicium au cours de la reprise à l'eau du calciné

Pour vérifier ces résultats, les résidus broyés utilisés pour les analyses en DRX ont été analysés en RMN, pour s'affranchir des problèmes d'homogénéisation des échantillons.

### 2. 2. Etude de la spéciation du silicium dans les résidus par RMN

La spéciation de la silice dans les résidus a été étudiée par RMN du  $^{29}\text{Si}$  sur les échantillons prélevés à différents temps au cours d'une reprise à l'eau : 0,5, 1,5, 4, 6 et 24 heures. La RMN du  $^1\text{H}$ , du  $^{31}\text{P}$  et de  $^{27}\text{Al}$  a également été réalisée pour vérifier que le silicium ne s'associe pas à ces atomes dans sa deuxième sphère de coordination. En outre, l'objectif de ces analyses est de vérifier que les déplacements chimiques classiquement connus pour des précipités de silice amorphe obtenus dans des solutions sans sels métalliques sont similaires à ceux obtenus avec les résidus de reprise à l'eau du calciné [115] [116].

En RMN du  $^{29}\text{Si}$  il existe une nomenclature permettant de distinguer les molécules de silice plus ou moins polymérisée en fonction du nombre de liaisons Si-O-Si établi par l'atome de silicium. La nomenclature pour un atome de silicium est  $Q^n$  où  $n$  désigne ce nombre de liaisons. Par exemple pour  $n = 0$ , le silicium ne possède pas de liaisons Si-O-Si, la structure est  $Q^0$ , la formule chimique de la silice est  $\text{Si}(\text{OH})_4$  (Figure V- 14).



**Figure V- 14** : Représentation atomique des structures en  $Q^n$  pour le silicium.

Les formules chimiques des espèces en fonction de  $n$  sont données dans le Tableau V- 6.

$n$	0	1	2	3	4
$Q^n$	$Q^0$	$Q^1$	$Q^2$	$Q^3$	$Q^4$
Formule chimique	$\text{Si}(\text{OH})_4$	$(\text{OH})_3(\text{Si})(\text{OSi}\equiv)$	$(\text{OH})_2(\text{Si})(\text{OSi}\equiv)_2$	$\text{OH}(\text{Si})(\text{OSi}\equiv)_3$	$(\text{Si})(\text{OSi}\equiv)_4$

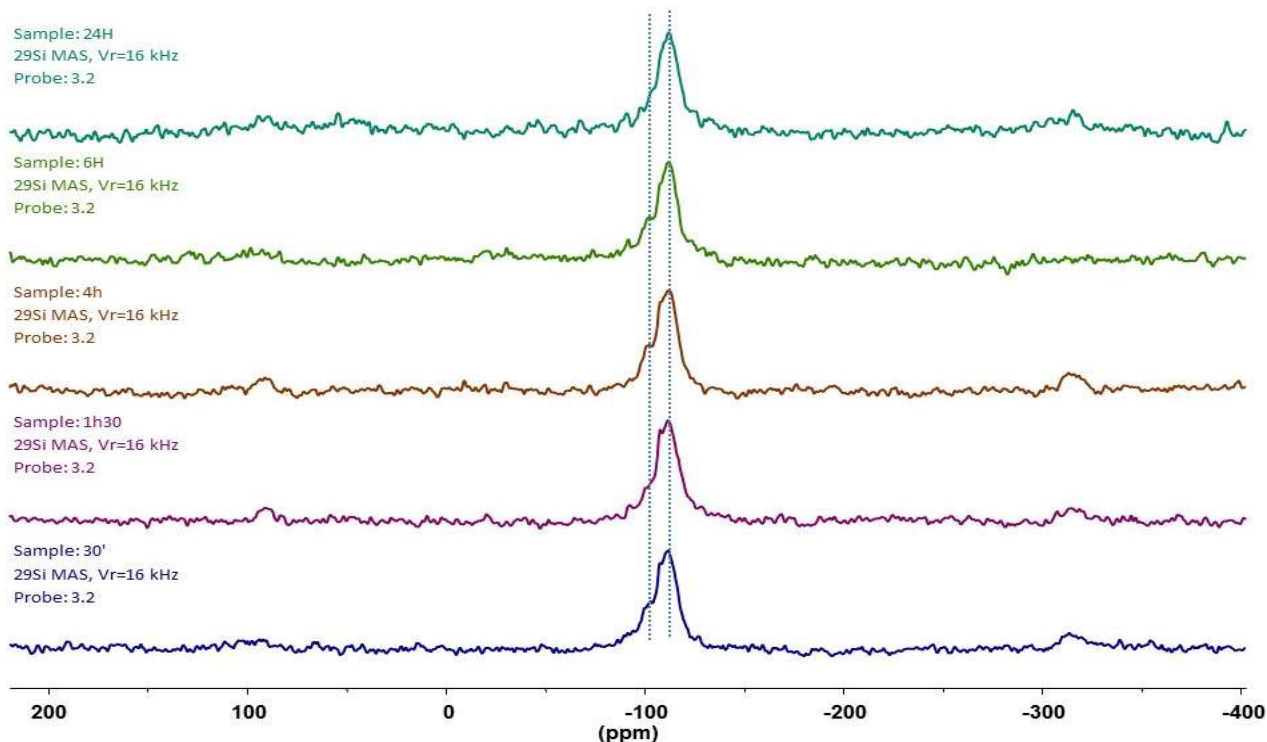
**Tableau V- 6** : Nomenclature en RMN du silicium et formules chimiques des espèces en  $Q^n$ .

La Figure V- 15 présente les spectres RMN de  $^{29}\text{Si}$  des résidus de reprise à l'eau obtenus à une fréquence de 16 kHz et un délai de relaxation d'environ 3 s (temps de relaxation courts). Celle-ci montre des spectres larges correspondant très majoritairement à des espèces en  $Q^3$  (-102 ppm) et  $Q^4$  (-112 ppm) dont les déplacements caractéristiques se trouvent classiquement à (-103 ppm) et (- 109,5 ppm).



## Chapitre 5 : Comportement du silicium au cours de la reprise à l'eau du calciné

Le fait que les spectres présentent des raies élargies est la signature de phases amorphes. L'augmentation de l'intensité pour les résidus récupérés aux temps de séjour les plus longs montre que la teneur en silice précipitée croît dans les résidus au cours du temps.

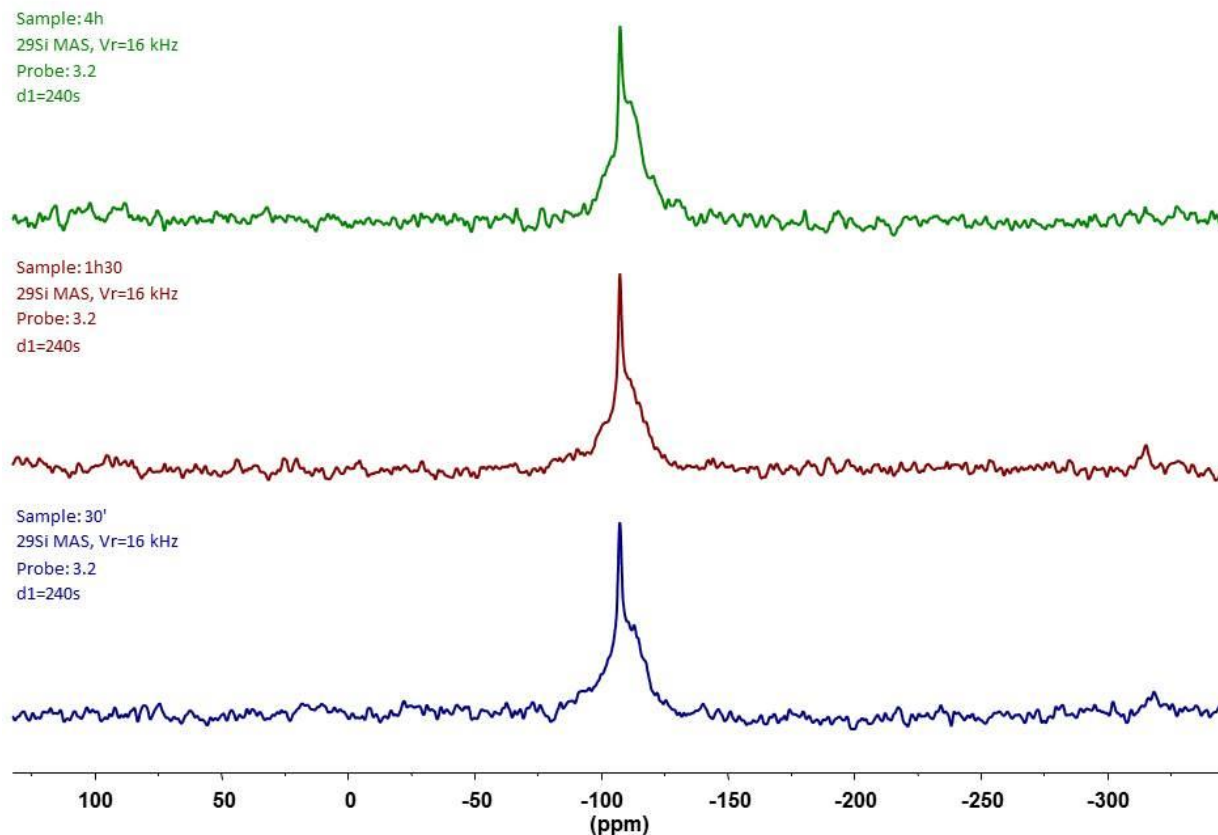


**Figure V- 15 :** Spectres RMN du  $^{29}\text{Si}$  des résidus de reprise en eau récupérés à un ratio L/C de 1 et 90 °C. Les analyses sont faites à une fréquence de 16 kHz dans des rotors de 3,2 mm remplis avec 40 mg de résidus, les délais de relaxation sont de 3 s.

En conséquence, en RMN du  $^{29}\text{Si}$  nous retrouvons la formule chimique déterminée par QEMSCAN c'est-à-dire  $\text{SiO}_2$ , la silice ne s'associe pas à d'autres éléments quand elle précipite puisque les déplacements chimiques sont similaires à ceux d'une silice amorphe précipitée en absence de sels [115]. Les résultats des analyses RMN de  $^1\text{H}$ , du  $^{31}\text{P}$  et de  $^{27}\text{Al}$  sont présentés en annexe 2. Ils présentent des bandes intenses rapportées à la présence d'espèces paramagnétiques à plus ou moins longues distances de ces atomes. Ces espèces n'interfèrent pas sur la détection du silicium. Il est donc peu probable qu'elles soient en interactions avec celui-ci.

Dans la littérature, des expériences ont montré que les silices cristallines (quartz) relaxent très lentement (plusieurs centaines de secondes) alors que ce temps de relaxation est de quelques secondes pour les silices amorphes [116]. Il est ainsi possible de déterminer de façon qualitative le ratio silice quartz/silice amorphe comme pour les analyses MEB-QEMSCAN. Des analyses ont donc été reproduites sur ces échantillons en appliquant un temps de relaxation de 240 s pour calculer ensuite le ratio quartz/silice amorphe dans les résidus obtenus à 0,5, 1,5 et 4 h (Figure V- 16).

## Chapitre 5 : Comportement du silicium au cours de la reprise à l'eau du calciné



**Figure V- 16 :** Spectres RMN du  $^{29}\text{Si}$  des résidus de reprise à l'eau obtenus à partir des expériences à différents temps de séjour à un ratio L/C de 1 et 90 °C. Les échantillons sont analysés en appliquant une fréquence de 16 kHz et un délai de relaxation de 240 s.

L'observation de la Figure V- 16 met en évidence la présence de quartz dans les résidus. Les raies obtenues sont fines et apparaissent vers -107 ppm. Ces résultats confirment les analyses obtenues par QEMSCAN où une différence entre les grains de quartz et de la silice amorphe a pu être faite. Les ratios quartz/silice amorphe pour les différents échantillons est donnée dans le Tableau V- 7. Dans celui-ci le ratio quartz/silice amorphe diminue avec le temps de séjour, ce qui signifie que la quantité de silice amorphe augmente dans les résidus. Cependant, cela ne signifie pas que la quantité de quartz est inférieure à la quantité de silice amorphe dans ceux-ci. Pour avoir une analyse quantitative du quartz il aurait fallu faire des acquisitions beaucoup plus longues que 240 s.

Echantillons	0,5 h	1,5 h	4 h	24 h
Ratio quartz/SiO <sub>2</sub> amorphe	0,23	0,20	0,16	0,09

**Tableau V- 7 :** Ratio quartz/silice cristalline mesurée sur les résidus de reprise à l'eau à différents temps de séjour. Les échantillons sont analysés en appliquant une fréquence de 16 kHz et un délai de relaxation de 240 s pour le quartz et 3 s pour la silice amorphe.

### 2. 3. Conclusions intermédiaires

Les principales phases du calciné contenant du fer (mikasäite, rhomboclase) et la crandallite sont lixiviées lors de la reprise à l'eau du calciné relarguant le silicium présent dans leurs structures en solution. La concentration mesurée aux premiers instants de la reprise à l'eau est supérieure à 1 g/L, bien au-dessus de la solubilité théorique de la silice (0,3 g/L de SiO<sub>2</sub> à pH 0 et 90 °C) [61]. Ceci a pour conséquence d'entraîner immédiatement sa précipitation en solution sous forme de silice amorphe, comme montré par RMN ou encore avec le QEMSCAN. L'étude sur la spéciation par QEMSCAN et par RMN a aussi montré que la silice ne s'associe pas à d'autres éléments lorsqu'elle précipite. Le quartz présent dans le calciné n'est en revanche pas attaqué lors de cette étape. Ces résultats montrent ainsi que dans des solutions complexes constituées de plusieurs ions, la silice précipite sous forme amorphe.

Nous allons désormais nous intéresser à l'influence des conditions de reprise à l'eau sur les vitesses de dissolution et de précipitation de la silice. Ceci en faisant varier le ratio liquide/calciné pour changer la composition ionique du milieu et la concentration initiale en silicium lixiviable.

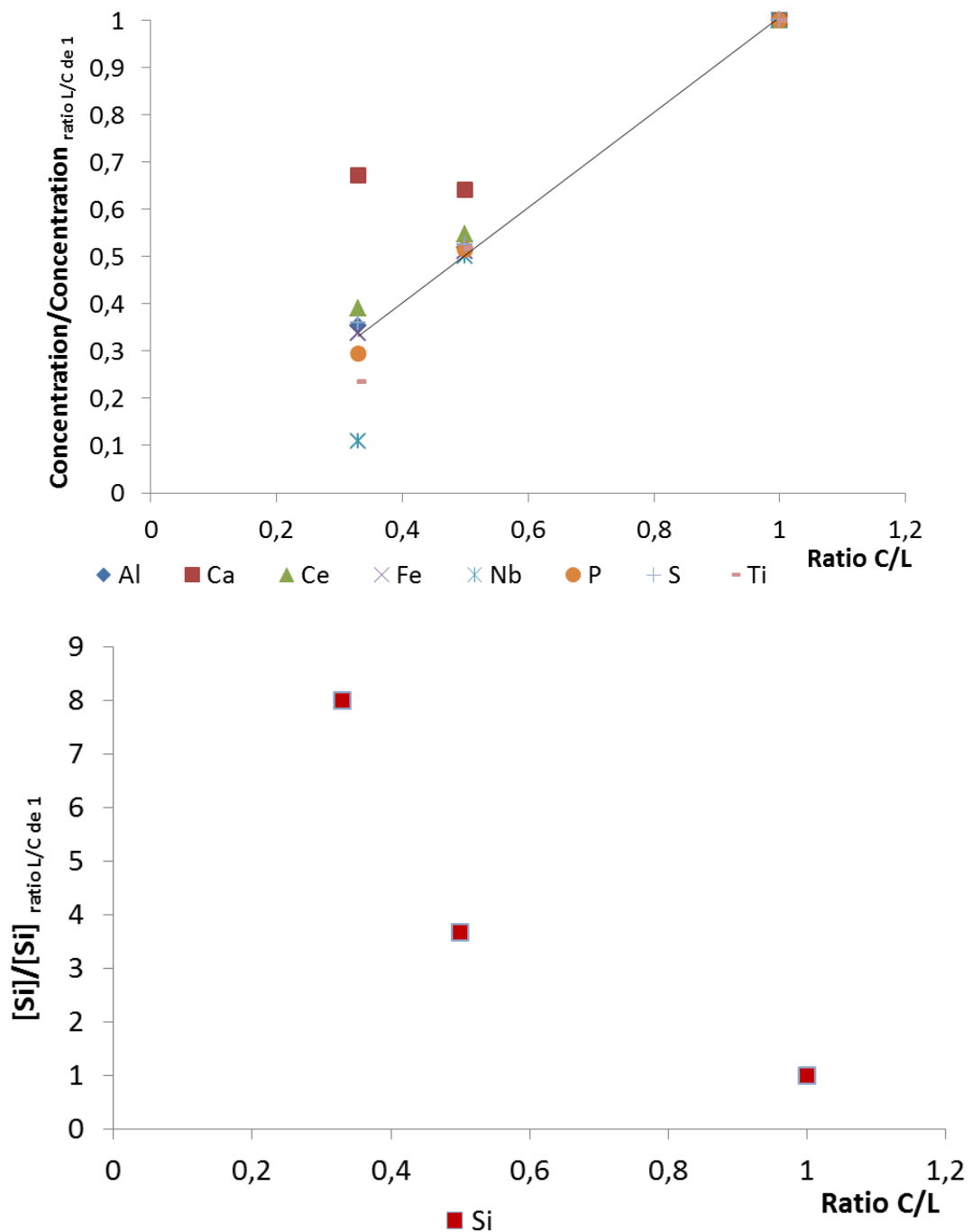
## 3. Influence du ratio L/C sur les vitesses de dissolution/précipitation

### 3. 1. Comportement des espèces en solution à différents ratios L/C

Le ratio L/C détermine la composition des solutions de reprise à l'eau. La Figure V- 17 représente les concentrations à différents ratios liquide/calciné après 6 heures de reprise à l'eau normalisées par les concentrations obtenues à un ratio L/C de 1 pour le même temps. Le but est de montrer que les concentrations déterminées par ICP à différents ratios liquide/calciné obéissent à une simple dilution de la solution de reprise à l'eau à un ratio L/C de 1.

Ainsi la Figure V- 17 montre qu'en dehors du silicium dont la concentration augmente avec la dilution, les concentrations de toutes les espèces diminuent lorsque le ratio liquide/calciné augmente. Nous pouvons également constater qu'en dehors du calcium, du niobium, du titane et du silicium les concentrations des autres espèces obéissent à la dilution. Le niobium et le titane ne respectent pas la dilution à partir d'un ratio liquide/calciné de 3 parce qu'il précipite. Cela se confirme par le fait que leurs concentrations normalisées pour ce ratio respectivement de 0,11 et 0,23 pour le niobium et le titane sont toutes deux inférieures à la concentration normalisée de 0,33. Ce qui n'est pas le cas pour le calcium dont la concentration diminue dans un premier temps à un ratio calciné/liquide de 0,5 puis augmente à un ratio calciné/liquide de 0,33. Ceci pourrait être dû au fait que l'apport d'eau solubilise une partie de sulfate de calcium dans le calciné ce qui compense l'effet de la dilution.

Par conséquent, en dehors du calcium, du niobium, du titane et du silicium, il est possible d'estimer les concentrations des autres espèces en solution pour différents ratios L/C sans systématiquement analyser à chaque essai leurs teneurs en solution.



**Figure V- 17 :** Concentrations normalisées de quelques espèces en solution en fonction du ratio L/C. Les concentrations sont obtenues par ICP-OES et ICP-MS sur des surnageants après 6 heures de reprise à l'eau du calciné à des ratios L/C compris entre 1 et 3.

### 3. 2. Effet du ratio L/C sur les vitesses de dissolution et de précipitation de l'acide orthosilicique

La force motrice de la précipitation est la sursaturation, c'est-à dire le ratio de l'activité de du silicium dans la solution par son activité lorsqu'il est à l'équilibre (équation V-11). La sursaturation est avant tout déterminée par la quantité de silicium dissoute au cours des

## Chapitre 5 : Comportement du silicium au cours de la reprise à l'eau du calciné

---

premiers instants de la reprise à l'eau et par sa solubilité dans les conditions de température et de composition ionique de l'essai. Lorsque la sursaturation est supérieure à 1 la précipitation devient possible (équation V-11).

$$sursaturation = \frac{[Si]_{\max \text{ mise en solution}}}{[Si]_{\text{à l'équilibre}}} \quad (V - 11)$$

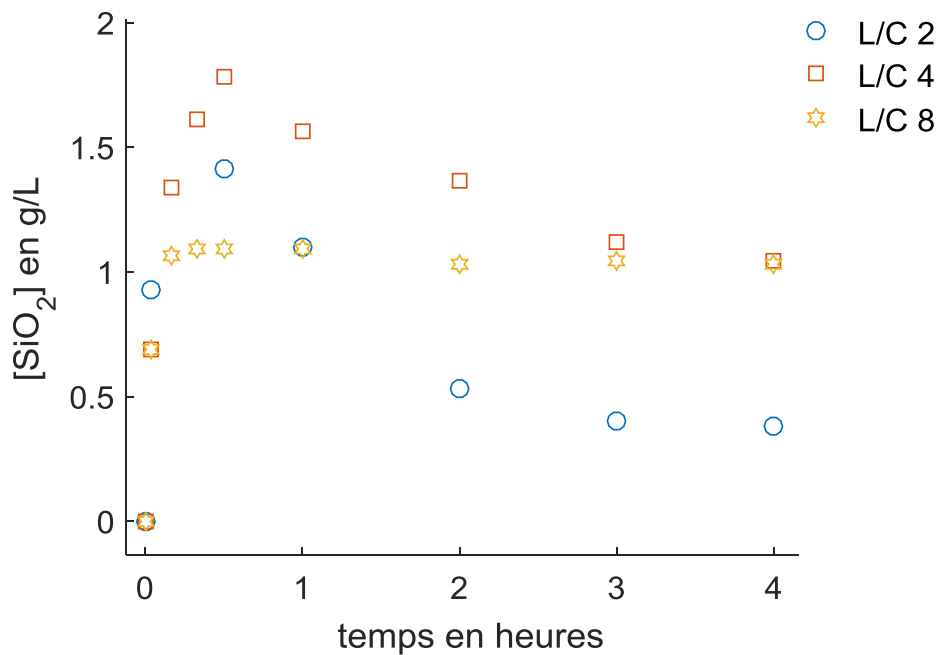
L'effet du ratio L/C sur les vitesses de dissolution/précipitation du silicium au cours de la reprise à l'eau du calciné a été étudié pour des ratios L/C de 2, 4 et 8.

La principale différence avec les expériences précédentes est l'utilisation cette fois de la méthode de dosage du silicium par spectroscopie UV-visible à 800 nm présentée au chapitre 4. L'objectif est d'analyser de façon plus précise la silice monomérique dans les solutions de reprise à l'eau du calciné. Les solutions étaient diluées par 2500 pour les ratios L/C de 4 et 8, et par 833,3 pour le ratio L/C de 2. La méthode des ajouts dosés a été utilisée pour soustraire les interférences liées aux ions en solution. Les dilutions effectuées sur ces solutions permettent donc d'être en-dessous des concentrations à partir desquelles ces éléments commencent à interférer (voir chapitre 4).

L'évolution de la concentration en acide orthosilicique pour les différents ratios L/C est présentée sur la Figure V- 18. Elle montre que plus le ratio L/C est faible, plus la quantité de silicium mise en solution devrait être importante comme c'est le cas lorsque nous comparons les concentrations maximales en acide orthosilicique mesurées au bout de 30 min pour les ratios L/C de 2 et 8. En revanche à 30 minutes la concentration en acide orthosilicique est plus faible à un ratio L/C de 2 qu'à un ratio L/C de 4 alors que la masse de calciné engagée est plus importante. Ces résultats s'expliquent par le couplage entre la dissolution et la précipitation qui existe pendant les premiers instants de la dissolution.

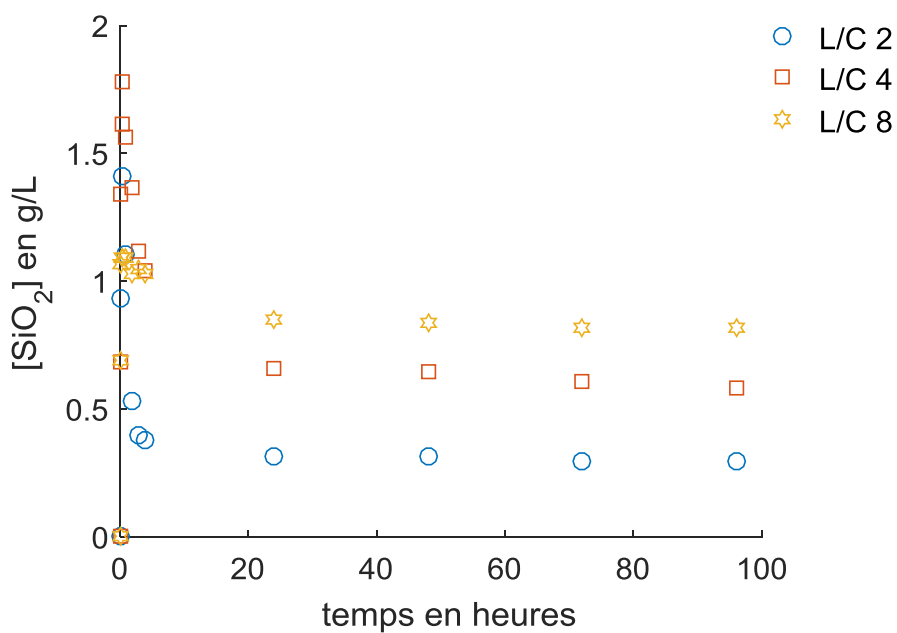
Le couplage entre les réactions de dissolution et de précipitation est d'autant plus important que le ratio L/C est faible. Nous pouvons constater qu'après 2 minutes la concentration en silice monomérique est de 0,93 g/L, elle est supérieure à celle mesurée aux ratios L/C de 4 et 8 de 0,69 g/L. Ainsi, après 2 minutes la sursaturation en silice monomérique est de 3,2 contre 1,2 à un ratio L/C de 4. Ceci indique qu'à un ratio L/C de 2 durant la dissolution une partie de l'acide orthosilicique est déjà en train de précipiter d'où le fait que la concentration maximale en acide orthosilicique à un ratio L/C de 2 est inférieure à un ratio L/C de 4.

Pour les ratios testés, au-delà de ce temps de 30 minutes le couplage disparaît étant donné que l'étape de dissolution est terminée. La concentration en acide orthosilicique diminue alors avec une vitesse de précipitation d'autant plus élevée que le ratio L/C est faible.



**Figure V- 18** : Influence du ratio L/C sur les vitesses de dissolution et de précipitation de l'acide orthosilicique. Les concentrations en acide orthosilicique ont été déterminées par spectroscopie UV-visible à 800 nm. Le graphique présente les concentrations en acide orthosilicique exprimées en  $\text{SiO}_2$  mesurées entre 0 et 4 heures.

Les solubilités déterminées pour ces ratios L/C pour des temps élevés sont exposées sur la Figure V- 19. A l'équilibre, la solubilité de l'acide orthosilicique diminue lorsque le ratio L/C décroît.



**Figure V- 19** : Influence du ratio L/C sur la solubilité de l'acide orthosilicique. Les concentrations en acide orthosilicique ont été déterminées par spectroscopie UV-visible à 800 nm. Le graphique présente les concentrations en acide orthosilicique exprimées en  $\text{SiO}_2$  mesurées entre 0 et 96 heures.



## Chapitre 5 : Comportement du silicium au cours de la reprise à l'eau du calciné

Les différences de vitesses de précipitation observées dans les Figure V- 18 et Figure V- 19 peuvent s'expliquer par le taux de sursaturation en acide orthosilicique du système (équation V- 11). Plus il est important et plus les vitesses de précipitation sont rapides. Dans le cas des expériences de reprise à l'eau du calciné, la quantité d'acide orthosilicique relarguée augmente lorsque le ratio L/C décroît alors que la solubilité diminue. Ainsi, les sursaturations sont plus importantes aux faibles ratios L/C. Les sursaturations calculées à partir des concentrations maximales en acide orthosilicique et des solubilités mesurées au cours de ces essais sont données dans le Tableau V- 8. Les pentes des vitesses instantanées de précipitation appelées  $v$  entre 30 et 180 minutes sont également mentionnées.

Ratios L/C	Solubilité en g/L	Sursaturation	$v$ en g/L/min
2	0,294	4,8	0,0067
4	0,590	3,0	0,0043
8	0,820	1,3	0,00031

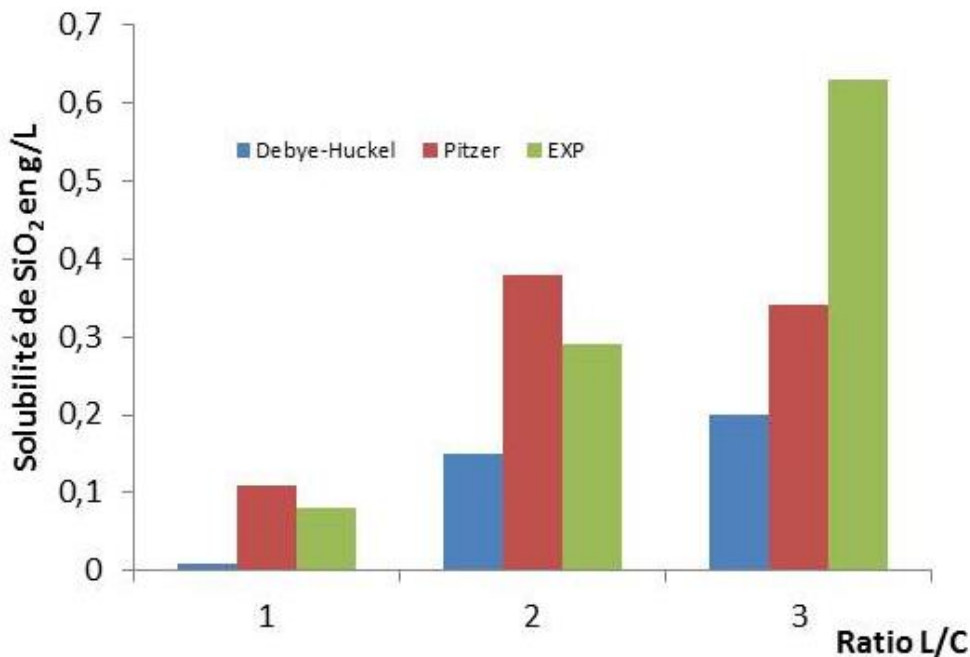
**Tableau V- 8** : Valeurs des solubilités, des sursaturations et des pentes des vitesses de précipitation mesurées au cours des expériences de reprise à l'eau du calciné à 90 °C pour des ratios L/C de 2, 4 et 8.

Dans la littérature, il a été démontré que la vitesse de précipitation de l'acide orthosilicique est plus rapide lorsque la sursaturation augmente [117] [47]. Pour un pH et une température similaires les valeurs de solubilité mesurées au cours de cette étude sont beaucoup plus élevées que celles données dans la littérature (0,318 g/L de SiO<sub>2</sub> à pH 0 et 90 °C) [61] [118]. De telles différences pourraient être attribuées à la composition ionique des solutions de reprise à l'eau. Pour comprendre de quoi dépend la solubilité de l'acide orthosilicique à la reprise à l'eau du calciné, des calculs de solubilités ont été réalisés en utilisant le logiciel PHREEQC.

### 3. 3. Calcul des solubilités de l'acide orthosilicique sur PHREEQC

La Figure V- 20 compare la solubilité de l'acide orthosilicique modélisée en utilisant soit le modèle de Debye-Hückel étendu soit celui de Pitzer avec les valeurs obtenues expérimentalement après 6 h de reprise à l'eau à des ratios L/C de 1, 2 et 3. Ces données ont été choisies car pour ce temps, l'équilibre est atteint et les concentrations de toutes les espèces en solution sont connues. Les valeurs de concentrations modélisées par PHREEQC sont toutes vérifiables.

Les résultats présentés sur la Figure V- 20 montrent que le modèle de Debye-Hückel étendu n'est pas approprié pour modéliser la solubilité de l'acide orthosilicique, probablement parce qu'il ne prend pas en compte les interactions entre l'acide orthosilicique et les autres ions. Le modèle de Pitzer semble en revanche donner de meilleures estimations au moins pour les ratios L/C de 1 et 2.



**Figure V- 20** : Modélisation de la solubilité de l'acide orthosilicique en fonction du ratio L/C à partir du modèle de Debye-Hückel, (DH), de Pitzer (Pitzer) et comparaison avec les données expérimentales. Les concentrations sont exprimées en  $\text{SiO}_2$ .

Il est cependant difficile d'expliquer les fortes valeurs de solubilités mesurées au-delà d'un ratio L/C de 2. Ces valeurs de solubilité peuvent être dues à l'existence d'autres interactions spécifiques entre l'acide orthosilicique et les ions en solution qui ne seraient pas prises en compte par le modèle de Pitzer.

### Conclusion

En conclusion, la composition ionique des solutions de reprise à l'eau du calciné a un effet sur les vitesses de précipitation de l'acide orthosilicique. Les résultats cinétiques ont montré que la précipitation est plus rapide lorsque le ratio L/C diminue à cause de la sursaturation plus importante. Les mesures de solubilité et les résultats des simulations indiquent que la solubilité de l'acide orthosilicique est affectée par les interactions entre l'acide orthosilicique et les autres ions présents dans la solution ( $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ). Elle est aussi certainement influencée par des interactions avec d'autres ions tels que le  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Al}^{3+}$ , principales espèces dans ces solutions. Ces interactions ne sont pas considérées dans le modèle de Pitzer et pourraient expliquer en partie les écarts avec les données expérimentales.

La dissolution du calciné permet le transfert dans la solution de plusieurs espèces qui affectent la solubilité de l'acide orthosilicique et par conséquent les vitesses de précipitation. Une campagne expérimentale a été menée à partir d'une solution de silicate de sodium pour approfondir ces effets en termes de vitesses de précipitation et pour étudier l'effet des paramètres physico-chimiques sur la stabilité des dispersions colloïdales obtenues au cours de la précipitation. Ceci afin de savoir si dans les conditions de reprise à l'eau la précipitation de l'acide orthosilicique peut conduire à la formation d'un gel de silice, et si oui à quelle vitesse ?

# 6. Influence des paramètres physico-chimiques sur les vitesses de précipitation et la stabilité des dispersions de silice

---

Au chapitre précédent nous avons montré que les vitesses de précipitation dépendaient de la quantité d'acide orthosilicique relarguée en solution et de sa solubilité. En revanche, étant donné que la dissolution du calciné entraîne à la fois des variations de composition et de force ionique, il n'est pas possible d'étudier séparément l'effet de ces deux paramètres sur les vitesses de précipitation. La température est également un paramètre qui est difficile à étudier puisqu'il entraîne des variations de composition, notamment en changeant la solubilité du niobium, du titane et du calcium qui dépendent de la température. De plus nous souhaiterions également savoir si dans les conditions de reprise à l'eau la quantité d'acide orthosilicique mis en solution est susceptible d'entraîner la formation d'un gel et si oui quelles sont les conditions favorisant sa formation. Nous avons donc étudié l'influence des paramètres physico-chimiques sur les vitesses de précipitation et sur l'évolution des dispersions colloïdales pendant la précipitation. Pour cela les expériences ont été réalisées en partant d'une solution de silicate de sodium, cette fois dans une solution acide contenant parfois des sels métalliques. La solution de silicate de sodium de formule  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , contient des oligomères, les concentrations en silice monomérique ont donc été déterminées par spectroscopie UV-visible à 800 nm avant chaque essai.

### 1. Influence des paramètres physico-chimiques sur les vitesses de précipitation à 1 mol/L de H<sup>+</sup>

Une discussion sur la sursaturation, la température, la force ionique et le rôle des ions sur les vitesses de précipitation de l'acide orthosilicique à 1 mol/L de H<sup>+</sup> figure dans cette première partie. Il s'agit ici de savoir si en-dehors de l'effet de sursaturation lié à la concentration initiale et à la solubilité, les ions ne pourraient pas jouer un rôle sur la vitesse de précipitation en intervenant dans le mécanisme de précipitation classiquement connu ou en catalysant les réactions de polymérisation du silicium. L'amplitude des vitesses de précipitation en fonction de la concentration initiale en acide orthosilicique et de la température sont également déterminées. Un modèle cinétique basé sur une réaction du premier ordre est présenté et utilisé pour modéliser les vitesses de précipitation de la silice en fonction de la température et de la composition ionique.

Le protocole pour ces essais a été décrit au chapitre 3, il est toutefois utile de rappeler quelques éléments de celui-ci avant de présenter les résultats. Les essais décrits ci-dessous ont tous été réalisés à une acidité libre de 1 mol/L de H<sup>+</sup>. Pour cela la solution acide est placée dans le réacteur et portée à la température désirée. Pour certains essais celle-ci a été mélangée avec des solutions contenant des sels métalliques à des concentrations connues. Les dilutions sont faites de sorte à avoir la concentration en éléments métalliques souhaitée. Une fois la température désirée atteinte la solution de silicate de sodium est injectée en moins d'une minute dans le réacteur sous agitation. Les prélèvements sont effectués au cours du temps, ces derniers sont trempés à pH 2 pour empêcher la réaction de se poursuivre. Ils sont ensuite filtrés sur une membrane de 0,2 µm avant d'être analysés par spectroscopie UV-visible à 800 nm. Le temps de réaction au cours du dosage est de 2 minutes pour analyser uniquement l'acide orthosilicique dans l'échantillon.

#### 1. 1. Influence de la sursaturation

Les essais sont réalisés à des concentrations initiales en acide orthosilicique de 0,7, 3,6 et 4,9 g/L de SiO<sub>2</sub>. L'évolution de la concentration en silice monomérique au cours du temps est présentée sur la Figure VI- 1. Les concentrations en silice monomérique [SiO<sub>2</sub>] ont été normalisées par la concentration initiale [SiO<sub>2</sub>]<sub>0</sub> pour chaque essai afin de comparer les variations de concentrations entre les différents essais sur la même échelle d'ordonnée.

Ainsi, au début de l'essai le rapport [SiO<sub>2</sub>]/[SiO<sub>2</sub>]<sub>0</sub> vaut 1, il décroît ensuite progressivement jusqu'à une valeur constante. Les résultats montrent que les rapports [SiO<sub>2</sub>]/[SiO<sub>2</sub>]<sub>0</sub> tendent vers des asymptotes au bout d'une heure, en particulier pour les essais à 0,7 et 4,9 g/L de SiO<sub>2</sub>. Les concentrations en acide orthosilicique mesurées après 4 heures sont alors proches de l'équilibre après 1 heure de précipitation. Les sursaturations en acide orthosilicique pour ces essais ont été calculées à partir de l'équation VI-1 en utilisant les concentrations mesurées à 4 h pour avoir une estimation des sursaturations (Tableau VI- 1). Les pentes des différentes droites entre 0 et 1 heure ont été déterminées à partir des données de la Figure VI- 1. Elles ont la dimension d'une constante de vitesse (h<sup>-1</sup>) et permettent de comparer les vitesses de précipitation en fonction de la concentration initiale.

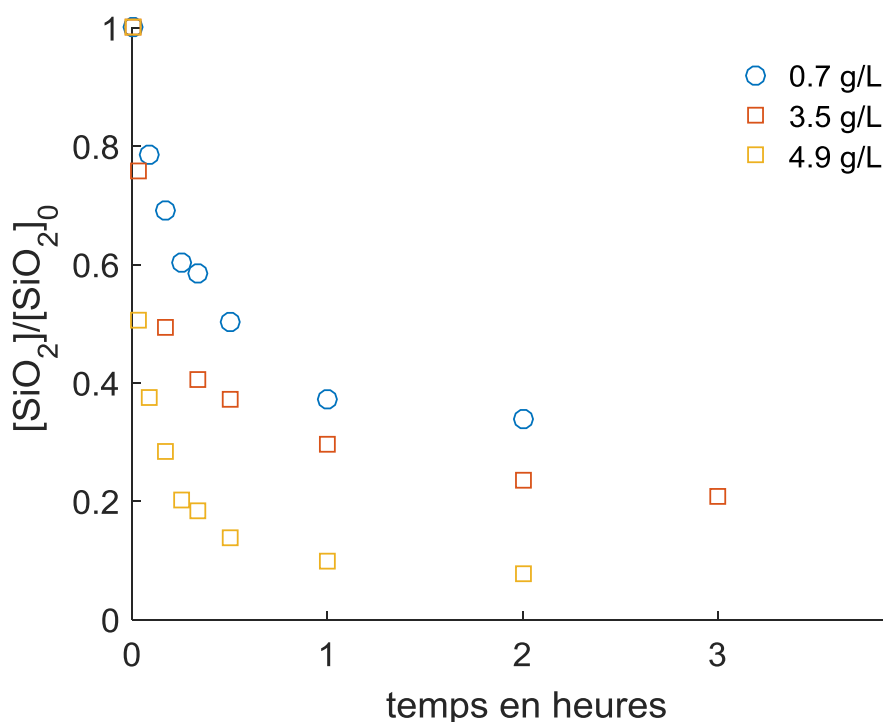
$$sursaturation = \frac{[SiO_2]_0}{[SiO_2]_{\text{à l'équilibre}}} \quad (VI - 1)$$

## Chapitre 6 : Influence des paramètres physico-chimiques sur les vitesses de précipitation et la stabilité des dispersions de silice

Essai	0,7 g/L	3,5 g/L	4,9 g/L
[SiO <sub>2</sub> ] après 4 h en g/L	0,23	0,58	0,375
Sursaturation	3,04	6,03	13,06
Pente entre 0 et 1 h en min <sup>-1</sup>	0,007	0,045	0,073

**Tableau VI- 1** : comparaisons des concentrations en silice monomérique, des sursaturations et des pentes d'évolution du ratio  $[SiO_2] / [SiO_2]_0$  entre 0 et 1 heure pour différentes concentrations en silice monomérique.

L'analyse des résultats du Tableau VI- 1 montre que la sursaturation augmente d'un facteur 3 entre 0,7 et 3,5 g/L de SiO<sub>2</sub>, et d'un facteur 4,3 entre 0,7 et 4,9 g/L de SiO<sub>2</sub>. La vitesse de précipitation est plus rapide lorsque la concentration initiale en acide orthosilicique augmente, la pente de vitesse croît par exemple d'un facteur 10 entre 0,7 et 4,9 g/L de SiO<sub>2</sub>.



**Figure VI- 1** : Influence de la concentration initiale en silice monomérique sur la vitesse de précipitation à 1 mol/L de H<sup>+</sup> et 90 °C.  $[SiO_2]$  représente la concentration en silice monomérique à un instant t,  $[SiO_2]_0$  est la concentration initiale en silice monomérique.

Les courbes sur la Figure VI- 1 sont en accord avec le fait que la vitesse de précipitation est imposée par la sursaturation en acide orthosilicique. De tels résultats ont également été observés durant les expériences de reprise à l'eau du calciné à différents ratios L/C (voir chapitre 5). La suite des expériences a été réalisée avec une concentration initiale en acide orthosilicique de 0,7 g/L de SiO<sub>2</sub>, concentration testée pour laquelle la vitesse de précipitation est la plus lente.

## 1. 2. Influence de la température

L'influence de la température sur la vitesse de précipitation et sur la solubilité de l'acide orthosilicique à 1 mol/L de  $H^+$ , pour une concentration initiale de 0,7 g/L de  $SiO_2$  a été étudiée. Le but était de savoir si la réaction de précipitation pouvait être considérablement ralentie en diminuant la température, ce qui représente en quelque sorte un levier important sur un procédé, notamment un gain de temps pour la séparation solide-liquide. Ces essais permettent aussi de savoir s'il la constante de vitesse évolue selon la loi d'Arrhénius (équation VI-2) et de déterminer une énergie d'activation pour l'équation VI-3 à 1 mol/L de  $H^+$ .



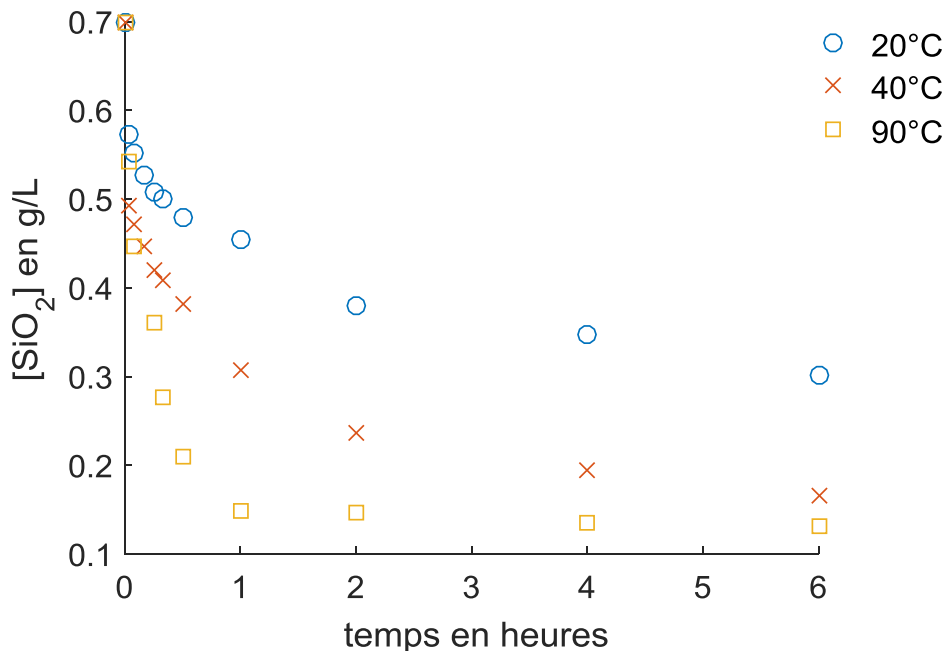
$$\ln k_p^{\rightarrow} = -E_a/RT + \ln A \quad (VI - 3)$$

$k_p^{\rightarrow}$ : constante de vitesse de précipitation en ( $\text{min}^{-1}$ ).

A: Facteur de fréquence de la loi d'Arrhenius.

T: température en (K).

Trois températures ont été testées pour ces expériences 20, 40 et 90 °C afin de couvrir une large gamme de température. Les résultats obtenus sont donnés sur la Figure VI- 2.



**Figure VI- 2** : Influence de la température sur les vitesses de précipitation à 1 mol/L de  $H^+$  pour une concentration initiale de 0,7 g/L de  $SiO_2$ . Les concentrations en silice monomérique sont mesurées par spectroscopie UV-visible à 800 nm.



## Chapitre 6 : Influence des paramètres physico-chimiques sur les vitesses de précipitation et la stabilité des dispersions de silice

A partir des concentrations présentées sur celle-ci les constantes de vitesses ont été calculées en faisant l'hypothèse d'une cinétique d'ordre 1. En effet, nous avons utilisé les travaux de *Rimstid et Barnes* [119] qui ont étudié la précipitation de l'acide orthosilicique en solution aqueuse et qui ont montré qu'elle était du premier ordre. En utilisant l'équation VI-2, l'expression de la vitesse de précipitation est donnée par l'équation VI-4, sa résolution proposée par ces mêmes auteurs conduit à l'équation VI-5.

$$\frac{dn_{H_4SiO_4}}{dt} = -Ak_1^{\rightarrow} a_{H_4SiO_4} + Ak_1^{\leftarrow} a_{SiO_2(s)} a_{H_2O}^2 \quad (VI - 4)$$

$$\ln\left(1 - \frac{a_{H_4SiO_4}}{K_{eq}}\right) = -k_1^{\rightarrow} t \quad (VI - 5)$$

Dans les équations VI-4 et VI-5  $k_1^{\rightarrow}$  et  $k_1^{\leftarrow}$  représentent les constantes de vitesse dans le sens de la dissolution et de la précipitation (en  $\text{min}^{-1}$ ),  $k_1^{\rightarrow}$  est la constante apparente de précipitation, elle est équivalente à  $k_p^{\rightarrow}$  dans l'équation 3.  $n_{H_4SiO_4}$ ,  $a_{H_4SiO_4}$ ,  $a_{SiO_2(s)}$  et  $a_{H_2O}$  sont dans l'ordre le nombre de moles et l'activité de la silice monomérique, l'activité de la silice précipitée et l'activité de l'eau. Nous considérons que l'activité du solide est égale à 1.

L'équation VI-5 peut être transformée en l'équation VI-6 pour déterminer les constantes de vitesse expérimentales.

$$t = -k_1^{\rightarrow} \times \ln\left(\frac{[H_4SiO_4]_{eq} - [H_4SiO_4]}{[H_4SiO_4]_{eq} - [H_4SiO_4]_0}\right) \quad (VI - 6)$$

Au cours des expériences les solubilités à 40 °C et 20 °C n'ont pas été atteintes comme nous pouvons le constater sur la Figure VI- 2. Les constantes de vitesse pour ces températures ne peuvent donc pas être calculées directement à partir de l'équation VI-6. Il est en revanche possible de calculer dans un premier temps la solubilité puisque la force ionique est la même pour ces essais et d'estimer dans un second temps les valeurs des constantes de vitesse. La solubilité a été calculée en utilisant la loi de Van't Hoff en ayant au préalable déterminée l'enthalpie de la réaction, équation VI-2, à  $\Delta H = 11,5 \text{ kJ/mol}$ . Cette enthalpie a été calculée en utilisant la loi de Kirchhoff, telle que donnée dans l'équation VI-7 connaissant l'enthalpie standard de la réaction à 25 °C  $\Delta H = 14,7 \text{ kJ/mol}$  et la chaleur spécifique de la silice amorphe  $C_{pSiO_2(s)} = 4,18 \text{ J/K/mol}$  et d'une solution aqueuse  $C_{pSi(OH)_4} = 0,35 \text{ J/K/mol}$ .

$$\Delta H = \Delta H^0 + \int_{298,15}^{363,15} C_{pSiO_2(s)} - C_{pSi(OH)_4} \quad (VI - 7)$$

$$\frac{d \ln K_{eq}}{dT} = -\frac{\Delta H}{RT^2} \quad (VI - 8)$$

La solubilité de l'acide orthosilicique à 90 °C et celles calculées à 40 et 20 °C sont données dans le Tableau VI- 2. Les valeurs des constantes de vitesse déterminées à partir des courbes

## Chapitre 6 : Influence des paramètres physico-chimiques sur les vitesses de précipitation et la stabilité des dispersions de silice

expérimentales entre 2 et 30 min y sont également consignées. Pour les expériences à 20 et 40 °C, elles ont été estimées à partir des solubilités calculées par l'équation de Van't Hoff et en utilisant ensuite l'équation VI-6 pour déterminer les constantes de vitesse expérimentales.

Les valeurs des constantes de vitesse ont permis de vérifier la loi d'Arrhénius entre 20 et 40 °C, l'énergie d'activation de la réaction a également été déterminée à 19,9 kJ/mol. En comparaison avec l'énergie d'activation pour la réaction de précipitation de l'acide orthosilicique en solution aqueuse à pH 5,7, l'énergie d'activation en milieu très acide à pH 0 est à peu près trois fois plus faible que dans des solution neutres où l'énergie d'activation est comprise entre 60,4 et 64,6 kJ/mol [119][21][120].

Température en °C	90	40	20
$[H_4SiO_4]_{eq}$ en g/L	0,132	0,072*	0,054* <sup>17</sup>
Sursaturation	5,3	9,7	13,0
$k'_1$ en $min^{-1}$	0,0577	0,0481	0,0118
$\ln k'_1$ en $min^{-1}$	-2,8525	-3,0345	-4,4397

**Tableau VI- 2 :** Valeurs de solubilités expérimentales (à 90 °C) et calculées à partir de la loi de Van't Hoff pour les températures de 40 et 20 °C. Les constantes de vitesses ont été déterminées à partir des données de la Figure VI- 2 entre 2 et 30 minutes. Les concentrations ont été mesurées par spectroscopie UV-visible au cours de l'essai à 1 mol/L de  $H^+$ , pour une concentration initiale en silice monomérique de 0,7 g/L de  $SiO_2$ .

L'examen du Tableau VI- 2 montre par ailleurs que la sursaturation est plus importante lorsque la température diminue, elle augmente d'un facteur 2,5 entre 90 et 20 °C. Bien que la sursaturation soit plus élevée lorsque la température diminue, les vitesses de précipitation sont en revanche plus lentes. La constante de vitesse augmente d'un facteur 5 entre 20 et 90 °C, les vitesses sont aussi plus rapides lorsque la température augmente. En conséquence, l'augmentation de la température compense la diminution de la sursaturation et permet aux vitesses d'être plus rapides, du moins dans la gamme de température allant de 20 à 90 °C dans une solution aqueuse à 1 mol/L de  $H^+$ .

### 1. 3. Influence de la composition

D'après plusieurs études référencées dans les procédés sol-gel, l'acide orthosilicique précipite suivant plusieurs étapes de polymérisation conduisant à la formation des particules primaires. Ici nous avons cherché à savoir si les sels pourraient modifier le mécanisme de précipitation en s'associant à l'acide orthosilicique ou aux oligomères/polymères au cours de la précipitation.

L'influence de la présence des sels métalliques dans la solution acide à 1 mol/L de  $H^+$  sur les vitesses de précipitation de la silice a été étudiée. Au cours de ces expériences, les ratios concentration en  $SiO_2$ /concentrations en ions ont été ajustés pour être proches de ceux mesurés durant la dissolution du calciné pour les ratios L/C de 1 et 2. La composition en sels métalliques dans les solutions a été fixée en diluant des solutions de sels métalliques de concentrations connues (voir chapitre 3).

<sup>17</sup> \* représente les valeurs de solubilité calculées.

## Chapitre 6 : Influence des paramètres physico-chimiques sur les vitesses de précipitation et la stabilité des dispersions de silice

Les expériences ont été réalisées à 1 mol/L de H<sup>+</sup> et 85 °C pour les différentes compositions détaillées dans le Tableau VI- 3. Dans celui-ci, les ratios SiO<sub>2</sub>/ions utilisés pour les essais avec les solutions de silicates sont comparés aux mêmes ratios obtenus sur les solutions de reprise en eau à un ratio L/C de 1. Par exemple à un ratio L/C de 1 la concentration maximale en SiO<sub>2</sub> mise en solution est estimée à 7,0 g/L<sup>18</sup> et la concentration en fer est de 100 g/L, ce qui fait un ratio SiO<sub>2</sub>/Fe de 0,07. C'est ce type de rapport entre la silice et certains ions qui ont été reproduits tel que mentionné dans le Tableau VI- 4. Les concentrations des éléments dans celui-ci correspondent à celles mesurées dans les surnageants après 24 h de reprise à l'eau du calciné par ICP-OES. L'ensemble des essais réalisés sont synthétisés dans le Tableau VI- 3.

N°essai	Essai type	Concentrations en g/L				
		SiO <sub>2</sub>	Fe	Al	P	Nb
1	SiO <sub>2</sub>	0,7	x	x	x	x
2	SiO <sub>2</sub> + Fe(III)	0,7	10,8	x	x	x
3	SiO <sub>2</sub> + Al	0,7	x	8,5	x	x
4	SiO <sub>2</sub> + Fe(III) + Al + P + Nb	0,7	10,8	8,5	1,7	0,3
5	SiO <sub>2</sub> + Fe(III) + Al + P + Nb	0,7	5,4	4,25	0,85	0,15

**Tableau VI- 3** : Compositions testées pour étudier l'influence de différents sels sur les vitesses de précipitation à 1 mol/L de H<sup>+</sup> et à 85 °C. Les concentrations élémentaires sont mesurées par ICP-OES. Chaque essai a été réalisé une seule fois.

Au chapitre 5 nous avons montré que tous les éléments du Tableau VI- 3 sauf le niobium respectent la dilution d'un ratio L/C de 1 à un ratio L/C de 2. En conséquence, pour mimer la composition d'une solution de reprise à l'eau à un ratio L/C de 2 pour ces cinq éléments, les concentrations utilisées pour reproduire les ratios SiO<sub>2</sub>/ions à un ratio L/C de 1 ont simplement été divisées par 2. Le Tableau VI- 4 reprend les essais décrits dans le Tableau VI- 3 pour comparer les ratios SiO<sub>2</sub>/ions mesurés expérimentalement sur les solutions synthétiques et sur les solutions de reprise à l'eau.

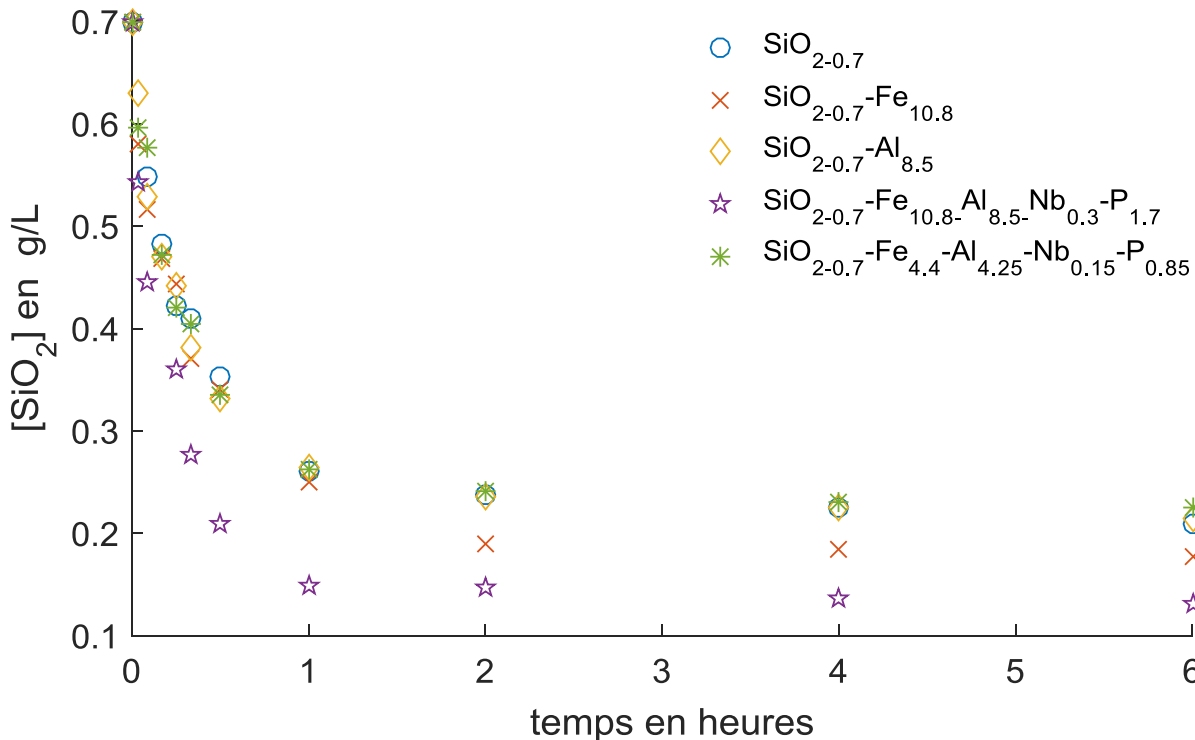
N°essai	Ratio type	Valeur du ratio sur solutions synthétiques	Valeur du ratio à la reprise à l'eau (L/C de1)
2	SiO <sub>2</sub> /Fe(III)	0,06	0,07
3	SiO <sub>2</sub> /Al	0,08	0,18
4	SiO <sub>2</sub> /P	0,41	0,32
4	SiO <sub>2</sub> /Nb	2,33	0,75

**Tableau VI- 4** : Comparaison des ratios SiO<sub>2</sub>/ions pour les essais sur solutions synthétiques et les essais de reprise à l'eau. Les ratios SiO<sub>2</sub>/ions pour les essais de reprise à l'eau sont issues des analyses ICP-OES des surnageants après 24 heures de dissolution du calciné (toutes ces valeurs ont été données chapitre 5).

<sup>18</sup> Cette concentration correspond à une estimation de la quantité maximale de silice mise en solution à un ratio L/C de 1. Elle est basée sur les 16% de Si nécessaire pour boucler le bilan matière.

## Chapitre 6 : Influence des paramètres physico-chimiques sur les vitesses de précipitation et la stabilité des dispersions de silice

Les concentrations en sels métalliques pour les solutions synthétiques données dans le Tableau VI- 3 sont celles mesurées par ICP-OES au cours des essais. Les résultats des essais présentés dans le Tableau VI- 3 sont donnés sur la Figure VI- 3.



**Figure VI- 3 :** Effet de la composition des sels dans la solution acide à 1 mol/L de H<sup>+</sup> sur les vitesses de précipitation à 85 °C pour une concentration initiale en acide orthosilicique de 0,7 g/L de SiO<sub>2</sub>. La concentration en silice monomérique est déterminée par spectroscopie UV-visible à 800 nm.

La Figure VI- 3 montre que l'équilibre est atteint à peu près au bout de 2 heures pour l'ensemble des essais. Les valeurs de concentration en silice monomérique mesurées à 6 heures sont données dans le Tableau VI- 5, elles correspondent aux solubilités pour chaque expérience. Les sursaturations ont été calculées à partir de ces valeurs de solubilité grâce à l'équation VI-1. Les constantes de vitesse sont également données, elles sont déterminées à partir des valeurs expérimentales entre 0 et 30 minutes en utilisant l'équation VI-6. Les courbes ayant permis la détermination expérimentale des constantes de vitesse sont données sur la Figure VI- 11 en annexe 3.

Les résultats regroupés dans le Tableau VI- 5 montrent que la solubilité diminue avec la force ionique, elle passe de 0,210 g/L de SiO<sub>2</sub> pour l'essai 1 de référence à 0,131 g/L de SiO<sub>2</sub> pour l'essai 4 représentatif du ratio L/C de 1 pour 5 éléments. Elle est aussi plus faible en présence de Fe(III). La force ionique et le Fe(III) diminuent la solubilité de l'acide orthosilicique.

En effet, en comparant par exemple l'essai 2 en présence de Fe(III) et l'essai 3 réalisé avec de l'aluminium, il apparaît que la force ionique et la solubilité sont plus importantes que pour l'essai 2. Ce qui montre que le Fe (III) diminue la solubilité de l'acide orthosilicique par rapport aux autres éléments puisqu'en comparant l'essai 2 avec l'essai 4, le fait de rajouter plusieurs autres éléments ne changent pas la solubilité de façon considérable.

Il existe également une relation entre la constante de vitesse et la sursaturation, la constante de vitesse augmente lorsque la sursaturation croît. La sursaturation évolue de 3,3 sur

## Chapitre 6 : Influence des paramètres physico-chimiques sur les vitesses de précipitation et la stabilité des dispersions de silice

l'essai 1 à 5,3 sur l'essai 4, la constante de vitesse passe alors de 0,0392 à 0,0613 min<sup>-1</sup>. Nous pouvons en revanche constater que les métaux accélèrent les vitesses de précipitation. En comparant par exemple les constantes de vitesse pour les essais 1 et 2, il apparaît que le fer(III) abaisse la solubilité de l'acide orthosilicique, la sursaturation pour l'essai 2 est plus élevée et la vitesse de précipitation est plus rapide. En revanche en comparant les essais 2 et 3, la sursaturation sur l'essai 3 est plus faible que pour l'essai 2 mais la constante de vitesse est plus élevée, l'aluminium accélère donc la vitesse de précipitation. Le même constat peut être fait en comparant l'essai 1 de référence et l'essai 3 en présence d'aluminium, les sursaturations sur ces deux essais sont très proches, mais la constante de vitesse est plus élevée sur l'essai 3.

N°essai	Essai type	Solubilité g/L	Sursaturation	k' <sub>1</sub> min <sup>-1</sup>	Force ionique mol/L
1	SiO <sub>2</sub>	0,210	3,3	0,0392	0,971
2	SiO <sub>2</sub> + Fe(III)	0,178	3,9	0,0434	2,346
3	SiO <sub>2</sub> + Al	0,215	3,3	0,0461	2,631
4	SiO <sub>2</sub> + Fe(III) + Al + P + Nb	0,131	5,3	0,0613	2,96
5	SiO <sub>2</sub> + Fe(III) + Al + P + Nb	0,225	3,1	0,0472	1,61

**Tableau VI- 5** : Récapitulatif des valeurs de solubilités, des constantes de vitesse et des sursaturations obtenues au cours des essais à différentes composition ionique. Les concentrations ont été mesurées par spectroscopie UV-visible à 800 nm. Les conditions de ces essais sont données dans le Tableau VI- 3.

Les valeurs de solubilité obtenues en mimant les ratios liquide/calciné de 1 et 2 sont comparées aux solubilités mesurées sur les solutions de reprise à l'eau pour ces mêmes ratios dans le Tableau VI- 6. Les solubilités et les forces ionique calculées sous PHREEQC y sont également données.

Essai type	SiO <sub>2</sub> +Fe(III)+Al+P+Nb (essai N°4)	Ratio L/C de 1	SiO <sub>2</sub> +Fe(III)+Al+P+Nb (essai N°5)	Ratio L/C de 2
Solubilité expérimentale g/L	0,131	0,120	0,225	0,564
Solubilité calculée sur PHREEQC g/L	0,192	0,118	0,215	0,352
Force ionique mol/L	2,96	15,5	1,61	4,87

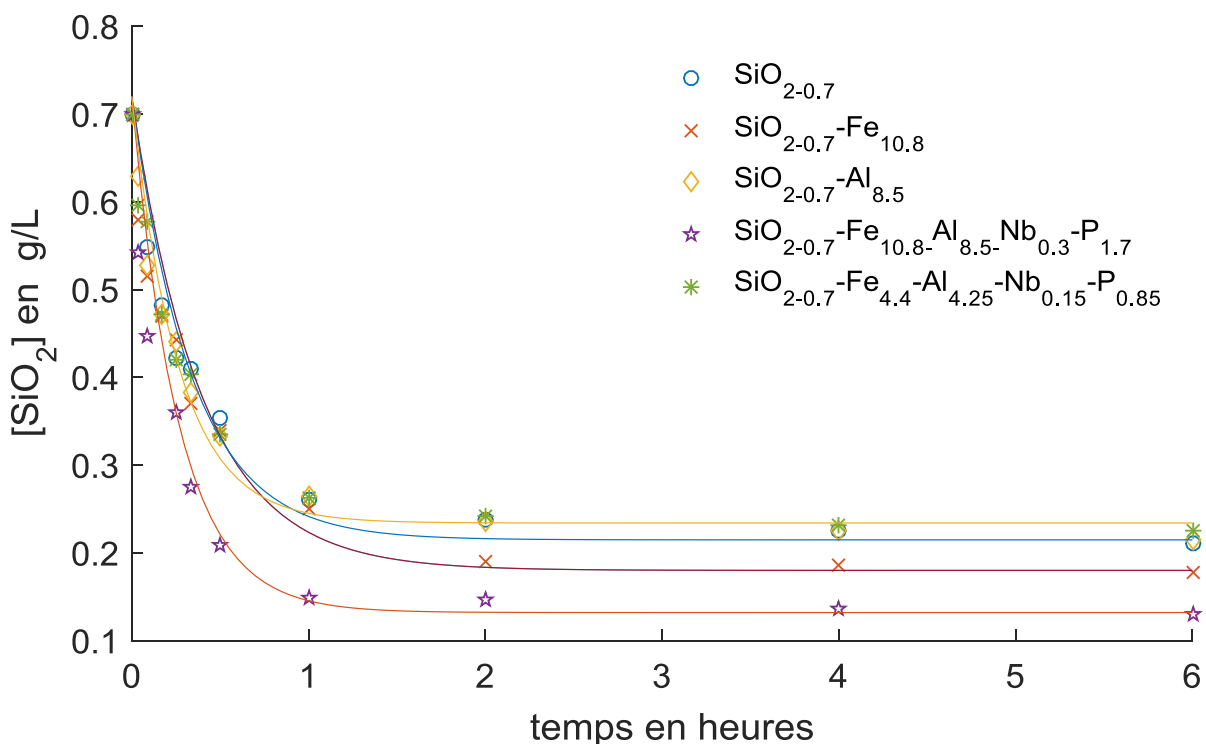
**Tableau VI- 6** : Comparaison entre les solubilités mesurées durant les expériences de précipitation à partir de la solution de silicate de sodium, celles obtenues à partir des expériences de reprise à l'eau du calciné à des ratios L/C de 1 et 2 et celles calculées par PHREEQC.

Les essais 4 et 5 réalisés pour se rapprocher des conditions de reprise à l'eau du calciné à des ratios liquide/calciné de 1 et 2 donnent des valeurs de solubilité de 0,131 et 0,225 g/L respectivement. Ainsi, ces résultats montrent que la solubilité sur l'essai 4 est proche de la solution réelle (ratio L/C de 1), laquelle est de 0,120 g/L. En revanche pour l'essai 5 la solubilité est de 0,225 g/L, elle est 2,5 fois inférieure à la valeur mesurée sur la solution réelle de 0,564 g/L certainement à cause de l'écart de force ionique trois fois plus faible sur cette solution

## Chapitre 6 : Influence des paramètres physico-chimiques sur les vitesses de précipitation et la stabilité des dispersions de silice

synthétique. Cependant, les écarts de force ionique entre l'essai N°4 de 2,96 mol/L et le ratio L/C de 1 qui est de 15,6 mol/L montrent qu'ils existent certainement des conditions de force ionique à partir desquelles la solubilité ne varie plus beaucoup.

En supposant que la vitesse de précipitation obéisse à une loi du premier ordre, l'équation VI-5 a été utilisée pour modéliser les vitesses de précipitation en utilisant le modèle de Pitzer pour calculer les activités. Les résultats de la Figure VI- 4 montrent que le modèle s'accorde bien avec les données expérimentales. Ce qui indique que la précipitation de l'acide orthosilicique à 1 mol/L de  $H^+$  en solution aqueuse obéit à une cinétique du premier ordre.



**Figure VI- 4 :** Modélisation des vitesses de précipitation pour différentes composition ionique à 1 mol/L de  $H^+$  et 85 °C. Les lignes continues représentent les valeurs obtenues par le modèle de l'équation VI-5.

Les résultats présentés dans ce paragraphe ont jusque là montré que la silice semble se comporter comme si elle était toute seule en solution. L'apport des sels en solution change la force ionique et les valeurs de sursaturation, ce qui entraîne des changements sur les constantes de vitesse. Nous avons également pu mettre en évidence que les cations métalliques augmentaient la valeur de la constante de vitesse au-delà d'un simple effet de force ionique, comme c'est le cas par exemple pour l'essai 5 où la force ionique est de 1,61 mol/L et la constante de vitesse est de 0,0471 alors qu'elle est de 0,0434 pour l'essai 2 dont la force ionique de la solution est de 2,346. Les métaux peuvent catalyser les réactions en solution en abaissant les barrières d'énergie d'activation ou ils peuvent s'associer avec la silice et précipiter selon un mécanisme différent de ceux classiquement connus. Pour distinguer l'effet de catalyse de celui d'une association de la silice avec des ions en solution des analyses RMN ont été effectués sur les solides issus de l'étape de précipitation.

Cependant les quantités de silice précipitées produites pour des concentrations initiales en acide orthosilicique de 0,7 g/L de  $SiO_2$  étant très faibles et ne permettant pas la réalisation



## Chapitre 6 : Influence des paramètres physico-chimiques sur les vitesses de précipitation et la stabilité des dispersions de silice

d'analyses RMN, des expériences de précipitation ont été reproduites avec une solution contenant 13 g/L de SiO<sub>2</sub> dont 4,9 g/L de SiO<sub>2</sub> sous forme monomérique en conservant des ratios SiO<sub>2</sub> / ions proches de ceux utilisés précédemment.

Les précipités issus de ces expériences ont ensuite été lavés deux fois et séchés dans les mêmes conditions que les résidus de reprise à l'eau (ratio L/S de 5 et 80 °C) afin d'avoir des analyses représentatives. Le Tableau VI- 7 donne les conditions expérimentales utilisées pour effectuer ces expériences.

N°essai	Essai type	Concentrations en g/L				
		SiO <sub>2</sub>	Fe	Al	P	Nb
6	SiO <sub>2</sub>	4,9	x	x	x	x
7	SiO <sub>2</sub> + Fe(III)	4,9	60	x	x	x
8	SiO <sub>2</sub> + Al	4,9	x	35	x	x
9	SiO <sub>2</sub> +Fe(III)+Al+P+Nb	4,9	60	35	11,3	2,75

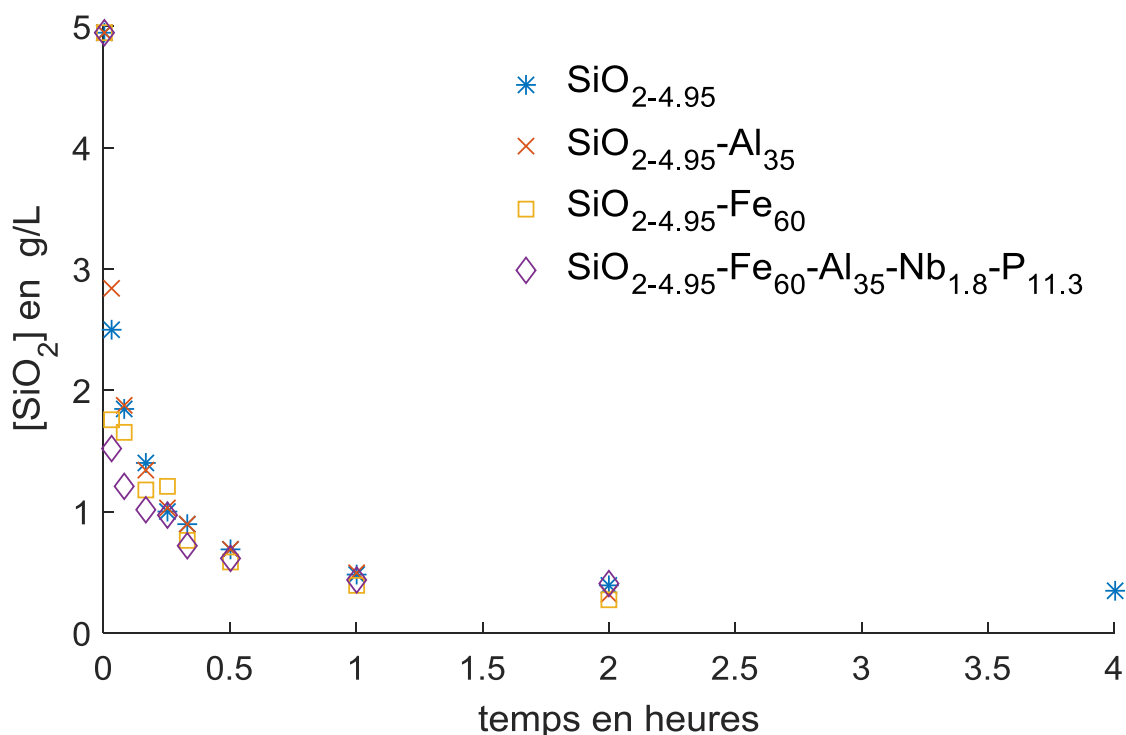
**Tableau VI- 7** : Composition des solutions acides utilisées durant les expériences de précipitation à 1 mol/L de H<sup>+</sup> et 85 °C. La concentration initiale en acide orthosilicique est de 4,95 g/L de SiO<sub>2</sub>.

Le ratio SiO<sub>2</sub>/ions pour les essais allant de 6 à 9 dans le Tableau VI- 7 sont donnés dans le Tableau VI- 8.

N°essai	Ratio type	Valeur du ratio sur solutions synthétiques	Valeur du ratio à la reprise à l'eau (L/C de1)
7	SiO <sub>2</sub> /Fe(III)	0,08	0,07
8	SiO <sub>2</sub> /Al	0,14	0,18
9	SiO <sub>2</sub> /P	0,44	0,32
9	SiO <sub>2</sub> /Nb	2,75	0,75

**Tableau VI- 8** : Comparaison des ratios SiO<sub>2</sub>/ions pour les essais sur solutions synthétiques et les essais de reprise à l'eau. Les conditions d'obtention des ratios SiO<sub>2</sub>/ions pour mimer la solution de reprise à l'eau obtenue à un ratio liquide/calciné de 1 est donnée dans la légende du Tableau VI- 7.

Durant ces expériences, les concentrations en silice monomérique ont également été mesurées par spectroscopie UV-visible à 800 nm au cours de la précipitation, pour savoir si pour des fortes concentrations en sels métalliques et en acide orthosilicique, les vitesses étaient modifiées (Figure VI- 5).



**Figure VI- 5 :** Influence de la composition ionique sur la précipitation de l'acide orthosilicique à 1 mol/L de  $H^+$  et 85 °C pour une concentration initiale de 4,95 g/L de  $SiO_2$ .

Les constantes de vitesse données dans le Tableau VI- 9 ont été déterminées à partir des résultats expérimentaux de la Figure VI- 6 et de l'équation VI-6, en considérant les pentes entre 2 et 30 minutes au lieu de 0 et 30 minutes afin d'avoir des coefficients de corrélation linéaire supérieurs à 0,9. Les courbes ayant permis la détermination des constantes de vitesse sont données sur la Figure VI- 12 en annexe 3.

N°essai	Essai type	Solubilité g/L	Sursaturation	$k'_1$ min <sup>-1</sup>	Force ionique mol/l
6	$SiO_2$	0,347	14,2	0,0663	1,2
7	$SiO_2 + Fe(III)$	0,269	18,2	0,0656	6,3
8	$SiO_2 + Al$	0,324	15,1	0,0573	7,6
9	$SiO_2 + Fe(III) + Al + P + Nb$	0,405	12,1	0,057	11,9

**Tableau VI- 9 :** Récapitulatif des valeurs de solubilités, des constantes de vitesse et des sursaturations obtenues au cours des essais à différentes composition ionique. Les concentrations ont été mesurées par spectroscopie UV-visible à 800 nm. Les conditions de ces essais sont données dans le Tableau VI- 8.

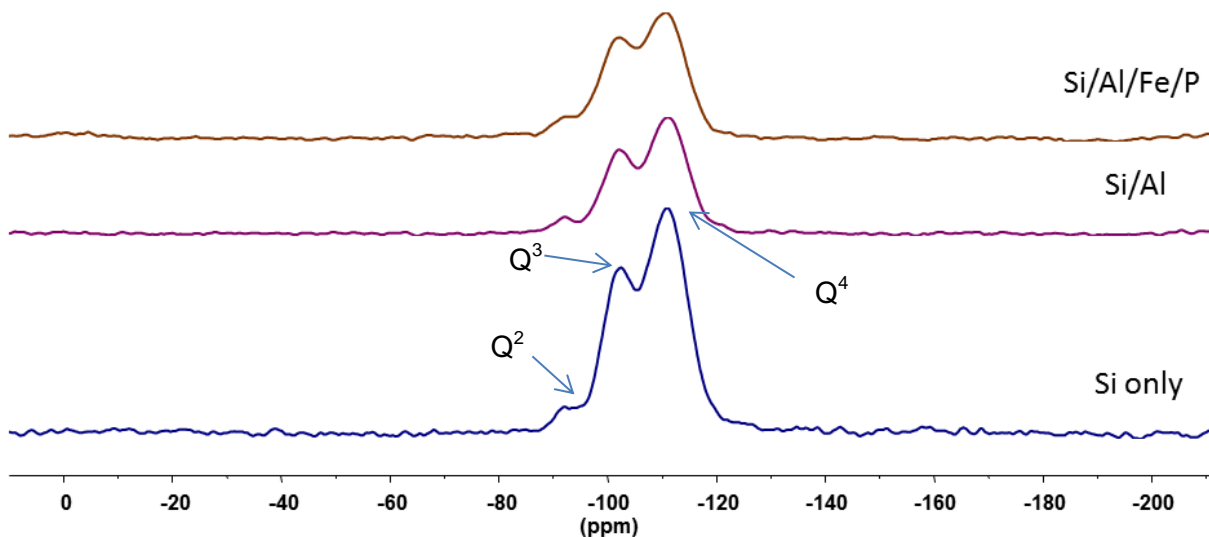
La comparaison des solubilités, des sursaturations et de la constante de vitesse de précipitation pour les essais 7, 8 et 9 montrent que plus la sursaturation est élevée plus la vitesse de précipitation est rapide. La solubilité est plus faible en présence de fer, ce qui avait déjà été montré précédemment, ce qui entraîne une sursaturation et une constante de vitesse de précipitation plus élevée en présence de cet élément. En revanche, nous ne saurons expliquer pourquoi sur l'essai de référence la constante de vitesse est plus élevée alors que la sursaturation est par exemple plus faible que pour les essais 7 et 8. Outre ce fait, ces résultats

## Chapitre 6 : Influence des paramètres physico-chimiques sur les vitesses de précipitation et la stabilité des dispersions de silice

montrent qu'aux fortes forces ioniques, la vitesse de précipitation est essentiellement imposée par la sursaturation, du moins pour les essais 7, 8 et 9.

### 1. 4. Etude de la spéciation du silicium dans les précipités par RMN

Les résultats RMN du  $^{29}\text{Si}$  pour les solides obtenus à partir des solutions de composition ionique différente sont présentés sur la Figure VI- 6. Les spectres RMN des différents échantillons sont assez similaires entre eux. En comparant les déplacements chimiques sur l'échantillon de référence, synthétisé en absence de sels métalliques aux déplacements chimiques des silices précipitées en présence de sels métalliques, il apparaît que les déplacements chimiques sont identiques. Les espèces majoritaires sont les espèces en  $\text{Q}^3$  et  $\text{Q}^4$  dont les déplacements chimiques sont respectivement à -103 et -112 ppm. Ces résultats sont similaires aux résultats RMN de  $^{29}\text{Si}$  des résidus de reprise en eau du calciné présentés au chapitre 5. Les analyses par RMN de  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{31}\text{P}$  et  $^1\text{H}$  sont données en annexe 4. Ils montrent que le Fe, l'Al et le P sont plutôt mobiles dans la phase solide et donc non incorporés dans le réseau de la silice.



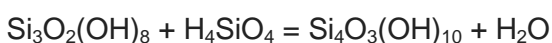
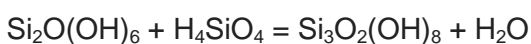
**Figure VI- 6 :** Spectres RMN de  $^{29}\text{Si}$  pour différentes compositions testées. Les acquisitions ont été faites à une fréquence de 16 kHz, dans des rotors de 3,2 mm en imposant un délai de relaxation de 3s.  $\text{Q}^2$ ,  $\text{Q}^3$  et  $\text{Q}^4$  se réfèrent à une nomenclature spéciale liée au nombre de liaisons O-Si entourant un atome de silicium déjà présentée au chapitre 5 [9].

En conséquence, même en présence de sels métalliques, le mécanisme classique de précipitation de la silice semble avoir lieu. Celui-ci implique des étapes de polymérisation conduisant à la formation d'objets colloïdaux à partir du schéma réactionnel proposé ci-dessous.

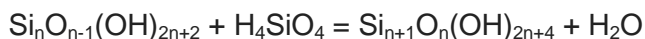
Initiation:



Propagation ( $n \geq 2$ ):



...



Les résultats RMN obtenus à partir de ces solides synthétiques confirment les résultats obtenus sur les résidus de reprise à l'eau même dans les solutions complexes la silice se comporte comme si elle n'était pas influencée par la présence des autres éléments en solution.

Les résultats cinétiques ont montré qu'aux forces ioniques en-dessous de 4 mol/L les métaux peuvent changer les constantes de vitesse indépendamment de l'effet de sursaturation. Aux forces ioniques supérieures à 4 mol/L les vitesses sont principalement influencées par la sursaturation. Au-delà de 4 mol/L la solubilité évolue très peu avec la force ionique comme cela a été constaté en comparant la solubilité sur un essai représentatif d'un ratio L/C de 1 dont la force ionique était de 4,9 mol/L avec celle mesurée sur la solution réelle à 15 mol/L.

## 2. Influence des paramètres physico-chimiques sur la stabilité des dispersions colloïdales

Dans ce paragraphe, l'influence de la température, du pH et de la composition ionique sur la stabilité et l'évolution des dispersions colloïdales résultant de la précipitation de la silice ont été examinées. Les expériences ont été réalisées avec une concentration initiale en silice monomérique de 8 g/L de  $\text{SiO}_2$  afin de réduire la durée des essais.

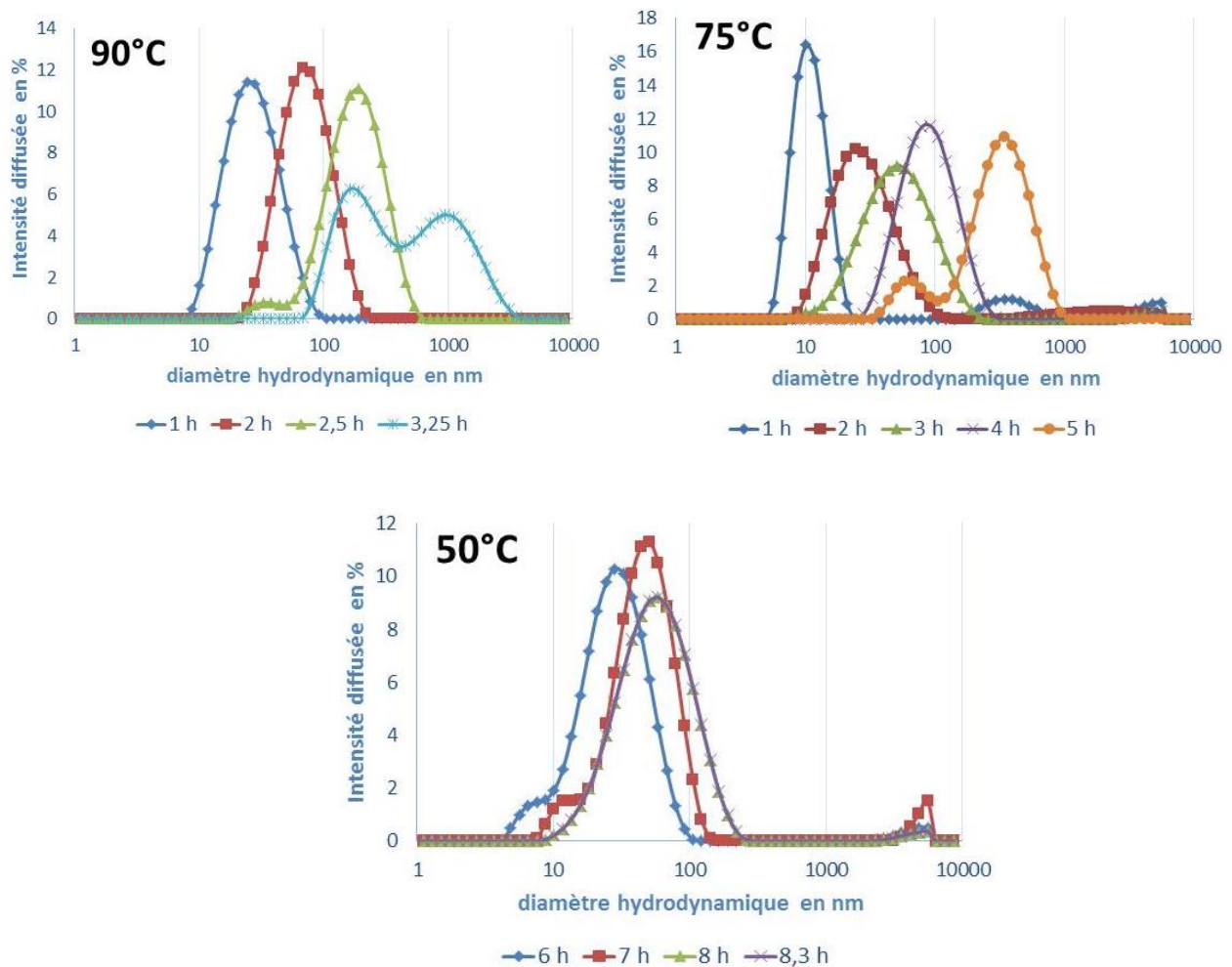
### 2.1. Influence de la température

Comme montré précédemment, la température a un effet sur la constante de vitesse de précipitation. Pour une dispersion contenant des particules colloïdales, la température a un effet sur l'aggrégation car le coefficient de diffusion des particules d'après la relation de Stokes-Einstein est plus faible lorsque la température diminue.

Le suivi de l'évolution des dispersions colloïdales au cours de la précipitation à 1 mol/L de  $\text{H}^+$ , pour une concentration en acide orthosilicique de 8 g/L de  $\text{SiO}_2$  et pour trois températures (90, 75 et 50 °C) différentes est présentée sur la Figure VI- 7. Elle représente la distribution du diamètre hydrodynamique des objets dans la dispersion à différents temps. Les analyses par diffusion dynamique de la lumière (DLS) sont effectuées sur des échantillons trempés ou stabilisés à pH 2.

Les résultats indiquent que la température a un effet important sur la taille des objets et sur leur vitesse de croissance. Entre 75 °C et 90 °C, le diamètre hydrodynamique moyen évolue rapidement vers des tailles supérieures à 100 nm après 2,5 h de précipitation. A 90 et 75 °C, un gel en solution apparaît à 3 h à 90 °C, à 75 °C la solution n'est pas loin de gélifier après 5 h de précipitation. Sur la Figure VI- 7, la signature du gel est visible par l'évolution d'une distribution de la taille des objets d'un mode monomodale vers une distribution multimodale.

En-dessous de 75 °C, la taille des particules augmente plus lentement, après 6 h de précipitation, le diamètre hydrodynamique moyen des particules est de 23 nm. Celui-ci reste inférieur à 50 nm après 8 h d'essai. A 25 °C, dans les mêmes conditions de précipitation, il n'a pas été possible de mesurer des tailles d'objets après plus de 10 h d'expérience, ce qui signifie que leur taille reste inférieure à 5 nm, cette taille représente la limite de détection de l'appareil.



**Figure VI- 7 :** Influence de la température sur la stabilité et l'évolution des dispersions colloïdales. Les expériences sont faites à 1 mol/L de  $H^+$  et une concentration initiale en acide orthosilicique de 8 g/L de  $SiO_2$ . Les distributions en taille des particules exprimées en intensité ont été obtenues par des mesures de DLS.

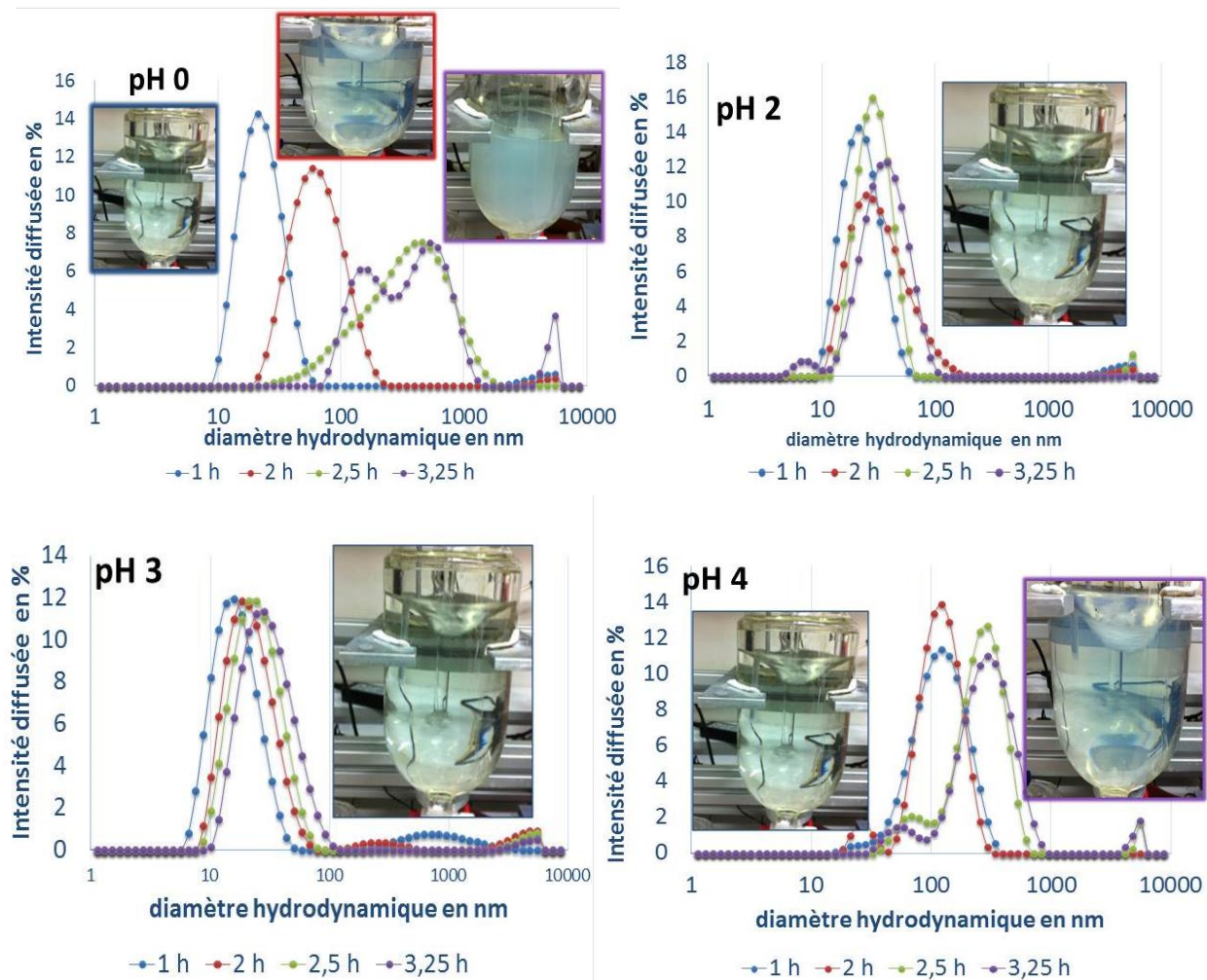
## 2. 2. Effet du pH

Dans la littérature, le pH est connu comme étant le paramètre responsable de la chimie de surface. Il a ainsi un effet important sur la réactivité des particules de silice. Son effet a été étudié entre pH 0 (1 mol/L de  $H^+$ ) et pH 4 pour une concentration en acide orthosilicique de 8 g/L  $SiO_2$  et pour une température de 90 °C. Sur chaque graphique de la Figure VI- 8, l'aspect macroscopique des solutions est présenté en fonction du temps. Les couleurs des distributions en taille des particules mesurées en DLS sont associées aux photos prises pendant les expériences.

A pH 2 et 3, la taille des objets augmente très peu, pendant les 3,25 heures d'essai. Pendant toute la durée de l'expérience, les solutions restent transparentes. A pH 0 et à pH 4, les dispersions évoluent rapidement vers un état de gel. Les photos illustrent les changements de l'aspect des solutions.



## Chapitre 6 : Influence des paramètres physico-chimiques sur les vitesses de précipitation et la stabilité des dispersions de silice

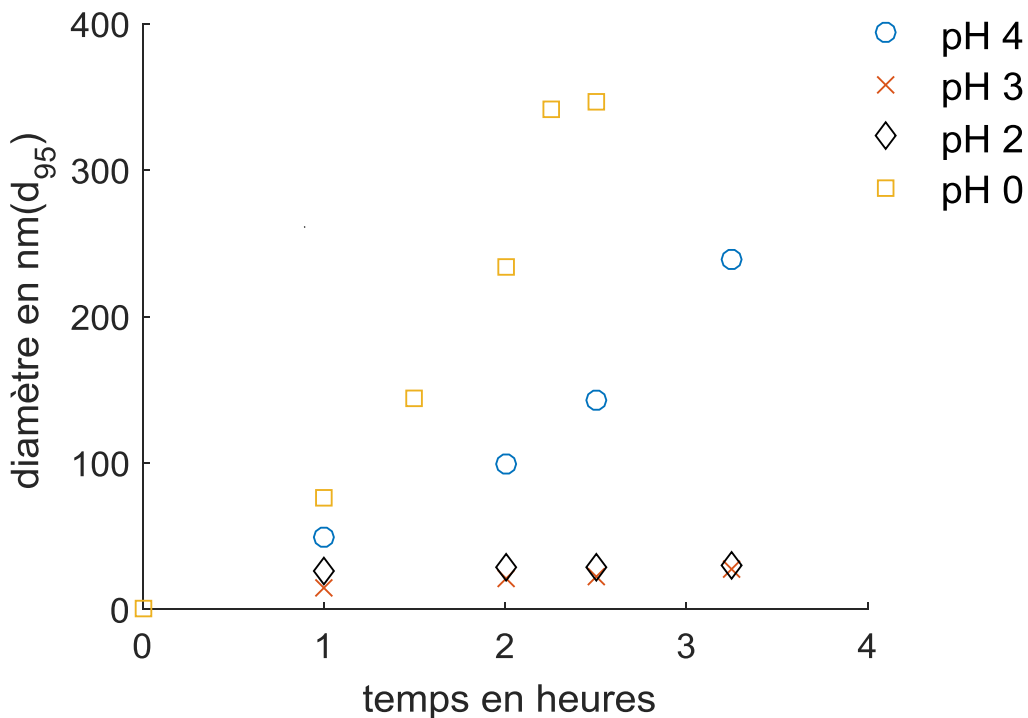


**Figure VI- 8 :** Influence du pH sur la stabilité et l'évolution des dispersions colloïdales. Les expériences sont faites à 90 °C et pour une concentration initiale en acide orthosilicique de 8 g/L de SiO<sub>2</sub>. Les distributions en taille des particules exprimées en intensité ont été obtenues par des mesures de DLS.

L'évolution temporelle du diamètre hydrodynamique moyen des particules est tracée sur la Figure VI- 9 en fonction du pH de précipitation. A pH 0, deux régimes sont mis en évidence, un premier régime où la taille augmente lentement, elle évolue de 0 à moins de 100 nm après 1 h de précipitation. Un second régime où la croissance est plus rapide semble ensuite prendre le relais. Dans celui-ci la taille des particules passe par exemple de 80 à 240 nm à pH 0. Ceci est dû au fait que dans le premier régime la croissance des objets se fait par diffusion brownienne, lorsque les particules sont suffisamment grosses (à partir de 100 nm), les forces hydrodynamiques liées à l'agitation du fluide facilitent le transport et la croissance des objets. Très peu d'études sur le comportement des dispersions de silice à 1 mol/L de H<sup>+</sup> ont été réalisées. Toutefois ces résultats pourraient s'expliquer à la fois par les réactions de polymérisation catalysées par l'ion H<sup>+</sup> et par la concentration ionique qui atténue les forces d'hydratation en faveur de l'agrégation [121]. Les courbes montrent qu'à pH 2 et 3 le diamètre augmente très peu au cours du temps, il est en moyenne de 23 nm. En effet, entre pH 2 et 3, la silice atteint son point isoélectrique, la réactivité des silanols est plus lente et les forces de Van der Waals pour la silice sont faibles ce qui contribue également à ralentir les vitesses de croissance [122] [123]



[124]. A pH 4, les groupes silanols à la surface commencent à être déprotonés, la charge de surface devient négative et la force ionique facilite l'agrégation [125].



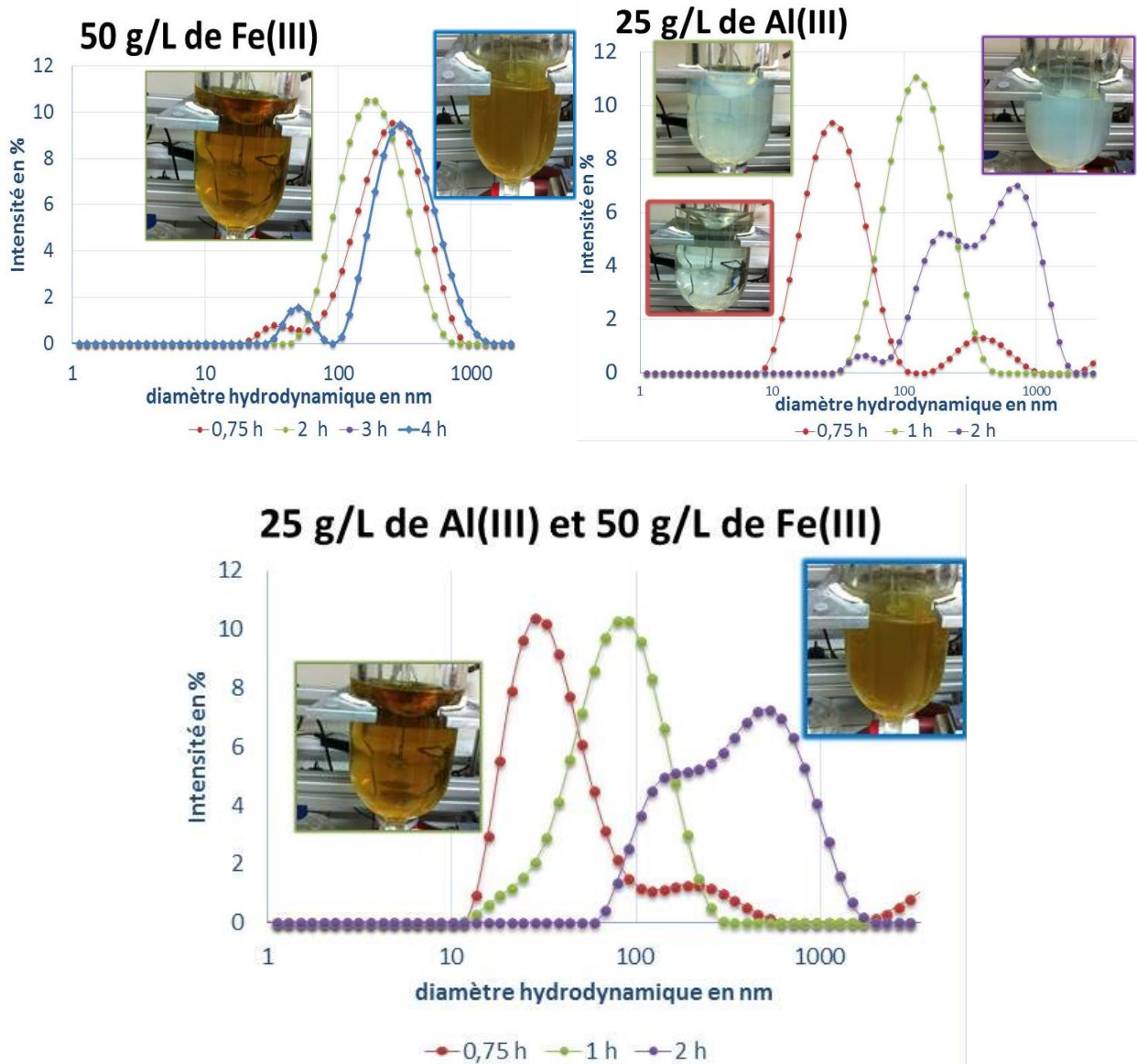
**Figure VI- 9 :** Influence du pH sur les vitesses d'évolution des tailles des particules pendant les essais de précipitation à 85 °C pour une concentration en silice de 8 g/L. Les tailles sont mesurées par DLS.

A 1 mol/L de  $H^+$  et 90 °C, la composition ionique du milieu peut également avoir un effet sur les vitesses de formation de gels. Des expériences ont été réalisées en présence de Fe (III), d'Al et d'un mélange des ces deux sels métalliques pour étudier le rôle de ces ions sur la vitesse de formation du gel.

### 2. 3. Influence de la composition et de la force ionique

Les distributions du diamètre hydrodynamique des particules au cours des essais de précipitation avec des solutions à 25 g/L d'aluminium, 50 g/L de Fe(III), et une solution à 50 g/L de Fe(III) et 25 g/L de Al ont été réalisées à 1 mol/L de  $H^+$  et à 90 °C. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure VI- 10. Celle-ci montre que la présence des sels a une influence sur l'évolution de la taille des particules. En présence de Fe(III), la solution se gélifie à un temps comparable à l'essai sans sels métalliques (Figure VI- 10), c'est à dire entre 3 et 4 h. La présence de 50 g/L de Fe (III) en solution ne semble pas influencer le temps de formation du gel de manière significative. Ce temps de gélification est approximatif et pourrait être différent dans les deux conditions puisque les mesures ont été réalisées toutes les heures.

En revanche, la présence d'aluminium entraîne une accélération de la formation de gel qui apparaît après seulement deux heures d'essai. En présence des deux sels, ce temps de gélification se situe également entre 1 et 2 h.



**Figure VI- 10 :** Influence du Fe(III) et de Al sur l'évolution de la distribution en taille des particules à 1 mol/L de  $H^+$  et 85 °C pour une concentration en acide orthosilicique de 8 g/L de  $SiO_2$ .

Lors de l'étape de reprise à l'eau du calciné (1 mol/L  $H^+$ ,  $T = 90$  °C), du Fe(III) et de l'aluminium sont présents en quantité importante à savoir 100 g/L et 35 g/L dans la solution, respectivement. Ainsi, toutes les conditions sont réunies au cours de cette étape pour former un gel de silice très rapidement. Dans les solutions de reprise à l'eau les autres ions présents peuvent également contribuer à accélérer la formation du gel. Dans cette étude nous avons choisi uniquement de nous intéresser à l'effet des ions majoritairement présents dans ces solutions.

### Conclusion

L'étude sur la précipitation de la silice à partir de solution synthétique montre que les ions (Fe, Al, P et Nb) étudiés ne s'associent pas à la silice lorsqu'elle précipite. Dans des solutions encore plus complexes comme celles de la reprise à l'eau nos conclusions allaient également dans ce sens. Le mécanisme de précipitation de la silice en solution ne dépend pas de la composition ionique. La composition ionique joue en revanche un rôle sur les vitesses de précipitation en changeant la solubilité de la silice. Certains sels comme l'aluminium semblent catalyser ces réactions en abaissant les barrières réactionnelles des réactions de polymérisation de même que celles liées à l'agrégation des objets en solution.

Le pH de la solution a un effet important sur la chimie de surface des particules. A pH 0, les dispersions évoluent vers un état de gel et la concentration en sels métalliques a une influence sur les vitesses de formation du gel.

# 7. Impact de la structure des gels sur la filtrabilité des pulpes de reprise à l'eau

---

La dissolution de la crandallite et des sulfates de fer entraîne très probablement la mise en solution d'une partie du silicium présent dans le calciné. Dans ce système constitué de plusieurs ions il précipite selon une cinétique d'ordre 1 dont l'amplitude dépend à la fois de la composition ionique et de la sursaturation aux faibles forces ionique en-dessous de 4 mol/L et essentiellement de la sursaturation aux fortes forces ioniques au-delà de 4 mol/L. Dans ces solutions complexes, la silice précipite sans s'associer à d'autres ions. Pour un ratio liquide/calciné de 1, la composition ionique du milieu réactionnel, la température de 90 °C et l'acidité libre 1 de mol/L  $H^+$  font qu'elle forme un gel rapidement. Nous avons vu au chapitre 6 que l'aluminium et le fer(III) accélèrent la vitesse de formation du gel.

Au chapitre 1 nous avons montré que les pulpes de la reprise à l'eau ne sont pas filtrables pour un ratio liquide/calciné de 1, nous avons également démontré aux chapitres 5 et 6 que ces gels sont des gels de silice. Il est maintenant nécessaire de se demander : quelle est la forme des objets précipités et la structure des gels formés dans les conditions de la reprise à l'eau ? est-ce que la composition ionique a un effet sur la structure du gel ? dans les conditions de pH et de température de la reprise à l'eau existerait-il des conditions favorables à la formation de gel ou de précipités de silice ayant une bonne filtrabilité ?

Ce sont ces questions que nous allons aborder dans ce chapitre en réalisant des expériences de précipitation à partir de la solution de silicate de sodium pour étudier l'influence du pH et de la composition ionique à 1 mol/l de  $H^+$  sur la structure des gels formés. La diffusion de rayons X aux petits angles a été utilisée pour étudier la forme des objets en solution, leur taille et les distances de corrélation électronique qui existent entre les objets en solution. Les suspensions obtenues ont été filtrées pour établir un lien entre la structure du gel et leur comportement macroscopique en filtration. Des essais de filtration des pulpes de reprise à l'eau à différents ratios liquide/calciné ont ensuite été réalisés pour déterminer la frontière à partir de laquelle la filtration devient difficile. C'est aussi dans les conditions physico-chimiques de ces zones où la

filtration est difficile que des stratégies physico-chimiques ont été considérées et expérimentées pour améliorer la filtrabilité des pulpes de reprise à l'eau.

### 1. Structure et filtrabilité des gels de silice en milieu fortement acide

#### 1.1. Structure des gels

La structure des gels et la forme des premiers objets ont été investiguées à partir de la précipitation d'une solution de silicate de sodium de formule  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  dont la composition est de 27,5% en masse sous forme  $\text{SiO}_2$  et 7,5% de sodium. La densité de la solution est de 1390 g/L. Cette solution contient des oligomères de silice comme cela a été montré au chapitre 4. C'est pour cette raison qu'avant chaque test la concentration en silice monomérique est déterminée. Au cours des expériences l'évolution de sa concentration est suivie au cours du temps par spectroscopie UV-visible à 800 nm. Les expériences présentées ci-dessous ont eu lieu à 1 mol/L de  $\text{H}^+$  et à 85 °C selon le protocole de précipitation à partir d'une solution de silicate de sodium décrit au chapitre 3. La concentration initiale en silice était de 13 g/L dont 4,9 g/L de silice monomérique déterminée par spectroscopie UV-visible à 800 nm en utilisant un temps de complexation de 2 minutes. Les dispersions de silice prélevées dans le réacteur au cours de la précipitation étaient trempées à pH 2 avant d'être analysées par l'outil SAXS. La trempage a été réalisée en diluant les échantillons par 2 et en introduisant d'un seul coup à la micropipette 5,2 mL de l'échantillon prélevé dans 5 mL d'une solution de soude à 1 mol/L et en agitant manuellement. La procédure d'analyse des échantillons au SAXS a été décrite au chapitre 3.

La Figure VII- 1 représente l'intensité diffusée par les objets en solution en fonction du vecteur d'onde exprimée en échelle log-log, pour les échantillons prélevés à différents instants de la précipitation. Le signal diffusé par les particules est enregistré sur le détecteur, celui-ci est intégré en utilisant une transformée inverse de Fourier. La taille caractéristique des objets diffusant est obtenue à partir de l'équation VII-1 :

$$d = \frac{2\pi}{q} \quad (\text{VII} - 1)$$

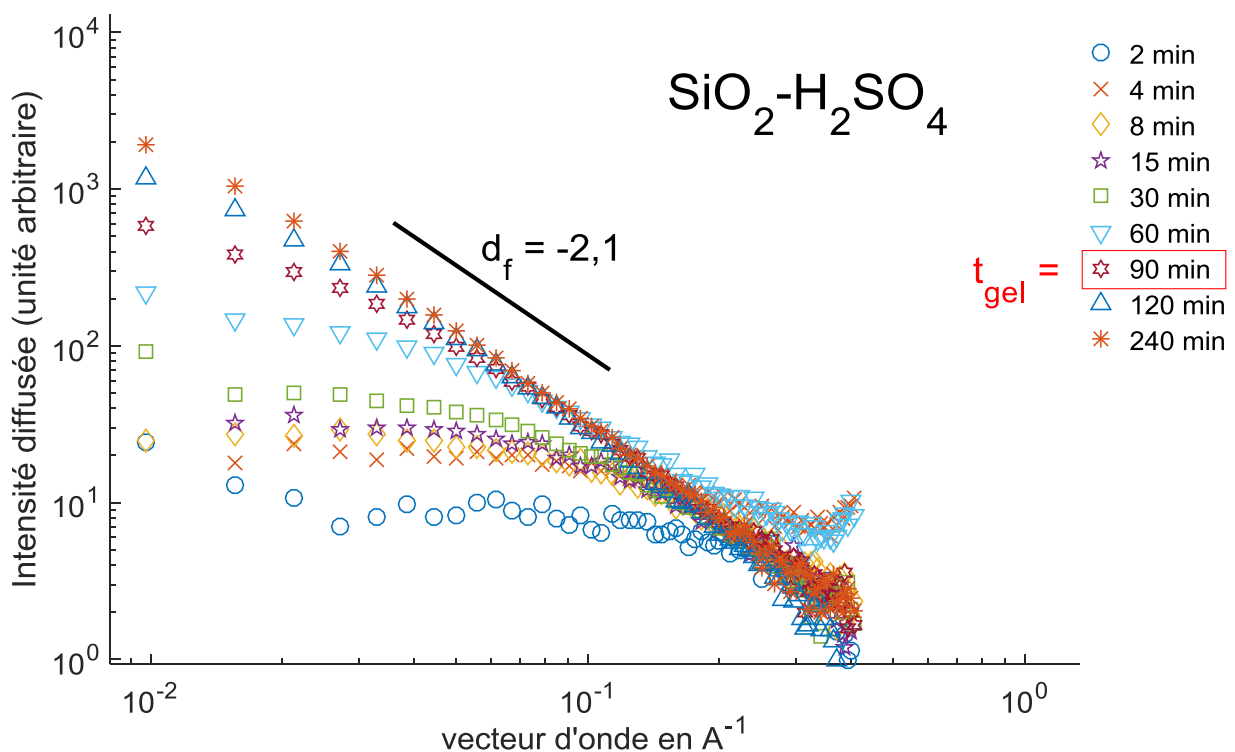
Ainsi, aux grandes gammes de vecteur d'onde, cette technique permet de sonder des objets de petites tailles. En utilisant par exemple l'équation VII-1 pour calculer la taille des objets, la Figure VII- 1 montre que l'appareil a permis de balayer des gammes de vecteur d'onde comprises entre 0,4 et 0,01  $\text{\AA}^{-1}$  ce qui correspond à des tailles d'objets comprises entre 15,7 et 628  $\text{\AA}$ . La Figure VII- 1 fait aussi apparaître que l'intensité diffusée est constante pour les faibles valeurs du vecteur d'onde, celles comprises entre 0,01 et 0,1  $\text{\AA}^{-1}$  au début de la précipitation entre 2 et 60 minutes. Ce plateau, appelé plateau de Guinier est caractéristique de la présence d'objets de taille finie [126]. L'intensité correspondant à ce plateau croît au cours du temps entre 2 et 60 minutes à cause de l'augmentation de la fraction volumique en silice précipitée, étant donné que l'intensité diffusée est proportionnelle au nombre de particules telle que donnée dans l'équation III-16 présentée au chapitre 3, rappelée ci-dessous.

$$I(q) \approx N_p V_p (\Delta_p - \Delta_{\text{solvant}})^2 F(q) S(q) \quad (\text{VII} - 2)$$

## Chapitre 7 : Impacts de la structure des gels de silice sur la filtrabilité des pulpes de reprise à l'eau

Au-delà de 60 minutes, l'intensité augmente de façon continue avec le vecteur d'onde, il n'y a alors plus de plateau de Guinier, ce qui est caractéristique de la présence d'un réseau connecté [127]. Aux faibles valeurs du vecteur d'onde (0,1 et 0,01 Å<sup>-1</sup>) la supersposition de tous les spectres signifie que les objets sont identiques et ont à peu près la même taille quel que soit le temps de précipitation. Nous pouvons en revanche constater que pour les prélèvements à 8 et 60 minutes, les intensités diffusées pour les grandes valeurs du vecteur d'onde ne se superposent pas comme pour les autres échantillons. Cela s'explique par des réarrangements de la structure du polymère à certains instants de la précipitation, mais qui finit à chaque fois par retrouver sa conformation la plus stable.

Par conséquent, au cours de la précipitation les particules précipitent sous forme d'objets de taille finie avant de se connecter en réseau lorsque le temps de précipitation augmente. C'est ce phénomène de connexion qui conduit à l'apparition du gel au bout de 90 minutes appelé  $t_{gel}$  sur la Figure VII- 1.



**Figure VII- 1 :** Intensité diffusée par les particules en fonction du vecteur d'onde à différents temps de précipitation au cours de l'expérience de précipitation du silicate de sodium à 1 mol/L de H<sup>+</sup> et 85 °C pour une concentration en silice de 13 g/L dont 4,9 g/L de silice monomérique.

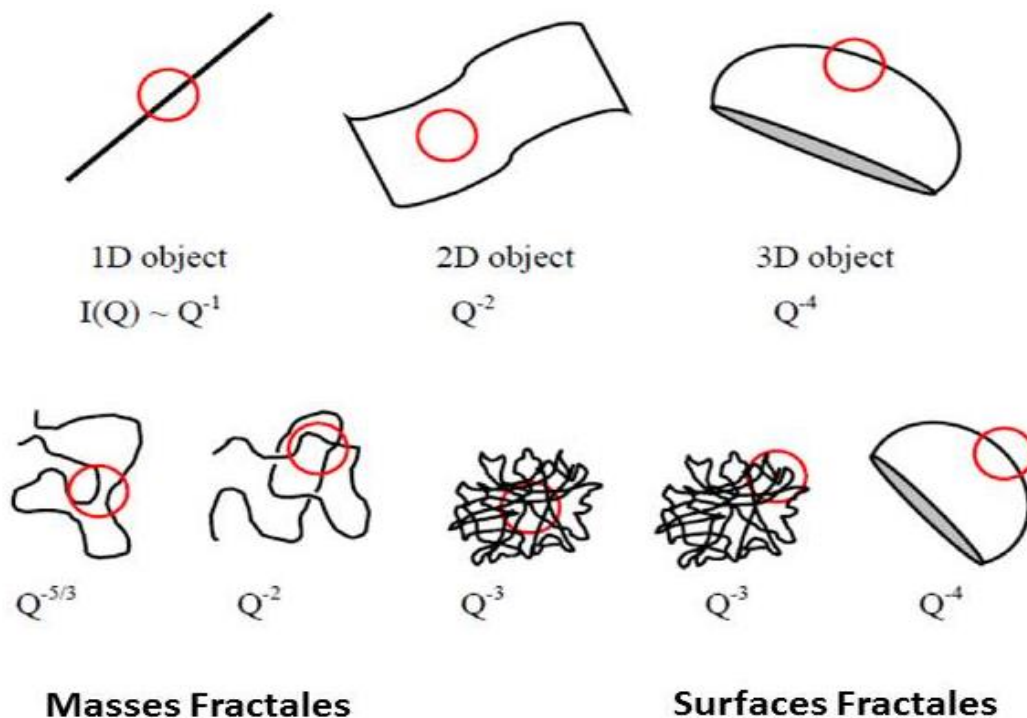
La pente en représentation log-log permet de déterminer la dimension fractale  $d_f$  des objets, celle-ci est représentative de leur forme. Pour vérifier que nous sommes en régime suffisamment dilué pour négliger le facteur de structure dans l'équation VII-2, l'analyse d'un échantillon directement prélevé dans le réacteur après 1 h de précipitation a été réalisée. Le spectre de diffusion obtenu a été comparé à celui trempé à pH 2 et à des échantillons dilués à différents facteurs de dilution à partir de l'échantillon trempé. Les résultats obtenus montrent qu'on obtient le même type de spectre. La trempe ne modifie pas la structure des objets, de plus nous



## Chapitre 7 : Impacts de la structure des gels de silice sur la filtrabilité des pulpes de reprise à l'eau

pouvons également considérer que le facteur de structure est proche de 1 puisque quelle que soit la dilution nous retrouvons le même type de spectre.

La dimension fractale de particules sphériques ayant des surfaces lisses est de 4 alors que pour des objets ayant des surfaces rugueuses elle est de 3 [128] [129]. Pour des particules se présentant sous forme de polymères plus ou moins enchevêtrés la dimension fractale peut être comprise entre 1,7 et 2,3 [80]. La Figure VII- 2 donne les dimensions fractales de certains objets en fonction de leurs formes. Pour des objets à une dimension (1 D) comme des bâtonnets et à deux dimensions (2 D) lorsque leurs surfaces sont lisses l'intensité diffusée en représentation de porod croît en puissance 1 et 2 respectivement, alors que pour des objets de masse fractale elle prend des valeurs décimales. Il existe en effet une représentation dite de Porod consistant à tracer  $I(q).q^4$  en fonction de  $q$  pour vérifier l'écart à la sphère. La loi de Porod est respectée lorsque l'intensité diffusée aux grands vecteurs d'onde finit par former un plateau. Ainsi, la présence d'un plateau aux grandes gammes de vecteur d'onde signifie que les particules sont sphériques.



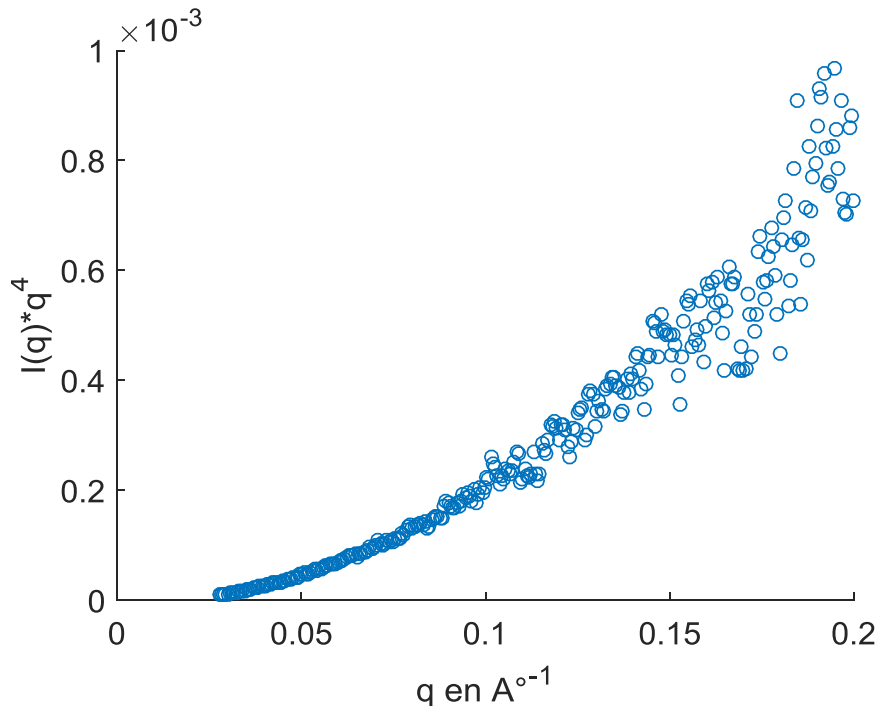
**Figure VII- 2 :** Représentation schématique de quelques formes de particules avec leurs dimensions fractales. Les objets ayant des dimensions fractales comprises entre 3 et 4 sont sphériques avec des surfaces lisses ou plus ou moins rugueuses. Les particules sont qualifiées d'objets de masse fractale, lorsque la dimension fractale prend des valeurs décimales généralement entre 1,6 et 2,3<sup>19</sup>.

Les dimensions fractales déterminées à partir de la représentation en log-log de la Figure VII- 1 sont de 1,7 au début de la précipitation entre 2 et 60 minutes puis elles sont de 2,1 au-delà de 2 h. Les objets ont donc la forme de polymères au début de l'essai et finissent par se connecter ou s'enchevêtrer au bout de 2 h.

<sup>19</sup> [http://www.ncnr.nist.gov/staff/hammouda/the\\_SANS\\_toolbox.pdf](http://www.ncnr.nist.gov/staff/hammouda/the_SANS_toolbox.pdf)

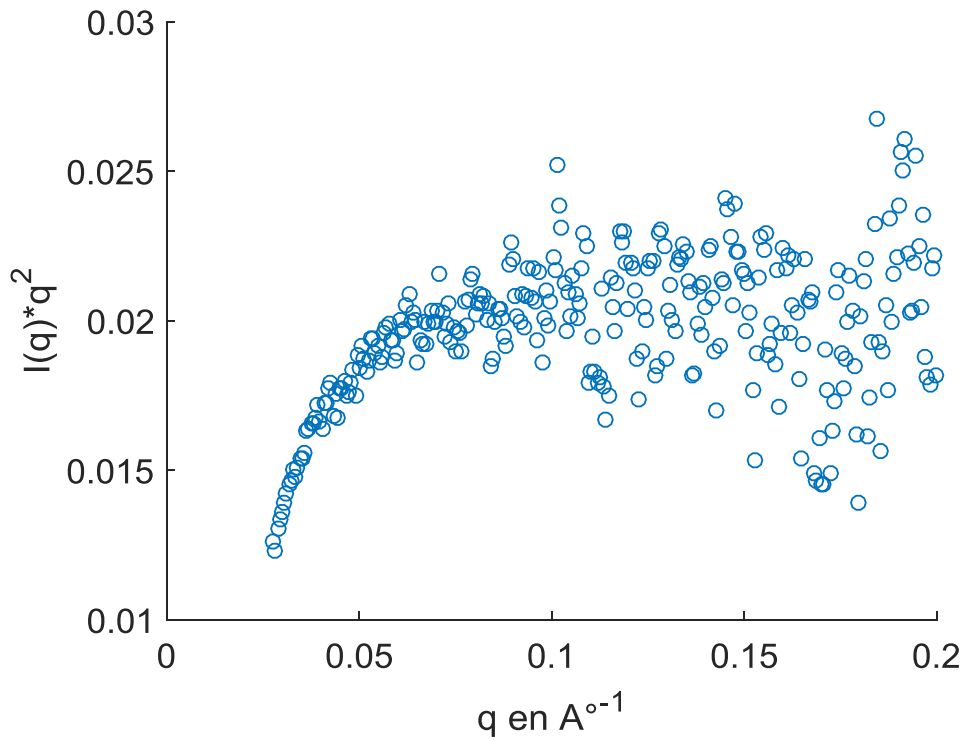
## Chapitre 7 : Impacts de la structure des gels de silice sur la filtrabilité des pulpes de reprise à l'eau

Le spectre de l'échantillon à 60 minutes en représentation de Porod sur la Figure VII- 3 donne une illustration des résultats obtenus. L'intensité croît de façon continue lorsque la valeur du vecteur d'onde augmente. La loi de Porod n'est pas vérifiée sur l'échantillon à 60 minutes. C'est le cas pour les spectres réalisés sur les différents prélèvements. Les objets formés au cours de la précipitation à 1 mol/L de  $H^+$  ne sont pas des sphères.



**Figure VII- 3 :** Représentation en Porod de l'échantillon à 60 minutes. L'échantillon est issu de l'expérience de précipitation de la silice à 1 mol/L de  $H^+$  et 85 °C pour une concentration initiale en silice de 13 g/L dont 4,9 g/L en silice monomérique.

La représentation de Kratky qui consiste à tracer  $I(q) \cdot q^2$  en fonction de  $q$  permet de valider l'hypothèse des objets de forme polymérique. L'hypothèse est vraie lorsqu'un plateau est obtenu aux grands vecteurs d'onde en utilisant cette représentation. La Figure VII- 4 qui représente  $I(q) \cdot q^2$  en fonction de  $q$  permet de mettre en évidence un plateau au-delà de  $0,1 \text{ Å}^{-1}$  autour de  $0,02 \text{ Å}^{-2}$ . Les fluctuations d'intensité sont dues au fait que les temps d'acquisition n'étaient pas suffisamment longs (pour 20 minutes) pour avoir un signal moins bruité sur les grandes gammes de vecteur d'onde. Les objets dans ce domaine sont de petite taille, il faut donc que l'intensité du faisceau soit suffisamment importante pour faire des acquisitions propres (sans trop de bruit).



**Figure VII- 4 :** Représentation en Kratcky de l'échantillon à 60 minutes. L'échantillon est issu de l'expérience de précipitation de la silice à 1 mol/L de  $H^+$  et 85 °C pour une concentration initiale de 13 g/L de silice dont 4,9 g/L en silice monomérique.

Le modèle de Kratky-Porod a été utilisé pour décrire la diffusion des rayons X par des objets contenant des chaînes de polymères avec une longueur de persistance  $L$ . Le modèle permet de calculer les valeurs d'intensité diffusée par les objets en solution à partir des paramètres de l'équation VII-3. Ce modèle est par exemple très utilisé pour modéliser la structure des protéines qui ont souvent la forme de polymère [130] [131]. Il décrit les objets comme un ensemble d'unités monomériques de longueur  $b$  et d'épaisseur  $2R$  connectées de façon continue pour former un polymère dont la taille est définie par une longueur de contour  $L$ .  $I(0)$  représente l'intensité lorsque le vecteur d'onde est nul. Pour la déterminer l'intensité est extrapolée à  $q = 0$ .

$$\frac{I(q)}{I(0)} = P^{SB}(q) \exp\left(-\frac{q^2 R_g^2 - c}{2}\right) \quad (\text{VII} - 3)$$

Avec,

$$P^{SB}(q) = \frac{2}{x^2} (x - 1 + e^{-x}) + \frac{b}{L} \left[ \frac{4}{15} + \frac{7}{15x} - \left( \frac{11}{15} + \frac{7}{15x} \right) e^{-x} \right] \quad (\text{VII} - 4)$$

Dans l'équation VII-3,  $q$  est le vecteur d'onde,  $R_{g-c}$  est le rayon à partir duquel le plateau de Guinier apparaît,  $x = q^2 R_g^2$ , avec  $R_g^2$  le rayon de giration accessible à partir des données expérimentales en utilisant les équations III-19 et III-20 du chapitre 3, rappelées ci-dessous.

$$\ln I(q) \approx \ln(I_0) - \frac{q^2 R_g^2}{3} \quad (\text{VII} - 5)$$

## Chapitre 7 : Impacts de la structure des gels de silice sur la filtrabilité des pulpes de reprise à l'eau

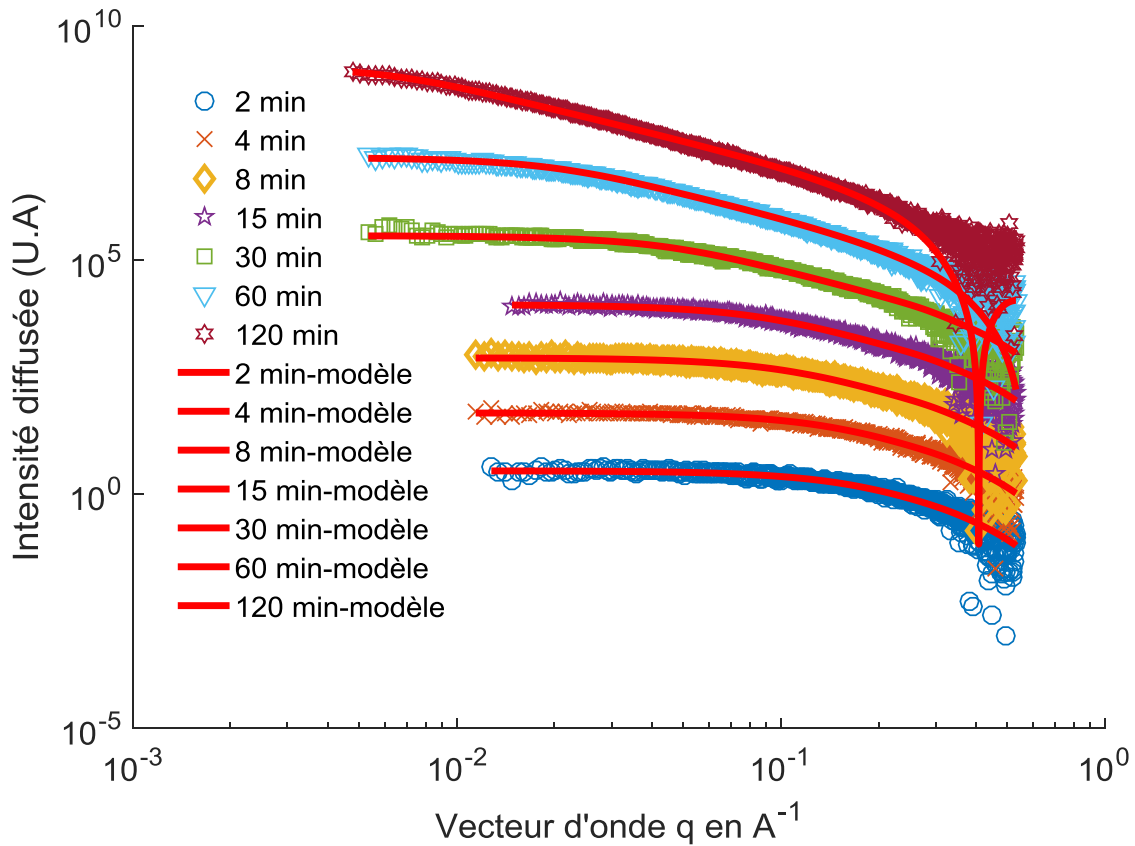
$$R_g^2 = \frac{3}{5}R^2 \leftrightarrow R = \frac{R_g}{\sqrt{3/5}} \quad (\text{VII} - 6)$$

Le modèle est utilisé pour reproduire les intensités expérimentales en ajustant les valeurs des différents paramètres des équations VII-3 et VII-4. Les paramètres permettant d'avoir une superposition des valeurs numériques avec les données expérimentales sont donnés dans le Tableau VII- 1. Ils donnent des informations sur la taille des unités monomériques dans le polymère ainsi que la longueur de persistance du polymère.

	$R_g$	$I(0)$	L	b	R
2 min	1,1	2,3	5,3	1	0,45
4 min	1,3	5,8	6,9	1	0,45
8 min	1,5	8,5	11,2	1	0,45
15 min	1,8	11,8	15	1	0,45
30 min	3,5	35,6	43	1	0,45
60 min	7,0	164,2	191,2	0,8	0,67
120 min	16,4	1177,3	1076,7	1,2	0,9

**Tableau VII- 1** : Paramètres utilisés pour calculer les intensités diffusées par les objets au cours de la précipitation à 1 mol/L de  $H^+$  et 85 °C présentée sur la Figure VII- 5.

Il apparaît d'après les paramètres consignés dans le Tableau VII- 1 que les paramètres b et R sont constants entre 2 et 30 minutes, le rayon de giration varie aussi très peu dans cet intervalle de temps. Seules les intensités diffusées par les objets et la longueur du polymère augmentent continuellement. Ce qui s'accorde bien avec le fait que la taille des objets dans le polymère change très peu pendant la précipitation. Au-delà de 60 minutes le modèle ne décrit plus suffisamment bien la structure du polymère en raison du phénomène de connexion entre les polymères. Les résultats de la modélisation montrent en revanche qu'avant 60 minutes les intensités que nous mesurons expérimentalement sont liées à un accroissement des chaînes de polymères qui incorporent très certainement les monomères ou les oligomères de faibles poids moléculaires. La Figure VII- 5 présente les résultats du modèle analytique des équations VII-3 et VII-4 grâce aux paramètres présentés dans le Tableau VII- 1.



**Figure VII- 5 :** Modélisation des intensités diffusées par des objets pendant la précipitation à 1 mol/L de  $H^+$  et 85 °C en utilisant le modèle de Kratcky-Porod donné dans les équations 3 et 4. Les paramètres permettant de calculer les intensités diffusées par les objets sont donnés dans le Tableau VII- 1.

Des tests de filtration ont été effectués sur ce système de référence en réalisant des essais à différents temps de précipitation pour mesurer l'influence de la structure du gel sur la filtration. Les suspensions récupérées à différents temps de précipitation ont été filtrées à une pression constante de 7 bars. La masse volumique du filtrat est déterminée à la fin de chaque essai en pesant le filtrat et en mesurant son volume dans une éprouvette graduée de 1 L. La masse volumique du filtrat permet de convertir les masses de filtrat collectées au cours du temps sur la balance en volume.

Les résultats de ces tests de filtration sont présentés sur la Figure VII- 6. Les vitesses de filtration sont exprimées en représentation temps sur volume de filtrat ( $t/V$ ) en fonction du volume de filtrat ( $V$ ). A partir de la pente des courbes, la résistance spécifique est calculée grâce à l'équation VII-8.

$$\frac{dV}{dt} = A \frac{\Delta P}{\mu(R_m + R_c)} \tag{VII - 7}$$

$$\frac{t_{i+1} - t_i}{V_{i+1} - V_i} = \frac{\mu\alpha M}{2\Delta P A^2} (V_{i+1} - V_i) + \frac{\mu R_m}{\Delta P A} \tag{VII - 8}$$

## Chapitre 7 : Impacts de la structure des gels de silice sur la filtrabilité des pulpes de reprise à l'eau

Les pentes dans l'équation VII-8 donnent également une indication sur la filtrabilité de la suspension. En principe, plus elle est élevée, plus la vitesse de filtration est lente.

Sur la Figure VII- 6 les courbes en représentation  $t/V$  en fonction de  $V$  sont celles obtenues pour les essais de filtration sur les pulpes à 2, 4 et 6 heures. A côté des courbes se trouvent les photos des suspensions aux temps correspondants. Elles permettent d'apprécier l'aspect des solutions avant la filtration.

Nous pouvons ainsi constater qu'après 2 heures, la solution est bleue mais reste transparente. La filtration de cette suspension est rapide. En principe, l'approche filtration des dépôts n'est pas adaptée pour celle-ci puisque les objets dans la dispersion ont des dimensions inférieures au seuil de coupure du filtre qui fait quelques centaines de  $\mu\text{m}$ . L'intégralité de la suspension passe à travers le média, les 900 g de suspension introduits initialement dans le réservoir sont récupérés. La résistance spécifique pour l'essai à 2 heures correspond plutôt à la résistance du média filtrant  $R_m$  puisque la masse de solide déposée est nulle ou négligeable. La représentation de  $t/V$  en fonction de  $V$  permet toutefois de calculer la résistance  $R_m$ . Le temps de filtration n'est que d'une minute. A partir de 4 heures la filtration devient difficile, un gel apparaît en solution. La filtration de la suspension est alors beaucoup plus lente, nous ne récupérons que 222 g de filtrat en 3 heures. Au cours cet essai il a également été constaté que le filtrat est recueilli assez rapidement pendant les 20 premières minutes, 220 g sont collectés, au-delà de ce temps la masse de filtrat recueillie devient très faible. Pour l'essai à 6 heures le même type d'effet a été constaté qu'à 4 heures, la filtration est d'abord rapide pendant les 15 premières minutes et devient ensuite très lente, la masse de filtrat récupérée est de 209 g.

Les résistances spécifiques calculées à partir des pentes sur la Figure VII- 6 pour ces essais sont données dans le Tableau VII- 2 en même temps que les paramètres ayant permis leurs déterminations. Les gâteaux de filtration ont été lavés à un ratio L/S de 5 avec de l'eau osmosée dont la conductivité est de  $18,5 \mu\text{S}$ . Le ratio de lavage utilisé ici est le ratio optimal pour le lavage des résidus de reprise à l'eau comme cela a été justifié au chapitre 3, ceci à cause des écarts de forces ioniques entre ces solutions et les solutions de reprise à l'eau, nous pouvons considérer que ce ratio est également suffisant pour que le taux de sels résiduels soit négligeable dans les dépôts.

Temps de précipitation en h	2	4	6
Résistance spécifique $\alpha$ en m/kg	–	$3,4 \times 10^{12}$	$1,4 \times 10^{13}$
Résistance du média $R_m$	$6,3 \times 10^{10}$	–	–
Pente des courbes $t/V = f(V)$	$9 \times 10^7$	$4 \times 10^9$	$7 \times 10^9$
Masse de suspension en kg	0,900	0,890	0,854
Masse de filtrat en kg	0,821	0,225	0,208
Masse de gâteau déposée par unité de filtrat, $M$ en $\text{kg}/\text{m}^3$	–	0,82	0,35

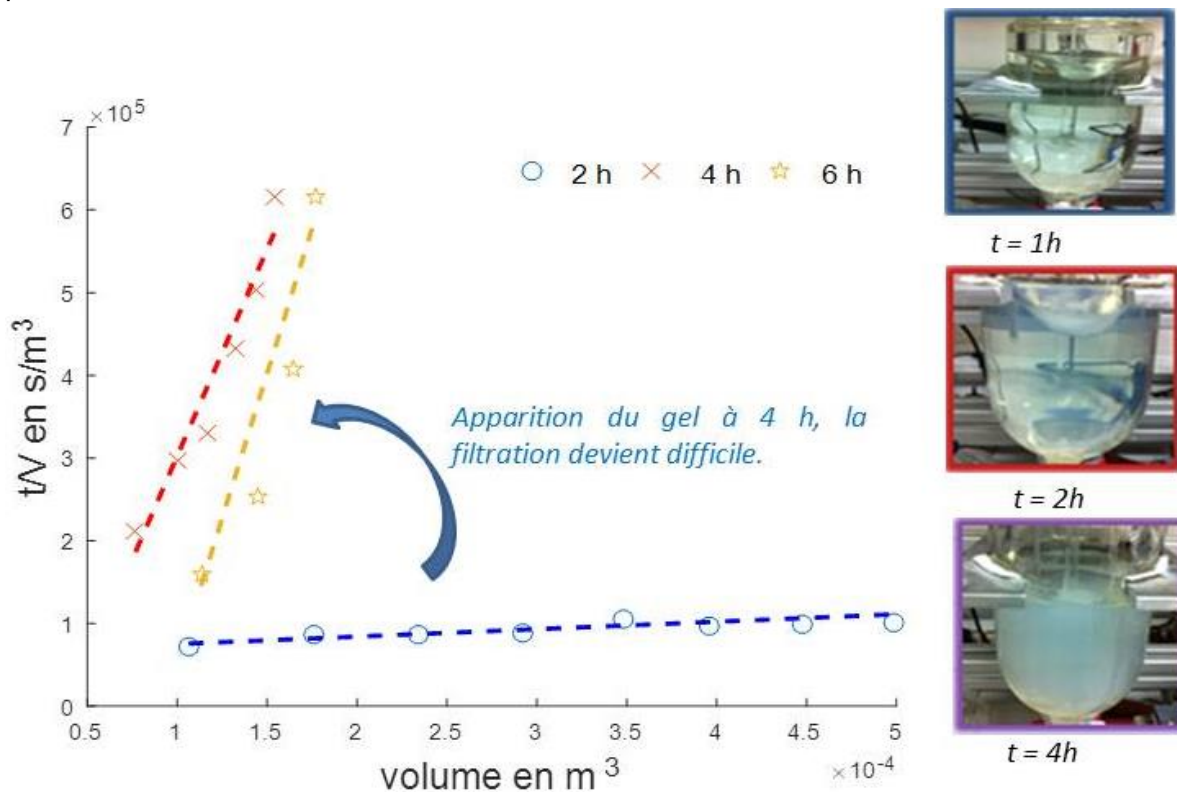
**Tableau VII- 2** : Influence du temps de précipitation sur la résistance spécifique pour les suspensions obtenues par précipitation de la solution de silicate de sodium à 1 mol/L de  $\text{H}^+$  pour une concentration



## Chapitre 7 : Impacts de la structure des gels de silice sur la filtrabilité des pulpes de reprise à l'eau

initiale en silice de 13 g/L dont 4,9 g/L de silice monomérique. La pression opératoire est de 7 bars, la surface de filtration de 0,0038 m<sup>2</sup>.

Lorsque le gel apparaît la résistance spécifique augmente d'un facteur 20 entre l'essai à 2 heures et celui 4 heures. Celle-ci croît ensuite d'un facteur 6 entre 4 et 6 heures. Après 6 heures de précipitation les suspensions récupérées ne peuvent plus être filtrées même en augmentant la pression de filtration à 9 bars



**Figure VII- 6 :** Courbes de filtration  $t/V$  en fonction de  $V$  pour les suspensions obtenues à différents temps de précipitation et filtrées à 7 bars. Les suspensions sont synthétisées par précipitation du silicate de sodium à 1 mol/L de  $H^+$  et 85° C pour une concentration initiale en silice de 13 g/L dont 4,9 g/L de silice monomérique.

A la suite de ces premiers essais au cours desquels la structure et la filtrabilité du gel de silice formé sur le système de référence ont été étudiés, il est désormais nécessaire de savoir si la composition ionique peut conduire à une modification de la structure du gel. L'influence de la composition ionique sur la structure des objets et sur la filtrabilité a été étudiée à 1 mol/L de  $H^+$  et 85° C.

### 1. 2. Effet de la composition du milieu sur la structure et la filtrabilité

L'influence des sels métalliques sur la structure du gel a été étudiée en premier lieu étant donné que lors de la reprise à l'eau du calciné la concentration en sels métalliques peut fortement varier en fonction de la masse de calciné engagée.

L'effet du type d'acide inorganique a également été examiné car la littérature indique que le type d'acide inorganique utilisé peut avoir un impact considérable sur la vitesse d'apparition du gel. Par exemple à pH 0,2, la précipitation de la silice en milieu nitrique et chlorhydrique conduit respectivement à des temps de gélification de 40 et 30 heures [30]. L'influence du type

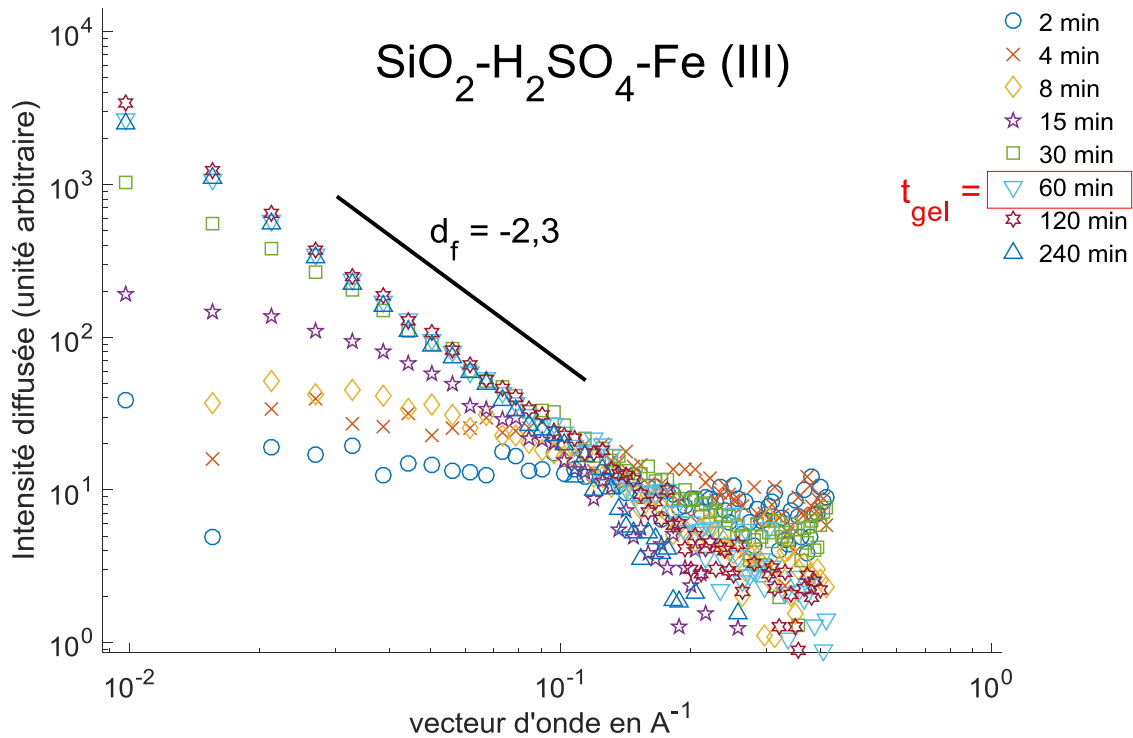
## Chapitre 7 : Impacts de la structure des gels de silice sur la filtrabilité des pulpes de reprise à l'eau

---

d'acide a ainsi été étudiée pour savoir s'il était possible de retarder la vitesse de formation du gel en utilisant un acide inorganique autre que l'acide sulfurique. Il s'agissait aussi de savoir si la précipitation dans un autre type d'acide pouvait conduire à la formation d'un autre type de gel moins pénalisant pour la filtration. L'influence de la concentration en  $H^+$  a été étudiée pour des concentrations comprises entre 0,2 et 4 mol/L afin de savoir si en faisant précipiter la silice plus rapidement, il serait possible de changer la nature du gel, la vitesse de précipitation de la silice étant catalysée par la concentration en  $H^+$  [46]. Les expériences de précipitation de la solution de silicate de sodium ont donc été effectuées à 1 mol/L de  $H^+$  et 85 °C en milieu sulfurique en présence de 60 g/L de Fe(III), ainsi qu'à 1 mol/L de  $H^+$  et 85 °C en milieu nitrique et chlorhydrique. La concentration en Fe(III) a été ajustée en diluant la solution de sulfate ferrique à 150 g/L. L'acidification pour les expériences en milieu nitrique a été effectuée avec des solutions d'acide chlorhydrique à 35% et d'acide nitrique à 70%.

L'influence du Fe(III) sur la structure du gel au cours de la précipitation à 1 mol/L de  $H^+$  et 85 °C est présentée sur la Figure VII- 7. Celle-ci montre des signatures spectrales identiques à celles obtenues avec le système de référence, c'est-à-dire la présence d'un plateau de Guinier au début de la précipitation et une loi de puissance en -2 en représentation de Porod lorsque la durée de précipitation augmente. La dimension fractale des objets est également comprise entre 1,7 et 2,3, ce qui signifie que les objets ont la même forme que sur le système de référence.

En comparant les Figure VII- 1 et Figure VII- 7, nous pouvons néanmoins constater que la présence de Fe(III) accélère le processus de gélification : le temps caractéristique d'apparition du gel est inférieur à 1 heure en présence de Fe(III) alors qu'il est de 2 heures sur le système de référence. Le Fe(III) comme montré au chapitre 6 abaisse la solubilité de l'acide orthosilicique et entraîne une sursaturation plus importante que sur le système de référence. La vitesse de précipitation en présence de cet élément est par conséquent plus rapide que sur le système de référence.



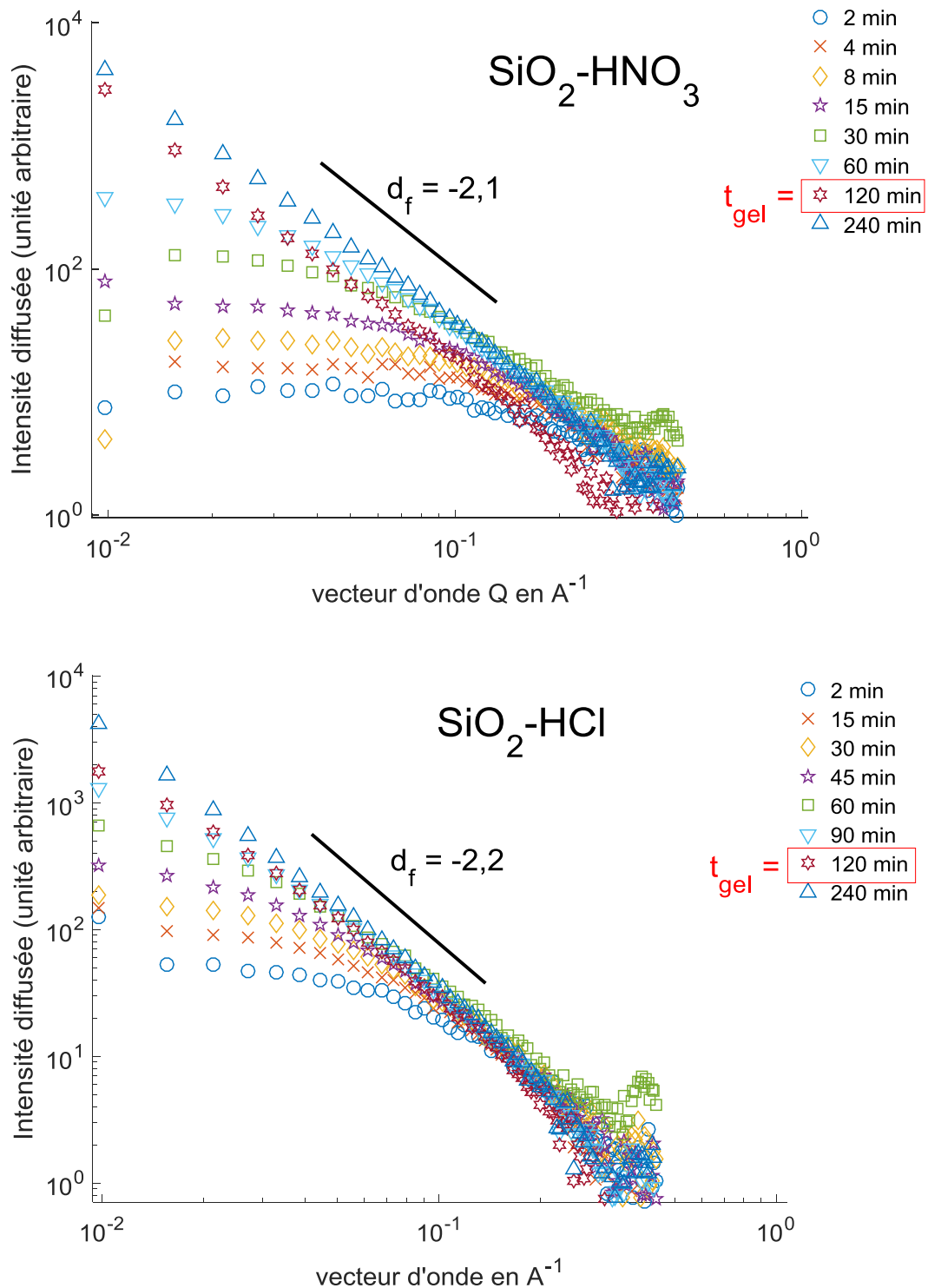
**Figure VII- 7 :** Intensité diffusée par les objets en fonction du vecteur au cours de la précipitation en présence de Fe(III). La concentration initiale en silice est de 13 g/L dont 4,9 g/L de silice monomérique, la concentration en  $H^+$  de 1 mol/L et la température de 85 °C.

Les résultats en DLS présentés au chapitre 6 concernant les vitesses d'agrégation des objets dans les solutions contenant Al ou un mélange d'Al et de Fe(III) montraient également que la présence d'aluminium accélérât la formation du gel et que le mélange des deux sels accentuait davantage cet effet. Avec les résultats obtenus en SAXS il est désormais clair que les sels métalliques ne changent pas la structure du réseau colloïdal ni la forme des objets, mais qu'ils ont un effet sur les vitesses de gélification. Les différences de vitesse entre le système de référence et celui en présence de Fe(III) sur les Figure VII- 1 et Figure VII- 7 sont en accord avec les mesures de l'évolution de la concentration en silice monomérique effectuées par spectroscopie UV-visible au cours de ces essais. En comparant par exemple les concentrations en silice monomérique après 2 minutes de précipitation entre les deux systèmes celle-ci est de 2,5 g/L sur le système de référence contre 1,8 g/L en présence de Fe(III), ce qui indique également que la vitesse est plus rapide en présence de Fe(III)

Les spectres SAXS issus des essais de précipitation de la silice à 1 mol/L de  $H^+$  et 85 °C dans l'acide chlorhydrique et dans l'acide nitrique sont présentés sur la Figure VII- 8. Sur celle-ci nous pouvons constater que l'intensité diffusée par les objets en solution augmente lorsque le vecteur d'onde diminue. Les intensités diffusées augmentent également avec le temps de précipitation. Entre 2 et 120 minutes le plateau de Guinier est présent pour les deux types d'essai, sa disparition caractéristique de la connexion des objets en solution intervient après 120 minutes. Nous retrouvons ainsi le même type de spectres que précédemment marqué par une augmentation de la fraction volumique en silice précipitée et une agrégation des objets à partir

## Chapitre 7 : Impacts de la structure des gels de silice sur la filtrabilité des pulpes de reprise à l'eau

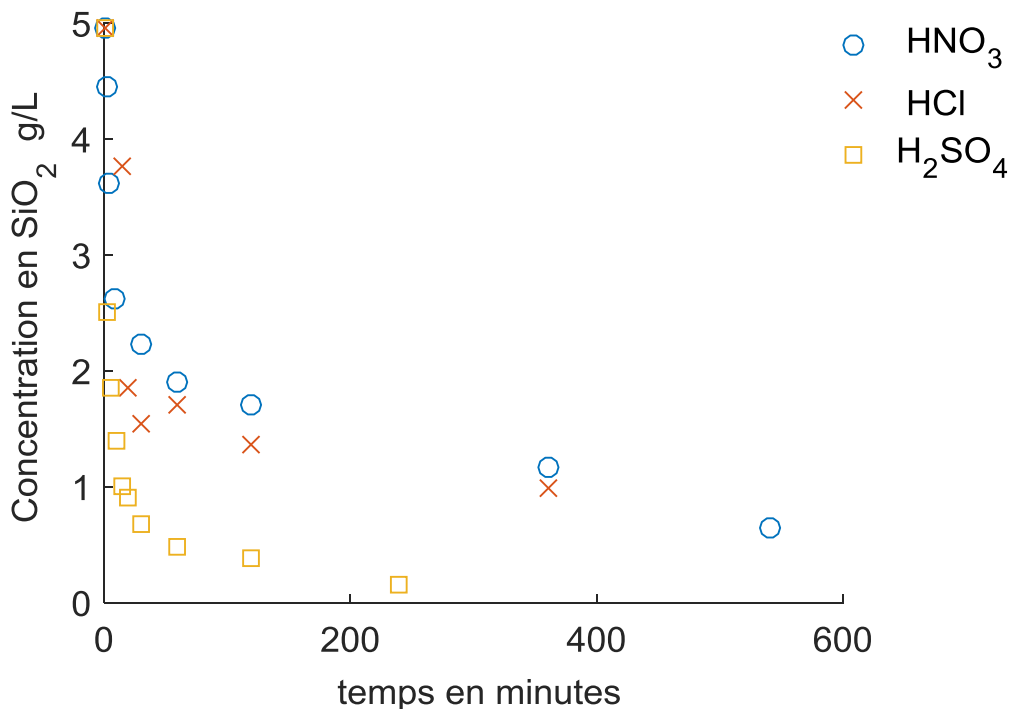
de 2 heures. Les lois de puissance en  $q^{-2}$  mesurées sur les deux essais montrent que les objets ont également la forme de polymère. En conséquence le type d'acide inorganique ne change pas la forme des objets et la structure du gel à 1 mol/L de  $H^+$ .



**Figure VII- 8 :** Effet du type d'acide sur la structure des particules pendant la précipitation à 1 mol/L de  $H^+$  en milieu chlorhydrique et nitrique à 85 °C. La concentration initiale en silice est de 13 g/L dont 4,9 g/L de silice monomérique.

## Chapitre 7 : Impacts de la structure des gels de silice sur la filtrabilité des pulpes de reprise à l'eau

Il y a en revanche une différence sur la vitesse de formation du gel par rapport au système de référence et celui en présence de Fe(III). Le suivi de la concentration en silice monomérique au cours de ces essais par spectroscopie UV-visible est présenté sur la Figure VII- 9. Les résultats montrent qu'en milieu sulfurique l'équilibre est atteint au bout de 4 heures, alors qu'en milieu nitrique et chlorhydrique, la concentration continue à diminuer au cours du temps après 6 heures d'essai. Les pentes des vitesses de précipitation entre 0 et 30 minutes sont de 0,142, 0,113 et 0,091 g/L/min dans l'ordre  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ . La vitesse de précipitation est donc plus rapide dans le sens  $\text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HCl} > \text{HNO}_3$ . Ces résultats sont alors difficiles à interpréter au sens où la concentration en  $\text{H}^+$  et la concentration initiale en acide orthosilicique sont les mêmes, les forces ioniques sont également similaires.



**Figure VII- 9** : Influence du type d'acide inorganique sur l'évolution de la concentration en silice monomérique au cours de précipitation de la silice à 1 mol/L de  $\text{H}^+$  et 85 °C. La concentration initiale en silice pour ces essais est de 13 g/L dont 4,9 g/L de silice monomérique.

La vitesse de formation du gel est aussi plus rapide dans l'ordre  $\text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HCl} > \text{HNO}_3$ . En milieu sulfurique à 1 mol/L de  $\text{H}^+$  le gel apparaît au bout de 4 heures, en milieux chlorhydrique et nitrique les gels ont respectivement été observés au bout de 9 heures et vers 12 heures de précipitation. La Figure VII- 9 indique que les systèmes évoluent vers la même concentration en silice monomérique que pour le système de référence (0,31 g/L à 4 heures). Nous ne savons pas si de légères différences de solubilité et de sursaturation peuvent entraîner des écarts de vitesse aussi importants entre l'acide sulfurique et les autres acides. Les travaux de *Zaccone* [132] qui peuvent être rapprochés de ceux de *Persello* [133] apportent des explications différentes de l'effet de sursaturation. Leurs études montrent que les temps de gélification des dispersions colloïdales de silice (type Ludox en solution aqueuse) peuvent augmenter d'un facteur 4 en passant d'un sel de CsCl à du LiCl. En incluant un potentiel d'hydratation pour prendre en compte le degré d'hydratation des contre-ions à la surface de la silice dans un modèle DLVO *Zaccone* arrivait à calculer le temps de gélification des dispersions de silice en

## Chapitre 7 : Impacts de la structure des gels de silice sur la filtrabilité des pulpes de reprise à l'eau

fonction de la fraction volumique et de plusieurs types de contre-ions. Selon l'auteur, les temps de gélification suivent la série d'Hofmeister<sup>20</sup>. Le temps de gélification devrait donc décroître lorsque la taille de l'anion augmente. Ces travaux vont dans le sens des résultats de la Figure VII- 9 où la taille des anions évolue dans le sens  $\text{HSO}_4^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$ . Les temps de gélification sont plus courts dans le sens  $\text{HSO}_4^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$ . Les tests de filtration réalisés sur ces suspensions après 4 heures de précipitation sont présentés sur la Figure VII- 10. Les résistances spécifiques calculées à partir des paramètres indiqués dans le Tableau VII- 3 sont également données sur celle-ci. Les résultats montrent que la résistance spécifique augmente dans l'ordre de vitesse évoqué précédemment  $\text{HNO}_3 > \text{HCl} > \text{H}_2\text{SO}_4$ . Ceci est lié au temps de gélification des solutions.

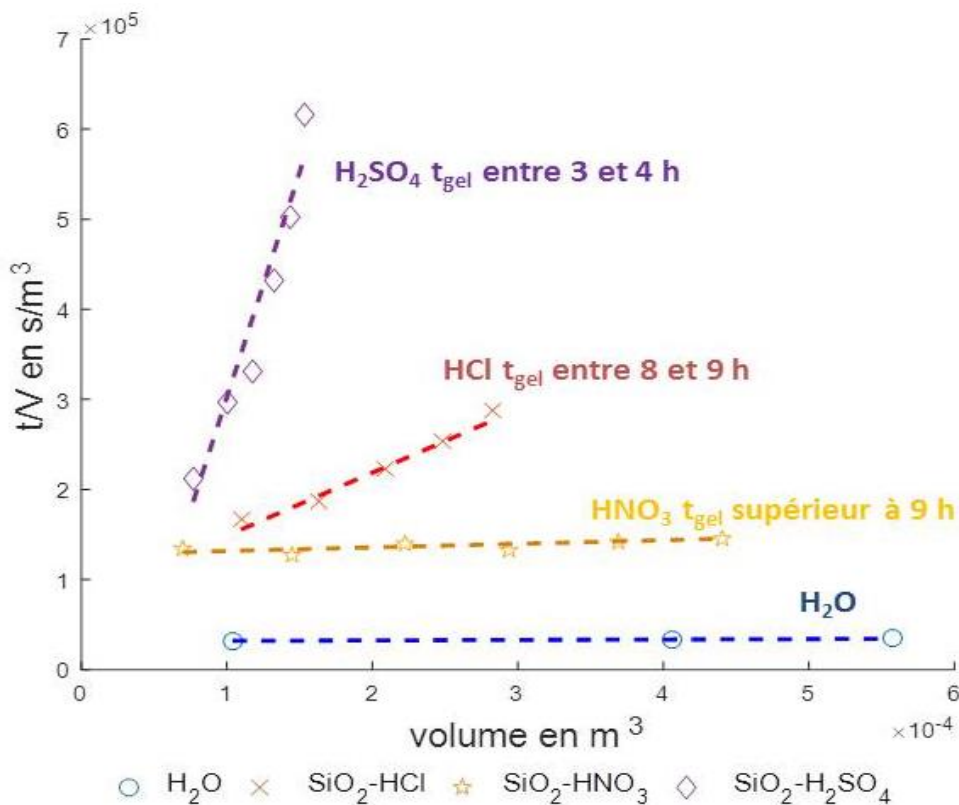
Il n'est donc pas surprenant que la filtration se déroule bien sur les systèmes  $\text{HNO}_3$  et  $\text{HCl}$  après 4 heures de précipitation étant donné que le gel ne s'est pas encore complètement formé. En milieu chlorhydrique le gel ne s'est pas encore formé mais la précipitation est à un stade plus avancé qu'en milieu nitrique, c'est pour cette raison que la suspension se filtre moins rapidement qu'en milieu nitrique. Dans l'équation VII-8 la masse de solide déposée par unité de filtrat est alors nulle. La résistance spécifique est liée uniquement au média filtrant. L'ordonnée à l'origine de l'équation de droite en représentation  $t/V$  est alors utilisée pour calculer non pas la résistance du gâteau mais la résistance du média filtrant  $R_m$ .

Type d'acide	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{HCl}$	$\text{HNO}_3$
Résistance spécifique $\alpha$ en m/kg	$3,4 \times 10^{12}$	–	–
Résistance du média $R_m$ en $\text{m}^{-1}$	–	$9,9 \times 10^{10}$	$4,0 \times 10^9$
Pente des courbes $t/V = f(V)$	$4,0 \times 10^9$	$1,0 \times 10^9$	$4,0 \times 10^7$
Masse de suspension en kg	0,890	0,880	0,753
Masse de filtrat en kg	0,225	0,888	0,737
Masse de gâteau déposée par unité de filtrat $M$ en $\text{kg}/\text{m}^3$	0,82	–	–

**Tableau VII- 3** : Influence du type d'acide inorganique sur la résistance spécifique et la résistance du média  $R_m$  ( $\text{HNO}_3$  et  $\text{HCl}$ ) pour les suspensions obtenues par précipitation de la solution de silicate de sodium à 1 mol/L de  $\text{H}^+$  et 85 °C pour une concentration initiale de 13 g/L dont 4,9 g/L de silice monomérique.

<sup>20</sup> Il s'agit d'une théorie établissant un lien entre la taille des cations et des anions et leur degré d'hydratation.

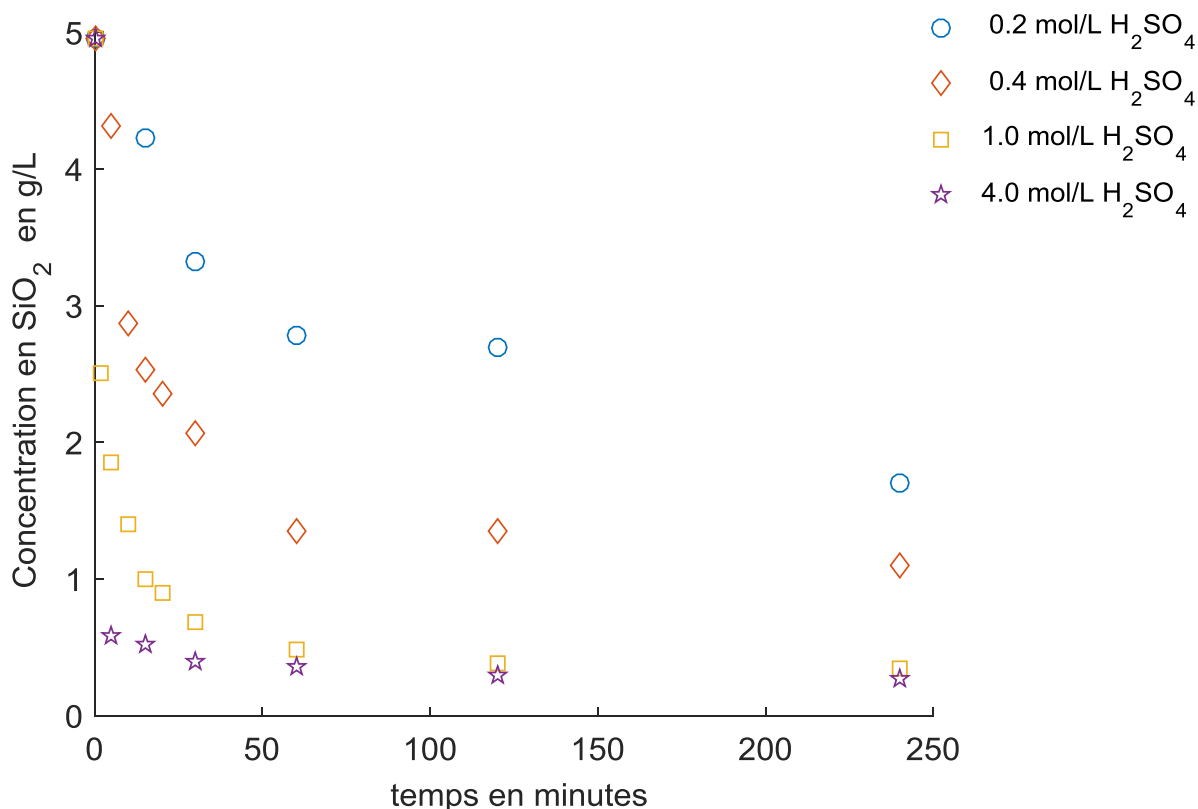




**Figure VII- 10 :** Courbes de filtration  $t/V$  en fonction de  $V$  pour les suspensions récupérées après une étape de précipitation dans différents acides inorganiques à 1 mol/L de  $H^+$  et 85 °C pour une concentration initiale en silice de 13 g/L dont 4,9 g/L de silice monomérique.

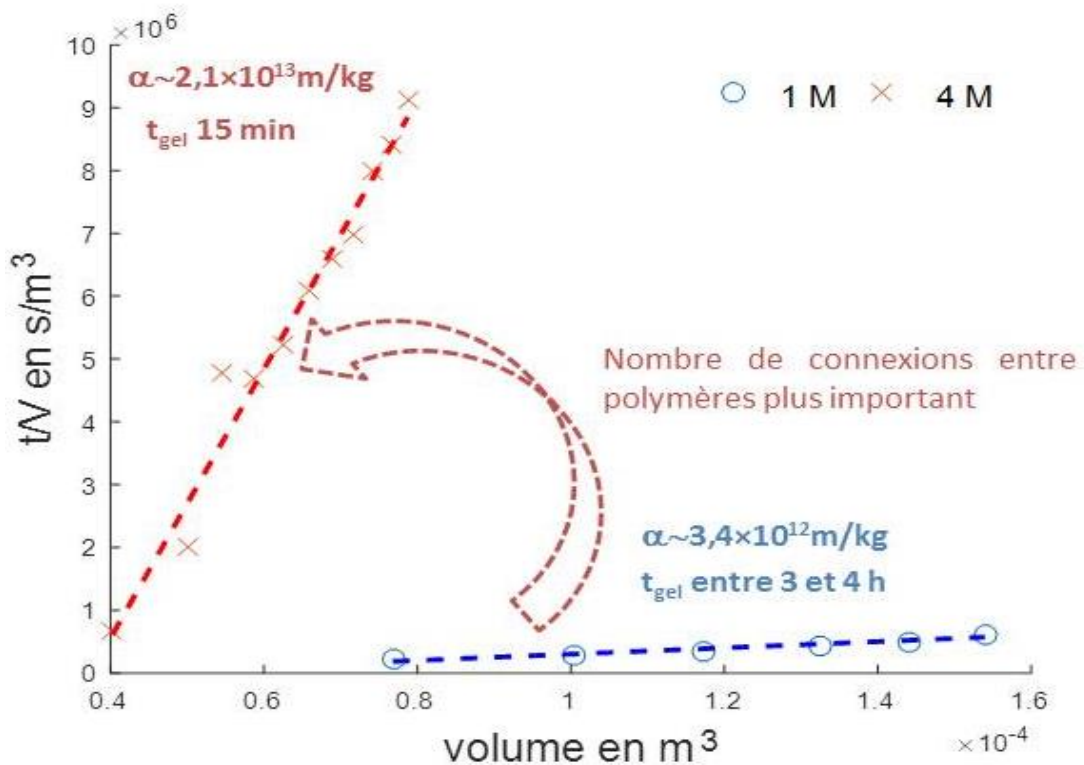
La vitesse de précipitation de la silice est accélérée par la concentration en  $H^+$ , l'influence de la concentration en  $H^+$  sur la structure a été étudiée pour savoir si en accélérant la vitesse de précipitation il serait possible de faire précipiter la silice sous une autre forme. Les suspensions n'ont pas été analysées par SAXS, le but était d'abord d'observer l'aspect des solutions pour savoir si à l'échelle macroscopique les gels présentaient un aspect différent de celui connu. L'évolution de la concentration en silice monomérique a été suivie par spectroscopie UV-visible à 800 nm pour mesurer les vitesses de précipitation.

La Figure VII- 11 présente l'évolution des concentrations en silice monomérique au cours de la précipitation à différentes concentrations en  $H^+$ . Elle montre qu'aux fortes forces ioniques (1 et 4 mol/L de  $H^+$ ) les solubilités sont quasiment atteintes vers 2 heures et qu'elles sont très proches. Malgré cela, après 2 minutes à 4 mol/L de  $H^+$  87% de la silice monomérique a déjà précipité alors qu'à 1 mol/L de  $H^+$  pour ce même temps 51% de la silice monomérique a précipité. Les ions  $H^+$  catalysent la réaction de précipitation. En revanche au cours de ces essais, l'aspect des solutions est identique à celui observé sur le système de référence. L'augmentation de l'acidité ne change pas a priori la structure du gel.



**Figure VII- 11 :** Influence de la concentration en acide sulfurique des solutions sur l'évolution de la concentration en acide orthosilicique. Les concentrations sont mesurées par spectroscopie UV-visible à 800 nm. Les essais sont effectués à 85 °C pour une concentration initiale de 13 g/L dont 4,9 g/L de silice monomérique.

Les tests de filtration sur les suspensions obtenues à 1 et 4 mol/L de H<sup>+</sup> après 4 heures de précipitation dans les conditions de concentration en acide orthosilicique et de température citées sur la Figure VII- 11 indiquent que la filtration devient inopérante lorsque le gel se forme. Il peut également être constaté que la résistance spécifique est plus élevée pour l'essai à 4 mol/L H<sup>+</sup> en raison de la vitesse de formation du gel. Le gel apparaît en seulement 15 minutes à 4 mol/L de H<sup>+</sup> alors qu'il se forme après 4 heures sur le système de référence. La différence d'un facteur 6 sur les valeurs de résistance spécifique entre les deux essais montre qu'entre l'apparition du gel à 15 minutes et sa filtration à 4 heures, une fois formé le gel évolue lentement ou très peu (Figure VII- 12).



**Figure VII- 12 :** Courbes de filtration ( $t/V$  en fonction de  $V$ ) issues des tests de filtration sur des suspensions récupérées après 4 h de précipitation à 1 et 4 mol/L de  $H^+$  à 85 °C à partir d'une solution de silicate dont la concentration initiale est de 13 g/L dont 4,9 g/L de silice monomérique.

Dans cette première partie, l'influence de la composition des solutions en milieu très acide sur la forme des objets, la structure des gels et leur filtrabilité a été examinée. En étudiant par SAXS, l'évolution morphologique des objets au cours de la précipitation, nous avons montré que la composition ionique ne change pas la structure des gels et la forme des objets précipités. Elle a cependant un effet sur la vitesse de précipitation et le temps de transition sol-gel. Ces résultats couplés aux mesures de concentrations en silice monomérique indiquent qu'à forte force ionique les sels métalliques diminuent la solubilité, la vitesse de précipitation est alors plus rapide à cause de l'effet de sursaturation. Les sels métalliques peuvent aussi abaisser les barrières qui maintiennent les objets éloignés les uns des autres pour faciliter l'agrégation et la formation du gel.

Les expériences de précipitation dans d'autres types d'acides inorganiques ont mis en évidence l'effet des anions sur les vitesses de précipitation et de gélification des solutions. Il a aussi été constaté que la structure du gel, une fois celui-ci formé, reste la même quelles que soient les conditions. Cette conclusion rend inopérante toute stratégie basée sur une modification de la composition du filtrat de reprise à l'eau pour améliorer la filtrabilité puisque dans des conditions acides supérieures à 0,2 mol/L de  $H^+$  il n'est pas possible d'empêcher la formation du gel. Nous avons alors envisagé de modifier la structure du gel en faisant précipiter la silice dans des conditions évitant la formation du gel polymérique par exemple par basculement de pH. La filtrabilité des pulpes de reprise à l'eau est étudiée ci-dessous, les essais visant à améliorer la filtrabilité par différentes stratégies sont ensuite abordés dans la dernière partie de ce chapitre.

### 1. 3. Filtrabilité des pulpes de reprise à l'eau

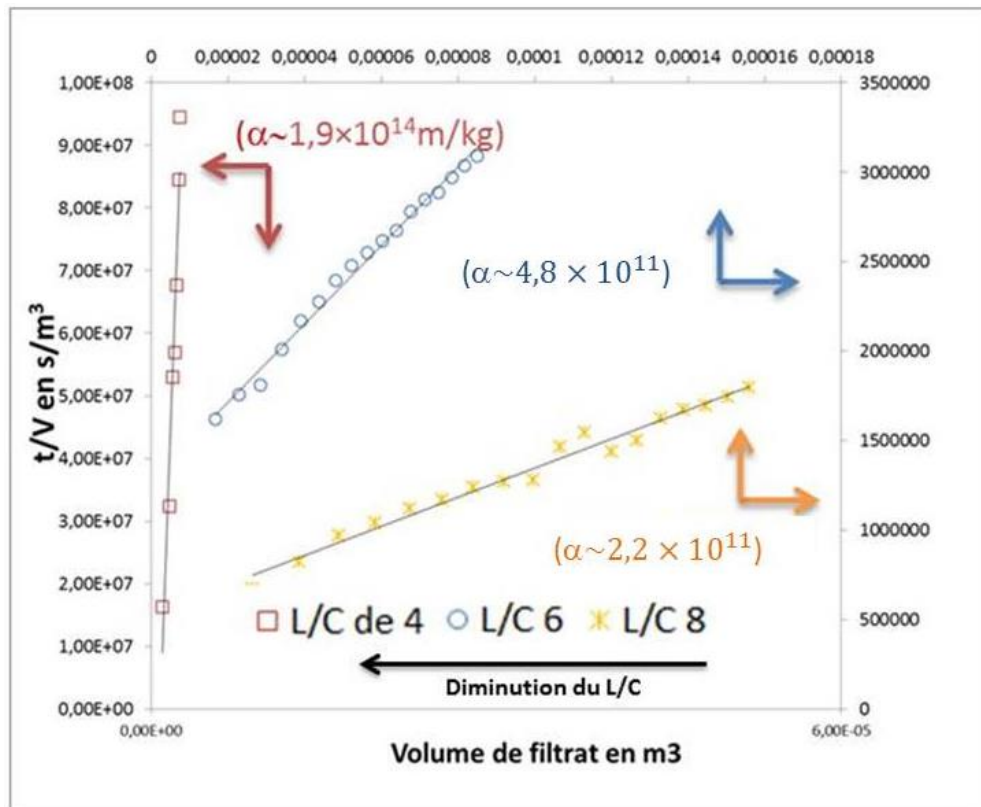
La filtrabilité des pulpes de reprise à l'eau du calciné a été évaluée pour des ratios L/C de 8, 6, 4, 2 et 1. Les essais de reprise à l'eau du calciné ont été menés sur le réacteur de 2 L installé au LGC. Les masses de calciné utilisées étaient de 50, 66,5, 100, 200 et 400 g de calciné pour 400 g d'eau déionisée. La durée de ces essais était de 4 heures, durée nécessaire pour mettre en solution près de 70% de Nb, de Ta et des terres rares à un ratio L/C de 1 (voir chapitre 5). A la fin des 4 heures, l'intégralité de la pulpe est récupérée et filtrée à pression constante. La température de la pulpe au cours des essais de filtration a été maintenue à 60 °C.

A la fin de chaque filtration, les dépôts formés par accumulation des solides à la surface des filtres sont collectés et pesés. Puis leur masse sèche est déterminée après une dessiccation à 80 °C. Cette masse correspond à la masse de calciné non dissous pendant la reprise à l'eau, à la masse de silice précipitée et aux sels contenus dans les dépôts. Les gâteaux n'ont pas été lavés, les résistances spécifiques calculées ici, incluent donc en partie une certaine quantité des sels piégés dans les dépôts de filtration. En revanche les valeurs des pentes des courbes permettent d'interpréter sans ambiguïté l'influence du ratio L/C sur la vitesse de filtration des pulpes.

La Figure VII- 13 présente les résultats des essais de filtration des pulpes de reprise à l'eau après un temps de séjour de 4 heures pour des ratios L/C de 8, 6 et 4. Les données sont exprimées en représentation  $t/V$  en fonction de  $V$ . Les pentes des courbes de la Figure VII- 13 dont les valeurs sont reportées dans le Tableau VII- 4 montrent que la vitesse de filtration est plus lente lorsque le ratio L/C diminue. Les résistances spécifiques devraient donc être plus élevées lorsque le ratio L/C diminue même en considérant que les sels soient présents dans les dépôts. Les paramètres ayant permis le calcul des résistances spécifiques sont renseignés dans le Tableau VII- 4.

Ratio L/C	8	6	4
Résistance spécifique $\alpha$ en m/kg	$2,2 \times 10^{11}$	$4,8 \times 10^{11}$	$1,9 \times 10^{14}$
Pente des courbes $t/V = f(V)$	$8,0 \times 10^9$	$2,0 \times 10^{10}$	$5,0 \times 10^{11}$
Masse de suspension en kg	0,421	0,466	0,485
Masse de filtrat en kg	0,316	0,388	0,022
Masse de gâteau déposée par unité de filtrat M en kg/m <sup>3</sup>	12,3	16,3	187,5

**Tableau VII- 4** : Influence du ratio L/C sur la résistance spécifique pour les suspensions obtenues après 4 heures de reprise à l'eau à 90 °C. Les essais de filtration ont eu lieu à 7 bars de pression. La surface de filtration est de 0,0038 m<sup>2</sup>.



**Figure VII- 13 :** Influence du ratio L/C sur la filtrabilité des pulpes de reprise à l'eau. Les pulpes ont été filtrées à 7 bars de pression à température ambiante après 4 heures de reprise à l'eau à 90 °C. Les valeurs de résistances spécifiques calculées à partir des pentes de courbes de filtration sont données à côté de chacune des courbes.

Dans les pulpes de reprise à l'eau, le réseau colloïdal de silice est intimement mélangé au résidu de reprise à l'eau contenant la fraction de calciné ou les minéraux non dissouts comme le quartz et l'anhydrite. La détermination de la fraction volumique en silice précipitée n'est pas évidente à réaliser, elle ne peut être estimée qu'à partir des mesures de concentration en silice soluble au cours des expériences de dissolution du calciné en réalisant un bilan matière sur la quantité maximale de silice mise en solution et celle qui précipite. L'inconvénient est qu'il est difficile de déterminer la quantité maximale de silice solubilisée, en particulier pour les faibles ratios L/C en raison du couplage dissolution-précipitation qui intervient pendant les premiers instants de la dissolution. La silice se dissout et précipite dans le même temps, le couplage ne disparaît que lorsque la dissolution est terminée (voir chapitre 5).

Le taux de solide incluant la fraction volumique en silice précipitée à la fin de la reprise à l'eau en fonction du ratio L/C peut par contre être connu de façon précise. Il permet d'établir un lien avec les résistances spécifiques présentées sur la Figure VII- 13.

L'évolution du taux de solide en fonction du ratio L/C est indiquée sur la Figure VII- 14, celui-ci a été calculé à partir de l'équation VII-9 en reprenant des expériences de reprise à l'eau du calciné uniquement pour déterminer le taux de solide dans les pulpes.

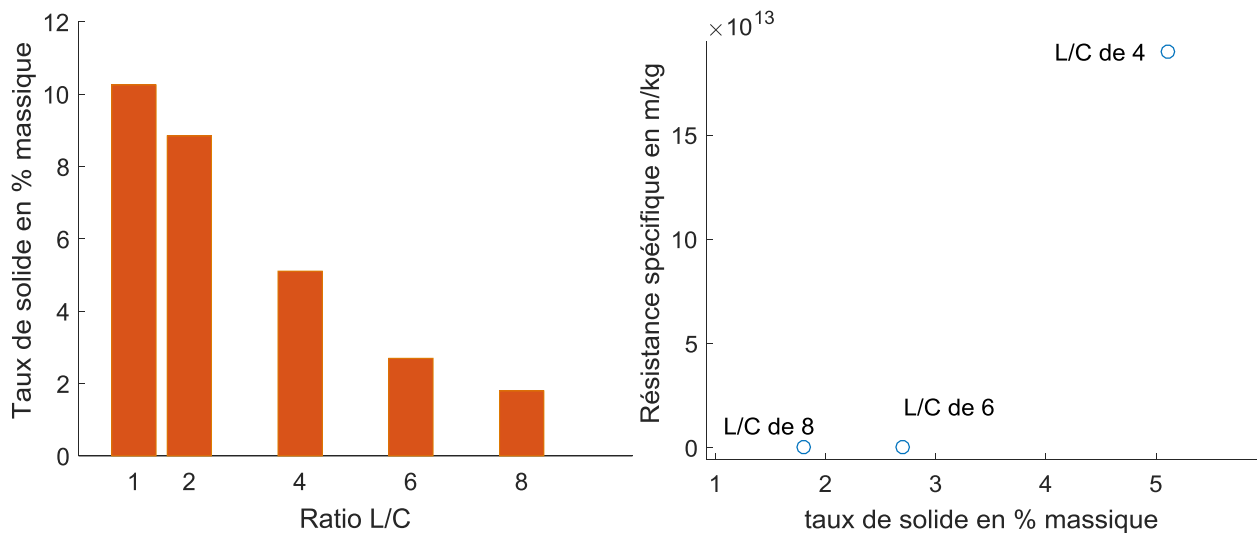
Les essais ont été réalisés pendant 4 heures, à la fin de chaque essai les pulpes étaient centrifugées à 4500 tr/min pendant 30 minutes pour récupérer les résidus. Les résidus ont ensuite été lavés deux fois à des ratios 1 g de résidu pour 5 g d'eau, puis séchés à 80 °C

## Chapitre 7 : Impacts de la structure des gels de silice sur la filtrabilité des pulpes de reprise à l'eau

jusqu'à masse constante. Les solides ont cette fois été lavés pour éliminer les sels présents dans les résidus afin de ne pas prendre en compte la masse de sels présents dans les calculs du taux de solide.

$$\text{taux de solide} = \frac{\text{masse solide sec}}{\text{masse pulpe}} * 100 \quad (\text{VII} - 9)$$

La Figure VII- 14 montre que le taux de solide est plus important aux faibles ratios L/C, surtout pour les ratios L/C de 1 et 2. Ceci est lié au fait que pour les ratios les plus faibles la masse de calciné engagée à la reprise à l'eau est plus importante. A la fin de celle-ci la masse de résidu incluant à la fois les minéraux non dissouts et la silice précipitée est par conséquent aussi plus élevée.



**Figure VII- 14** : A gauche, influence du ratio L/C sur le taux de solide dans les pulpes. A droite, représentation du taux de solide en fonction de la résistance spécifique en filtration pour des ratios L/C compris entre 8 et 6. Les essais à différents ratios L/C ont été réalisés à 90 °C pendant 4 heures.

Il apparaît qu'en passant d'un ratio L/C de 8 à un ratio L/C de 4 le taux de solide augmente de 3,3% et la résistance spécifique croît d'un facteur 826. En comparant, l'évolution du taux de solide pour les ratios L/C de 6 et 4, celui-ci croît de 2,4% alors que la résistance augmente d'un facteur 400. Cela montre que la résistance spécifique n'augmente pas linéairement avec la fraction volumique, elle croît de façon très significative entre un ratio L/C de 6 et un ratio L/C de 4.

Le ratio L/C de 6 représente ainsi la frontière entre une bonne et une mauvaise filtrabilité pour les pulpes de reprise à l'eau. Pour des ratios L/C compris entre 1 et 4 les pulpes sont infiltrables.

### 2. Stratégies pour améliorer la filtrabilité

Les solutions physico-chimiques envisagées ici sont inspirées de certains travaux réalisés au LGC dont ceux de *Ragueh* [134]. Les travaux en question ont porté sur l'influence des conditions de précipitation sur la structure des gels de silice entre pH 4 et 9. Ceux-ci ont confirmé dans un premier temps que les particules précipitées dans cette gamme de pH sont sphériques (résultats



## Chapitre 7 : Impacts de la structure des gels de silice sur la filtrabilité des pulpes de reprise à l'eau

---

largement publiés dans la littérature) [127] [46]. Ils ont dans un second temps montré qu'en rajoutant une étape de consolidation qui sera décrite dans le paragraphe 2. 1 il est possible de « **cimenter** » des particules connectées afin d'avoir une structure plus dense et facilement filtrable.

Une autre stratégie vient des observations faites sur les pulpes issues des expériences de reprise à l'eau du calciné lorsqu'elles sont diluées à l'eau. Il a en effet été constaté qu'il n'était pas possible de centrifuger ou de filtrer les pulpes après une expérience de reprise à l'eau du calciné à 90 °C pour un ratio L/C de 1. Cependant en la diluant ne serait-ce que par 2 elle se centrifuge plus facilement alors qu'en faisant une expérience de reprise à l'eau du calciné à un ratio L/C de 2, la pulpe reste malgré tout infiltrable jusqu'à 9 bars de pression. La dilution des pulpes à la fin de la reprise à l'eau du calciné semble avoir un effet sur la séparation solide/liquide. Cet effet a été étudié et exploité pour améliorer la filtrabilité des pulpes de reprise à l'eau.

Les avantages et les inconvénients de chacune des stratégies sont présentés à la fin de cette deuxième partie.

### 2. 1. Changements de la structure du gel en utilisant un basculement de pH

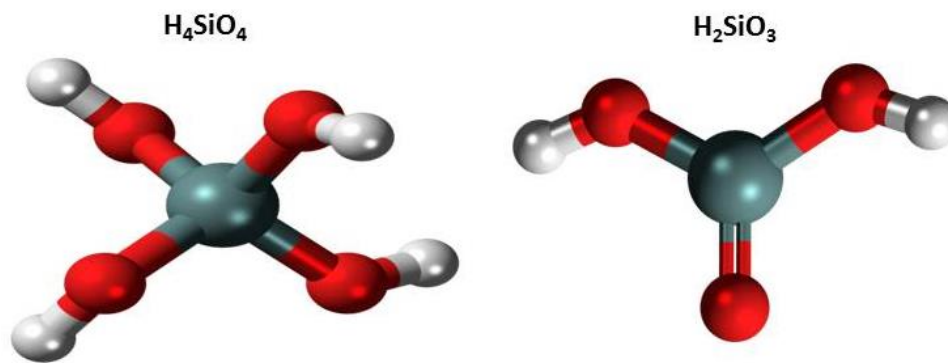
#### 2.1.1. Les mécanismes de précipitation et la forme des objets en fonction du pH

Les théories sol-gel considèrent que la forme des objets formés au cours d'un procédé de précipitation dépend de la fonctionnalité des précurseurs ou du monomère apte à se condenser, la fonctionnalité étant le nombre de groupements disponibles pour réaliser la réaction de condensation. Lorsque la fonctionnalité est égale à 3 ou 4, la condensation conduit à la formation d'objets sphériques alors que lorsqu'elle est égale à 1 ou 2, des objets 2 D de type polymère ou 1 D tels que les bâtonnets sont formés.

La silice existe en milieu acide en-dessous de pH 8 majoritairement sous la forme  $H_4SiO_4$ , la fonctionnalité du monomère est de 4, la théorie sol-gel est alors vérifiée puisque les particules formées entre pH 9 et 4 sont sphériques. Le fait qu'elle fasse des objets polymériques à 1 mol/L de  $H^+$  suppose alors que la réactivité des silanols sur le monomère de silice n'est pas la même qu'au-dessus de pH 2. Le mécanisme de condensation par oxolation est sans doute le même sauf qu'il pourrait ne pas avoir lieu dans toutes les directions pour que les particules soient sphériques. La condensation pourrait avoir lieu seulement dans certaines directions, une autre hypothèse est que la spéciation du monomère en-dessous de pH 2 ne soit pas  $H_4SiO_4$  mais plutôt  $H_2SiO_3$ . Certains auteurs affirment que cette forme existe probablement à des pH très acides et intervient par déshydratation de la silice monomérique selon l'équation VII-10.



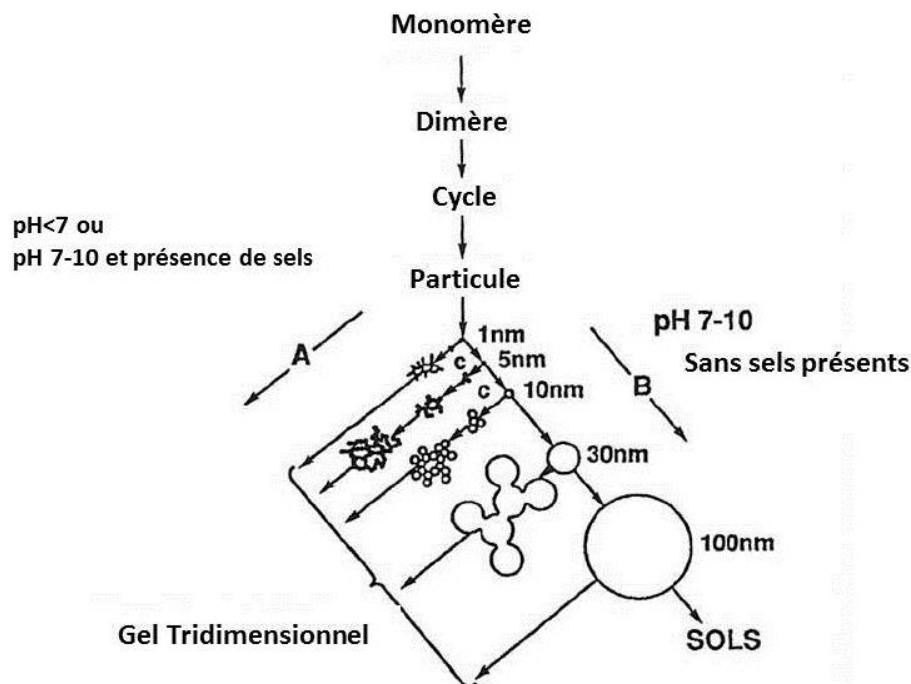
La Figure VII- 15 donne la représentation moléculaire des deux types de monomères.



**Figure VII- 15** : Représentation moléculaire des monomères de silice  $H_4SiO_4$  à gauche et  $H_2SiO_3$  à droite. Les boules rouges, grises et blanches représentent respectivement des atomes d'oxygène, de silicium et d'hydrogène.

Nous ne connaissons pas d'articles publiés à propos du monomère de silice à deux fonctionnalités, lequel pourrait s'accorder avec la théorie sol-gel faisant le lien entre fonctionnalité et forme des objets. Nous pouvons en revanche considérer les travaux de *Jolivet* [32] qui considère que la précipitation en milieu très acide comme en milieu basique se fait par un mécanisme d'oxolation (présenté au chapitre 2) et que les différences structurales sont liées à la réactivité des silanols.

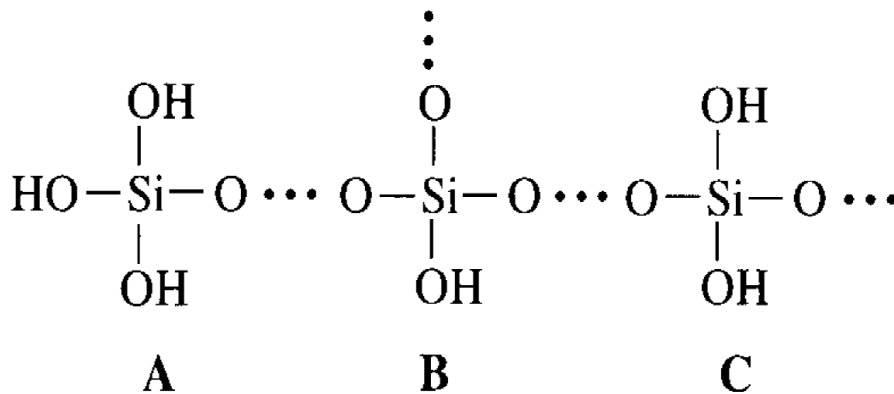
Les mécanismes réactionnels discutés par *Jolivet* [32] vont dans le même sens que ceux proposés par *Iler* [46] et *Scherer* [30], en-dessous de pH 2 la silice monomérique polymérise pour former des petites particules qui s'agrègent et donnent naissance à un **gel polymérique** [30]. Leurs hypothèses sur la nature des objets formés en milieu très acide et en milieu basique sont ainsi validées par les résultats présentés dans la première partie de ce chapitre.



**Figure VII- 16** : Représentation schématique de la structure des gels en fonction du pH d'après *Iler* [9].

## Chapitre 7 : Impacts de la structure des gels de silice sur la filtrabilité des pulpes de reprise à l'eau

Des travaux de *Jolivet* qui a justifié le diagramme des états de la silice proposé par *Iler* Figure VII- 16 à partir des calculs de charge partielle portée par les atomes dans des chaînes de polymère et pour le monomère isolé, il ressort qu'entre pH 3 et 9, le mécanisme évoqué consiste en une première attaque nucléophile par les formes anioniques de la silice de type  $\text{SiO}^-$  ou  $\text{OH}^-$ , suivi par la formation d'une liaison siloxane. Dans ce domaine de pH la charge partielle du Si sur tous les sites d'une chaîne en croissance est différente de celle dans le monomère. Les charges partielles calculées sur un atome de silicium en fonction de son nombre de liaisons Si-O-Si sont consignées dans le Tableau VII- 5 pour les structures A, B, et C représentées sur la Figure VII- 17.



**Figure VII- 17** : Structure globale d'un polymère à un stade peu avancé de la condensation. Il s'agit d'espèces plus ou moins ramifiées de formules suivantes :  $\text{Si}(\text{OH})_3\text{X}$  (A),  $\text{Si}(\text{OH})(\text{OX})$  (B) et  $\text{Si}(\text{OH})_2(\text{OX})_2$  (C).

Sites	X	$\delta$ (Si)	$\delta$ (OH)
A	2,64	+ 0,5	-0,06
B	2,78	+ 0,58	+0,06
C	2,71	+ 0,54	0

**Tableau VII- 5** : Charges partielles calculées sur le silicium et la fonction hydroxyle portée par celui-ci dans les structures A, B et C représentées sur la Figure VII- 17.

Par conséquent, dans le domaine de pH compris entre 3 et 9 les anions siliciques attaquent préférentiellement les sites où la charge partielle est la plus élevée, c'est-à-dire en milieu de chaîne. Sur la Figure VII- 17 l'anion silicique qui catalyse cette réaction au-dessus de pH 3 attaquerait objectivement la structure B par rapport à A et C. Plusieurs points de condensation sont alors générés et permettent un accroissement en trois dimensions de la structure conduisant à des gels constitués de particules denses qualifiés de **gels particuliers** [128]. La filtration de ces gels n'est pas problématique, à condition qu'il y ait une étape de consolidation qui sera décrite plus bas [135].

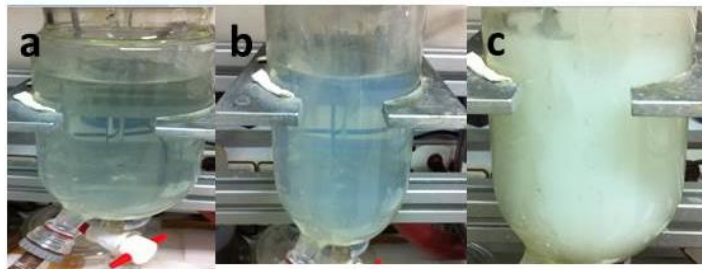
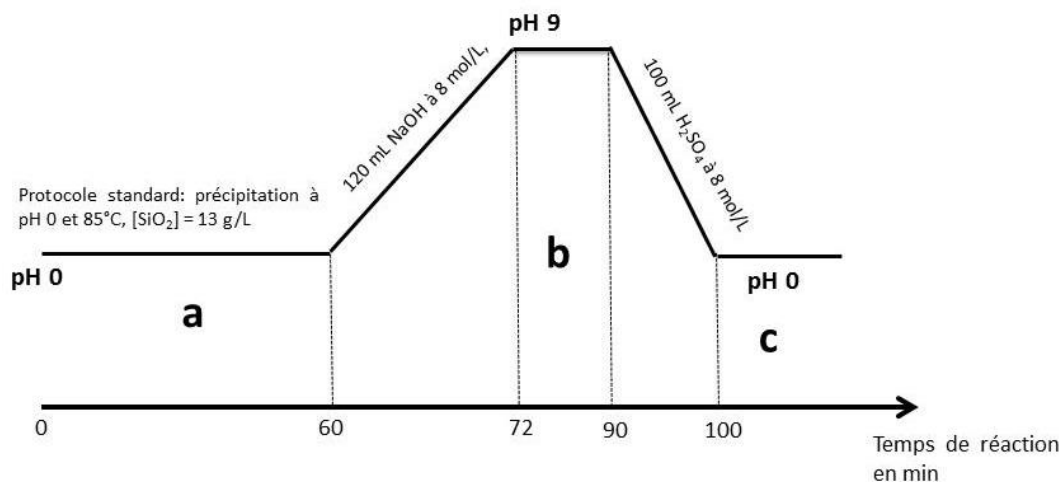
En milieu acide, ce sont les fonctions hydroxyle en bout de chaîne qui sont cette fois concernées par la condensation, notamment celles qui présentent la charge partielle la plus négative, comme la structure A sur la Figure VII- 17. Ceci conduit ainsi à la croissance de chaînes en 2 D dans des directions préférentielles. Ce sont ces mécanismes qui expliquent probablement la forme des objets en milieu acide inférieur à pH 3.

### 2.1.2. Résultats des essais pour changer la structure

Suivant les mécanismes évoqués précédemment nous avons alors imaginé qu'en déplaçant le gel polymérique des pH inférieurs à 3 vers les pH compris entre 3 et 9, la charge à la surface des objets augmenterait. La salinité du milieu favoriserait alors l'agrégation et l'apparition de floccs en solution. Puisque les gels particulaires se filtrent mieux que les gels polymériques, il a été envisagé de transformer le gel polymérique en un gel constitué de particules beaucoup plus denses en changeant le pH de 0 à 9 puis de 9 à 0. Le retour de pH 9 à 0 est imposé par le fait que les éléments de valeur et les sels métalliques ne sont solubles qu'en milieu très acide (à pH 0).

L'apparition du gel en solution à 1 mol/L de  $H^+$  se traduit par une augmentation brutale de la viscosité, il n'est donc pas évident de mélanger correctement les solutions pour passer de pH 0 à pH 9 une fois que le gel s'est formé. Pour éviter des problèmes de mélange de solution il a été choisi de faire les changements de pH après 1 heure d'essai à la fois sur les solutions de reprise à l'eau et sur les solutions synthétiques. L'idée est que pour ce temps, le gel n'est pas encore formé sur les deux systèmes. De plus pour ce temps 75% des éléments de valeur sont mis en solution à la reprise à l'eau. Ce temps est donc suffisant pour dissoudre les éléments d'intérêt et permet d'éviter des problèmes de mélange. Les tests ont d'abord eu lieu sur les solutions synthétiques pour s'assurer de l'efficacité de cette stratégie.

Le protocole de précipitation classique c'est-à-dire celui consistant à faire précipiter la solution de silicate de sodium à 1 mol/L de  $H^+$  et 85 °C a été employé. Après 1 heure, 250 mL d'une solution de soude à 8 mol/L (préparée en dissolvant 320 g de pastilles de soude dans 1 L d'eau) ont été injectés dans le réacteur à un débit de 10 mL/min pour basculer le pH de 0 à 9. Le pH de 9 a été choisi pour favoriser au maximum l'augmentation de la taille des objets en solution comme illustré sur la Figure VII- 18. Ce pH sert également de limite à ne pas franchir pour éviter la redissolution de la silice. Il est également important de faire précipiter la silice à pH 9 jusqu'à la solubilité de celle-ci afin d'éviter de créer la sursaturation lors du retour à pH 0. Une sursaturation supérieure à 1 lors de ce retour à pH 0 entrainerait à nouveau la précipitation de la silice sous forme de gel polymérique. C'est pour cette raison qu'une fois à pH 9 un temps d'attente de 18 minutes a été appliqué pour permettre à toute la silice de précipiter. La concentration en silice monomérique avant le changement de pH étant de 0,482 g/L, nous pouvons supposer que 18 minutes sont largement suffisantes pour atteindre la solubilité de la silice qui est de 0,282 g/L à pH 9 et 90 °C. Après ce temps d'attente, 250 mL d'une solution d'acide sulfurique à 8 mol/L de  $H^+$  sont injectés avec une micropipette de 10 mL pour passer de pH 9 à pH 0. Le schéma de cette synthèse est illustré sur la Figure VII- 18.



**Figure VII- 18** : Schéma de synthèse pour changer la nature du gel en passant de pH 0 à pH 9 après 1 heure de précipitation par ajout d'une solution de soude puis en passant de pH 9 à pH 0 par ajout de la solution d'acide sulfurique à 8 mol/L de H<sup>+</sup>. Au cours de l'essai le pH est mesuré en introduisant la sonde (électrode de verre) dans le réacteur. (a) : aspect de la solution avant le changement de pH, (b) : solution pendant l'ajout de soude lors du passage de pH 0 à 9 avant l'apparition du gel à pH 9, (c) : solution après retour à pH 0.

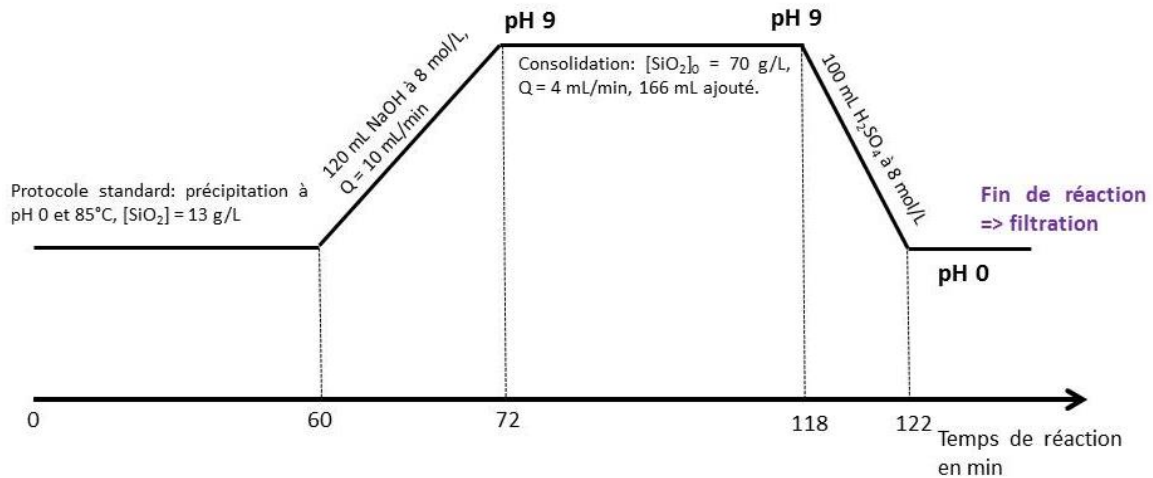
Au cours de ces essais il a été constaté que le passage de pH 0 à pH 9 est marqué par l'apparition d'une teinte bleue suivie de la formation de gros floccs. L'arrêt de l'agitation entraîne leur sédimentation. Cependant, le passage de pH 9 à pH 0 entraîne à nouveau la formation du gel habituellement observé. Les floccs disparaissent pour laisser place à une solution extrêmement visqueuse et trouble (voir photo sur la Figure VII- 18c). Cette suspension n'a pas pu être filtrée sur notre dispositif.

Pour éviter la formation du gel polymérique lors du retour à pH 0, le même essai a été reproduit en rajoutant cette fois une **étape de consolidation** selon le schéma de la Figure VII- 19. L'étape de consolidation permet la modification de la structure du gel.

La consolidation a lieu à pH 9, elle consiste à ajouter dans le réacteur à pH 9 contenant les objets précipités une solution de silicate de sodium dans des conditions favorables à un dépôt sur les objets préexistants, notamment dans les espaces vides du réseau d'objets formés. Ces conditions imposent que la solution de silicate soit injectée à un débit permettant d'éviter de créer la sursaturation et de former de nouveaux objets. Cette étape est ainsi assurée en injectant avec une pompe volumétrique, 166 mL de la solution de silicate de sodium à 70 g/L à un débit de 4 mL/min. Le maintien du pH durant l'ajout de silicate est assuré par l'addition d'une solution à 1 mol/L de H<sup>+</sup>. Quelques gouttes de celle-ci sont introduites au moyen d'une pipette pasteur. Pour cet essai, 40 mL en tout ont été utilisés pour maintenir le pH à 9 pendant toute la

## Chapitre 7 : Impacts de la structure des gels de silice sur la filtrabilité des pulpes de reprise à l'eau

durée de l'étape de consolidation. Le passage de pH 9 à pH 0 se fait en ajoutant 100 mL d'une solution à 8 mol/L d'acide sulfurique avec une micropipette de 10 mL.



**Figure VII- 19** : Schéma de synthèse pour changer la nature du gel en passant de pH 0 à pH 9 et en rajoutant une étape de consolidation consistant à ajouter du silicate de sodium pour faire précipiter la silice entre les particules de silice avant l'étape de retour à pH 0 pour conserver la structure formée à pH 9.

L'aspect de la suspension après le passage de pH 9 à pH 0 est visible sur la Figure VII- 20. La photo illustre la séparation macroscopique des phases liquide et solide. La formation d'un lit dans le fond du béccher montre que les particules formées sont beaucoup plus denses que le liquide. **L'étape de consolidation permet d'éviter la formation du gel polymérique lors du retour à pH 0.**



**Figure VII- 20** : Aspect de la suspension après le retour de pH 9 à pH 0 au cours de l'essai avec changement de pH dans les conditions décrites sur la Figure VII- 19.

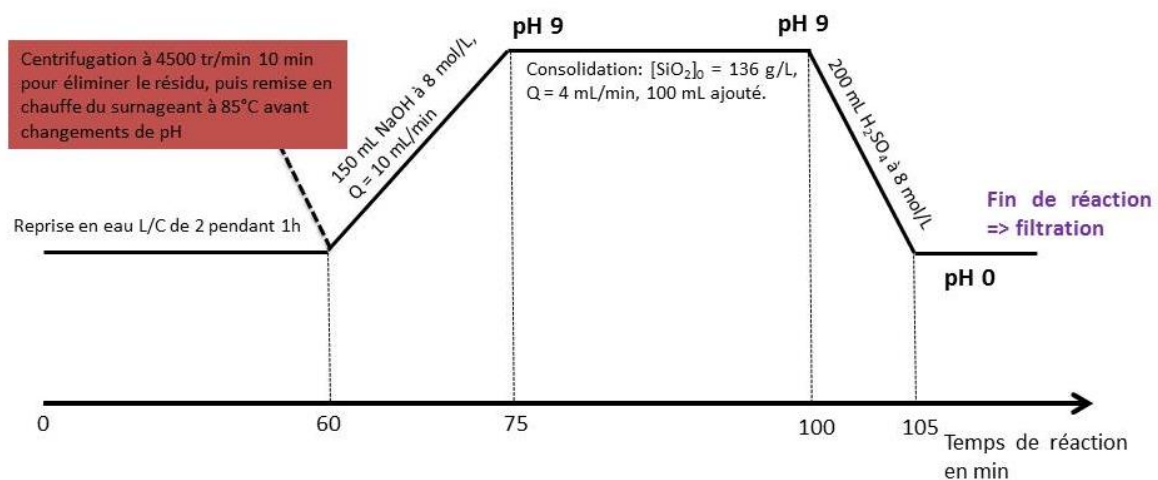
Ce protocole a été repris pour tester l'efficacité de cette stratégie au cours d'un essai de reprise à l'eau à un ratio L/C de 2, la pulpe obtenue à ce ratio étant normalement infiltrable.

Les différentes étapes du protocole sont illustrées sur la Figure VII- 21. La reprise à l'eau a été réalisée à un ratio L/C de 2 (200 g de calciné pour 400 g d'eau). Après 1 heure, la pulpe a été



## Chapitre 7 : Impacts de la structure des gels de silice sur la filtrabilité des pulpes de reprise à l'eau

récupérée et centrifugée à 4500 tr/min pendant 10 minutes pour éliminer le résidu. Ceci afin d'éviter que durant l'étape de consolidation à pH 9, la solution de silicate introduite aille précipiter sur une autre surface solide (telle que le quartz). Le surnageant, dont le volume est de 400 mL a ensuite été placé dans le réacteur et porté à la température de 85 °C. Le surnageant de la reprise à l'eau comme démontré au chapitre 5 contient à la fois des colloïdes de silice qui restent en suspension dans celui-ci et les cations métalliques en solution. Une solution de soude (150 mL) à 8 mol/L était ajoutée dans le réacteur à un débit de 10 mL/min pour passer de pH 0 à pH 9. A pH 9, la consolidation a été faite en injectant 100 mL de solution de silicate de sodium à un débit de 4 mL/min. Pendant cette étape le pH était régulé de la même façon que sur les solutions synthétiques. Le retour à pH 0 a été effectué en injectant 200 mL d'une solution d'acide sulfurique à 8 mol/L.



**Figure VII- 21** : Illustration du protocole pour améliorer la filtrabilité d'une pulpe de reprise à l'eau à un ratio L/C de 2 en changeant la nature du gel en passant de pH 0 à pH 9 puis de pH 9 à pH 0 en incluant l'étape de consolidation. L'essai de reprise en eau à un ratio L/C de 2 a été réalisé à 85 °C.

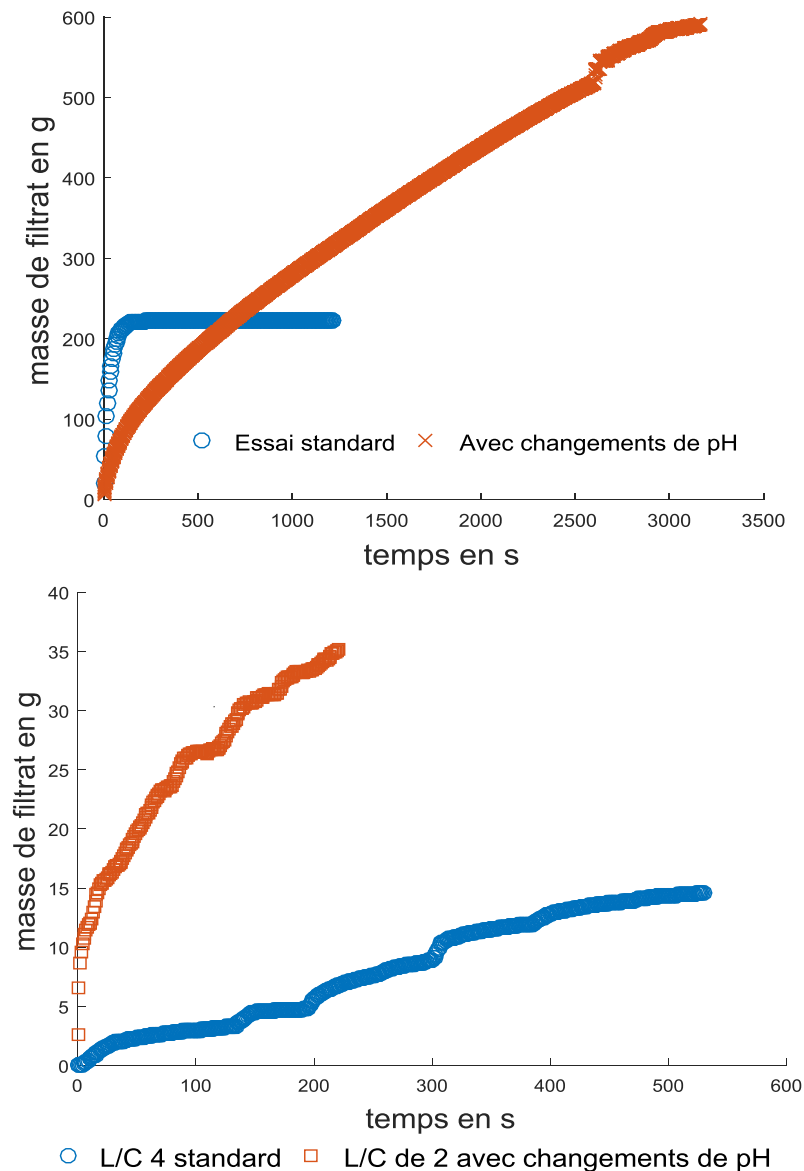
L'aspect de la suspension de retour à pH 0, comme pour l'essai sur solutions synthétiques montre des objets qui sédimentent.



**Figure VII- 22** : Aspect de la solution de reprise à l'eau initialement à un ratio L/C 2 après les changements de pH 0 à pH 9 puis de pH 9 à pH 0 en incluant l'étape de consolidation.

## Chapitre 7 : Impacts de la structure des gels de silice sur la filtrabilité des pulpes de reprise à l'eau

Les suspensions synthétiques et le surnageant de reprise à l'eau obtenus à l'issue de ces protocoles de basculement de pH ont été filtrés à une pression constante de 7 bars. La filtrabilité de la suspension synthétique obtenue après le protocole de changement de pH est comparée à celle obtenue en employant le protocole standard de précipitation pendant 4 heures à 1 mol/L de  $H^+$  et 85 °C. Les résultats sont présentés sur la Figure VII- 23 où la masse de filtrat collectée est portée en fonction du temps.



**Figure VII- 23 :** Comparaison des masses de filtrat collectées au cours des essais de filtration à 7 bars de pression. En haut, essai standard correspond à la suspension obtenue de façon classique à 1 mol/L de  $H^+$  et 85 °C pour une concentration initiale en silice de 13 g/L, l'essai avec changements de pH est celui décrit dans les paragraphes précédents. En bas, L/C de 4 standard est la pulpe obtenue après 4 heures de reprise à l'eau à 90 °C, il est comparé à l'essai avec changements de pH décrit au-dessus.

Les résultats sur la Figure VII- 23 montrent une amélioration importante de la filtrabilité en utilisant un basculement de pH pour changer la structure sur les suspensions synthétiques ainsi que pour les précipités formés dans les pulpes de reprise à l'eau.

## Chapitre 7 : Impacts de la structure des gels de silice sur la filtrabilité des pulpes de reprise à l'eau

---

Le gel polymérique obtenu dans les conditions de précipitation standard (1 mol/L de  $H^+$  et 90 °C) laisse passer beaucoup de liquide pendant les premiers instants. L'effondrement de sa structure ou son écrasement sur la surface du filtre entraîne une perte de perméabilité du dépôt. Le gel obtenu par changement de pH se filtre plus lentement si nous comparant les vitesses avant l'effondrement du gel. En revanche, ce gel a certainement une tenue mécanique en compression plus importante que le gel polymérique obtenu à pH 0. Ces hypothèses sur la résistance mécanique des structures sont appuyées par des mesures de surface spécifique réalisées sur chacun des gels par la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller).

A la fin des essais de filtration les gâteaux ont été lavés deux fois à des ratios L/S de 5 pour éliminer les sels présents dans les solides. Avant les analyses d'adsorption à l'azote, les gels sont au préalable séchés à 80 °C jusqu'à masse constante, et placés dans un four à 100 °C pendant une nuit pour éliminer toute l'eau contenue dans ceux-ci. Les masses de solides utilisées pour les mesures d'adsorption d'azote étaient de 220 mg. Les surfaces spécifiques mesurées sont de 631,3 et 211,7  $m^2/g$  respectivement pour le gel standard et celui avec changements de pH. La surface spécifique du gel polymérique est donc trois fois plus importante que celle du gel obtenu par changements de pH. Le gel polymérique est donc un solide constitué de plein de vides, ce qui peut expliquer qu'il s'effondre plus facilement que le gel particulaire.

Dans le cas des essais de reprise à l'eau, le changement de pH permet également une amélioration de la filtrabilité. Cela est également lié à la structure des gels et à leur résistance en compression. Il est également important de souligner que dans le cas de l'essai de reprise à l'eau avec changements de pH, 450 mL de solution ont été ajoutés au 400 mL du volume d'eau initial pour la reprise à l'eau ce qui fait une dilution de 2,1 (v/v). Il peut donc être considéré que la dilution pour cet essai amène à un ratio L/C proche de 4. L'écart constaté entre les vitesses de filtration obtenues pour ce ratio L/C en comparant les deux procédures permet d'affirmer que ce n'est pas la dilution qui améliore la filtrabilité. De plus, en considérant les taux de solide en fonction du ratio L/C présentés sur la Figure VII- 14, la dilution par 2 due aux changements de pH entraîne une diminution du taux de solide de 8,9 à 4,5. Par conséquent les taux de solide sont également très proches, il est de 5,2% à un ratio L/C de 4.

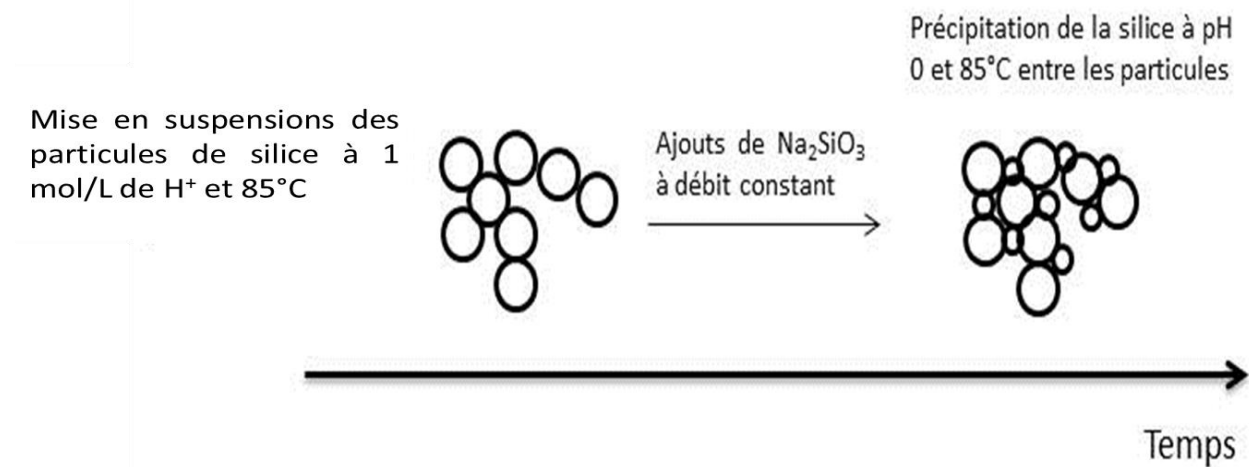
### 2. 2. Ensemencement avec de la silice précipitée

Dans les lignes précédentes il a été montré qu'en ajoutant de la silice sur un gel de particules il était possible de le consolider et d'avoir un gel ayant une meilleure filtrabilité. Une autre voie peut consister à ensemercer le réacteur avec particules de silice synthétisées à pH 9 de façon à ce qu'au cours de la reprise à l'eau du calciné la silice mise en solution par la lixiviation acide des minéraux entraîne sa précipitation directement sur les particules ayant été ensemençées au lieu de former un gel polymérique. Comme précédemment les expériences ont d'abord été réalisées sur les solutions synthétiques.

Expérimentalement cela consiste à ensemercer la solution acide dans le réacteur avec des particules de silice commercial (VWR). Comme pour l'étape de polymérisation, il est important que la sursaturation reste faible dans le réacteur pour que la précipitation puisse se faire sur les particules et ne pas donner lieu à la nucléation de nouveaux objets. La précipitation de la silice

## Chapitre 7 : Impacts de la structure des gels de silice sur la filtrabilité des pulpes de reprise à l'eau

due à l'ajout de la solution de silicate de sodium devrait alors se faire sur les particules existantes selon le principe schématisé sur la Figure VII- 24.



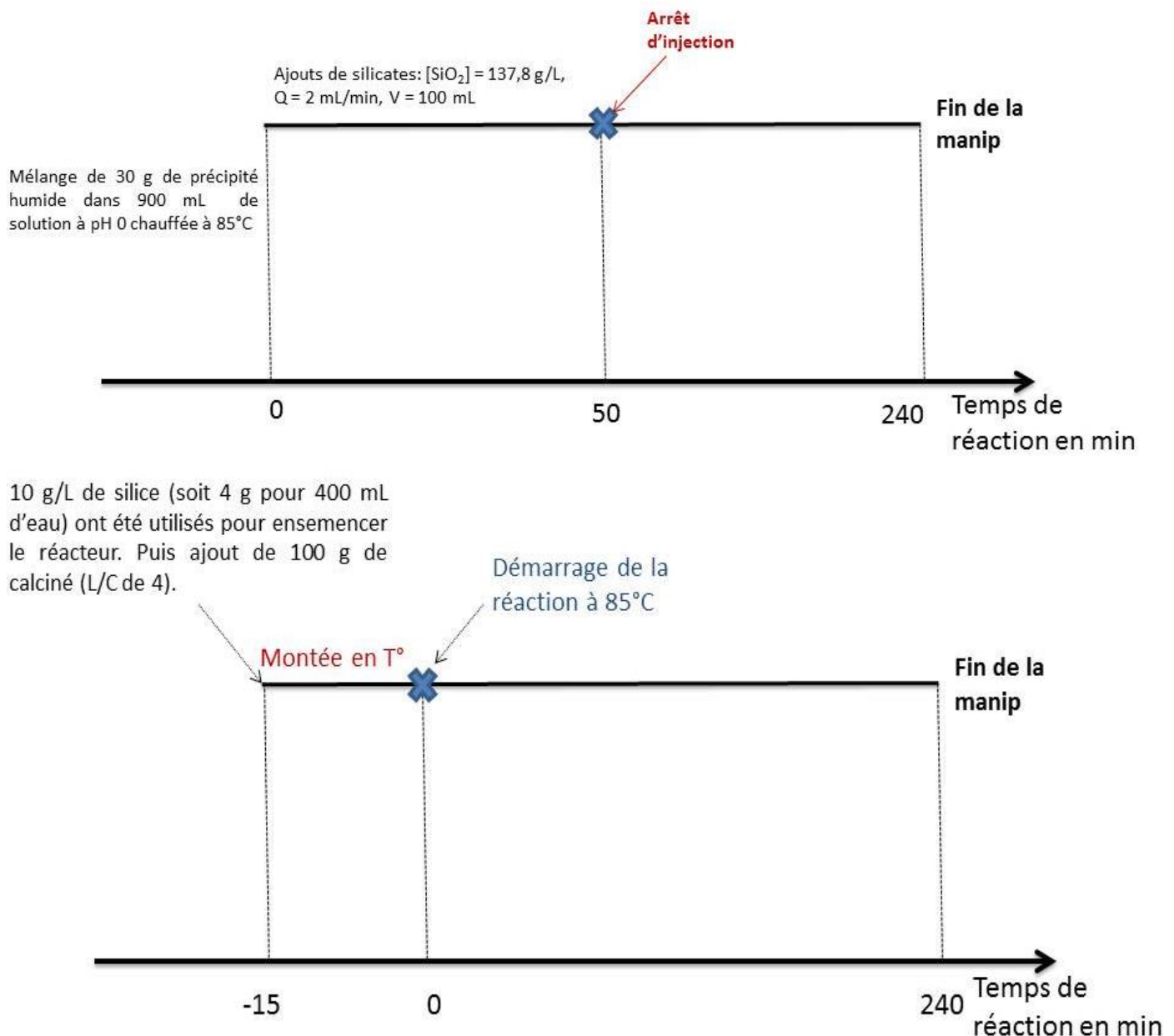
**Figure VII- 24 :** Illustration de la précipitation du silicate de sodium sur les surfaces du gel utilisé pour ensemencher la solution dans le réacteur.

Les essais ont été effectués en plaçant 900 mL de solution acide dans le réacteur, 30 g des particules mentionnées précédemment ont ensuite été introduits dans le réacteur. La solution de silicate de sodium à une concentration de 130 g/L, pour avoir une concentration de 13 g/L à la fin de l'injection, est ajoutée dans le réacteur à un débit de 2 mL/min. Le volume de la solution de silicate est de 100 mL. Les essais n'ont pas été optimisés du point de vue de la quantité de silice utilisée pour ensemencher le réacteur. Il a simplement été considéré qu'il est nécessaire d'avoir un excès de silice précipitée pour l'ensemencement par rapport à la quantité de silice soluble introduite, d'où les 30 g de silice pour l'expérience sur solution synthétique, qui correspondent environ à deux fois la quantité de silicate introduite.

Pour la reprise à l'eau, l'essai a été réalisé en introduisant 4 g du gel de VWR dans les 400 mL d'eau placés dans le réacteur de reprise à l'eau. Le mélange est chauffé à 90 °C, 100 g de calciné sont introduits dans le réacteur. La durée de l'expérience est de 4 heures. A l'issue de ce temps la pulpe est filtrée.

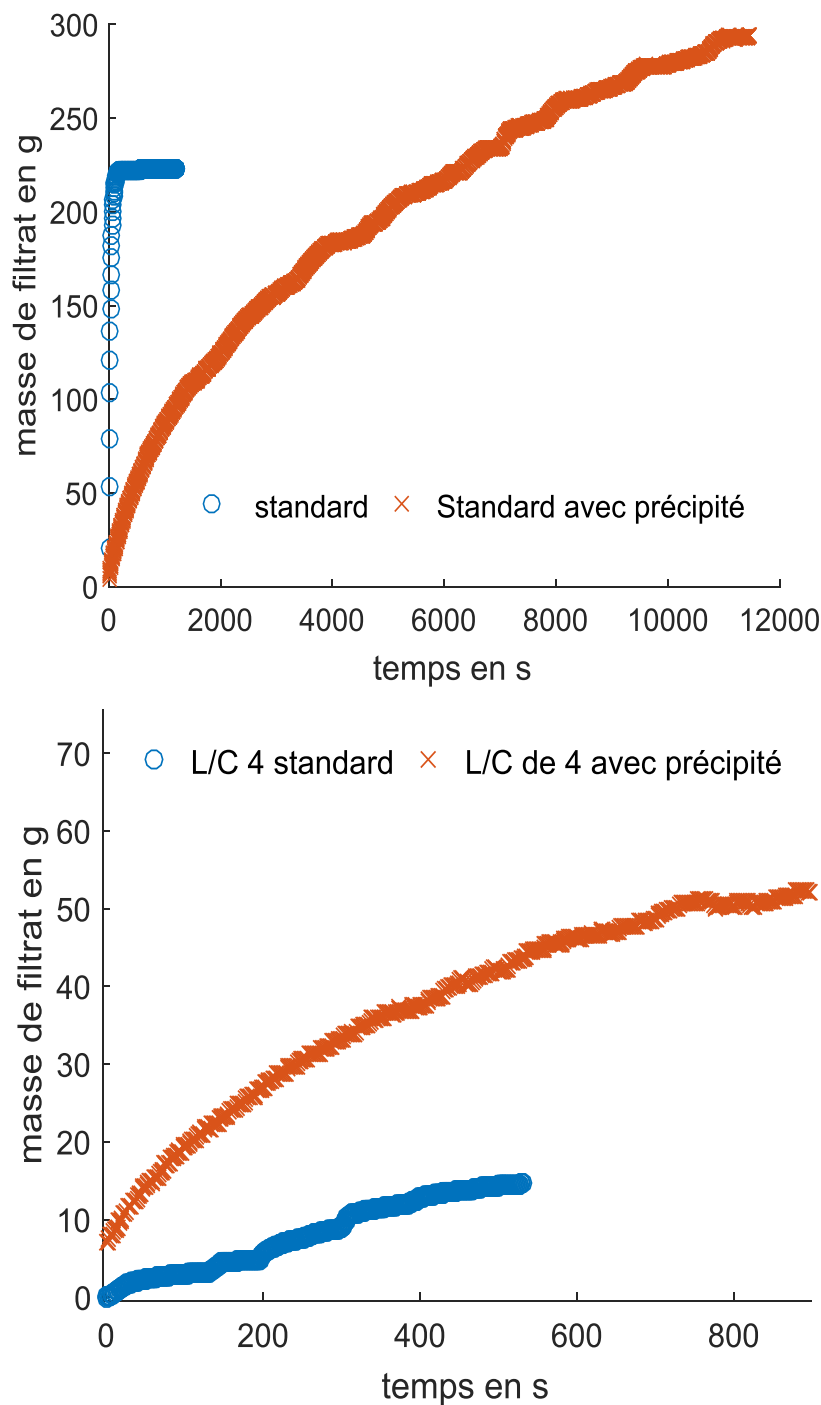
La Figure VII- 25 reprend schématiquement les protocoles expérimentaux pour les deux types d'expériences (reprise à l'eau et solutions synthétiques).

## Chapitre 7 : Impacts de la structure des gels de silice sur la filtrabilité des pulpes de reprise à l'eau



**Figure VII- 25 :** Représentation schématique des protocoles pour améliorer la filtrabilité en ensemençant le réacteur avec des particules achetées dans le commerce (VWR). Les conditions expérimentales sont également données. En haut, protocole sur solutions synthétiques. En bas, protocole de reprise à l'eau avec les particules de silice.

Les résultats des essais de filtration sont présentés sur la Figure VII- 26. Elle compare les masses de filtrat acquises au cours du temps pour les solutions synthétiques et les solutions de reprise à l'eau. Les essais standard mentionnés sur celle-ci correspondent à ceux décrits dans la Figure VII- 23.



**Figure VII- 26** : Comparaison des masses de filtrat acquises au cours des essais de filtration à 7 bars de pression par rapport à des essais de référence. En haut, suspensions synthétiques. En bas, la filtration de la pulpe à un ratio L/C de 4 (classique) est comparée à l'essai avec ensemencement de la silice.

La Figure VII- 26 indique que la stratégie basée sur un ensemencement par 30 g de particules de silice permet une amélioration de la filtrabilité pour l'essai de reprise à l'eau et pour l'expérience à partir des solutions synthétiques.



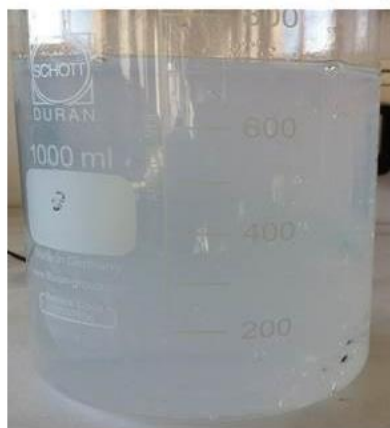
### 2. 3. Dilution à l'eau des pulpes après la formation du gel

Un gel est un squelette renfermant un certain volume de liquide, le transfert du liquide de l'intérieur vers l'extérieur du gel ne peut se faire que s'il existe une différence de pression osmotique entre les deux compartiments. Cette différence de pression osmotique se traduit par un phénomène de synérèse, le gel se réarrange pour libérer de l'eau. Cet effet de la dilution des pulpes sur la filtration a été examiné.

Pour étudier l'effet de la dilution sur la filtrabilité du gel, des essais sur solutions synthétiques ont été effectués à 1, 2 et 4 mol/L de  $H^+$  pour savoir si pour différentes forces ioniques le même effet est observé, ce qui validerait par exemple que le comportement du gel à la dilution est indépendant de la force ionique de la solution. Il peut par contre dépendre de la fraction volumique en silice précipitée.

La Figure VII- 27 présente l'aspect du gel lorsqu'il est dilué par 3 et 4. L'aspect des solutions est le même sur les suspensions précipitées pour 1 et 4 mol/L de  $H^+$ . Elle indique qu'à partir d'un facteur de dilution de 3, la dilution entraîne la destruction du gel. Celui-ci se redisperse et sédimente quelle que soit la concentration en acide sulfurique utilisée pour faire précipiter la silice.

Gel après 4 h à 2 mol/L  $H_2SO_4$



Gel dilué par 3



Gel dilué par 4



**Figure VII- 27** : Influence de la dilution sur l'aspect des suspensions. A gauche, gel obtenu par précipitation de la silice à 2 mol/L de  $H^+$  et 85 °C pendant 4 heures pour une concentration initiale en silice de 13 g/L dont 4,9 g/L de silice monomérique. A droite et au centre, gel dilué en masse par 3 et 4.

A partir des observations faites lors de la dilution de ces gels, un facteur de dilution de 3 ou 4 s'avère approprié pour fragmenter le gel quelle que soit la concentration en  $H^+$ . Les essais de reprise à l'eau à des ratios L/C compris entre 1 et 4 ont ainsi été réalisés pour étudier l'effet de la dilution sur la filtrabilité des pulpes. Chaque expérience a été faite à 90 °C pendant 4 heures, à l'issue desquels, les pulpes ont été diluées dans des proportions massiques par 3 à un ratio L/C de 4 et 2 et par 4 à un ratio L/C de 1. La pulpe de reprise à l'eau à un ratio L/C de 1 a été diluée par 4 car la déstabilisation observée ne semblait pas suffisamment importante. Ces dilutions sont réalisées en prélevant 100 g de pulpe dans le réacteur sous agitation pour avoir des prélèvements homogènes, 200 g d'eau déionisée pour des ratios L/C de 2 et 4 et 300 g

## Chapitre 7 : Impacts de la structure des gels de silice sur la filtrabilité des pulpes de reprise à l'eau

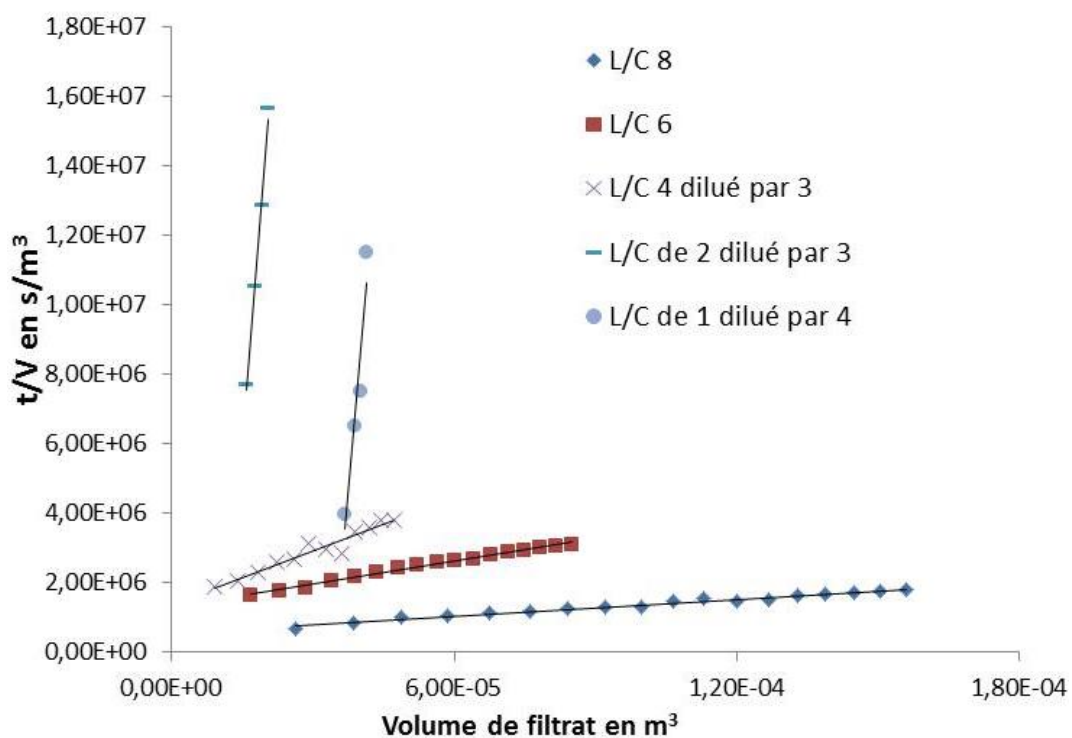
pour un ratio L/C de 1 sont ensuite ajoutés dans des béciers contenant les pulpes pour avoir des facteurs de dilution respectivement de 3 et 4.

Les résultats des tests de filtration montrent que la dilution permet de filtrer les pulpes de reprise à l'eau pour des ratios masse de calciné/masse de liquide engagée de 1 et 2 normalement infiltrables. Les résistances spécifiques pour ces tests peuvent être comparées à celles obtenues sur des pulpes de reprise à l'eau qui n'ont pas subi de dilution.

Essai type	L/C de 8	L/C de 6	L/C de 4	L/C de 4 dilué par 3	L/C de 2 dilué par 3	L/C de 1 dilué par 4
Résistance spécifique en m/kg	$2,3 \times 10^{11}$	$4,3 \times 10^{11}$	$1,9 \times 10^{14}$	$2,4 \times 10^{12}$	$5,8 \times 10^{13}$	$3,3 \times 10^{14}$

**Tableau VI- 10** : Influence de la dilution sur les valeurs de résistance spécifique à différents ratios L/C.

Les courbes de filtration ayant permis la détermination des résistances spécifiques sont présentées sur la Figure VII- 28.



**Figure VII- 28** : Courbes de filtration ( $t/V$  en fonction de  $V$ ) issues des tests de filtration sur des pulpes récupérées après 4 heures de reprise à l'eau à  $90\text{ °C}$  à différents ratios L/C et diluées à l'eau pour certains essais. Les photos présentent l'aspect des solutions à des ratios L/C compris entre 1 et 4 après dilution.

Les aspects des suspensions à l'issue de la dilution sont présentés sur les images de la Figure VII- 29.



*a) Dilution de la pulpe de reprise à l'eau à un ratio L/C de 1 par 4 et 6*



*b) Dilution de la pulpe de reprise à l'eau à un ratio L/C de 2 par 3 et 4*



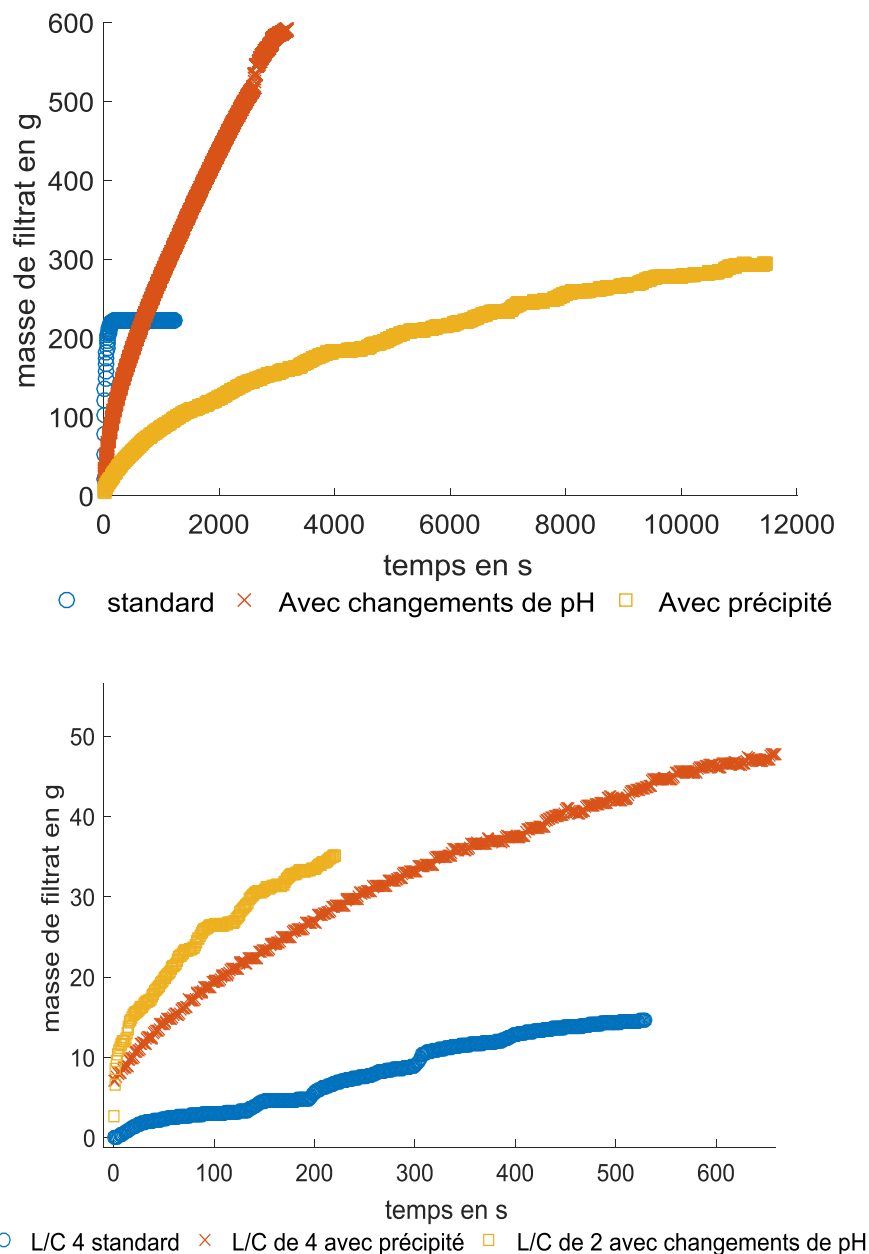
*c) Dilution de la pulpe de reprise à l'eau à un ratio L/C de 4 par 3*

**Figure VII- 29** : Aspect des pulpes après dilution à l'eau osmosée à différents taux de dilution. Les pulpes ont été obtenues après 4 heures de reprise à l'eau à 90 °C.

#### 2. 4. Bilan sur les stratégies

A la fin de cette deuxième partie, un bilan sur les stratégies mises en place pour améliorer la filtrabilité des pulpes de reprise à l'eau est nécessaire.

Les changements de pH sont efficaces pour améliorer la filtrabilité, en revanche il s'agit d'une stratégie extrêmement coûteuse dans le cas des pulpes de reprise à l'eau étant donné la quantité de réactifs qu'il faut pour atteindre les pH voulus. Cette consommation est surtout rendue importante lors du passage de pH 0 à pH 9 puisqu' à cette étape les sels en solution consomment la soude et précipitent. Le retour à pH 0 est moins coûteux à cause de la solubilisation des sels à partir de pH 2 et qui contribuent à diminuer le pH une fois en solution. L'analyse des éléments de valeur par ICP dans les pulpes révèle aussi que 30% des éléments de valeur sont perdus en utilisant cette stratégie.



**Figure VII- 30 :** Comparaison des vitesses de filtration en utilisant différentes stratégies pour améliorer la filtrabilité sur les pulpes de reprise à l'eau (bas) et sur les solutions synthétiques (en haut).

L'effet de la dilution est relativement simple à mettre en place puisqu'il suffit de diluer les pulpes dans un certain volume d'eau. L'inconvénient est que cela augmente la quantité de flux à traiter sur le procédé, en particulier sur les étapes suivantes (thermoprécipitation, aval niobium et tantale). Ceci implique également un traitement d'effluents plus important. La dilution entraîne aussi la précipitation du niobium comme cela a été montré au chapitre 5. L'utilisation de la silice précipitée à pH 9 est une stratégie intéressante en raison de sa simplicité. Elle nécessite cependant pour être efficace d'éviter des sursaturations trop importantes pouvant conduire à la formation de gels.

### Conclusion

La forme des particules de silice précipitée et l'évolution de la mésostructure du gel dans les conditions de reprise à l'eau du calciné ont été étudiées par SAXS. L'étude des dispersions colloïdales de silice à partir de la précipitation du silicate de sodium a permis de montrer qu'en-dessous de pH 2, la silice polymérise pour former des gels polymériques extrêmement pénalisants pour la filtration. La présence des sels métalliques ou la variation de composition ionique dans ces domaines de pH (inférieur à 2) ne change pas la structure ou la nature du gel. Ils influencent uniquement les temps de transition sol-gel. Ceux-ci sont plus courts en milieu sulfurique et lorsqu'on augmente la force ionique.

Pour améliorer la filtrabilité des pulpes de reprise à l'eau deux stratégies physico-chimiques basées sur la compréhension des mécanismes de précipitation et la structure des gels en fonction des conditions de précipitation ont été examinées. Une troisième approche, de nature physique visant à fragmenter le gel par expansion de son volume propre a également été étudiée. Les résultats obtenus ont montré que l'utilisation du pH pour modifier la nature microscopique du gel permet d'avoir des résultats intéressants en filtration mais reste cependant coûteuse au regard de la composition des solutions de reprise à l'eau du calciné. La dilution des pulpes après la formation du gel entraîne sa dispersion et engendre une amélioration de la filtrabilité, la simplicité de cette stratégie et son efficacité nécessitent en revanche des discussions puisqu'elle entraîne des pertes de niobium. L'inconvénient de cette stratégie est aussi qu'elle augmente la quantité de flux à traiter sur le procédé. Enfin l'utilisation des particules de silice pour ensemercer le réacteur est facile à mettre en œuvre et ne devrait pas conduire à une diminution du rendement de récupération des éléments par rapport aux conditions classiques de reprise à l'eau.

### Conclusion générale

Le silicium est un élément préjudiciable au bon fonctionnement des étapes de séparation solide-liquide des procédés hydrométallurgiques, en particulier lorsqu'il est présent dans les minerais sous forme de silicate ou lorsqu'il substitue des atomes dans les minéraux. Lors de l'étape de reprise à l'eau du calciné du procédé amont de Maboumine, les difficultés sur les étapes de séparation solide liées à la présence de gels de silice dans les pulpes du procédé ont été rencontrées lors des campagnes de pilotages et durant les essais au laboratoire entre 2012 et 2014. En revanche avant cette thèse aucune étude ne permettait de montrer clairement que ces difficultés étaient liées à la présence de gels de silice dans les pulpes. De plus, plusieurs questions en démarrant cette thèse se posaient :

–Quels sont les minéraux porteurs de silicium dans le calciné ? quels sont ceux qui sont dissouts et entraînent le relargage du silicium en solution ?

–Quelle est l'influence des paramètres physico-chimiques sur les vitesses de dissolution et de précipitation du silicium au cours de cette étape ?

–Quelle est l'influence de la composition chimique sur la vitesse de formation des gels observés lors de l'étape de reprise à l'eau du calciné ?

–Est-ce que la précipitation de la silice pourrait conduire à la formation de gel ? si oui quelles sont les conditions physico-chimiques favorisant la formation des gels ?

–Quelle est l'influence de la composition chimique des solutions de reprise à l'eau sur la structure des gels et leurs impacts sur la filtrabilité ? existerait-il des conditions de composition ionique favorable à la formation de gels ayant une bonne filtrabilité ?

Durant cette thèse nous avons commencé par mettre en place des protocoles de dosage du silicium par spectroscopie UV-visible à 410 et 800 nm permettant d'analyser avec une bonne précision la teneur en silice monomérique dans les solutions de reprise à l'eau et dans les solutions synthétiques.

Une collaboration avec le département minéralogie d'ERAMET Research nous a permis de suivre l'évolution de la composition chimique des minéraux contenus dans le calciné pendant la reprise à l'eau. Le couplage avec des analyses chimiques des liquides a permis d'étudier le comportement de la plupart des éléments dans la phase liquide et dans la phase solide. Nous avons en particulier montré que la silice amorphe présente dans les résidus de reprise à l'eau est issue d'un processus de dissolution et de précipitation du silicium. Le silicium est très certainement contenu dans d'autres minéraux de types sulfates de fer et la crandallite, qui lorsqu'ils sont lixiviés entraînent le relargage du silicium en solution. Une fois en solution celui-ci précipite sous forme amorphe sans s'associer aux éléments métalliques présents en solution.

Les études des vitesses de précipitation réalisées à partir d'une solution de silicate de sodium et pour différents ratios liquide/calciné ont montré que la vitesse de précipitation dépend de la sursaturation et de la composition ionique des solutions pour des forces ioniques inférieures à 4 mol/L. Au-delà de cette force ionique elle dépend essentiellement de la sursaturation. Ainsi pour des ratios liquide/calciné compris entre 1 et 8 la force ionique est supérieure à 4 mol/L, les vitesses de précipitation dépendent donc essentiellement de la sursaturation. Plus le ratio liquide/calciné est faible plus la quantité de silicium mise en solution est importante et la solubilité faible. La sursaturation est par conséquent plus importante lorsque le ratio liquide/calciné diminue, la vitesse de précipitation de la silice est donc plus rapide. Nous avons



également montré que dans les conditions de reprise à l'eau la silice précipite selon une cinétique du premier ordre que nous pouvons modéliser à partir des constantes de vitesse de précipitation et des solubilités calculées sur logiciel de modélisation thermodynamique PHREEQC.

Les expériences de précipitation menées à partir de solutions synthétiques ont montré que la présence de fer ferrique et d'aluminium dans les solutions diminuaient le temps de transition sol-gel, et que celui-ci diminue davantage en présence des deux sels. Une diminution de la température en-dessous de 50 °C ralentit de façon considérable la vitesse de formation du gel. Dans les conditions de reprise à l'eau la vitesse de formation du gel est accélérée par une température élevée (90 °C) et par la composition ionique. Ainsi dans les conditions de reprise à l'eau à un ratio liquide/calciné de 1, toutes les conditions physico-chimiques favorisant la formation rapide du gel sont réunies.

La structure de ces gels et la forme des objets formés au cours de la précipitation ont été étudiées par diffusion de rayons X aux petits angles. L'influence de la composition ionique du milieu sur la structure des gels et leurs filtrabilités ont également été examinées. Les résultats obtenus dans cette partie ont montré que pour des pH inférieurs à 1 la silice précipite sous forme d'objets polymériques dont la percolation des chaînes conduit à la formation d'un gel polymérique. La composition ionique ne change pas la structure du gel ni la forme des objets. En revanche, celle-ci a un effet sur le temps de transition sol-gel. Les vitesses de filtration sont conditionnées par la transition sol-gel, lorsque celle-ci se produit la filtration devient difficilement opérable. Toutes les stratégies basées sur des variations de composition ionique des filtrats pour améliorer la filtrabilité des pulpes se sont avérées inexploitable.

Dans ce contexte nous avons imaginé d'autres stratégies pour améliorer la filtrabilité des pulpes de reprise à l'eau. Nous avons envisagé de changer la structure du gel polymérique au cours des expériences par des basculements en pH et en ajoutant une étape de consolidation, ou encore en ensemençant le réacteur avec une silice commerciale pour éviter la formation du gel. Ceci en faisant précipiter la silice sur les particules déjà existantes. Nous avons également pu apporter quelques explications à la stratégie employée jusqu'ici chez ERAMET Research pour filtrer les pulpes de reprise à l'eau obtenues aux faibles ratios liquide sur calciné, laquelle consiste à diluer les pulpes à l'eau avant l'étape de filtration. Grâce aux essais de précipitation sur solutions synthétiques, la dilution des gels obtenus dans différentes conditions d'acidité ont montré que la dilution conduit à la déstabilisation du gel par expansion de son volume qu'on peut expliquer par un phénomène de synérèse.

Ce sont ces dernières pistes qu'il convient de poursuivre en perspectives de cette thèse, notamment pour optimiser les protocoles en termes de consommation de réactifs et d'efficacité en filtration. Ceci dans le but de les rendre utilisables dans les procédés développés par ERAMET ou dans le domaine de l'hydrométallurgie. Au cours de cette thèse nous avons rationalisé les mécanismes de précipitation en milieu acide et étudié la structure des gels de silice. L'utilisation des protocoles basés sur le changement de la structure des gels polymériques par basculement de pH et ensemencement mérite d'être approfondie par diffusion de rayons X aux petits angles à partir des essais de précipitation en partant de la solution de silicate de sodium. L'étude de la structure des objets et des gels permettra de valider les mécanismes proposés.

## Références bibliographiques

- [1] ASM, "ASM Handbook, Powder Metal Technologies and Applications," *ASM International*, vol. 7. pp. 1689–1699, 2015.
- [2] C. Klein and C. S. Hurlbut Jr, *Manual of mineralogy*. 1993.
- [3] R. L. Rudnick, Gao, *Composition of the Continental Crust*, 2nd ed., no. November. Elsevier Ltd., 2003.
- [4] E. E. Nikishina, D. V Drobot, and E. N. Lebedeva, "Niobium and tantalum: State of the world market, fields of application, and raw sources. Part I," *Russ. J. Non-Ferrous Met.*, vol. 54, no. 6, pp. 446–452, 2014.
- [5] L. D. Cunningham, "COLUMBIUM (NIOBIUM) AND TANATLUM." 1991.
- [6] E. E. Nikishina, D. V. Drobot, and E. N. Lebedeva, "Niobium and tantalum: State of the world market, application fields, and sources of raw materials. Part 2," *Russ. J. Non-Ferrous Met.*, vol. 55, no. 2, pp. 130–140, 2014.
- [7] U. Schwela, "TIC Statistics and transport project," *Tantalum-Niobium Int. Study Cent. Bull.*, no. N° 145, pp. 2–8, 2010.
- [8] G. M. Mudd and M. Diesendorf, "Sustainability of uranium mining and milling: Toward quantifying resources and eco-efficiency," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 42, no. 7, pp. 2624–2630, 2008.
- [9] K. Bru, P. Christmann, J. Labbé, and G. Lefebvre, "Panorama 2014 du marché des Terres Rares," 2015.
- [10] V. G. Papangelakis and G. Moldoveanu, "Recovery of rare earth elements from clay minerals," *Eur. Rare Earth Ressources Conf.*, pp. 191–202, 2014.
- [11] Y. Kanazawa and M. Kamitani, "Rare earth minerals and resources in the world," *J. Alloys Compd.*, vol. 408–412, pp. 1339–1343, 2006.
- [12] K. Bru, P. Christmann, J. Labbé, and G. Lefebvre, "Panorama 2014 du marché des Terres Rares," 2015.
- [13] O. G. A. Blancher, S. Lafon, S. Laugier, "Localisation du silicium dans les phases minérales au cours du procédé hydrométallurgique de Maboumine," 2013.
- [14] D. Beltrami, G. J. P. Deblonde, and V. Weigel, "Selective recovery of niobium and tantalum from low-grade concentrates using a simple and fluoride-free process," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 162, pp. 180–187, 2016.
- [15] V. Donati, L., Courtaud, B., Weigel, "Maboumine process: a promising process for the developing a polymetallic ore deposit - focus on the upstream part of the process.," *Int. Symp. Hydrometall.*, vol. 2, pp. 763–770, 2014.
- [16] D. Beltrami, P. Ribagnac, and G. J. Deblonde, "Leaching of niobium- and REE-bearing iron ores : significant reduction of H<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> consumption using SO<sub>2</sub> and activated carbon .," *Sep. Purif. Technol.*, 2017.
- [17] P. Ribagnac *et al.*, "Leaching of niobium- and REE-bearing iron ores : significant reduction of H<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> consumption using SO<sub>2</sub> and activated carbon .," *Sep. Purif. Technol.*, 2017.
- [18] V. M. H. Govindarao and K. V. Gopalakrishna, "Oxidation of Sulfur Dioxide in Aqueous Suspensions of Activated Carbon," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 34, pp. 2258–2271, 1995.
- [19] P. Ribagnac, "Essais d'orientation du premier semestre 2013 pour l'introduction du chactif à l'étape de lixiviation du procédé Maboumine," 2014.
- [20] G. J. P. Deblonde and D. Beltrami, "Recovery of yttrium and lanthanides from sulfate solutions with high concentration of iron and low rare earth content," *Hydrometallurgy*, vol. 157, pp. 356–362, 2015.
- [21] I. Gunnarsson and S. Arnórsson, "Amorphous silica solubility and the thermodynamic properties of H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub><sup>o</sup> in the range of 0° to 350°C at P(sat)," *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 64, no. 13, pp. 2295–2307, 2000.
- [22] J. Addai-mensah, T. Leader, B. Skinner, D. T. Leader, A. Nosrati, and D. Xu, "Eramet Project Final Report – May 2013," no. 121, 2013.
- [23] D. K. Ragueh, "Solid-liquid tests carried out during upstream process , pilot campaign 2013-4," 2014.
- [24] K. B. Krauskopf, "Dissolution and precipitation of silica at low temperatures," *Geochim.*

- Cosmochim. Acta*, 1956.
- [25] B. Terry, "Specific chemical rate constants for the acid dissolution of oxides and silicates," *Hydrometallurgy*, vol. 11, no. 3, pp. 315–344, 1983.
- [26] M. Löbbus, W. Vogelsberger, J. Sonnefeld, and A. Seidel, "Current Considerations for the Dissolution Kinetics of Solid Oxides with Silica," *Langmuir*, vol. 14, no. 16, pp. 4386–4396, 1998.
- [27] A. Seidel, N. Lobbys, W. Vogelsberger, and J. Sonnerfeld, "The kinetics of dissolution of silica 'Monospher' into water at different concentrations of background electrolyte," *Solid State Ionics*, vol. 101–103, pp. 713–719, 1997.
- [28] H.-P. Boehm, "The Chemistry of Silica. Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry. VonR. K. Iler. John Wiley and Sons, Chichester 1979. XXIV, 886 S., geb. £ 39.50," *Angew. Chemie*, vol. 92, no. 4, pp. 328–328, 1980.
- [29] J. Livage, M. Henry, and C. Sanchez, "Sol-gel chemistry of transition metal oxides," *Prog. Solid State Chem.*, vol. 18, no. 4, pp. 259–341, 1988.
- [30] C. Brinker and G. Scherer, "Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing," *Advanced Materials*, vol. 3, no. 10, p. 912, 1990.
- [31] J. Šefčík and A. V. McCormick, "Thermochemistry of aqueous silicate solution precursors to ceramics," *Sol-Gel Wet Chem. Synth.*, vol. 43, no. 11A, pp. 2773–2784, 1997.
- [32] J.-P. Jolivet, *De la solution à l'oxyde*, Savoirs Ac. PARIS, 1994.
- [33] J. J. Jurinak, C. F. Baes, and R. . Mesmer, *The Hydrolysis of Cations*, vol. 40, no. 3, 1976.
- [34] C. Sanchez, J. Livage, M. Henry, and F. Babonneau, "Chemical modification of alkoxide precursors," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 100, no. 1–3, pp. 65–76, 1988.
- [35] G. H. Bogush and C. F. Zukoski IV, "Studies of the kinetics of the precipitation of uniform silica particles through the hydrolysis and condensation of silicon alkoxides," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 142, no. 1, pp. 1–18, 1991.
- [36] I. Artaki, M. Bradley, T. W. Zerda, and J. Jonas, "NMR and Raman Study of the Hydrolysis Reaction in Sol-Gel Processes," *J. Phys. Chem.*, no. 89, pp. 4399–4404, 1985.
- [37] T. W. Zerda, M. Bradley, and J. Jonas, "Fermi resonance and vibrational lineshapes of the CH<sub>3</sub> group in liquid methanol," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 117, no. 6, pp. 566–570, 1985.
- [38] B. Terry, "The acid decomposition of silicate minerals part II. Hydrometallurgical applications," *Hydrometallurgy*, vol. 10, no. 2, pp. 151–171, 1983.
- [39] K. Yoshimura and U. Hase, "Flow-Analysis Method for the Determination of Silicic-Acid in Highly Purified Water By Gel-Phase Absorptiometry With Molybdate and Malachite Green," *Analyst*, vol. 116, no. 8, pp. 835–840, 1991.
- [40] W. Vogelsberger, A. Seidel, and G. Rudakoff, "Solubility of silica gel in water," *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 88, no. 3, p. 473, 1992.
- [41] J. P. Icenhower and P. M. Dove, "The dissolution kinetics of amorphous silica into sodium chloride solutions: Effects of temperature and ionic strength," *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 64, no. 24, pp. 4193–4203, 2000.
- [42] J. Bałdyga, M. Jasińska, K. Jodko, and P. Petelski, "Precipitation of amorphous colloidal silica from aqueous solutions-Aggregation problem," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 77, pp. 207–216, 2012.
- [43] P. Dove, "The dissolution kinetics of quartz in sodium chloride solutions at 25 degrees to 300 degrees C," *American Journal of Science*, vol. 294, no. 6, pp. 665–712, 1994.
- [44] P. M. Dove, "The dissolution kinetics of quartz in aqueous mixed cation solutions," *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 63, no. 22, pp. 3715–3727, 1999.
- [45] I. Artaki, M. Bradley, T. W. Zerda, J. Jonas, G. Orcel, and L. L. Hench, "NMR, Raman study of the effect of formamide on the sol-gel process," in *Science of ceramic chemical processing*, 1986, pp. 73–80.
- [46] R. K. Iler, "The chemistry of silica: solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry," *Lavoisier*, p. 892 pp, 1979.
- [47] B. A. Fleming, "Kinetics of reaction between silicic acid and amorphous silica surfaces in NaCl solutions," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 110, no. 1, pp. 40–64, 1986.
- [48] O. Weres, A. Yee, and L. Tsao, "Kinetics of Silica Polymerization 1 , 2 that is characteristic of polymerization via silica concentration does not change for,"

- Geothermics*, vol. 84, no. 2, pp. 379–402, 1981.
- [49] A. C. Makrides, M. Turner, and J. Slaughter, “Condensation of silica from supersaturated silicic acid solutions,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 73, no. 2, pp. 345–367, 1980.
- [50] D. F. Evans and H. Wennerström, *The Colloidal Domain: Where physics, chemistry, biology and technology meet*, WILEY. 1999.
- [51] M. Elimelech, J. Gregory, X. Jia, and R. A. Williams, *Particle deposition and aggregation: measurement, modelling and simulation*, BUTTERWORT. 1995.
- [52] Y. Hallez, J. Diatta, and M. Meireles, “Quantitative assessment of the accuracy of the poisson-boltzmann cell model for salty suspensions,” *Langmuir*, vol. 30, no. 23, pp. 6721–6729, 2014.
- [53] F. Routh and W. B. Russel, “Horizontal drying fronts during solvent evaporation from latex films,” *Aiche J.*, vol. 44, no. 9, pp. 2088–2098, 1998.
- [54] Y. Hallez, I. Gergianakis, M. Meireles, and P. Bacchin, “The continuous modeling of charge-stabilized colloidal suspensions in shear flows,” *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*, vol. 60, no. 6, pp. 1317–1329, 2016.
- [55] P. Atkins and J. De Paula, “Physical Chemistry,” in *Atkins Physical Chemistry*, 2010, pp. 371–837.
- [56] M. C. Jha, G. A. Meyer, and G. R. Wicker, “An Improved Process for Precipitating,” no. November, 1981.
- [57] M. C. Jha, J. R. Carlberg, and G. A. Meyer, “Hydrochloric acid leaching of nickel sulfide precipitates,” *Hydrometallurgy*, vol. 9, no. 3, pp. 349–369, 1983.
- [58] P. B. Queneau, R. E. Doane, M. W. Cooperrider, M. H. Berggren, and P. Rey, “Control of autoclave scaling during acid pressure leaching of nickeliferous laterite ore,” *Metall. Trans. B*, vol. 15, no. 3, pp. 433–440, 1984.
- [59] S. Wilhelm and M. Kind, “Influence of pH, temperature and sample size on natural and enforced syneresis of precipitated silica,” *Polymers (Basel)*, vol. 7, no. 12, pp. 2504–2521, 2015.
- [60] D. Voßenkaul, A. Birich, N. Müller, N. Stoltz, and B. Friedrich, “Hydrometallurgical processing of eudialyte bearing concentrates to recover rare earth elements via low-temperature dry digestion to prevent the silica gel formation,” *J. Sustain. Metall.*, vol. 3, no. 1, pp. 79–89, 2017.
- [61] R. K. Iler, “Polymerization of polysilicic acid derived from 3.3 ratio sodium silicate,” *J. Phys. Chem.*, vol. 57, no. 6, pp. 604–607, 1953.
- [62] G. B. Alexander, “The Polymerization of Monosilicic Acid,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 76, no. 8, pp. 2094–2096, 1954.
- [63] R. K. Iler, “Isolation and characterization of particle nuclei during the polymerization of silicic acid to colloidal silica,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 75, no. 1, pp. 138–148, 1980.
- [64] G. B. Alexander, “The Reaction of Low Molecular Weight Silicic Acids with Molybdic Acid,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 75, no. 22, pp. 5655–5657, 1953.
- [65] K.-J. Kim, V. Chen, and A. G. Fane, “Ultrafiltration of Colloidal Silver Particles: Flux, Rejection, and Fouling,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 155, no. 2, pp. 347–359, 1993.
- [66] D. Antelmi, B. Cabane, M. Meireles, and P. Aimar, “Cake collapse in pressure filtration,” *Langmuir*, vol. 17, no. 22, pp. 7137–7144, 2001.
- [67] R. Ramachandran and P. K. Gupta, “An improved spectrophotometric determination of silicate in water based on molybdenum blue,” *Anal. Chim. Acta*, vol. 172, no. C, pp. 307–311, 1985.
- [68] H. Yang *et al.*, “Molybdenum blue photometry method for the determination of colloidal silica and soluble silica in leaching solution,” *Anal. Methods*, vol. 7, no. 13, pp. 5462–5467, 2015.
- [69] O. A. Kenyon and H. A. Bewick, “Photometric Determination of Silica in Alkalies,” *Anal. Chem.*, vol. 25, no. 1, pp. 145–148, 1953.
- [70] M. L. S. Lacroix, “Vol. 3 (1949),” *Anal. Chim. Acta*, vol. 3, pp. 383–396, 1949.
- [71] M. E. Jankowiak and R. R. LeVier, “Elimination of phosphorus interference in the colorimetric determination of silicon in biological material,” *Anal. Biochem.*, vol. 44, no. 2, pp. 462–472, 1971.

- [72] M. C. Schwartz, "Colorimetric determination of silica in boiler water," *Anal. Chem.*, pp. 364–367, 1934.
- [73] C. S. R. Jenkins, R. Manne, R. Robin, "Nomenclature System For X-RAY Spectroscopy," 1991.
- [74] H. C. Hulst, *Light scattering by small particles*, WILEY. 1981.
- [75] B. J. Frisken, "Revisiting the Method of Cumulants for the Analysis of Dynamic Light-Scattering Data," *Appl. Opt.*, vol. 40, no. 24, p. 4087, 2001.
- [76] B. J. Frisken, "Revisiting the Method of Cumulants for the Analysis of Dynamic Light-Scattering Data," *Appl. Opt.*, vol. 40, no. 24, p. 4087, 2001.
- [77] S. W. Provencher, "A constrained regularization method for inverting data represented by linear algebraic or integral equations," *Comput. Phys. Commun.*, vol. 27, no. 3, pp. 213–227, 1982.
- [78] S. W. Provencher, "CONTIN: A general purpose constrained regularization program for inverting noisy linear algebraic and integral equations," *Comput. Phys. Commun.*, vol. 27, no. 3, pp. 229–242, 1982.
- [79] Malvern Instruments Ltd, "A basic guide to particle characterization," *Inf. White Pap.*, pp. 1–26, 2012.
- [80] G. Beaucage, "Combined Small-Angle Scattering for Characterization of Hierarchically Structured Polymer Systems over Nano-to-Micron Meter: Part I Experiments," *Polym. Sci. A Compr. Ref. 10 Vol. Set*, vol. 2, pp. 381–398, 2012.
- [81] S. Gražulis *et al.*, "Crystallography Open Database (COD): An open-access collection of crystal structures and platform for world-wide collaboration," *Nucleic Acids Res.*, vol. 40, no. D1, 2012.
- [82] R. Benn and H. Günther, "Modern Pulse Methods in High-Resolution NMR Spectroscopy," *Angewandte Chemie International Edition in English*, vol. 22, no. 5. pp. 350–380, 1983.
- [83] J. Cure *et al.*, "Solution Layer Deposition: A Technique for the Growth of Ultra-Pure Manganese Oxides on Silica at Room Temperature," *Angew. Chemie*, vol. 55, no. 9, pp. 3027–3030, 2016.
- [84] A. Lopez Molinero, L. Martinez, A. Villareal, and J. R. Castillo, "Silicon determination by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after generation of volatile silicon tetrafluoride," *Talanta*, vol. 45, no. 6, pp. 1211–1217, 1998.
- [85] a Hioki, J. W. H. Lam, and J. W. McLaren, "On-line determination of dissolved silica in seawater by ion exclusion chromatography in combination with inductively coupled plasma mass spectrometry," *Anal. Chem.*, vol. 69, no. 1, pp. 21–24, 1997.
- [86] P. Klemens and K. G. Heumann, "Development of an ICP-HRIDMS method for accurate determination of traces of silicon in biological and clinical samples," *Fresenius J. Anal. Chem.*, vol. 371, no. 6, pp. 758–763, 2001.
- [87] M. C. Giacomelli, O. Largiuni, and G. Piccardi, "Spectrophotometric determination of silicate in rain and aerosols by flow analysis," *Anal. Chim. Acta*, vol. 396, no. 2–3, pp. 285–292, 1999.
- [88] H. Bin Li and F. Chen, "Determination of silicate in water by ion exclusion chromatography with conductivity detection," *J. Chromatogr. A*, vol. 874, no. 1, pp. 143–147, 2000.
- [89] Y. Yokoyama, T. Danno, M. Haginoya, Y. Yaso, and H. Sato, "Simultaneous determination of silicate and phosphate in environmental waters using pre-column derivatization ion-pair liquid chromatography," *Talanta*, vol. 79, no. 2, pp. 308–313, 2009.
- [90] Z. Citren, A. Jolles, and A. Jolles, "Eine colorimetrische Methode zur Bestimmung der Kieselsäure im Wasser .," *Angew. Chemie*, vol. 1898, no. April, pp. 315–316, 1898.
- [91] J. D. H. Strickland, "The Preparation and Properties of Silicomolybdic Acid. I. The Properties of Alpha Silicomolybdic Acid," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 74, no. 4, pp. 862–867, 1952.
- [92] G. J. S. Govett, "Critical factors in the colorimetric determination of silica," *Anal. Chim. Acta*, vol. 25, no. 1, pp. 69–80, 1961.
- [93] A. Ringbom, P. E. Ahlers, and S. Shtonen, "The photometric determination of silicon as ??-silicomolybdic acid," *Anal. Chim. Acta*, vol. 20, no. C, pp. 78–83, 1959.
- [94] V. W. Truesdale and C. J. Smith, "The formation of molybdosilicic acids from mixed



- solutions of molybdate and silicate,” *Analyst*, vol. 100, no. 1188, p. 203, 1975.
- [95] J. D. H. Strickland, “The Preparation and Properties of Silicomolybdic Acid. II. The Preparation and Properties of  $\beta$ -Silicomolybdic Acid,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 74, no. 4, pp. 868–871, 1952.
- [96] J. D. H. Strickland, “The Preparation and Properties of Silicomolybdic Acid. III. The Combination of Silicate and Molybdate,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 74, no. 4, pp. 872–876, 1952.
- [97] V. W. Truesdale and C. J. Smith, “The formation of molybdosilicic acids from mixed solutions of molybdate and silicate,” *Analyst*, vol. 100, no. 1188, p. 203, 1975.
- [98] H. Yang *et al.*, “Molybdenum blue photometry method for the determination of colloidal silica and soluble silica in leaching solution,” *Anal. Methods*, vol. 7, no. 13, pp. 5462–5467, 2015.
- [99] C. G. Hatchard and C. A. Parker, “A New Sensitive Chemical Actinometer. II. Potassium Ferrioxalate as a Standard Chemical Actinometer,” *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 235, no. 1203, pp. 518–536, 1956.
- [100] C. A. Parker, “Induced Autoxidation of Oxalate in Relation,” *Trans. Faraday Soc.*, no. 3, pp. 1213–1221, 1954.
- [101] B. Y. T. L. O. Connor, “the Reaction Rates of Polysilicic Acids With Molybdic Acid,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 65, no. 1950, pp. 3178–3182, 1961.
- [102] D. H. and W. W. J. Götz, “Silicate groupings in glassy and crystalline.pdf,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 20, pp. 413–425, 1976.
- [103] T. Coradin, D. Eglin, and J. Livage, “The silicomolybdic acid spectrophotometric method and its application to silicate/biopolymer interaction studies,” *Spectroscopy*, vol. 18, no. 4, pp. 567–576, 2004.
- [104] T. Coradin, D. Eglin, and J. Livage, “The silicomolybdic acid spectrophotometric method and its application to silicate/biopolymer interaction studies,” *Spectroscopy*, vol. 18, no. 4, pp. 567–576, 2004.
- [105] M. C. Ortiz, L. A. Sarabia, and M. S. Sánchez, “Tutorial on evaluation of type I and type II errors in chemical analyses: From the analytical detection to authentication of products and process control,” *Analytica Chimica Acta*, vol. 674, no. 2, pp. 123–142, 2010.
- [106] A. Shrivastava and V. Gupta, “Methods for the determination of limit of detection and limit of quantitation of the analytical methods,” *Chronicles Young Sci.*, vol. 2, no. 1, p. 21, 2011.
- [107] A. Shrivastava and V. Gupta, “Methods for the determination of limit of detection and limit of quantitation of the analytical methods,” *Chronicles Young Sci.*, vol. 2, no. 1, p. 21, 2011.
- [108] C. Manfoumbi, “Compte rendu des essais pour mettre en place une méthode de dosage de la silice par spectroscopie UV-visible,” no. 0, pp. 1–21, 2015.
- [109] M. C. Schwartz, “Boiler Water,” pp. 6–9.
- [110] M. C. Schwartz, “Photometric Determination of Silica in the Presence of Phosphates,” *Ind. Eng. Chem. - Anal. Ed.*, vol. 14, no. 11, pp. 893–895, 1942.
- [111] D. L. Parkhurst and C. A. J. Appelo, “Description of Input and Examples for PHREEQC Version 3 — A Computer Program for Speciation , Batch-Reaction , One-Dimensional Transport , and Inverse Geochemical Calculations. U.S. Geological Survey Techniques and Methods, book 6, chapter A43, 497 p.,” *U.S. Geol. Surv. Tech. Methods, B. 6, chapter A43*, p. 6–43A, 2013.
- [112] C. W. Bale *et al.*, “FactSage thermochemical software and databases, 2010-2016,” *Calphad Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.*, vol. 54, pp. 35–53, 2016.
- [113] M. Azaroual, C. Fouillac, and J. M. Matray, “Solubility of silica polymorphs in electrolyte solutions, I. Activity coefficient of aqueous silica from 25° to 250°C, Pitzer’s parameterisation,” *Chem. Geol.*, vol. 140, no. 3–4, pp. 155–165, 1997.
- [114] S. Blancher and C. Rodriguez, “Etude de la silice au cours de la reprise à l’eau du calciné,” 2016.
- [115] J. Cure *et al.*, “Solution Layer Deposition: A Technique for the Growth of Ultra-Pure Manganese Oxides on Silica at Room Temperature,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 55,



- no. 9, pp. 3027–3030, 2016.
- [116] G. E. Kowalczyk, “Quantitative determination of crystalline silica utilizing solid state silicon-29 NMR,” Lehigh University, 1992.
- [117] D. J. Belton, O. Deschaume, S. V. Patwardhan, and C. C. Perry, “A solution study of silica condensation and speciation with relevance to in vitro investigations of biosilicification,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 114, no. 31, pp. 9947–9955, 2010.
- [118] E. A. Gorrepati, P. Wongthahan, S. Raha, and H. S. Fogler, “Silica precipitation in acidic solutions: Mechanism, pH effect, and salt effect,” *Langmuir*, vol. 26, no. 13, pp. 10467–10474, 2010.
- [119] J. D. Rimstidt and H. L. Barnes, “The kinetics of silica-water reactions,” *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1980.
- [120] J. J. Mazer and J. V. Walther, “Dissolution kinetics of silica glass as a function of pH between 40 and 85°C,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 170, no. 1, pp. 32–45, 1994.
- [121] B. W. Ninham, “On progress in forces since the DLVO theory,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 83, no. 1, pp. 1–17, 1999.
- [122] G. H. Bolt, “Determination of the charge density of silica sols,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 61, pp. 1166–1169, 1956.
- [123] S. Hocine *et al.*, “How Ion Condensation Occurs at a Charged Surface: A Molecular Dynamics Investigation of the Stern Layer for Water-Silica Interfaces,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, no. 2, pp. 963–973, 2016.
- [124] M. Boström, V. Deniz, G. V. Franks, and B. W. Ninham, “Extended DLVO theory: Electrostatic and non-electrostatic forces in oxide suspensions,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 123–126, pp. 5–15, 2006.
- [125] J. Persello, “Surface and interface structure of silicas,” *Surfactant Sci. Ser.*, vol. 90, no. Adsorption on Silica Surfaces, pp. 297–342, 2000.
- [126] F. A., Guinier, G., *Small Angle Scattering of X-Rays*, John Wiley. New York, 1955.
- [127] D. W. Schaefer, T. Rieker, J. S. Lin, D. Fischer, C. Chen, and G. Beaucage, “conference papers Multilevel Multilevel structure Structure of of reinforcing Reinforcing silica and carbon Silica and Carbon,” *J. Appl. Crystallogr.*, pp. 587–591, 2000.
- [128] P. W. J. G. Wijnen, T. P. M. Beelen, K. P. J. Rummens, H. C. P. L. Saeijs, and R. A. Van Santen, “Silica gel from water glass: a SAXS study of the formation and ageing of fractal aggregates,” *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 24, no. pt 5, pp. 759–764, 1991.
- [129] D. W. Schaefer and A. J. Hurd, “Growth and structure of combustion aerosols: Fumed silica,” *Aerosol Sci. Technol.*, vol. 12, no. 4, pp. 876–890, 1990.
- [130] P. Roblin *et al.*, “SAXS conformational tracking of amylose synthesized by amylosucrases,” *Biomacromolecules*, vol. 14, no. 1, pp. 232–239, 2013.
- [131] S. Beaufilet *et al.*, “Comparative behaviour of goat  $\beta$  and  $\alpha$ s1-caseins at the air-water interface and in solution,” *Food Hydrocoll.*, vol. 21, no. 8, pp. 1330–1343, 2007.
- [132] M. Van Der Linden, B. O. Conchúir, E. Spigone, A. Niranjana, A. Zaccaro, and P. Cicuta, “Microscopic Origin of the Hofmeister Effect in Gelation Kinetics of Colloidal Silica,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 6, no. 15, pp. 2881–2887, 2015.
- [133] Legrand, “The surface properties of silicas,” in *The surface Properties of silicas*, 1998, p. 470.
- [134] D. M. Ragueh, “Filtration de silices précipitées: mise en évidence des relations entre propriétés macroscopiques et échelles locales caractéristiques dans les dépôts,” Thèse de l’Université Paul Sabatier, 2011.
- [135] Moussa, Deka, M. Meireles, B. Cabane, and J. Gummel, “Filtration of precipitated silica aggregates: Length scales, percolation threshold and yielding behaviour,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 156, pp. 2–11, 2015.

## **Annexes**

### **Annexe 1: Détermination de la justesse, de la précision et de la répétabilité sur les méthodes de dosage**

Pour déterminer la justesse et la précision sur chacune des méthodes. Un échantillon à 1 mg/L de SiO<sub>2</sub> dont la teneur a été vérifiée par ICP-OES a été analysé par chacune des méthodes. L'échantillon à 1 mg/L de SiO<sub>2</sub> a été préparé à partir de la solution à 1 g/L. Les analyses consistent dans un premier temps à mesurer plusieurs fois l'absorbance de l'échantillon. La moyenne et l'écart-type permettent de calculer la justesse et la précision. La justesse correspond à l'écart en valeur absolue entre la concentration réelle en SiO<sub>2</sub> et celle mesurée par spectroscopie UV-visible.

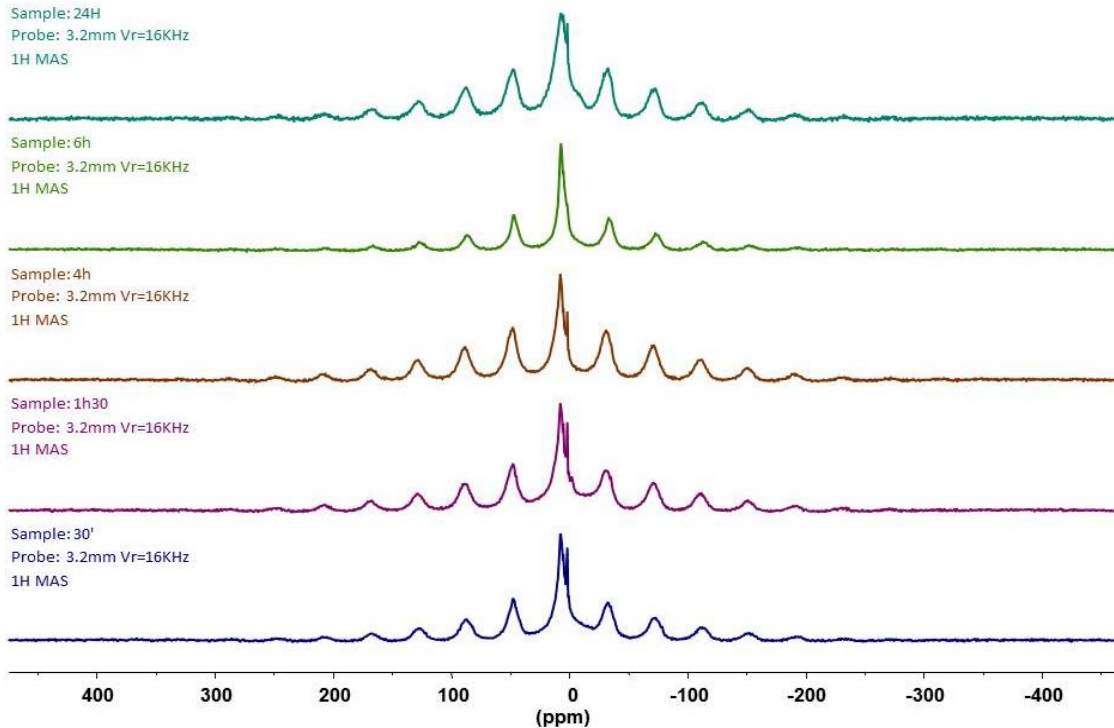
Les résultats obtenus pour déterminer la justesse et la précision sont donnés dans le Tableau IV- 5. Ils ont été obtenus en mesurant 5 fois l'absorbance de l'échantillon à 1 mg/L de SiO<sub>2</sub> par chacune des méthodes. La valeur moyenne d'absorbance et l'incertitude associée à ces mesures sont calculées. Ces valeurs sont ensuite converties en concentrations en utilisant les équations de droite issues des courbes de calibration présentées dans les Figure IV- 8 et Figure IV- 10.

La répétabilité est déterminée en mesurant les absorbances sur plusieurs échantillons à 1 mg/L de SiO<sub>2</sub> pour chacune des méthodes. Chaque échantillon est analysé 5 fois, l'absorbance moyenne est calculée sur l'ensemble des mesures. La répétabilité correspond ainsi à l'écart en % entre la valeur moyenne mesurée par spectroscopie UV-visible et la valeur réelle de 1 mg/L. Dans le tableau elle correspond à des mesures d'absorbance faites à partir de 4 échantillons à 1 mg/L de SiO<sub>2</sub>.

### **Annexe 2 : Résultats des analyses des résidus de reprise à l'eau par RMN**

Les résidus récupérés à différents temps de séjour au cours de l'expérience de reprise en eau à un ratio L/C de 1 et à 90 °C ont été analysés par RMN de <sup>1</sup>H, <sup>27</sup>Al et <sup>31</sup>P pour savoir si ces éléments s'associent ou coprécipitent avec la silice au cours de la reprise en eau.

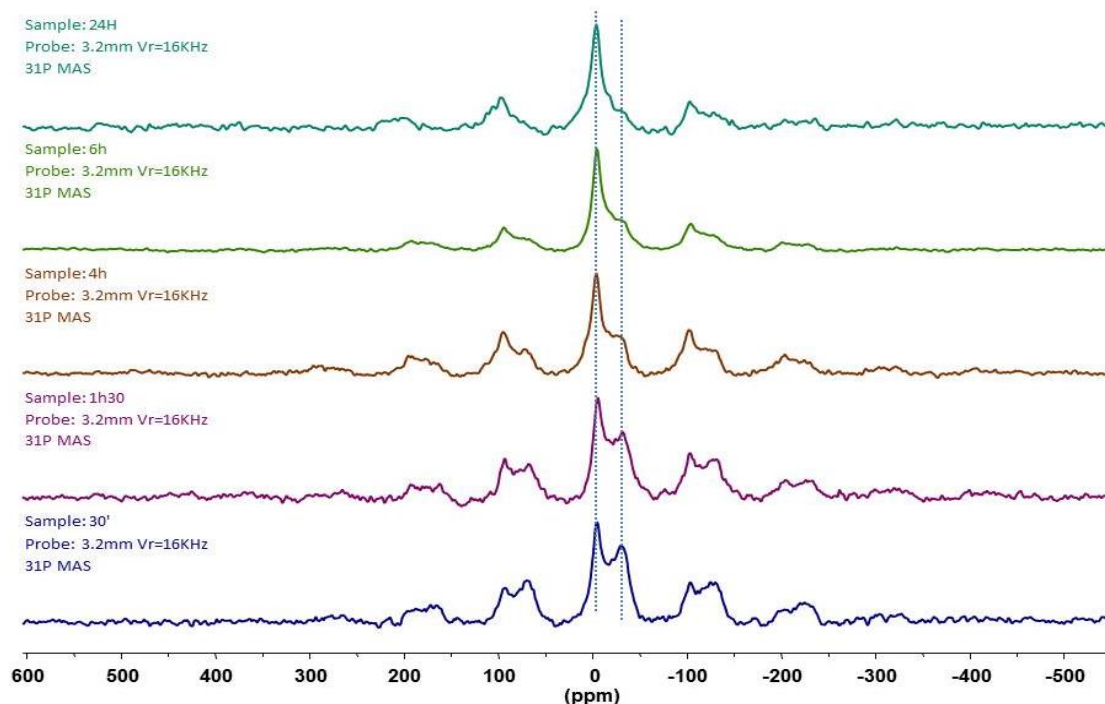
La RMN de <sup>1</sup>H montre des bandes de rotation associées à la présence d'espèces paramagnétiques. Ces bandes sont légèrement plus intenses sur les échantillons à 4 et 24 h que pour les temps courts (0,5 et 1,5 h). Ces bandes sont liées à l'augmentation de la teneur en espèce(s) paramagnétique(s) dans les résidus. La Figure V- 5 montre que l'une de ces espèces pourrait être le fer qui apparaît sous forme d'oxyde de fer Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans le diffractogramme de la Figure V- 4.



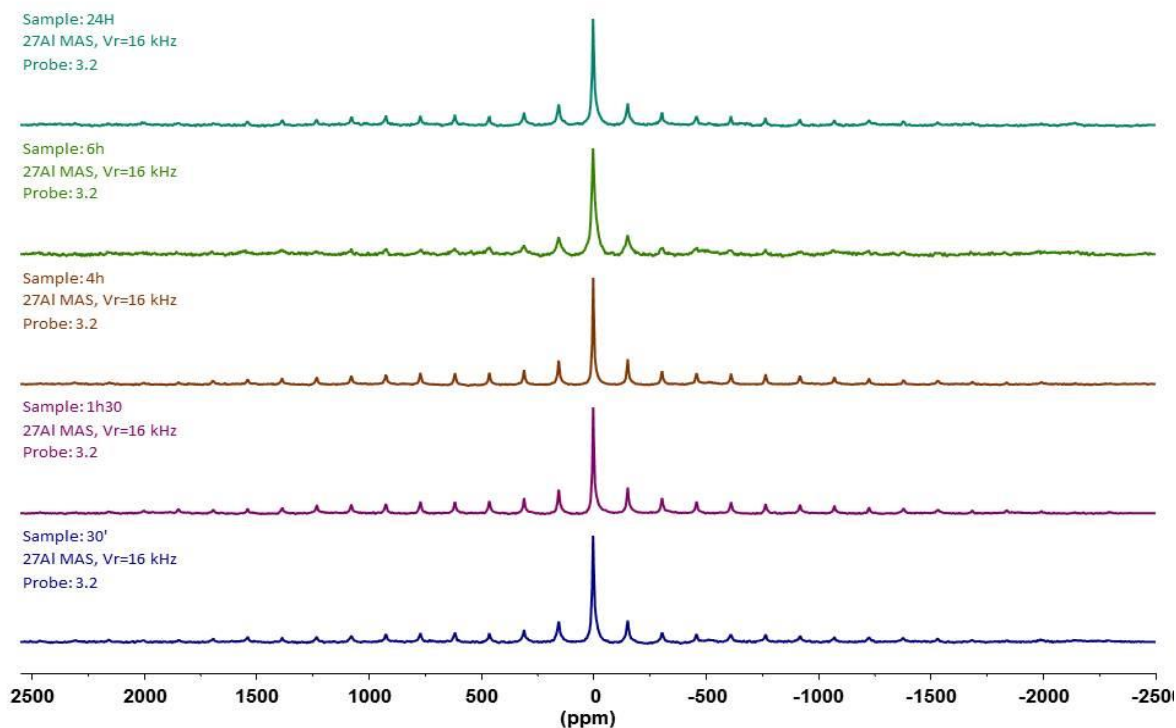
**Figure V- 21** : Spectres RMN de  $^1\text{H}$  obtenus à partir de l'analyse de certains résidus entre 0,5 et 24 h. Les échantillons ont été analysés dans des rotors de 3,2 mm à une fréquence de 16 kHz.

La RMN de  $^{31}\text{P}$  indique la présence de deux espèces à -4 et -31 ppm désignées par les lignes verticales sur la Figure V- 22. Les teneurs de celles-ci diminuent dans les résidus de reprise en eau prélevés au temps longs (6 et 24 h). La diminution de la quantité de ces espèces dans les résidus est sans doute due à un phénomène de dissolution. Ces espèces pourraient être les phosphates contenus dans la crandallite, laquelle est lixiviée au cours de la reprise en eau du calciné.

Peu de changements sont en revanche observables en RMN de  $^{27}\text{Al}$  entre les différents résidus Figure V- 23. Les spectres se présentent en raies fines caractéristiques d'une structure cristalline, il est possible que cette structure soit liée à la phase de sulfate d'aluminium mal cristallisée apparaissant dans le diffractogramme de la Figure V- 5.



**Figure V- 22 :** Spectres RMN de  $^{31}\text{P}$  obtenus à partir de l'analyse de certains résidus entre 0,5 et 24 h. Les résultats montrent la présence de deux espèces -4 et -31 ppm dont la teneur diminue au cours du temps.



**Figure V- 23 :** Spectres RMN de  $^{27}\text{Al}$  obtenus à partir de l'analyse des résidus entre 0,5 et 24 h. Les spectres sont donnés pour chaque échantillon sur une gamme de déplacement chimique comprise entre -2500 et 2500 ppm.

### Annexe 3 : Courbes pour la détermination des constantes de vitesse de précipitation pour les expériences sur solutions synthétiques

A partir des résultats expérimentaux des Figure VI- 3 et Figure VI- 5, l'équation VI-6 a été utilisée pour déterminer les constantes de vitesse issues des différents tests de précipitation. Les résultats sur les Figure VI- 11 et Figure VI- 12 montrent que les coefficients de corrélation linéaire sont pour la plupart des essais supérieurs à 0,95, ce qui s'accorde assez bien avec l'hypothèse d'une cinétique d'ordre 1 pour la réaction de précipitation.

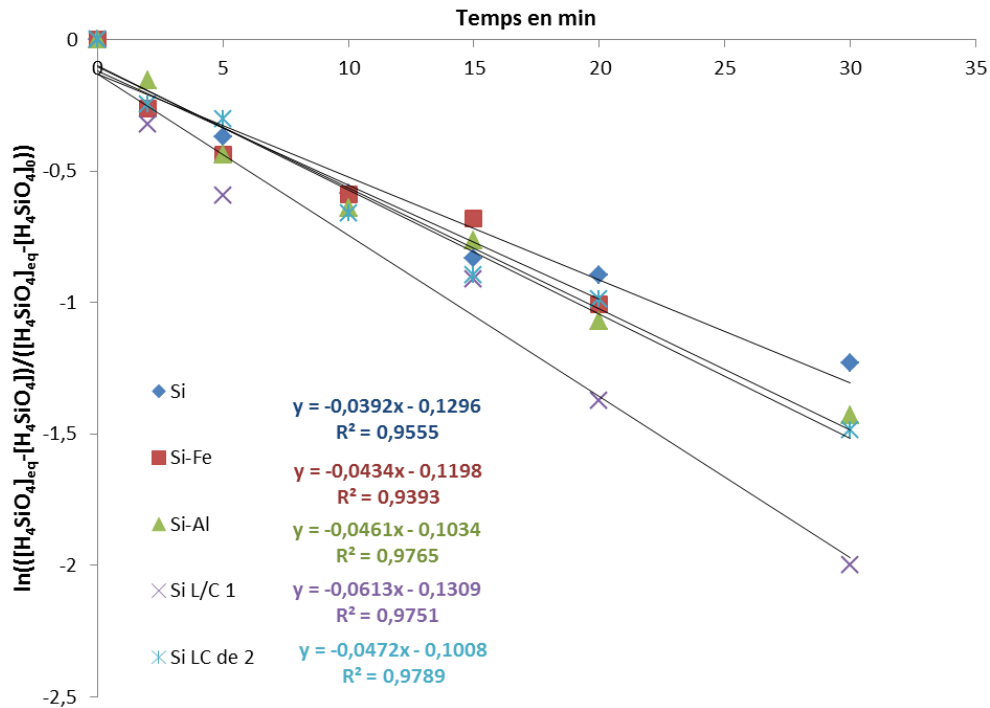


Figure VI- 11 : Courbes ayant permis la détermination des constantes de vitesse de précipitation pour les essais présentés sur la Figure VI- 3.

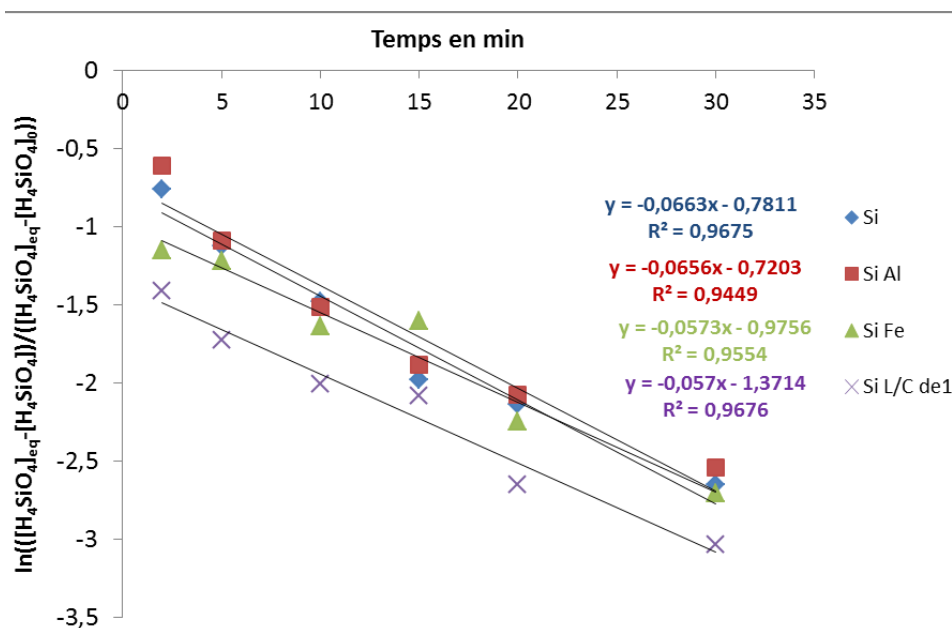
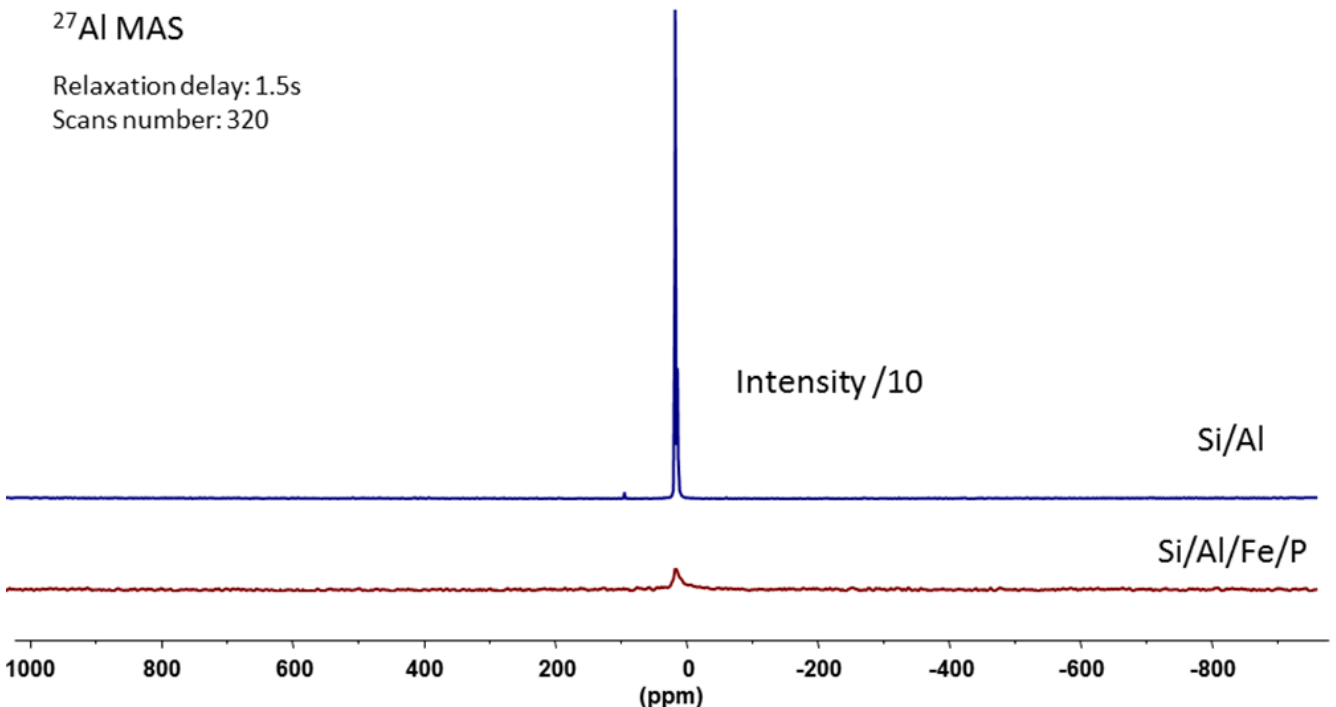


Figure VI- 12 : Courbes ayant permis la détermination des constantes de vitesse de précipitation pour les essais présentés sur la Figure VI- 5.

### Annexe 4 : Résultats des analyses RMN du $^{27}\text{Al}$ , $^{31}\text{P}$ et $^1\text{H}$ sur les silices précipitées

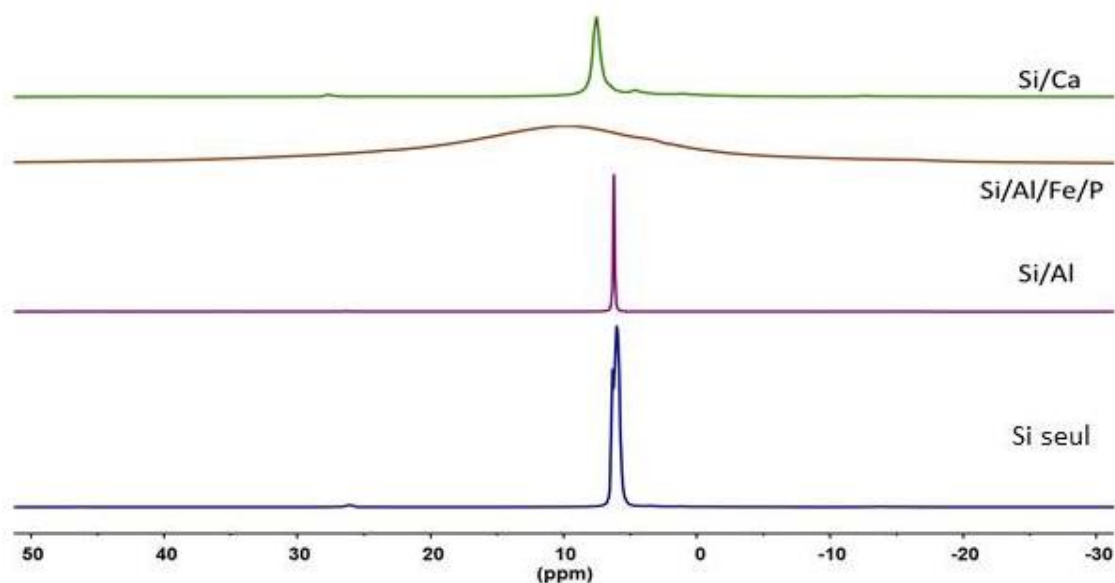
Les silices précipitées dans les conditions décrites dans le chapitre 6 au paragraphe 1. 4 ont été également analysées par RMN de  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{31}\text{P}$  et  $^1\text{H}$ . Les analyses ont été effectuées dans des rotors de 4 mm en utilisant 50 mg de solide.

La RMN du  $^{27}\text{Al}$  montre des raies fines liées à la présence de structures cristallines. La comparaison des spectres entre les échantillons indique que la présence de Fe (espèce paramagnétique) a pour effet de diminuer son signal et d'élargir le spectre. En comparant ces résultats avec les résultats de la RMN du  $^{29}\text{Si}$  sur la , le constat est que le signal de Si ne semble pas être perturbé par la présence de Fe, ce qui permet de conclure que les ions Fe sont plus proches des ions Al que des ions Si dans le solide. La perte de signal pourrait être due à une proximité importante de Al avec Fe. Ce constat a également été fait en RMN de  $^1\text{H}$  où la disparition du signal du  $^1\text{H}$  est observable **Erreur ! Source du renvoi introuvable..**



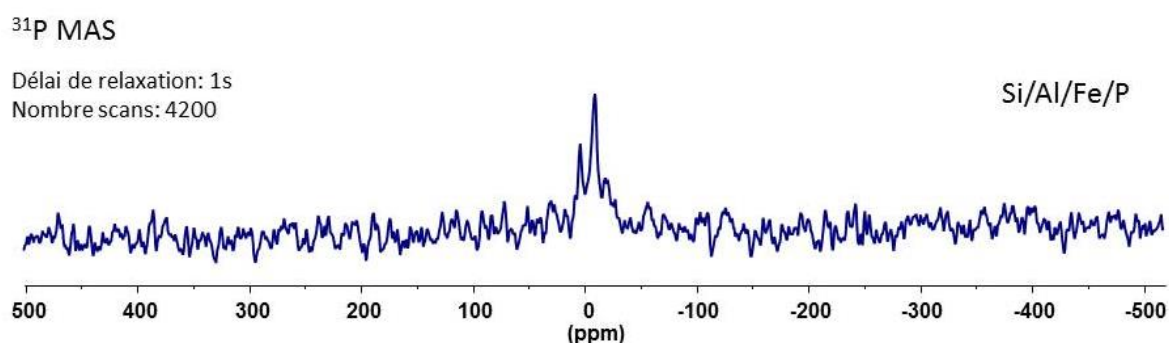
**Figure VI- 13 :** Spectres RMN de  $^{27}\text{Al}$  pour les précipités de silice obtenus dans les conditions suivantes 1 mol/L de  $\text{H}^+$  et  $85^\circ\text{C}$  en présence de Al et pour un mélange Al, Fe, P.





**Figure VI- 14 :** Spectres RMN de  $^1\text{H}$  pour les précipités de silice obtenus dans les conditions suivantes 1 mol/L de  $\text{H}^+$  et 85 °C en présence de Al et pour un mélange Al, Fe, P.

La RMN du  $^{31}\text{P}$  présente des signaux faibles dans la zone +5 à -20 ppm, typique de phosphates, pour l'échantillon Si/Al/Fe/P.



**Figure VI- 15 :** Spectres RMN de  $^{31}\text{P}$  pour le précipité de silice obtenu dans les conditions suivantes 1 mol/L de  $\text{H}^+$  et 85 °C pour un mélange Al, Fe, P (les concentrations en sels métalliques pour cet essai sont précisées dans le Tableau VI- 7).