



**HAL**  
open science

## Conception d'un procédé pour la production de microparticules filtrables et redispersables

Eric Schaer

► **To cite this version:**

Eric Schaer. Conception d'un procédé pour la production de microparticules filtrables et redispersables. Alimentation et Nutrition. Institut National Polytechnique de Lorraine, 1997. Français. NNT : 1997INPL038N . tel-01751118

**HAL Id: tel-01751118**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01751118>**

Submitted on 29 Mar 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.



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

97 INPL 038N

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE  
ENSIC

## THÈSE

présentée en vue de l'obtention du titre de

DOCTEUR

de

L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

par

Éric SCHAER  
Ingénieur ENSIC

*Service Commun de la Documentation  
INPL  
Nancy-Brabois*

# CONCEPTION D'UN PROCÉDÉ POUR LA PRODUCTION DE MICROPARTICULES FILTRABLES ET REDISPERSABLES

SOUTENUE LE 25 AVRIL 1997 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

Président : J. L. HOUZELOT

Rapporteurs : A. MERSMANN

J. P. KLEIN



D 136 003274 2

eurs :

B. MARCANT

E. PLASARI

J. RACINOUX



136 00 32742

97 IN PL 038 N

[M] 1997 SCHAER, E.

**INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE  
ENSIC**

**THÈSE**

présentée en vue de l'obtention du titre de

**DOCTEUR**

de

**L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

par

**Éric SCHAER**

Ingénieur ENSIC

**CONCEPTION D'UN PROCÉDÉ  
POUR LA PRODUCTION DE MICROPARTICULES  
FILTRABLES ET REDISPERSABLES**

SOUTENUE LE 25 AVRIL 1997 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

Président : J. L. HOUZELOT

Rapporteurs : A. MERSMANN  
J. P. KLEIN

Examineurs : B. MARCANT  
E. PLASARI  
J. RACINOX

*Service Commun de la Documentation  
INPL  
Nancy-Brabois*



# **AVANT PROPOS**

## AVANT PROPOS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Sciences du Génie Chimique, au sein du groupe Génie de la Réaction Chimique. Je remercie pour leur accueil **Daniel TONDEUR** et **Hans-Günther LINTZ**, directeurs successifs du laboratoire, ainsi que **Jacques VILLERMAUX** et **Jean-Léon HOUZELOT**, responsables successifs du groupe.

Je rends hommage au professeur **Jacques VILLERMAUX**, décédé le 24 Février 1997, qui m'a accueilli au sein du groupe GRC pour y effectuer mon Diplôme d'Etudes Approfondies, puis ma thèse de Doctorat. Je le remercie pour avoir dirigé ce travail de recherche avec intérêt, pour ses conseils, son soutien dans les choix à long terme, et pour la proximité dont il a fait preuve durant ces trois années passées ensemble, même dans les conditions les plus difficiles.

**Edouard PLASARI**, professeur de l'INPL, a co-encadré ce travail de thèse. Par sa disponibilité, par ses précieux conseils, tant théoriques que pratiques, par ses compétences, par ses qualités humaines, il a été d'une aide très efficace à la réalisation de ce travail. Qu'il trouve ici le témoignage de toute ma gratitude.

**Bruno MARCANT**, Ingénieur de Recherches au Centre de Recherches d'Aubervilliers a suivi et coordonné l'avancement des travaux pour le groupe Rhône Poulenc Industrialisation. Je le remercie pour l'intérêt qu'il a porté à cette étude, son enthousiasme, et les nombreuses discussions que nous avons eues, toujours encourageantes.

Je remercie **Jean-Léon HOUZELOT**, professeur de l'INPL, qui m'a dirigé lors de mon Diplôme d'Etudes Approfondies, qui m'a permis d'effectuer ce travail de thèse et qui a gardé le contact durant ces trois ans et demi de recherches, pour avoir accepté d'examiner ce travail et de présider le jury de thèse.

J'adresse également mes remerciements à **Alfons MERSMANN**, professeur au Lehrstuhl B für Verfahrenstechnik de Munich, et à **Jean-Paul KLEIN**, professeur à l'Université Claude Bernard de Lyon, pour avoir accepté de juger ce travail en tant que rapporteur. De même, je remercie **Joël RACINOUX**, Senior Process Manager Silice chez Rhône Poulenc pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Ce travail n'aurait sans doute pas abouti sans la présence de **Renato RAVETTI**, qui a étudié, lors de son Diplôme d'Etudes Approfondies, les conditions d'agrégation des particules de silice. Je voudrais le remercier pour son aide efficace et sa bonne humeur. Je souhaite



également remercier **Stéphane VAULOT** (Stagiaire IUT) pour la réalisation d'expériences en mode semi-fermé, **Fabrice THIEBAULT** (Stagiaire IUT) pour la mesure des conditions de mélange par jets d'impact et **Swenja RÖHL** (Stagiaire Studienarbeit) pour la réalisation d'expériences en continu.

Un certain nombre d'expériences a été réalisé au Centre de Recherches d'Aubervilliers. Qu' **Evelyne PRAT** et **Frédéric AMICHE**, responsables successifs de l'équipe "silice", ainsi que **Nadine GIACOMELLO**, **Jean-Marc QUILIS** et Monsieur **CHOGNARD**, techniciens au sein de cette équipe, soient ici remerciés pour leur accueil, leur aide à la synthèse et à l'analyse des produits et pour les nombreux conseils qu'ils ont pu m'apporter. Je remercie également la société **Rhône Poulenc Industrialisation**, représentée par **Jean-François LARGE**, pour son soutien financier.

Je tiens également à adresser mes remerciements à nos charmantes secrétaires **Dominique**, pour la frappe du manuscrit, **Delphine**, **Christine**, **Nelly**, **Annie** et **Muriel** pour leur aide administrative et pour leur bonne humeur, ainsi qu'à **Véronique**, pour la reprographie de ce document. Que le service Atelier, et notamment **René LORRAIN**, **Patrick LOUIS** et **Gilbert SIFFERT** soient aussi vivement remerciés pour la réalisation des nombreuses pièces techniques.

Je ne saurais oublier les divers membres stagiaires, thésards, ITA, chercheurs ou enseignants de l'équipe GRC, du Cegep, du LSGC et de l'ENSIC, qui m'ont permis d'évoluer pendant ces quelques quarante mois dans une ambiance où la morosité et le défaitisme n'étaient pas le principal mot d'ordre. A vous tous, qui avez contribué à cette ambiance chaleureuse et à cette bonne humeur générale, et qui avez aussi contribué à la réalisation de ce travail, un grand MERCI.

Enfin, de tout coeur, merci à Dominique.

## **RÉSUMÉS**

## RÉSUMÉ

Ce travail concerne la précipitation de la silice, et plus précisément, la production d'un précipité de haute surface spécifique, filtrable et redispersable. Plusieurs processus sont alors à maîtriser pour aboutir à ces caractéristiques : les vitesses de nucléation et de croissance modifient le nombre et la taille des nanoparticules constituant la silice précipitée. Elles auront donc une influence directe sur la surface spécifique. Les conditions d'agrégation et d'agglomération modifient quant à elles la taille et la cohésion finale du précipité. Elles auront alors une influence sur la filtrabilité et la redispersibilité du produit final.

En vue de comprendre le déroulement de ces différentes étapes, nous les avons étudiées séparément. En mode semi-fermé, les mécanismes de nucléation et de croissance ont été analysés. La vitesse de nucléation a pu être estimée ; la vitesse de croissance a été mesurée, et une loi de croissance a été établie. En mode fermé, les phénomènes d'agrégation ont été étudiés, et les mécanismes d'agrégation ont pu être décrits par une cinétique en deux étapes. Les paramètres hydrodynamiques et physico-chimiques modifiant ce processus ont de plus été mis en évidence.

Afin de maîtriser les conditions de mélange des réactifs, un système original de mise en contact des réactifs par jets d'impact a été développé. Il permet de contrôler le déroulement des vitesses de nucléation et de croissance au cours de la précipitation, et constitue un critère de choix pour l'extrapolation du procédé à plus grande échelle. En mode semi-fermé, les jets d'impact ont permis l'optimisation de la surface spécifique et de la structure des agglomérats de silice, ainsi que l'obtention d'un produit aisément filtrable.

La transposition du mode opératoire en continu nous a permis de nous affranchir du renforcement des agrégats observé en mode semi-fermé et nous a conduit à l'obtention d'un précipité de haute surface spécifique, filtrable et redispersable.



## ABSTRACT

The present study deals with silica precipitation, especially with the production of a high specific surface area, filtrable and redispersable precipitate. The final product characteristics depend on several processes : the nucleation and growth rates influence the number and size of elementary submicronic particles (determining the specific surface area), while the aggregation and agglomeration conditions influence the final size and the interparticle cohesion of the precipitate (determining the product filtrability and redispersibility).

All these processes have been studied independently in order to understand this several steps take place during the precipitation. The nucleation and growth mechanisms have been extensively analysed in semi-batch mode. The nucleation rate has been estimated, the growth rate has been measured, and a kinetic growth rate expression has been established. The aggregation phenomena have been studied in batch mode, and are characterized by a two-steps mechanism. Therefore, two mathematical expressions describing the moments evolution have been established. The hydrodynamic and physico-chemical parameters influencing the two steps have also been underscored.

An original contacting method of reactants, using impinging jets, has been developed in order to reduce the effects of mixing conditions. We have shown that impinging jets allow a better control of nucleation and growth rates during the precipitation, and can then be used for extrapolation. Especially, in semi-batch mode, a filtrable, high specific surface area product has been obtained using impinging jets.

Based on previous results, silica precipitation in continuous mode has been realised, obtaining a filtrable and redispersable product. This last product is characterized by a lower specific surface area, but a higher redispersibility than the product obtained by semi-batch operation mode.



## **NOTATIONS ET SYMBOLES**

## NOTATIONS ET SYMBOLES

$A_{DH}$	coefficient de Debye-Hückel (0,51 à 25°C)
$A_s$	surface disponible (modèle de Fleming - $m^2/litre$ de solution)
$a$	exposant de la brisure en fonction de la taille
$a_m$	surface moléculaire ( $m^2$ )
$B$	coefficient exponentiel de la vitesse de nucléation (-) distribution des vitesses d'apparition de particules ( $no.m^{-3}.m^{-1}.s^{-1}$ ) pourcentage massique de solide en solution (relation de Zwietering - %)
$C$	concentration en silice en solution ( $mol.m^{-3}$ ou $kg.m^{-3}$ )
$C^*$	solubilité ( $mol.m^{-3}$ )
$C_i$	concentration à l'interface ( $mol.m^{-3}$ )
$C_s$	concentration en silicate ( $kg.m^{-3}$ ou $mol.m^{-3}$ )
$C_{SiO_2}$	concentration massique de silice en suspension ( $kg.m^{-3}$ )
$C_t$	concentration totale en silice dans le réacteur ( $kg.m^{-3}$ )
$CV$	coefficient de variance (%)
$C_{volumique}$	concentration en particules mesurée par le Mastersizer (%)
$C_x$	concentration en silice (modèle de Fleming - ppm)
$\Delta C = C - C^*$	sursaturation ( $mol.m^{-3}$ )
c.c.c.	concentration critique de coagulation (moles de sodium par litre)
$D$	distribution des vitesses de disparition de particules ( $no.m^{-3}.m^{-1}.s^{-1}$ ) diamètre de l'agitateur (m)
$\mathcal{D}$	diffusion ( $m^2.s^{-1}$ )
$d$	diamètre de particules (m) densité ( $kg.m^{-3}$ )
$d_n$	diamètre des nucléi (m)
$F_d$	facteur de désagglomération
$G$	vitesse de croissance ( $m.s^{-1}$ )
$g$	accélération de la pesanteur ( $m^2.s^{-1}$ )
$g_i^o$	fraction massique de cristaux dans la classe $i$ (%)
$g(L)$	distribution de taille des particules en masse ( $m^{-1}$ )



$g(\bar{L}_i)$	distribution discrète de taille en masse ( $m^{-1}$ )
I	force ionique du milieu ( $\text{mol.l}^{-1}$ )
$J(i,j)$	fréquence de collision ( $\text{no.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$ )
k	constante de Boltzmann ( $1,38.10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ )
$k_o$	constante de vitesse (modèle de Fleming - $\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ).
$k_d$	coefficient de transfert de matière ( $\text{m.s}^{-1}$ )
$k_G$	constante de vitesse de croissance (dimension variable - $\text{m}^4.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ )
L	taille caractéristique (m)
$L^*$	taille critique des nucléi (m)
$L_{ar}$	taille critique de déclenchement de l'agrégation rapide ( $\mu\text{m}$ ou m)
$\bar{L}_i$	taille moyenne (utilisée pour le calcul des distributions - m)
$\Delta L_i$	écart moyen de taille (utilisé pour le calcul des distributions - m)
$L_e$	taille des particules élémentaires (nm)
$L_o$	taille de particules, pour une population monodispersée ( $\mu\text{m}$ ou m)
$L_{4,3}$	taille moyenne en masse ( $\mu\text{m}$ ou m)
$L_{1,0}$	taille moyenne en nombre ( $\mu\text{m}$ ou m)
$l_k$	microéchelle de Kolmogorov (m)
M	masse molaire ( $\text{kg.mol}^{-1}$ )
$M_T$	concentration volumique de particules ( $\text{kg.m}^{-3}$ )
$m_j$	moment d'ordre j de la distribution en nombre ( $\text{no.m}^j$ )
$m_p$	masse d'une particule (kg)
$m_{inj}$	masse injectée (kg)
$m(V_o)$	masse de silicate présente dans le pied de cuve (kg)
N	vitesse d'agitation ( $\text{s}^{-1}$ )
$[\text{Na}^+]$	concentration en sodium ( $\text{mol.m}^{-3}$ )
$\mathcal{N}$	nombre d'Avogadro ( $6,02.10^{23}$ )
$N_{ms}$	vitesse minimale de mise en suspension ( $\text{s}^{-1}$ )
$N_p$	nombre de puissance
n	concentration en nombre de particules ( $\text{no.m}^{-3}$ ) fonction de distribution en nombre des particules ( $\text{no.m}^{-3}.\text{m}^{-1}$ ) exposant
$n_c$	nombre de particules observées par le Mastersizer (-)

P	pression (Pa) pression d'équilibre de l'adsorption (Pa)
$P_o$	pression de saturation du gaz adsorbé (Pa)
p	probabilité (-)
Q	débit total ( $m^3.s^{-1}$ )
q	débit partiel ( $m^3.s^{-1}$ )
R	constante des gaz parfaits ( $J.mol^{-1}.K^{-1}$ )
r	taille ou rayon (m) distribution de vitesses ( $no.m^{-3}.m^{-1}.s^{-1}$ )
$r_c$	rayon des capillaires (m)
$r_m$	rapport molaire du silicate (3,47)
$r_N$	vitesse de nucléation ( $no.m^{-3}.s^{-1}$ )
$r_{Nmax}$	vitesse maximale de nucléation ( $no.m^{-3}.s^{-1}$ )
$r_p$	rayon des pores (m)
$\overline{r_{Aj}}$	expression de la vitesse d'agrégation en fonction des moments $(no.m^j.s^{-1})$
S	surface spécifique ( $m^2.g^{-1}$ ) nombre caractéristique de l'agitation (relation de Zwietering)
$S = C/C^*$	rapport de sursaturation (-)
[SiO <sup>-</sup> ]	concentration en sites silanolates de surface ( $mol.m^{-2}$ )
[SiO <sub>2</sub> ]	concentration en silice ( $kg.m^{-3}$ )
T	température absolue (K)
t	épaisseur de la couche adsorbée (m) temps (s)
$t_{ar}$	temps de déclenchement de l'agrégation rapide (s)
$t_c$	temps critique (s)
$t_m$	temps caractéristique de micromélange (s)
$t_r$	temps caractéristique de réaction (s)
$t_{100}$	temps auquel apparaissent les particules de plus de 100 $\mu m$ (s)
U(i,j)	fréquence de collage ( $s^{-1}$ )

u	volume de particule ( $m^3$ )
V	volume du réacteur ( $m^3$ )
V	potentiel
$V_0$	volume initial ( $m^3$ )
$V_a$	volume adsorbé à la pression P ( $m^3$ )
$V_m$	volume adsorbé sur une couche monomoléculaire ( $m^3$ )
	volume molaire des particules de silice ( $2,709 \cdot 10^{-5} m^3 \cdot mol^{-1}$ )
$V_{N_2}$	volume molaire de l'azote condensé ( $3,468 \cdot 10^{-5} m^3 \cdot mol^{-1}$ )
$V_p$	volume de particules ( $m^3$ )
$V_T$	volume de tube en T ( $2,945 \cdot 10^{-6} m^3$ )
W	stabilité de la dispersion
w	poids de l'absorbant (kg)
$X_s$	indice de ségrégation (-)
x	taille moyenne des particules (relation de Zwietering - m)
Y	rapport de nombre de moles (-)
Z	quantité de molécules adsorbées dans 1 ml d'échantillon (mol)

### Lettres Grecques

$\alpha$	rapport du volume parfaitement micromélangé au volume ségrégé
$\beta$	noyau d'agrégation ou d'agglomération (dimension variable)
$\beta_1$	partie temporelle du noyau d'agrégation ( $s^{-1}$ )
$\beta_2$	partie spatiale du noyau d'agrégation (m)
$\beta_{ef}$	probabilité d'efficacité des collisions (-)
$\beta_j$	noyau d'agrégation pour le moment d'ordre j ( $no \cdot m^j \cdot s^{-1}$ )
$\beta_o'$	noyau d'agrégation (agrégation orthocinétique - $m^3 \cdot s^{-1}$ )
$\Gamma$	fréquence de brisure ( $s^{-1}$ )
$\Gamma_0$	fréquence de brisure indépendante de la taille ( $s^{-1}$ )
$\gamma$	rapport de puissance (-)
$\gamma$	tension superficielle de la silice ( $45 \cdot 10^{-3} J \cdot m^{-2}$ )

	tension de surface du mercure ( $\text{J.m}^{-2}$ )
$\dot{\gamma}$	gradient de vitesse ou d'agitation ( $\text{s}^{-1}$ )
$\gamma_{\text{N}_2}$	tension de surface de l'azote condensé ( $8,72 \cdot 10^{-3} \text{ J.m}^{-2}$ )
$\Delta$	différence
$\partial$	fonction de Dirac
$\varepsilon$	taux de dissipation locale de l'énergie ( $\text{W.kg}^{-1}$ )
$\bar{\varepsilon}$	puissance moyenne dissipée par unité de masse ( $\text{W.kg}^{-1}$ )
$\varepsilon_{ji}$	puissance dissipée par l'agitateur au point d'impact ( $\text{W.kg}^{-1}$ )
$\phi$	facteur de proportionnalité
$\phi_a$ et $\phi_v$	facteurs de forme surfacique et volumique (-)
$\lambda$	taille de particule (m)
$\mu$	viscosité ( $\text{Pa.s}$ )
$\nu$	nombre moyen (-)
$\nu$	viscosité cinématique du fluide ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ )
$\rho$	masse volumique ( $\text{kg.m}^{-3}$ )
$\sigma = \Delta C/C^*$	sursaturation relative (-)
$\sigma$	épaisseur d'une couche moléculaire d'azote ( $3,54 \text{ \AA}$ )
$\Theta$	angle de contact ( $^\circ$ )
$\theta$	angle de mouillage du mercure ( $140^\circ$ )
$\theta_{\text{N}_2}$	angle de mouillage de l'azote condensé ( $\theta_{\text{N}_2} = 0^\circ$ )
$\tau$	temps de séjour (s)
$\tau_1$	cisaillement turbulent ( $\text{m}^2.\text{s}^{-2}$ )

**Indices**

A	agrégation ou agglomération
B	brisure
c	cristal
e	entrée
hét	hétérogène
hom	homogène
i	numéro
j	numéro
N1	expérience N1
N2	expérience N2
p	particule
s	sortie
	silicate
ST	ségrégation totale

**Exposants**

'	volumique orthocinétique
°	initial
—	valeur moyenne

# **SOMMAIRE**

**SOMMAIRE**

<b>Avant Propos</b>	III
<b>Résumé</b>	V
<b>Abstract</b>	VII
<b>Notations et Symboles</b>	IX
<b>Sommaire</b>	XV
<b>INTRODUCTION</b>	1
<b>CHAPITRE I : ÉTUDES BIBLIOGRAPHIQUES : PRÉCIPITATION ET CRISTALLISATION - PRÉCIPITATION DE LA SILICE</b>	5
<b>CHAPITRE II : MATÉRIELS ET MÉTHODES</b>	31
<b>CHAPITRE III : NUCLÉATION, CROISSANCE ET AGRÉGATION DES PARTICULES DE SILICE</b>	49
<b>CHAPITRE IV : PRÉCIPITATION DE LA SILICE EN MODE SEMI-FERMÉ</b>	103
<b>CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES</b>	173
<b>ANNEXES</b>	175

# CHAPITRE I : ÉTUDES BIBLIOGRAPHIQUES : PRÉCIPITATION ET CRISTALLISATION - PRÉCIPITATION DE LA SILICE

<b>1. PRÉCIPITATION ET CRISTALLISATION</b>	<b>5</b>
1.1. FORCE MOTRICE	5
1.1.1. Solubilité et sursaturation	5
1.1.2. Taille et solubilité	6
1.2. NUCLÉATION	7
1.2.1. Nucléation primaire homogène	7
1.2.2. Nucléation primaire hétérogène	8
1.2.3. Nucléation secondaire	9
1.3. CROISSANCE	10
1.4. AGGLOMÉRATION ET BRISURE	12
1.4.1. Agglomération	12
1.4.1.1. Introduction	12
1.4.1.2. Vitesse d'agrégation et d'agglomération	13
1.4.2. Brisure	15
1.5. MÛRISSEMENT D'OSTWALD	16
1.6. DIFFÉRENCES ENTRE PRÉCIPITATION ET CRISTALLISATION	16
<b>2. PRÉCIPITATION DE LA SILICE</b>	<b>18</b>
2.1. INTRODUCTION	18
2.2. LE SILICATE DE SODIUM	18
2.3. SOLUBILITÉ DE LA SILICE	19
2.3.1. Effet Gibbs-Thomson	20
2.4. PRÉCIPITATION DE LA SILICE	21
2.4.1. Nucléation	22
2.4.2. Croissance	23
2.4.3. Agrégation et Agglomération	23
2.5. ÉTUDES CINÉTIQUES	25
2.5.1. Milieu dilué	25
2.5.2. Milieu concentré	28
2.6. AUTRES MÉTHODES DE PREPARATION DES SOLS	28
2.6.1. Préparation des sols à partir de silicate de sodium	29
2.6.2. Précipitation à partir d'alkoxysilanes	29



## CHAPITRE II : MATÉRIELS ET MÉTHODES

<b>1. SUIVI DE LA RÉACTION</b>	31
<b>2. LES APPAREILS DE MESURE</b>	32
<b>2.1. DISTRIBUTIONS DE TAILLES DES PARTICULES</b>	32
2.1.1. Appareils d'analyse granulométrique	32
2.1.1.1. Le Malvern 4600 (nanosizer)	32
2.1.1.2. Le Malvern Mastersizer	34
2.1.1.3. Le Coulter Counter	35
2.1.2. Traitement des données	36
<b>2.2. LES MICROSCOPES ELECTRONIQUES</b>	38
2.2.1. Principe	38
2.2.2. Le Microscope Electronique à Balayage	39
2.2.3. Le Microscope Electronique à Transmission	40
<b>3. LES MÉTHODES DE CARACTÉRISATION</b>	41
<b>3.1. LES MÉTHODES PHYSIQUES</b>	41
3.1.1. Surface spécifique	41
3.1.2. Distribution de tailles des pores	43
3.1.3. Cohésion des agglomérats	44
<b>3.2. LES MÉTHODES CHIMIQUES</b>	45
3.2.1 Surface spécifique par titration	45
3.2.2. Dosage de la silice en solution	46

## CHAPITRE III : NUCLÉATION, CROISSANCE ET AGRÉGATION DES PARTICULES DE SILICE

<b>1. NUCLÉATION ET CROISSANCE DES PARTICULES DE SILICE</b>	49
1.1. NUCLÉATION DE LA SILICE	49
1.1.1. Montage expérimental	49
1.1.2. Description des expériences	52
1.1.3. Mesure des tailles de particules	53
1.1.4. Mesure de la vitesse de nucléation	54
1.1.5. Discussion	56
1.2. CROISSANCE DES PARTICULES DE SILICE	58
1.2.1. Montage expérimental	58
1.2.2. Description de l'expérience	59
1.2.3. Exploitation des résultats	60
1.2.3.1. Particularité du régime de croissance	60
1.2.3.2. Comparaison avec le modèle de Fleming	62
1.2.3.3. Détermination de la cinétique de croissance de la silice	64
1.3. DISCUSSION ET CONCLUSION SUR LES EXPÉRIENCES DE VISUALISATION	64
<b>2. AGRÉGATION DES PARTICULES DE SILICE</b>	67
2.1. AGRÉGATION ET COLLOÏDES	67
2.1.1. Agrégation péricinétique	68
2.1.1.1. Taille des particules soumises à l'agrégation péricinétique	68
2.1.1.2. Agrégation rapide	69
2.1.1.3. Correction de la théorie de Smoluchowski pour l'agrégation lente	70
2.1.2. Agrégation orthocinétique	72
2.1.2.1. Probabilité de désagrégation	73
2.1.3. Conclusion	73
2.2. BILAN DE POPULATION EN RÉACTEUR PARFAITEMENT AGITÉ	75
2.2.1. Expression du bilan de population	75
2.2.2. Résolution du bilan de population	76
2.2.2.1. Les méthodes de résolution	76
2.2.2.2. La méthode des moments	77

2.2.2.2.1 - <i>Terme d'agrégation</i>	77
2.2.2.2.2. <i>Terme de brisure</i>	78
2.2.2.2.3. <i>Equation globale</i>	80
2.3. ESSAIS EN RÉACTEUR FERMÉ	81
2.3.1. Montage expérimental et déroulement des expériences	81
2.3.2. Influence des conditions opératoires	83
2.3.2.1. La vitesse d'agitation	83
2.3.2.2. La concentration en sodium	85
2.3.2.3. La température	86
2.3.2.4. La concentration en silice	87
2.3.2.5. Conclusion	88
2.3.3. Description de l'agrégation des particules de silice	89
2.3.3.1. Agrégation péricinétique	89
2.3.3.2. Agrégation orthocinétique	94
2.3.3.3. Discussion	96
2.3.3.4. Conclusion	100
<b>3. VUE D'ENSEMBLE</b>	<b>101</b>

## CHAPITRE IV : PRÉCIPITATION DE LA SILICE EN MODE SEMI-FERMÉ

<b>1. DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL</b>	103
1.1. MONTAGE EXPERIMENTAL	103
1.2. MISE EN CONTACT DES REACTIFS	104
1.3. TRAITEMENTS AMONT ET AVAL	106
<b>2. PRÉCIPITATION DE LA SILICE PAR JETS D'IMPACT</b>	107
2.1. LES MODES OPÉRATOIRES	107
2.1.1. Les modes opératoires industriels	107
2.1.2. Le mode opératoire de Tavare & Garside	107
2.2. CARACTÉRISATION DU MÉLANGE	108
INDUIT PAR LES JETS D'IMPACT	
2.2.1. Principe	109
2.2.2. Réalisation	110
2.2.3. Résultats	112
2.3. APPLICATION A LA PRÉCIPITATION DE LA SILICE	115
2.3.1. Emplacement des jets d'impact et débits d'alimentation	115
2.3.2. Temps d'addition et de mûrissement	117
2.4. LE MODE OPÉRATOIRE DE RÉFÉRENCE	119
2.4.1. Comparaison des puissances localement dissipées par l'agitateur et les jets d'impact	120
2.4.2. Courbes de référence	122
2.5. CONCLUSION	128
<b>3. LES ÉTAPES DU PROCÉDÉ DE PRÉCIPITATION</b>	129
3.1. TRAITEMENTS AMONT ET AVAL	129
3.1.1. Vieillissement des solutions	129
3.1.2. Étape de filtration et lavage	130
3.1.3. Étape d'atomisation	131
3.1.4. Conclusion	135
3.2. ADDITION SIMULTANÉE ET MÛRISSEMENT	136
3.2.1. Paramètres physico-chimiques	136
3.2.1.1. La température de réaction	136
3.2.1.2. Le pH	137
3.2.1.3. Le temps de mûrissement	140
3.2.1.4. La composition du pied de cuve	141
3.2.1.5. La concentration en silice dans le réacteur	143

3.2.1.5.1. <i>Concentration en silice en fin d'addition simultanée</i>	143
3.2.1.5.2. <i>Nouvel ajout de matière après l'agréation rapide</i>	144
3.2.1.6. Concentration des réactifs	147
3.2.1.7. Conclusion	148
3.2.2. Influence des conditions de mélange	148
3.2.2.1. La vitesse d'agitation	149
3.2.2.2. Le mobile d'agitation	151
3.2.2.3. Le mode d'alimentation	155
3.2.2.4. Le débit d'alimentation	158
3.2.2.5. Conclusion	159
3.3. ÉTAPE DE NEUTRALISATION	160
3.4. CONCLUSION	163
<b>4. DESCRIPTION MATHÉMATIQUE</b>	<b>165</b>
<b>DE LA PRÉCIPITATION DE LA SILICE</b>	
4.1. FONCTIONNEMENT EN MODE SEMI-FERMÉ	165
4.1.1. Bilan de population	165
4.1.2. Discussion	166
4.2. FONCTIONNEMENT EN MODE FERMÉ	167
4.3. CONCLUSION	172
<b>CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES</b>	<b>173</b>

<b>ANNEXES</b>	175
<b>ANNEXES A</b>	175
ANNEXE A-1	175
Généralités sur les distributions de tailles de particules	
ANNEXE A-2	183
Expression de la vitesse d'agrégation en fonction de la taille des particules	
ANNEXE A-3	185
Résolution de l'équation différentielle (III-5)	
<b>ANNEXES B</b>	189
ANNEXE B-1	189
Fichier résultat de l'ensemble des expériences réalisées en mode semi-fermé	
ANNEXE B-2	193
Exemple de fichier Excel de traitement des données	
<b>ANNEXES C</b>	199
ANNEXE C-1	199
Schémas du réacteur et de l'agitateur utilisés en mode fermé	
ANNEXE C-2	201
Schémas du réacteur et des agitateurs utilisés en mode semi-fermé	
<b>ANNEXES D</b>	205
ANNEXE D-1	205
Clichés MET	
ANNEXE D-2	209
Clichés MEB	
<b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	213

# **INTRODUCTION**

## 1. GÉNÉRALITÉS

La matière divisée se rencontre dans le milieu environnant et dans l'industrie, sous diverses formes fluides (les dispersions ou émulsions) ou solides. Sous forme solide, la matière divisée peut présenter une structure poreuse et fissurée (le charbon) ou bien peut être constituée de particules solides, d'origine naturelle (les grains de sable) ou artificielle (la poudre à laver, et dans le cas présent, la silice).

Les solides divisés ont dans l'industrie des fonctions multiples. Leurs principales applications sont les suivantes :

- charge inerte ou adjuvants pour le renforcement,
- véhicules de matière concentrée, faciles à manipuler et à stocker,
- supports à grande surface spécifique, réactifs consommables,
- formes de substitution des solutions et milieux contenant des solvants, en vue de mettre en oeuvre des procédés intrinsèquement propres.

Les solides divisés présentent donc une grande importance industrielle. Ils constitueront l'une des grandes formes industrielles de la matière dans la technologie du XXI<sup>ème</sup> siècle (Villiermaux, 1996).

Les principaux procédés de fabrication des solides divisés sont classés en deux grandes catégories :

### 1- Transformation d'un solide pré-existant, sur lequel on opère :

- une réduction de taille par broyage,
- une augmentation de taille par agrégation ou granulation.

### 2- Génération d'un solide :

#### 2-1 Par un changement d'état physique :

- à partir d'une solution liquide, par cristallisation, atomisation,
- à partir d'un milieu fondu, par cristallisation, pulvérisation.

#### 2-2 Par une réaction chimique :

- précipitation par mélange de deux fluides miscibles ; soit liquides, conduisant à une suspension ; soit gazeux, conduisant à un aérosol de particules solides,
- précipitation en milieu diphasique, avec production de micelles ou micelles inverses,
- polymérisation en suspension ou émulsion,



- génération de particules dans un plasma.

En fonction des applications envisagées pour les solides divisés, on cherche à maîtriser, lors de leur production, les caractéristiques suivantes :

- 1- morphologie, faciès cristallin, forme des particules,
- 2- distribution de tailles, granulométrie, taille moyenne, dispersion autour de la moyenne,
- 3- réactivité, surface spécifique, porosité,
- 4- sous-structures : matériaux organisés et intelligents,
- 5- aptitude contrôlée à l'agglomération et/ou à la dispersion,
- 6- pureté, teneur en impuretés,
- 7- propriétés optiques : couleur, pouvoir réfléchissant, pouvoir opacifiant,
- 8- coulabilité, friabilité, odeur, facilité de dissolution.

Toutes ces propriétés dépendent bien évidemment de la composition chimique des particules, mais aussi de leur structure ou de leur texture. Elles varient en fonction du procédé de fabrication. Les récents progrès en Génie des Procédés, ainsi que dans la compréhension des processus physico-chimiques élémentaires permettent de mieux les maîtriser.

## **2. OBJECTIFS**

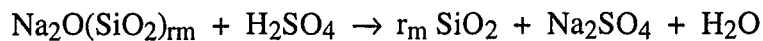
Une grande partie des solides divisés (les plus gros tonnages industriels) est issue des applications minérales. Ce marché s'oriente désormais vers des produits spécifiques, de plus en plus fins, et la plupart du temps submicroniques. Or, si ces gammes de tailles sont facilement atteintes au niveau du laboratoire, il n'en va pas de même au niveau industriel, principalement pour deux raisons :

- l'extrapolation est souvent rendue très délicate par l'existence d'effets de mélange liés aux processus de précipitation très rapides d'obtention de ces particules,
- la filtration de ces produits très fins pose d'énormes problèmes avec les techniques classiques, d'où des surcoûts de production élevés.

C'est dans ce contexte que s'inscrit la présente étude. Le but de ce travail est donc double. Il s'agit d'une part de mettre au point un système de mise en contact des réactifs permettant de maîtriser les effets de mélange, de façon à disposer d'un critère d'extrapolation du procédé à plus grande échelle. Il s'agit d'autre part, à l'issue de la nucléation et de la croissance des particules, de provoquer leur agglomération de façon à en augmenter artificiellement la taille, et faciliter ainsi leur filtration. Toutefois, la finesse du précipité étant

une propriété recherchée pour son application ultérieure, il s'agira aussi de maîtriser l'agglomération des particules de façon à ce que les agglomérats puissent se redisperser dans leur milieu d'application.

Le produit support de cette étude est la silice précipitée, produit intermédiaire minéral pour lequel Rhône Poulenc est co-leader européen avec le groupe néerlandais Akzo. La précipitation est conduite à partir de silicate de sodium et d'acide sulfurique selon la réaction globale :



où  $r_m$  est le rapport molaire (rapport du nombre de moles de  $\text{SiO}_2$  au nombre de moles de  $\text{Na}_2\text{O}$ ) du silicate employé.

Les particules élémentaires de silice, obtenues selon ce mode de préparation, mesurent de 5 à 30 nanomètres. Elles s'agglomèrent par la suite naturellement pour former des particules dont la taille dépasse le micron, ce qui les rend relativement aisément filtrables.

La maîtrise des conditions de mise en contact des réactifs nous permettra donc de modifier le nombre et la taille des particules élémentaires, ainsi que leur degré d'agglomération. La compréhension du processus d'agglomération nous permettra par ailleurs de maîtriser la cohésion des agglomérats, de façon à ce que ceux-ci puissent se redisperser dans leur milieu d'application.

Ce travail s'organisera en cinq parties. La première est consacrée aux études bibliographiques des phénomènes de précipitation et cristallisation d'une part, de la chimie de la silice d'autre part. La seconde détaille les appareils et les méthodes utilisés pour caractériser le précipité. Les processus de nucléation, de croissance et d'agrégation de la silice sont étudiés dans la troisième partie. Les quatrième et cinquième parties présentent l'ensemble de nos résultats concernant la maîtrise des conditions de mélange et des phénomènes d'agglomération, pour la précipitation de la silice en modes semi-fermé (chapitre IV) et continu (chapitre V).



**CHAPITRE I : ÉTUDES BIBLIOGRAPHIQUES :  
PRÉCIPITATION ET CRISTALLISATION -  
PRÉCIPITATION DE LA SILICE**

Ce premier chapitre rend compte des connaissances acquises et publiées dans les domaines de la cristallisation et de la précipitation d'une part, de la précipitation de la silice d'autre part. Il s'articulera donc en deux parties distinctes, la première définissant les notions générales, la seconde les appliquant au cas de la silice.

## 1. PRÉCIPITATION ET CRISTALLISATION

Nous rappelons ci-dessous les principaux mécanismes intervenant lors des phénomènes de précipitation et cristallisation, ainsi que leurs expressions cinétiques. Cette première partie est volontairement simple et concise. Elle s'inspire de divers ouvrages de références (Jansic et Grootcholten, 1983 ; Nyvlt et coll., 1985 ; Söhnel et Garside, 1992 ; Mullin, 1993 ; Mersmann, 1995) et d'articles généraux (Garside, 1985 ; Dirksen et Ring, 1991) dans lesquels des informations théoriques ou techniques beaucoup plus complètes sont disponibles.

### 1.1. FORCE MOTRICE

#### 1.1.1. Solubilité et sursaturation

La solubilité  $C^*$  d'une espèce se définit comme la concentration maximale de cette espèce solide qu'il est possible de dissoudre dans un solvant, à température et pression données. La solubilité est généralement fonction croissante de la température (comme le montre la figure ci-dessous) et de la pression.

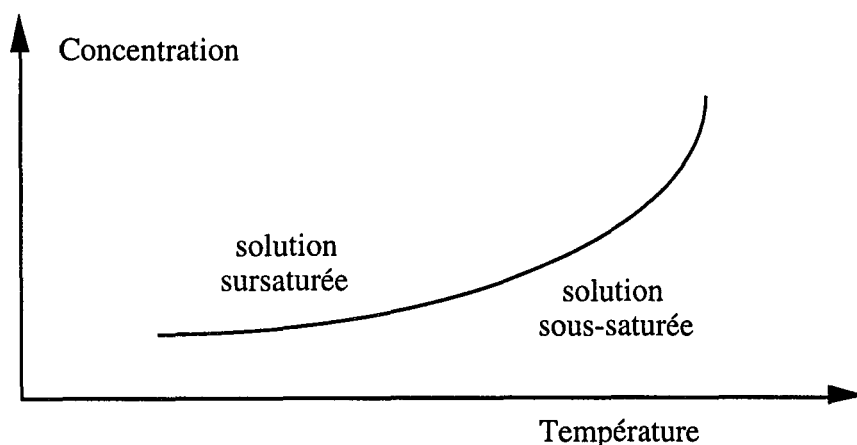


Figure I-1 : Variation de la solubilité en fonction de la température

Sous la courbe se situe le domaine des solutions sous-saturées. Il s'agit de solutions dont la concentration est inférieure à la solubilité, et qui peuvent encore dissoudre du solide. Au-dessus de la courbe s'étend le domaine des solutions sursaturées. La concentration est alors

supérieure à la solubilité, et la solution aura tendance à libérer l'excédent de soluté sous forme solide.

Cependant, cette tendance n'est pas toujours vérifiée. En effet, l'apparition d'une nouvelle phase au voisinage supérieur de la courbe de solubilité présente parfois une cinétique infiniment lente. Si bien que l'observateur aura l'impression d'observer une solution à l'équilibre. On parle alors de solution métastable. Il suffit toutefois d'ajouter un cristal dans une solution métastable pour déclencher les processus de cristallisation, ramenant le système vers l'équilibre.

La sursaturation représente l'écart à la solubilité. On distingue la sursaturation absolue  $\Delta C$ , la sursaturation relative  $\sigma$  et le rapport de sursaturation  $S$  :

$$\Delta C = C - C^* \quad \sigma = \Delta C / C^* \quad S = C / C^* \quad (I-1)$$

La sursaturation est la force motrice de la cristallisation. Il y aura passage à l'état solide tant que  $\Delta C$  ou  $\sigma$  seront positifs ( $S$  supérieur à 1). Inversement, il y aura redissolution si  $\Delta C$  ou  $\sigma$  deviennent négatifs ( $S$  inférieur à 1). Le produit formé peut être cristallin ou amorphe, c'est pourquoi nous parlerons plus généralement de particules.

### 1.1.2. Taille et solubilité

La relation de Gibbs-Thomson relie la taille des particules à leur solubilité :

$$\ln \frac{C^*(L)}{C^*} = \frac{4 \gamma \phi_a V_m}{3 \phi_v R T L} \quad (I-2)$$

où :

$L$  est la taille caractéristique,

$C^*(L)$  est la solubilité des particules de tailles  $L$ ,

$C^*$  est la solubilité macroscopique décrite au 1.1.1.,

$\gamma$  est la tension superficielle à l'interface solide liquide,

$\phi_a$  et  $\phi_v$  sont les facteurs de forme surfacique et volumique,

$V_m$  est le volume molaire des particules,

$R$  est la constante des gaz parfaits,

$T$  est la température absolue.

Ainsi, la solubilité d'une substance augmente lorsque la taille des particules diminue. Pour une sursaturation donnée, il existe alors une taille critique  $L^*$  au-dessous de laquelle les particules sont instables et se redissolvent dans la solution.

L'expression théorique de cette taille critique est obtenue à partir de la relation (I-2). En effet, des particules de taille  $L$  vont se dissoudre en solution si leur solubilité est supérieure à la concentration en espèces solubles. Il y a donc redissolution des particules si l'on a :

$$\frac{C^*(L)}{C^*} > \frac{C}{C^*} = S \quad (I-3)$$

soit, en termes de tailles de particules, si :

$$L < L^* = \frac{4 \gamma \phi_a V_m}{3 \phi_v R T \ln S} \quad (I-4)$$

Comme nous le verrons plus loin dans ce chapitre, l'effet Gibbs-Thomson est à prendre en compte pour des particules de taille inférieure à 100 nm dans le cas de la silice.

## 1.2. NUCLÉATION

C'est l'étape qui donne naissance aux germes (ou nucléi), qui formeront les futurs cristaux. On peut distinguer trois types de nucléation : primaire homogène, primaire hétérogène, et secondaire.

La nucléation homogène intervient en l'absence d'interface solide, par apparition spontanée d'un cristal dans une solution pure sursaturée ; la nucléation hétérogène intervient en présence d'une interface solide, l'apparition est alors catalysée par une impureté. Les mécanismes qui régissent les nucléations primaire et secondaire sont différents et donnent donc lieu à des expressions cinétiques différentes.

### 1.2.1. Nucléation primaire homogène

La description de ce phénomène est basée sur des considérations thermodynamiques et cinétiques. Elle est fort bien détaillée dans la littérature. En plus des ouvrages de référence présentés en début de chapitre, nous citerons le livre de Nielsen (1964) et les articles historiques de Volmer et Weber (1926) et Becker et Döring (1935).

La vitesse de nucléation primaire homogène est de la forme :

$$r_{Nhom} = A_{hom} \exp \left( - \frac{B_{hom}}{\ln^2 S} \right) \quad (I-5)$$

où :

$$B_{\text{hom}} = \frac{4 \phi_a^3 \gamma^3 \mathcal{N} V_m^2}{27 \phi_v^2 (R T)^3} \quad (\text{I-6})$$

$\mathcal{N}$  est le nombre d'Avogadro.

Les valeurs de  $B_{\text{hom}}$  varient généralement entre 5 et 200 (Mersmann, 1988).

Kind et Mersmann (1983) proposent pour  $A_{\text{hom}}$  l'expression suivante :

$$A_{\text{hom}} = 3/2 V_m \mathcal{D} (C^* \mathcal{N})^{7/3} S^{7/3} \left( \frac{\gamma}{\mathcal{N} R T} \right)^{1/2} \quad (\text{I-7})$$

où :

$\mathcal{D}$  est la diffusivité volumique ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) calculée par (Kind et Mersmann, 1983) :

$$\mathcal{D} = \frac{R T}{4 \pi \mu \mathcal{N} d_n} \quad (\text{I-8})$$

$d_n$  est le diamètre des nucléi, approché par :

$$d_n = \left( \frac{6 V_m}{\pi \mathcal{N}} \right)^{1/3} \quad (\text{I-9})$$

Les valeurs de  $A_{\text{hom}}$  sont de l'ordre de  $10^{33} \pm 3 \text{ no} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$  (Nyvlt et coll., 1985). Dirksen et Ring (1991) indiquent quant à eux des valeurs de  $10^{36} \text{ no} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ .

### 1.2.2. Nucléation primaire hétérogène

En pratique une partie de la nucléation primaire a lieu de façon hétérogène, induite par des impuretés. Celles-ci ont en effet des énergies de surface plus faibles que les nucléi, favorisant ainsi la nucléation à de plus faibles niveaux de sursaturation.

D'après Söhnel et Garside (1992), la théorie classique de la nucléation peut être étendue à la nucléation hétérogène :

$$r_{\text{Nhét}} = A_{\text{hét}} \exp \left( - \frac{f(\Theta) B_{\text{hom}}}{\ln^2 S} \right) \quad (\text{I-10})$$

où :



$$- f(\Theta) = \frac{(2 + \cos \Theta)(1 - \cos \Theta)^2}{4} \quad (I-11)$$

-  $\Theta$  représente l'angle de contact entre le germe et la particule solide, comme le montre la figure ci-dessous, empruntée à Mersmann et Kind (1988).

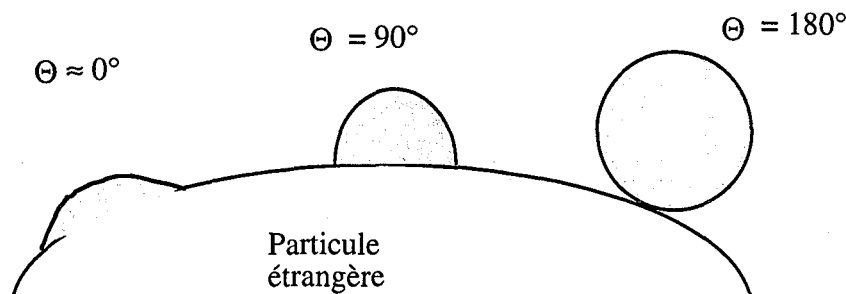


Figure I-2 : Nucléation hétérogène sur une particule étrangère

Kind et Mersmann (1983) proposent pour  $A_{\text{hét}}$  :

$$A_{\text{hét}} = A_{\text{hom}} \sqrt{f(\Theta)} \quad (I-12)$$

Une fois que les hétéronucléi ont été utilisés, la nucléation hétérogène s'arrête, et les particules apparaissent selon un processus homogène. Ce phénomène limite physiquement la vitesse maximale de nucléation hétérogène (Dirksen et Ring, 1991). Les récentes publications (Schubert et Mersmann, 1996) confirment ces observations.

Le débit de nucléation primaire s'exprime donc par la somme des contributions homogène et hétérogène.

$$r_{N1} = r_{N\text{hom}} + r_{N\text{hét}} \quad (I-13)$$

### 1.2.3. Nucléation secondaire

Le mécanisme exact de cette génération n'est pas bien déterminé. Il donne lieu à des interprétations divergentes : microattrition, dislocations, énergies localement dissipées par les chocs entre autres (David, 1996). On peut distinguer trois types de nucléation secondaire : apparente, vraie, et de contact (Dirksen et Ring, 1991).

La nucléation secondaire apparente se produit lorsque les particules sont déjà présentes en solution (cristallisation par ensemencement). Il s'agit de petits fragments arrachés de la surface

des particules dont la taille est supérieure à la taille critique. Ceux-ci sont donc stables, et deviennent des centres de croissance.

La nucléation secondaire vraie regroupe des mécanismes où les germes sont créés par interaction entre un cristal et la solution. Elle n'intervient que lorsque la sursaturation dans la solution est basse et la concentration en particules élevée.

Enfin, la nucléation secondaire de contact est provoquée par la collision d'un cristal en phase de croissance avec une autre surface solide, telle que l'agitateur, les parois du réacteur ou un second cristal.

D'une manière générale, la vitesse de nucléation secondaire  $r_{N2}$  peut se mettre sous la forme (Garside, 1985) :

$$r_{N2} = K_B \cdot f(\text{geom}) \cdot \Delta c^b M_T^j N^h \quad (\text{I-14})$$

où :

$f(\text{geom})$  est un facteur de forme, qui dépend de la géométrie du réacteur,  $M_T$ , la masse totale des cristaux par unité de volume de suspension, et  $N$  la vitesse d'agitation.

Les valeurs de  $b$  varient entre 0,5 et 2,5. Elles sont beaucoup plus faibles que les valeurs typiques correspondant à la nucléation primaire. Ceci justifie le fait que la nucléation primaire soit prédominante en cas de fortes sursaturations. La valeur de  $j$  est généralement égale à 1. Enfin, les valeurs de  $h$  se situent entre 0 et 8, avec une moyenne entre 2 et 4 (Garside, 1985).

La vitesse globale de nucléation est donnée par la somme des contributions primaire et secondaire.

$$r_N = r_{N1} + r_{N2} \quad (\text{I-15})$$

### 1.3. CROISSANCE

Après la nucléation, un germe évolue spontanément vers un état de plus grande stabilité thermodynamique correspondant à une augmentation de sa taille. Le soluté présent en solution est incorporé aux particules, qui voient ainsi leur volume augmenter.

Les mécanismes de la croissance cristalline ne sont pas bien connus (David, 1996). Plusieurs théories ont été proposées : nucléation de surface, dislocations de surface. La situation se complique encore pour la précipitation, la nature des ions ou molécules venant s'intégrer dans le réseau cristallin étant souvent inconnue.

Nous retiendrons que trois étapes se succèdent lors de la croissance des particules (Jansic et Grootcholten, 1983) :

- 1 - Transport du soluté vers la surface du cristal (étape de diffusion),
- 2 - Intégration du soluté au réseau cristallin (étape d'intégration, qui comprend elle même plusieurs sous-étapes, voir à ce sujet Dirksen et Ring, 1991),
- 3 - Libération et dissipation de la chaleur de cristallisation.

Selon Garside (1985) le transfert de chaleur ne limite que très rarement la vitesse de croissance.

Dans le cas où la vitesse d'intégration est faible par rapport à la vitesse de transport, on parle de croissance réactionnelle ou de limitation par intégration. La vitesse  $G$  qui représente l'allongement d'un cristal en fonction du temps s'exprime alors en loi puissance par rapport à la sursaturation.

$$G = k_G \Delta C^j \quad (\text{I-16})$$

où  $k_G$  et  $j$  sont la constante et l'ordre de la vitesse de croissance.

Dans le cas où la croissance est influencée par la diffusion (croissance diffusionnelle), la compétition diffusion - intégration s'écrit, selon le modèle du film :

$$\frac{M_p}{\rho_p} k_d \phi_a L^2 (C - C_i) = k_G \phi_v L^2 (C_i - C^*)^j \quad (\text{I-17})$$

où :

- $C_i$  est la concentration à l'interface,
- $k_d$  est le coefficient de transfert de matière,
- $M_p$  est la masse molaire de la particule,
- $\rho_p$  est la masse volumique de la particule.

La résolution de l'équation s'effectue par élimination de la concentration  $C_i$  à l'interface. Seuls les cas  $j = 1$  ou  $j = 2$  conduisent à des solutions analytiques.

Le coefficient de transfert de matière  $k_d$ , difficile à mesurer en cuve agitée, pourra être estimé à partir de corrélations proposées par Herndl et Mersmann (1981), Levins et Glastonbury (1972) ou pour des particules de tailles inférieures à 30  $\mu\text{m}$ , Armenante et Kirwan (1989).

## **1.4. AGGLOMÉRATION ET BRISURE**

Contrairement à la nucléation et à la croissance, l'agglomération et la brisure sont des phénomènes qui ne se produisent pas systématiquement au cours d'une cristallisation. Ils sont toutefois fréquemment observés.

### **1.4.1. Agglomération**

#### **1.4.1.1. Introduction**

Le terme générique "agglomération" regroupe plusieurs phénomènes. Ils consistent tous en l'association de plusieurs particules en un ensemble homogène, qui par la suite, se comportera comme une particule unique. Parmi les ouvrages généraux cités en début de chapitre, seul celui édité récemment par Mersmann traite de ces mécanismes en détail.

On distingue trois types d'"agglomération" :

- La coagulation ou floculation lorsque les forces de cohésion sont faibles,
- L'agglomération proprement dite, dans le cas d'une cimentation très forte, assurée par des liaisons chimiques,
- L'agrégation pour des forces intermédiaires et pour les processus intervenant en absence de sursaturation.

En précipitation ou cristallisation, les deux derniers phénomènes sont les plus couramment observés. Dans le cadre de cette étude, nous observerons des phénomènes d'agrégation puis d'agglomération. Nous distinguerons donc les agglomérats, obtenus en présence de sursaturation, des agrégats, obtenus en absence de sursaturation, et dont les forces de cohésion sont faibles.

L'agglomération est due à la succession de trois étapes élémentaires :

- 1** - Rencontre de deux particules (la probabilité de collision instantanée de trois particules étant très faible)
- 2** - Contact de ces deux particules.
- 3** - Formation d'un pont cristallin entre les deux particules.

L'agrégation ne regroupe quant à elle que les deux premières étapes.

### 1.4.1.2. Vitesse d'agrégation et d'agglomération

L'analyse fondamentale de ces phénomènes a été développée par von Smoluchowski dès 1917. Une étude bibliographique des principaux résultats acquis en théorie de l'agrégation est présentée au chapitre III.

Pour qu'il y ait agrégation entre deux particules, il faut tout d'abord qu'il y ait collision (rencontre et contact) entre deux particules. La fréquence  $J(i,j)$  de collision entre une particule sphérique  $i$  de rayon  $r_i$  et une particule sphérique  $j$  de rayon  $r_j$  est alors fonction des conditions hydrodynamiques, des tailles  $r_i$  et  $r_j$  et des concentrations en nombre  $n_i$  et  $n_j$  des particules par unité de volume de suspension. D'une manière générale, les fréquences de collision sont de la forme :

$$J(i,j) = f_1(\text{hydro}) f_2(r_i, r_j) n_i n_j , \quad (\text{I-18})$$

où  $f_1$  et  $f_2$  sont respectivement des fonctions de l'hydrodynamique du réacteur et des rayons  $r_i$  et  $r_j$ .

La vitesse d'agrégation  $r_A(k)$  de particules de taille  $k$  peut alors se décomposer de la façon suivante :

$$r_A(k) = B_A(k) - D_A(k) \quad (\text{I-19})$$

où  $B_A(k)$  représente la création par unité de temps de nouvelles particules de taille  $k$  par agrégation et  $D_A(k)$  caractérise la disparition, par unité de temps, de particules de tailles  $k$  par agrégation avec d'autres particules.

Dans le cas d'une population discrète :

$$B_A(k) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{k-1} J(i, k-i) \quad (\text{I-20})$$

$$D_A(k) = \sum_{i=1}^{\infty} J(k,i) \quad (\text{I-21})$$

Pour appréhender les phénomènes d'agglomération il faut alors tenir compte, en plus de la probabilité de collision, de la probabilité de collage (formation d'un pont cristallin) entre les deux particules. La vitesse d'agglomération entre des particules de types  $i$  et  $j$  alors égale au produit  $J(i,j) * U(i,j)$ , où  $U(i,j)$  représente la fréquence de collage (égale à 1 dans le cas de

l'agrégation). Cette dernière est fonction de la sursaturation, du temps, de la taille et de la forme des particules. Cette approche a été réalisée avec succès par Marchal (1989) qui a pu établir la fréquence de collage dans le cas de la cristallisation de l'acide adipique.

D'une manière générale les vitesses d'agrégation ou d'agglomération de particules  $i$  et  $j$  s'écrivent sous la forme  $\beta(i,j) n_i n_j$ . Le facteur  $\beta(i,j)$  est appelé le noyau (d'agrégation ou d'agglomération). Il contient toute la physique du phénomène, et notamment l'éventuelle fréquence de collage. Cependant, de nombreux auteurs évitent tout développement théorique et utilisent des noyaux de formes simples (Lamey et Ring, 1996, Tavaré et Patwardhan, 1992) ou des relations purement empiriques (Hounslow et coll., 1988).

La vitesse d'agglomération (ou d'agrégation, puisque ces deux phénomènes sont décrits selon le même formalisme)  $r_A$  d'une population continue de cristaux s'écrit de façon similaire à celle d'une population discrète. Toutefois, seul le volume (ou la masse) des particules (et non leur longueur) étant conservé par agglomération, cette dernière notion sera définie selon le volume  $V_p$  des particules. On a alors :

$$r'_A(V_p) = B'_A(V_p) - D'_A(V_p) \quad (I-22)$$

où :

$$B'_A(V_p) = \frac{1}{2} \int_0^{V_p} \beta'(V_p - u, u) n'(V_p - u) n'(u) du \quad (I-23)$$

$$D'_A(V_p) = \int_0^{\infty} \beta'(V_p, u) n'(V_p) n'(u) du \quad (I-24)$$

- $B'$  et  $D'$  sont les fonctions d'apparition et de disparition exprimées en fonction du volume,
- $\beta'(u, V_p)$  est le noyau d'agglomération exprimé en fonction du volume,
- $n'(u)$  est la fonction de distribution en nombre exprimé en fonction du volume (voir Annexe A).

D'après Hounslow (1990), ces expressions peuvent s'exprimer en fonction de la taille  $L$  des particules (démonstration en Annexe A) selon :

$$r_A(L) = B_A(L) - D_A(L) \quad (I-25)$$

$$B_A(L) = \frac{L^2}{2} \left( \int_0^L \frac{\beta((L^3-\lambda^3)^{1/3}, \lambda) \cdot n((L^3-\lambda^3)^{1/3}) n(\lambda)}{(L^3 - \lambda^3)^{2/3}} d\lambda \right) \quad (I-26)$$

$$D_A(L) = n(L) \left( \int_0^\infty \beta(L, \lambda) n(\lambda) d\lambda \right) \quad (I-27)$$

où :

- $r_A$  est la vitesse d'agglomération exprimée en fonction de la taille,
- $B_A$  et  $D_A$  sont les fonctions d'apparition et de disparition exprimées en fonction de la taille,
- $\beta(L)$  est le noyau exprimé en fonction de la taille,
- $n(L)$  est la fonction de distribution en nombre exprimée en fonction de la taille.

Précisons, pour terminer, que la cinétique d'agrégation s'exprime, toujours selon le formalisme développé par von Smoluchowski, de façon identique.

Nous verrons au chapitre III différentes méthodes permettant d'accéder au noyau, et donc à la vitesse d'agglomération.

#### 1.4.2. Brisure

La brisure est le processus par lequel un cristal se fragmente en plusieurs cristaux plus petits. C'est un phénomène purement mécanique dû soit aux chocs sur le mobile d'agitation et les parois, soit aux contraintes de cisaillement exercées par le liquide sur le cristal ou l'agglomérat. En général, seuls les particules ou agglomérats de plus de 200  $\mu\text{m}$  peuvent être brisés (David, 1996).

La brisure se modélise selon le même principe que l'agglomération. Sa vitesse est de la forme :

$$r'_B(V_p) = B'_B(V_p) - D'_B(V_p) \quad (I-28)$$

où  $B'_B(V_p)$  et  $D'_B(V_p)$  quantifient respectivement l'apparition et la disparition de cristaux de volume  $V_p$  par brisure. Ces deux termes sont exprimés en fonction du volume.

On a, dans le cas d'une population continue de particules (Villermaux, 1993) :

$$B'_B(V_p) = \int_{V_p}^{\infty} \Gamma(u) v'(u) p'(u, V_p) n'(u) du \quad (I-29)$$

$$D'_B(V_p) = \Gamma(V_p) n'(V_p) \quad (I-30)$$

où

- $\Gamma(u)$  représente la fréquence de brisure, telle que  $\Gamma(u) du$  est la fraction de particules de volume  $u$  qui se brisent entre les instants  $t$  et  $t + dt$ ,
- $p'(u, V_p)$  est la probabilité de formation de particules par brisure, telle que  $p(u, V_p) du$  est la probabilité qu'une particule de volume  $u$  donne par brisure une particule de volume comprise entre  $V_p$  et  $V_p + dV_p$ ,
- $v'(u)$  est le nombre moyen de particules formées par la brisure d'une particule de volume  $V_p$ .

La détermination de la vitesse de brisure est délicate. Il est avant tout nécessaire de connaître les fonctions  $v'$  et  $p'$ . Celles-ci doivent être mesurées expérimentalement (par observation directe des particules au microscope, ou par suivi de la distribution de tailles des particules en fonction du temps...)

Le processus est par la suite entièrement gouverné par l'expression de la fréquence de brisure  $\Gamma$ .

Nous verrons au chapitre III comment, pour un cas particulièrement simple, accéder à la fréquence  $\Gamma$  et donc à la vitesse de brisure.

## 1.5. MÛRISSEMENT D'OSTWALD

Parmi les autres phénomènes pouvant se produire en cristallisation ou précipitation (voir ce sujet Nyvlt et coll., 1985) nous citerons le mûrissement d'Oswald.

Ce mécanisme trouve son explication dans la relation de Gibbs-Thomson. Lorsque la sursaturation devient faible, les petites particules, plus solubles que les grosses, se dissolvent en solution. Le soluté ainsi libéré va alors alimenter la croissance des grosses particules ou bien renforcer la cohésion des agrégats ou agglomérats déjà formés.

## 1.6. DIFFÉRENCES ENTRE PRÉCIPITATION ET CRISTALLISATION

Toutes les notions définies jusqu'à maintenant concernent indifféremment les phénomènes de cristallisation ou de précipitation. Il apparaît maintenant opportun de préciser les différences fondamentales entre ces deux processus, ainsi que les conséquences qu'elles entraînent.



Dans le cas de la cristallisation la sursaturation est obtenue en agissant sur un paramètre physique de la solution. On distingue la cristallisation par refroidissement, par évaporation du solvant, ou encore par relargage après mélange avec un second solvant, dans lequel le soluté est moins soluble.

Dans le cas de la précipitation, la sursaturation est obtenue par réaction chimique entre deux composés solubles pour créer un produit insoluble qui va alors cristalliser. Ainsi, la réaction et la cristallisation se produisent simultanément. La réaction étant la plupart du temps très rapide, les niveaux de sursaturation obtenus en précipitation sont bien plus élevés que ceux rencontrés lors de la cristallisation. Un rapport de sursaturation de 1 000 est fréquent en précipitation, alors qu'il varie entre 0,001 et 0,2 pour la cristallisation (Nyvlt et coll., 1985). Les particules formées en précipitation sont ainsi plus petites et leur nombre plus élevé. La nucléation est alors généralement gouvernée, pour ces hauts niveaux de sursaturation, par un processus primaire homogène (Mersmann et Kind, 1988). L'agglomération et le mûrissement d'Oswald sont par la suite fréquemment observés, tandis que la brisure n'apparaît qu'après la formation de gros agrégats ou agglomérats.

Les effets de mélange doivent aussi être pris en compte lors de l'étude de la précipitation. D'une part au niveau global du réacteur (comme c'est le cas en cristallisation classique), mais aussi au niveau local, notamment aux points d'injection des réactifs. En effet, les vitesses de réaction et de cristallisation sont régulièrement du même ordre de grandeur que les vitesses de mélange. Il y a alors compétition, au niveau moléculaire, entre mélange, réaction et nucléation. La façon dont les réactifs sont mis au contact peut donc modifier le nombre, la taille et la forme des particules obtenues.

Toutes ces raisons ont retardé l'étude du processus de précipitation, qui a pris un certain retard comparativement à la cristallisation (Nyvlt et coll., 1985). Les récents progrès enregistrés dans le domaine du mélange et du micromélange, l'augmentation de la résolution des appareils de mesure de taille de particules, le nombre croissant d'articles publiés sur le sujet, ainsi que les nombreuses innovations technologiques (les différentes étapes des précipitations et cristallisations étant de plus en plus fréquemment effectuées dans différents réacteurs) nous permettent d'espérer pour très bientôt des méthodes fiables pour le dimensionnement des équipements industriels de précipitation.

## 2. PRÉCIPITATION DE LA SILICE

Nous allons à présent appliquer les notions développées précédemment au cas de la silice. Nous présentons donc ci-après les principaux résultats décrits dans littérature concernant la précipitation de la silice en solution.

Cette étude s'inspire en grande partie de livre de Iler "The Chemistry of Silica", publié en 1979. Cet ouvrage consacré à la chimie de la silice amorphe, décrit qualitativement les diverses étapes de la précipitation. Avec plus de 2500 références, il permet de faire un point très précis sur l'ensemble des résultats publiés jusqu'en 1979.

Après cette date, nous retiendrons d'une part les études de Fleming (1981), Ontiveros (1983) et Tavaré et Garside (1993) qui ont mesuré les vitesses de croissance, de nucléation et d'agglomération de la silice, et d'autre part le livre édité par Bergna en 1994. Cet ouvrage fait le point sur l'évolution des recherches concernant la silice colloïdale depuis la parution du livre de Iler. Cependant, l'accent y est principalement porté sur les nouvelles techniques de production (à partir d'alkoxysiloxane notamment) et les silices précipitées n'y sont que très peu détaillées.

### 2.1. INTRODUCTION

Nous nous intéresserons, dans cette étude, à la précipitation à partir de silicate de sodium et d'acide sulfurique. Le mélange de ces deux produits, à chaud (80 - 90°C) conduit à la nucléation et la croissance de particules de silice, et à l'obtention d'un sol. Cependant, contrairement aux sols classiques, qui sont stables et restent insensibles à la gravité, les sols de silice obtenus de cette façon ne sont pas stables. En effet, le sel présent en solution (les ions sodium en l'occurrence) déclenche, au-delà d'une certaine concentration, l'agrégation des particules. On obtient alors un précipité, essentiellement constitué d'agglomérats, aisément filtrable. Dans le cas où l'on cherche à obtenir un sol stable et concentré, il faut retirer le sel de la solution par dialyse (Sanchez, 1959) ou par ultrafiltration (Iler, 1976).

Le précipité est ensuite filtré, lavé et séché. À l'issue de ces opérations, il se présente sous forme d'une poudre blanche, amorphe et finement divisée.

### 2.2. LE SILICATE DE SODIUM

En plus du livre de Iler, des informations générales sur les silicates sont disponibles dans le livre de Perrin et Scharff (1993) ou dans l'article écrit par Descharmes (de Rhône Poulenc Chimie, principal producteur français de silicate), dans les techniques de l'ingénieur.

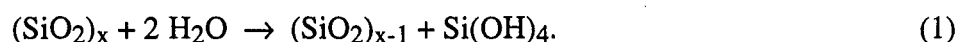
Le terme silicate concerne toutes les formes ioniques associées à la silice. Les silicates sont des produits très visqueux, solubles dans l'eau. Ils sont obtenus par dissolution de verres (fabriqués à partir de sable et de carbonate de sodium) à haute température, en milieu basique. Ils sont caractérisés par leur rapport molaire  $r_m$  du nombre de moles de silice (sous forme  $\text{SiO}_2$ ) au nombre de moles de sodium (sous forme  $\text{Na}_2\text{O}$ ). Les silicates utilisés pour la précipitation de la silice ont des rapports molaires compris entre 2,5 et 3,5. Leur formule générique est donc de la forme  $\text{Na}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_{r_m}$ . Mais cette écriture ne reflète pas la réalité, et la nature des solutions de silicate est très complexe.

Il est généralement admis qu'elles sont constituées d'acide monosilicique  $\text{Si}(\text{OH})_4$  en équilibre avec les différentes bases amphotères qui lui sont associées ( $\text{HSiO}_3^-$  ;  $\text{SiO}_3^{2-}$  ;  $\text{HSi}_2\text{O}_5^-$  ;  $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ ). Cependant, pour des rapports molaires supérieurs à deux, les ions disilicates ont tendance à réagir de nouveau, pour former des ions silicates polymériques, si bien qu'en solution seuls  $\text{HSiO}_3^-$  et  $\text{SiO}_3^{2-}$  sont en équilibre avec  $\text{Si}(\text{OH})_4$  et  $\text{OH}^-$ . Diverses théories ont été proposées pour tenter d'analyser les ions polysilicates. Elles s'accordent toutes à penser que ces polyons forment la base des futurs nucléi (Iler, 1979).

Ainsi, des particules colloïdales de forme sphérique sont présentes dans les silicates dont le rapport molaire  $r_m$  est supérieur à 2. Plus le rapport  $r_m$  augmente, plus la proportion de silice présente sous forme d'ions polysilicates ou de particules (dont le diamètre n'excède pas 30 nm) est élevée.

### 2.3. SOLUBILITÉ DE LA SILICE

La dissolution de la silice dans l'eau met en oeuvre des réactions d'hydratation et de déshydratation, catalysées par l'ion hydroxyde :



Ainsi, la forme soluble de la silice est l'acide monosilicique  $\text{Si}(\text{OH})_4$ .

Les variations de solubilité de la silice amorphe en fonction de la température ont été étudiées entre 0°C et 200°C (température à laquelle elle cristallise instantanément). On peut décrire ces variations, sous une pression de 1 Atm, par la relation (Fournier et Rowe, 1957):

$$\log C^* = -\frac{810}{T} + 4,82 \quad (\text{I-31})$$

où  $C^*$  est la solubilité en mg  $\text{SiO}_2/\text{kg}$  ou ppm et  $T$  la température absolue.

A partir de pH 9, l'acide monosilicique se transforme en  $\text{HSiO}_3^-$  la base qui lui est associée ( $\text{pK}_A = 9,8$ ), et l'on observe alors une augmentation de la solubilité. Les variations de la solubilité en fonction du pH ont été étudiées par Greenberg et Price (1957) (cités par Iler). Leurs données ont été corrélées par Tavare et Garside (1993) et sont décrites, à  $90^\circ\text{C}$ , par la relation :

$$C^* = \begin{cases} \exp (1,96 \text{ pH} - 12,659) & \text{pour } \text{pH} > 9,5 \\ \exp (0,11 \text{ pH} + 4,875) & \text{pour } \text{pH} \leq 9,5 \end{cases} \quad (\text{I-32})$$

$C^*$  étant cette fois encore exprimée en ppm de  $\text{SiO}_2$ .

### 2.3.1. Effet Gibbs-Thomson

Comme nous l'avons vu au paragraphe 1.1.2, la solubilité des particules augmente lorsque leur taille diminue.

Connaissant les valeurs (reportées par Iler) de la tension superficielle ( $\gamma = 46.10^{-2} \text{ J/m}^2$ ) et du volume molaire ( $V_m = 27,2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$ ) il est possible d'appliquer la relation de Gibbs-Thomson à la silice. Les particules étant sphériques, on obtient, à  $90^\circ\text{C}$  :

$$\ln \frac{C^*(L)}{C^*} = \frac{16,6}{L} \quad (\text{I-33})$$

où  $L$  est la taille des particules en nm.

Ainsi, le mûrissement d'Oswald pourra affecter des solutions contenant des particules de tailles inférieures à 100 nm, comme le montre la figure I-3 ci contre. Ce phénomène est particulièrement important pour des pH supérieurs à 9, car les ions hydroxydes catalysent la dissolution des particules et la redéposition du soluté.

Cependant, d'après Iler, l'effet Gibbs-Thomson est aussi à prendre en compte pour des rayons de courbure négatifs. Il est donc possible d'étendre mathématiquement la relation (I-33) aux tailles négatives, comme l'illustre la figure ci-contre. Pratiquement, cette partie de la courbe traduit la faible solubilité de la silice pour des surfaces concaves. Ainsi, lorsqu'il y a eu agrégation de deux ou plusieurs particules, le rayon de courbure au point de contact est négatif, et très petit. La solubilité y est alors beaucoup plus faible, et le soluté aura tendance à se déposer en ce point renforçant par là même la cohésion des particules.

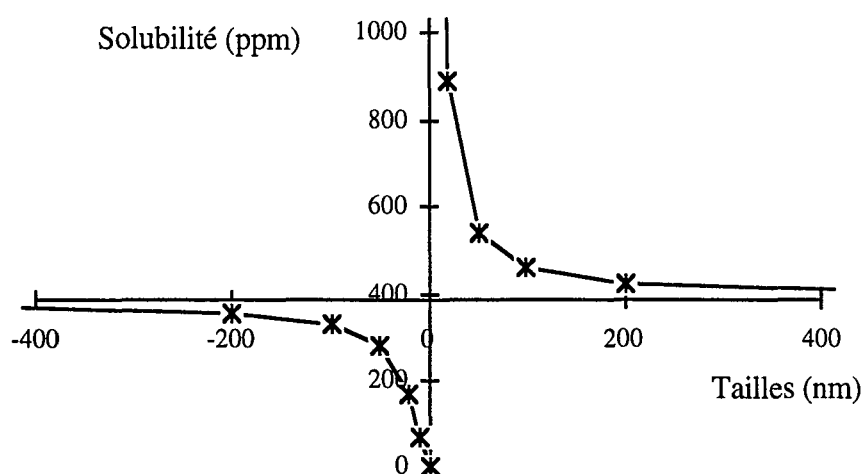


Figure I-3 : Variation de la solubilité en fonction du rayon de courbure

Quantitativement, on remarque que les écarts de solubilité sont les plus importants pour les particules de tailles inférieures à 100 nm. Ce fait est par ailleurs reporté par Iler.

## 2.4. PRÉCIPITATION DE LA SILICE

Nous reprenons ici la description qualitative faite par Iler. Les aspects cinétiques seront abordés au paragraphe suivant. La figure page suivante présente les différentes étapes de la précipitation de la silice (Iler, 1979).

La nucléation a lieu suite à la formation d'oligomères (acides polysiliciques linéaires, cycliques ou polycycliques) par condensation de monomères  $\text{Si}(\text{OH})_4$ . Les particules croissent alors rapidement jusqu'à des tailles de quelques nanomètres. Le comportement des particules dépend par la suite de la composition de la solution :

- en milieu basique, les particules sont chargées négativement et se repoussent mutuellement. La croissance continue et les particules peuvent ainsi atteindre des tailles d'une centaine de nm. Cependant, pour des concentrations en sels supérieures à 0,2 ou 0,3 mol/l, les charges de surface sont neutralisées, et les particules s'agrègent rapidement.
- en milieu acide, les charges de surface sont faibles, si bien qu'il y a de fréquentes collisions entre les particules. La formation d'agrégats est alors inévitable.

Etudions maintenant plus en détail ces différentes étapes.

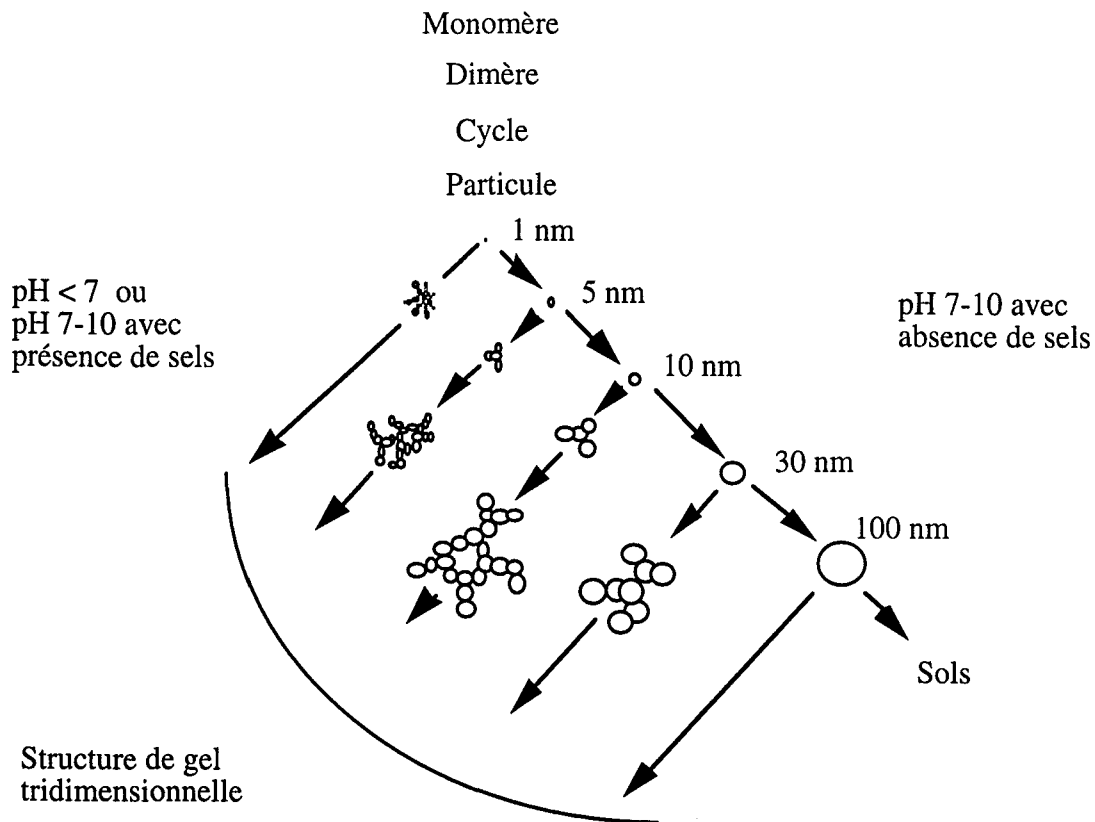


Figure I-4 : Précipitation de la silice

### 2.4.1. Nucléation

La condensation de l'acide monosilicique a lieu, en milieu sursaturé, selon le schéma suivant :

- 1 - Ionisation du monomère  $\text{Si}(\text{OH})_4$  à un degré plus ou moins important selon le pH du milieu ( $\text{pK}_A$  de l'acide monosilicique = 9,7),
- 2 - Réaction de l'acide monosilicique avec les particules ionisées pour former des dimères qui peuvent eux mêmes réagir avec d'autres espèces ionisées. Il y a ainsi formation de polymères linéaires.
- 3 - La cyclisation est alors rapide en raison de la proximité des groupes  $\text{Si}(\text{OH})$  de fin de chaîne.
- 4 - Une fois que les espèces cycliques prédominent, les monomères et dimères réagissent préférentiellement sur ces espèces plus ionisées, augmentant ainsi leur poids moléculaire.
- 5 - Le schéma devient rapidement très complexe. La réaction se fait de telle sorte que les particules présentent un maximum de liaison  $\text{Si-O-Si}$  et un minimum de groupes

SiOH incondensés. La condensation conduit rapidement à la formation de particules compactes, sur lesquelles les groupes SiOH restent en surface.

D'après Iler, la nucléation a lieu selon un processus homogène. Elle n'est en effet pas affectée par la présence de particules étrangères.

Par ailleurs, l'application de la relation (I-4), exprimant la taille critique des nucléi en fonction de la sursaturation conduit, pour une température de précipitation de 80°C et des sursaturations faibles ( $S=2$ ) à des nucléi de l'ordre de deux nanomètres, comprenant dans leur structure environ 150 molécules de silice. Pour des sursaturations plus élevées ( $S=10$ ), l'application conduit à des nucléi de quelques Angströms, comprenant dans leur structure à peine quelques motifs de silice (le diamètre d'un motif élémentaire de silice est de 4,4 Angströms). Nous verrons au chapitre III que les sursaturations en solution sont effectivement faibles.

#### 2.4.2. Croissance

S'il n'y a pas d'agrégation, les nucléi croissent rapidement jusqu'à ce qu'ils atteignent un diamètre de 5 à 10 nm. Cette taille dépend principalement de la température, elle est de 5 nm à 30°C, 7-8 nm à 90°C et 150 nm à 350°C sous pression.

Par la suite, la croissance est beaucoup plus lente. Elle se fait par dépôt d'acide monosilicique sur les sites ionisés  $\text{SiO}^-$  (sites silanolates) présents en surface des particules. La vitesse de croissance dépend principalement des paramètres physico-chimiques (pH, température, sursaturation). Les différents chercheurs (Rothbaum et Wilson, 1977 ; Rothbaum et Rode, 1979 ; Weres et coll., 1981) s'accordent généralement sur le fait que la croissance de la silice n'est pas influencée par les conditions hydrodynamiques et n'est limitée que par l'intégration du soluté aux particules.

#### 2.4.3. Agrégation et Agglomération

Tant que les particules sont chargées négativement (par des sites silanolates de surface) elles se repoussent et il ne peut y avoir collision.

Néanmoins ces charges de surface disparaissent par réaction entre les ions  $\text{SiO}^-$  et  $\text{H}^+$  en milieu acide, ou bien sont compensées par les ions  $\text{Na}^+$  en milieu basique, si bien que les particules sont globalement neutres. Les forces de répulsion électrostatiques sont alors inférieures aux forces de van der Waals, et il peut y avoir collision et formation d'un agrégat.

Par la suite, s'il reste de l'acide monosilicique en solution, celui-ci viendra rapidement cimenter la liaison en se déposant au point de contact entre les deux particules ; comme le montre la figure ci-dessous (Iler, 1979). Nous assistons ainsi à la fonction d'un agglomérat tel qu'il a été défini au paragraphe 1.5.1. De tels agglomérats peuvent atteindre des tailles de plusieurs centaines de microns.

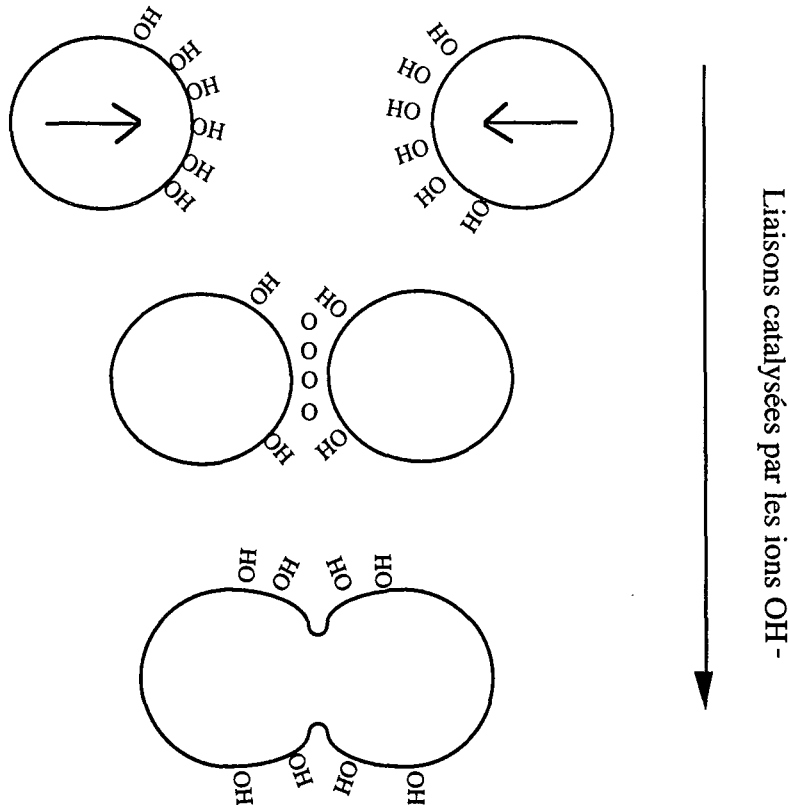


Figure I-5 : Agglomération de la silice

La concentration critique de coagulation (c.c.c., c'est à dire la concentration en sels au-dessus de laquelle les particules commencent à s'agréger) dépend de la concentration en silice et de la température. Elle est donnée par Iler, à pH 9 :

$$\text{c.c.c.} = 0,26 - 0,0005 [\text{SiO}_2] - 0,0012 (T - 40) \quad (\text{I-34})$$

où :

c.c.c. est exprimée en moles de sodium par litre,

[SiO<sub>2</sub>] est la concentration en silice, exprimée en g/l dans cette relation,

T est la température en degrés.

Ainsi, un sol contenant 4 % de silice commence à s'agréger, à 80°C, lorsque la concentration en sodium atteint 0,19 moles par litres.



## 2.5. ÉTUDES CINÉTIQUES

Les données cinétiques concernant la précipitation de la silice sont assez rares. Cela s'explique, semble-t-il, par deux raisons : d'une part la difficulté de l'étude (les particules sont très petites, il est difficile de stabiliser une solution sursaturée...) et d'autre part l'intérêt industriel des silices précipitées (les fabricants se refusent à publier ces données, qui leur permettent une meilleure maîtrise du produit fini et leur donnent ainsi de l'avance sur les concurrents).

Toutefois, un programme de recherche lancé par les américains a permis de mesurer les vitesses de nucléation et de croissance en milieu dilué. Tavaré et Garside ont quant à eux étudié la précipitation en milieu concentré à partir d'une recette représentative des modes industriels.

### 2.5.1. Milieu dilué

A partir de 1973, des chercheurs américains se sont intéressés aux nouvelles sources d'énergie. Parmi celles-ci, l'énergie géothermique, c'est à dire la récupération de la chaleur stockée dans les eaux souterraines, a retenu leur attention. Le principe en est simple ; il s'agit d'amener l'eau chaude (généralement sous pression) à la surface, d'en récupérer la chaleur disponible et de réinjecter les résidus calorifiques en profondeur.

Cependant, ces eaux sont généralement saturées en silice. Lors de l'échange thermique, la température et la pression du liquide diminuent, si bien que le milieu devient rapidement sursaturé en silice. Les chercheurs sont alors confrontés à des problèmes de dépôt de silice dans les canalisations, principalement dans les échangeurs.

C'est suite à ces difficultés que des études concernant la cinétique de précipitation de la silice ont vu le jour. Elles ne traitent que de solutions très diluées et n'abordent donc pas les phénomènes d'agrégation et d'agglomération.

En 1977, Rothbaum et Wilson, puis en 1979, Rothbaum et Rode ont étudié le dépôt de silice en solutions diluées, entre 5 et 180°C. Ils ont observé une période d'induction, qui pouvait diminuer en augmentant la concentration en monomère, ou par ensemencement de la solution. Ils ont proposé un modèle en deux étapes : formation d'un dimère, par collision entre deux molécules de monomère, puis un régime de croissance, basé sur la collision de plusieurs particules.

Ce n'est qu'à partir de 1980, que Makrides et coll. d'une part et Weres et coll. d'autre part ont proposé des modèles comprenant la nucléation puis la croissance des particules. A la théorie

classique de la nucléation (type Volmer et Weber, 1926), développée par Makrides, Weres a opposé un modèle plus complexe, décrivant la durée des temps d'induction (c'est à dire de nucléation) avant l'apparition des particules en solution.

En 1981, Fleming a proposé un modèle décrivant la croissance des particules de silice en solution.

Il distingue deux régimes : déposition du monomère et croissance de particules pour les fortes sursaturations et réarrangement surfacique en milieu plus dilué. La concentration  $C_x$  séparant ces deux régimes est donnée par la relation :

$$\ln C_x = 9,74 - \frac{1324}{T} \quad (I-35)$$

$C_x$  étant exprimée en ppm de  $\text{SiO}_2$  et  $T$  en degrés Kelvin.

A  $80^\circ\text{C}$ , cette concentration est de 400 ppm, soit 1,1 fois la solubilité. Autant dire que, en milieu concentré, nous serons principalement en régime de croissance, et n'observerons que très rarement le réarrangement surfacique.

Pour les concentrations élevées, la vitesse de disparition en acide monosilicique est limitée par l'intégration.

Elle est donnée par :

$$-\frac{dC}{dt} = k_0 \exp\left(\frac{A_{DH} \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}\right) A_s [\text{SiO}^-] (C - C_x) \quad (I-36)$$

où :

- $C$  est la concentration en monomère  $\text{Si}(\text{OH})_4$  (mol/l),
- $k_0$  est la constante de vitesse ( $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ). Elle dépend de la température selon la loi :

$$\ln k_0 = 22,1 - \frac{6594}{T} \quad (I-37)$$

- $A_{DH}$  est le coefficient de Debye-Hückel ( $0,51$  à  $25^\circ\text{C}$ ). Il varie avec la température en  $\frac{1}{T^{3/2}}$  (Handbook),
- $I$  est la force ionique du milieu (mol/l),
- $[\text{SiO}^-]$  est la concentration en sites silanolates de surface (les sites réactionnels) ( $\text{mol}/\text{m}^2$ ). Cette quantité varie en fonction du pH. Elle est relativement faible en milieu

acide, et atteint des valeurs maximales (1 site par nm<sup>2</sup>) pour des pH supérieurs à 9. Nos essais ayant tous été réalisés à pH supérieur à 9, c'est cette valeur que nous retiendrons,

-  $A_s$  est la surface disponible, en m<sup>2</sup>/litre de solution.

Lorsque la concentration est inférieure à  $C_x$ , la vitesse de disparition est bien plus faible.

Elle est donnée par la relation :

$$-\frac{dC}{dt} = k_0' A_s \frac{(C - C^*)^3}{C^2} \quad (I-38)$$

où :

-  $k_0'$  est la constante de vitesse (l.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>). Elle varie selon la température :

$$\ln k_0' = 13,7 - \frac{6795}{T} \quad (I-39)$$

-  $C^*$  est la solubilité (mol/l)

Ces données ont été obtenues pour des pH variant entre 4 et 8.

Nous utiliserons, pour passer des ppm aux moles par litre, les expressions calculées de la densité (rapport de la masse totale injectée - connaissant les débits et densités des réactifs - au volume total de solution) de la suspension à chaque instant. Des valeurs de la densité sont indiquées en annexe B-2, pour un essai réalisé en mode semi-fermé. Elles varient de 1 à 1,05.

Enfin, en 1983, Ontiveros a développé un modèle mathématique décrivant la précipitation de la silice. Il comprend la nucléation de particule de taille critique selon un processus primaire homogène, et la croissance des nucléi selon le modèle développé par Fleming. Différents paramètres ont été optimisés afin de décrire les résultats expérimentaux. La valeur de la tension de surface obtenue (44.10<sup>-2</sup> J.m<sup>-2</sup>) est en accord avec celle proposée par Iler (46.10<sup>-2</sup> J.m<sup>-2</sup>). La vitesse maximale de nucléation (le terme pré exponentiel  $A_{hom}$ ) a été estimée à 10<sup>30</sup> no.m<sup>-3</sup>.s<sup>-1</sup> à 90°C. Cette valeur se situe dans la fourchette rapportée par Nyvlt et coll.

La relation (I-7) proposée par Kind et Mersmann (1983) conduit ici, pour un rapport de sursaturation égal à 2 et une viscosité de 10<sup>-3</sup> Pa.s (valeurs moyennes reportées par Ontiveros) à  $A_{hom} = 2.10^{29}$  no.m<sup>-3</sup>.s<sup>-1</sup>, ce qui est du même ordre de grandeur.

Tous ces résultats ont été obtenus en milieu dilué, pour des concentrations en silice en solution faibles. Ils seront difficilement extrapolables au cas qui nous intéresse. Comparons-les à ceux obtenus en milieu concentré par Tavare et Garside.

### 2.5.2. Milieu concentré

En 1987 puis en 1993, Tavare et Garside ont proposé une étude de la précipitation de la silice en mode semi-fermé, à partir de solutions concentrées. La résolution du bilan de population par la méthode des moments leur a permis d'exprimer les différentes vitesses en terme de variables observables (c'est à dire les variables utilisées par les industriels, telles que le pH et les pourcentages massiques de silice dans le réacteur ou en solution).

L'hypothèse qu'ils ont émise dans leur premier article (1987 - pas d'agglomération, la taille finale dépend uniquement de la croissance) semble trop simpliste pour des particules de silice. Ils ont bien évidemment ajouté ces phénomènes à l'étude qu'ils ont présentée en 1993. Le modèle proposé ne tient néanmoins pas compte de l'arrêt de la croissance des particules au profit de leur agglomération. Il conduit à des vitesses de nucléation très faibles ( $r_{Nhom} = 10^{10}$  no.m<sup>-3</sup>.s<sup>-1</sup>) et des vitesses de croissance très élevées ( $G = 5$  nm.s<sup>-1</sup>, ce qui correspond, pour des particules dont la taille finale est de 5 à 10 nm, à une croissance quasi-instantanée). Les phénomènes d'agglomération ont été appréhendés selon le formalisme de Schmoluchowski, avec un noyau constant.

Toutefois, étant données les différences entre les valeurs des vitesses de nucléation et de croissance reportées par Fleming et Ontiveros (vitesses de nucléation de l'ordre de  $10^{25}$  à  $10^{30}$  no.m<sup>-3</sup>.s<sup>-1</sup>, et vitesse de croissance de l'ordre de  $0,5$  nm.min<sup>-1</sup> - Les valeurs seront précisées au chapitre III) et celles mesurées par Tavare et Garside, nous ne retiendrons pas, a priori, la vitesse d'agglomération proposée par ces derniers.

Ainsi, les différents résultats publiés n'étant pas en accord les uns avec les autres, il ne semble pas possible de s'appuyer sur la littérature pour proposer des vitesses de nucléation, de croissance ou d'agglomération de la silice.

## 2.6. AUTRES MÉTHODES DE PRÉPARATION DES SOLS

Ce dernier paragraphe décrit les différentes méthodes de fabrication des sols de silice, ainsi que les connaissances qui s'y rapportent. Il présente d'une part les solutions apportées par le Génie des Procédés au problème de stabilisation des sols lorsque ceux-ci sont synthétisés à partir de silicate de sodium, et d'autre part les conclusions obtenues par certains auteurs, sur le mécanisme de formation des particules élémentaires de silice, à partir d'alkoxysilanes.

### 2.6.1. Préparation des sols à partir de silicate de sodium

On dénombre trois types de procédés utilisés dans l'industrie :

- La peptisation. On forme tout d'abord un gel de silice en mélangeant acide et silicate de sodium en milieu acide. L'agglomération est ainsi très rapide, et elle englobe la totalité du solvant. Ce gel est par la suite lavé, afin d'en extraire le sel, puis chauffé plusieurs heures en autoclave à 120-150°C. Il y a alors peptisation (c'est à dire transformation, sous l'action de la chaleur, d'une substance solide en substances colloïdales) du gel pour former un sol.

Ce procédé est l'un des plus anciens (White, 1945). Il est possible d'obtenir de cette façon des sols concentrés, mais la distribution de tailles des particules est large et mal maîtrisée (Yoshida, dans Bergna, 1994).

- L'échange d'ion. Des résines échangeuses d'ion ont été spécialement conçues pour absorber les ions sodium présents dans le silicate tout en libérant des ions H<sup>+</sup>. On assiste ainsi à une neutralisation du silicate dans la colonne de résine, ce qui conduit à l'obtention d'un sol dont les particules mesurent de 4 à 100 nm et contenant 2 à 6 % de silice.

Les premiers brevets décrivant cette méthode sont assez anciens (Bird, 1941), mais sa mise en application à l'échelle industrielle est relativement récente (Yoshida, dans Bergna, 1994). Elle est maintenant l'une des plus utilisées, principalement en raison du contrôle très précis de la taille et de la monodispersité des particules qu'elle permet. Les particules de Ludox que nous utiliserons (chapitres II et III) sont synthétisées selon ce procédé.

- La neutralisation par de l'acide sulfurique. En raison des progrès accomplis dans les domaines de la dialyse ou de l'ultrafiltration, il est maintenant possible de stabiliser les sols obtenus par mélange d'acide sulfurique et de silicate de sodium. Le mode d'addition des réactifs (simultanément sur un pied de cuve, ou de façon séquentielle) ainsi que les conditions opératoires déterminent en grande partie la taille et la monodispersité des particules.

### 2.6.2. Précipitation à partir d'alkoxysilanes

Le procédé de fabrication des sols à partir d'alkoxysilanes a été mis au point relativement récemment (Stober et coll., 1968) et ne semble pas encore avoir été développé à l'échelle industrielle. Les particules colloïdales sont préparées par hydrolyse et condensation de tétraméthoxysilane (TMOS) ou de tétraéthoxysilane (TEOS) dans un mélange eau-ammoniacal-alcool. On obtient ainsi des particules monodisperses et stables vis-à-vis de l'agglomération.

De nombreuses recherches ont été consacrées à ce nouveau procédé (van Blaaderen et Vrij ; Kozuka et Sakka ; Zukoski et coll. ; dans Bergna, 1994). Les premiers résultats ont conduit à l'élaboration de procédure de précipitation en fonction des concentrations de chaque espèce. Il est par exemple possible, avec des temps de réaction de plusieurs centaines d'heures (Chang et Fogler, 1996), d'obtenir des particules élémentaires de silice parfaitement monodispersées de 800 nm de diamètre.

Par la suite, les conclusions obtenues par Zukoski et coll. (1990) sur le mécanisme de formation des particules élémentaires semblent particulièrement intéressantes : Ils ont en effet remarqué que l'hypothèse de Lamer et Dinegar (1950) généralement proposée pour expliquer la précipitation de particules uniformes n'est pas vérifiée dans le cas de la silice. L'hypothèse de Lamer et Dinegar explique en effet l'obtention de particules monodisperses par une étape de nucléation rapide (voire instantanée) d'un certain nombre de particules au début de la précipitation, et par une étape de croissance à nombre constant de particules par la suite. Cette hypothèse a été vérifiée pour un certain nombre de précipitations minérales.

Toutefois, des expériences conduites en milieu dilué ont permis à Zukoski et coll. de vérifier que la nucléation a lieu pendant presque toute la durée de la précipitation et que la taille des particules élémentaires peut être modifiée sans changer la vitesse d'addition des réactifs. Ils ont alors expliqué l'obtention de particules monodisperses par une croissance par agrégation des nucléi : Des nucléi sont selon eux obtenus pendant toute la durée de l'addition des réactifs, et s'agrègent rapidement du fait de leur instabilité. La monodispersité des particules élémentaires finalement obtenues est alors due aux phénomènes de répulsions stériques entre ces plus grosses particules.

Le mécanisme d'agrégation est basé sur le formalisme de Smoluchowski. Le noyau d'agrégation qu'ils ont retenu est le même que celui proposé initialement par Smoluchowski (équation III-13, du Chapitre III). L'efficacité des collisions a été prise en compte en mesurant la stabilité  $W$  (voir Chapitre III) des suspensions. Les résultats ont conduit à des vitesses d'agrégation très rapides (le temps d'agrégation de la moitié des nucléi est de l'ordre de 0,1 seconde), et les tailles de nucléi déduites par interpolation sont inférieures au nanomètre.

En dehors des valeurs numériques (que nous ne chercherons pas à comparer avec les nôtres, celles-ci ayant été obtenues dans des conditions fort différentes), et de l'aspect très théorique du raisonnement (seules les tailles finales des particules élémentaires sont comparées avec celles obtenues expérimentalement), nous retiendrons surtout l'idée d'une croissance par agrégation des nucléi.

## **CHAPITRE II : MATÉRIELS ET MÉTHODES**

Ce second chapitre est consacré à l'étude de l'ensemble des dispositifs expérimentaux. Nous commencerons par détailler les différents appareils de mesure dont nous disposons, puis passerons en revue les méthodes de caractérisation de la silice décrites dans la littérature. Nous insisterons principalement sur la représentativité et la reproductibilité des mesures.

Avant tout, commençons par décrire la méthode qui nous permettra de bloquer la réaction et de suivre l'évolution des caractéristiques du précipité au cours du temps.

## 1. SUIVI DE LA RÉACTION

Les appareils de mesure dont nous disposons, ainsi que les méthodes analytiques décrites dans la littérature permettent de caractériser très précisément les silices précipitées. Cependant, la seule mesure des propriétés du produit final ne donne que peu d'informations sur la façon dont la réaction se déroule. Il est par exemple impossible d'étudier de cette façon séparément chacun des mécanismes de précipitation (mélange, nucléation, croissance ou agglomération) non plus que l'influence des paramètres de procédé sur ces différentes étapes. D'où l'importance d'une méthode permettant de bloquer la réaction à n'importe quel instant, afin d'étudier l'évolution des propriétés au cours du temps.

Nous avons développé une telle méthode en nous appuyant sur deux points : la réaction est plus rapide à haute température ; les sols de silice ont une stabilité maximale à pH 2 (Iler, 1979). La précipitation est donc considérablement ralentie lorsque l'on refroidit le mélange réactionnel, tout en l'amenant à pH 2.

La mise au point expérimentale a été réalisée en diluant rapidement 10 ml de mélange réactionnel (prélevés à l'aide d'une pipette) dans 40 ml d'une solution d'acide sulfurique "froide" (température ambiante). Le point de prélèvement se situe juste au-dessus de l'agitateur (dans une zone bien mélangée) afin que l'échantillon soit représentatif de l'ensemble du précipité. Le pH de la solution "tampon" d'acide sulfurique est préalablement ajusté à 1,6 afin d'obtenir, après dilution, un mélange à pH 2.

Nous verrons dans ce même chapitre, puis au chapitre III, que les sursaturations en solution sont faibles (inférieures à 2). La dilution par 5 du mélange réactionnel conduit donc à l'obtention, à pH 2, d'une solution sous-saturée. Nous avons par ailleurs vérifié, sur un échantillon ainsi réalisé conservé plusieurs mois, que le précipité n'évolue plus après sa neutralisation.

Nous réalisons de cette façon une "trempe" du milieu réactionnel ce qui bloque la précipitation. Il est alors possible de mesurer les propriétés de l'échantillon ainsi obtenu. Pratiquement, les expériences seront réalisées le matin et les analyses l'après-midi.



## 2. LES APPAREILS DE MESURE

Les différents appareils décrits dans ce paragraphe nous permettront de caractériser les échantillons liquides prélevés au cours de la réaction aussi bien que les produits finis, qu'ils soient humides (gâteau) ou secs. Nous distinguerons, dans ce paragraphe, les appareils permettant de mesurer les distributions de tailles des particules (DTP) et les microscopes.

### 2.1. DISTRIBUTIONS DE TAILLES DES PARTICULES

D'une manière générale, une population de particules comporte des éléments de tailles différentes. On parle alors de distribution de la propriété de taille parmi le groupe de particules. Deux sortes de distributions sont utilisées en précipitation et cristallisation : les distributions en nombre et/ou en volume. Les variables distribuées sont la taille  $L$  de la particule ou bien son volume  $V_p$ . Les définitions des distributions, ainsi que l'ensemble des notions mathématiques développées à partir de ces fonctions sont présentées en annexe A-1.

#### 2.1.1. Appareils d'analyse granulométrique

La difficulté de la mesure granulométrique réside en l'absence de méthodes universelles pour un large domaine de tailles. Or, les tailles des particules de silice varient de quelques nanomètres à plusieurs centaines de microns. Il sera donc nécessaire de coupler plusieurs appareils afin de couvrir l'étendue de la gamme de tailles (quasiment cinq décades) des particules de silice.

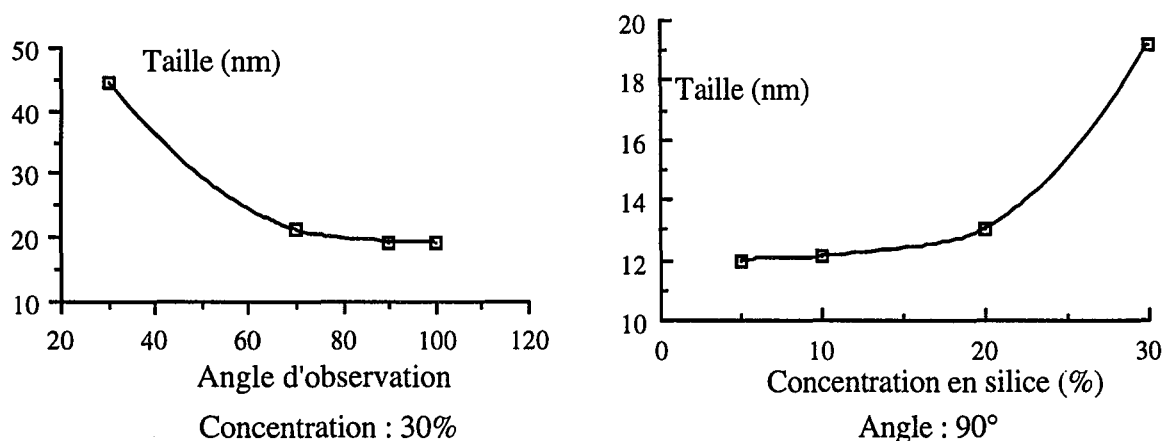
Nous présentons ci-dessous trois de ces appareils. Pour plus d'informations, nous renvoyons les lecteurs aux notices techniques, qui en décrivent fort bien le principe et le fonctionnement.

##### 2.1.1.1. Le Malvern 4600 (nanosizer)

Il s'agit d'un spectroscope à corrélation de photons. Le principe est basé sur la diffusion quasi-élastique de la lumière. Lorsque des particules en solution sont éclairées par un laser, elles diffusent de la lumière dans toutes les directions. Si ces particules sont inférieures à  $1 \mu\text{m}$ , la lumière diffusée est fonction du mouvement Brownien des particules qui peut-être caractérisé par la constante de diffusion  $D$ . Un photomultiplicateur détecte et analyse la lumière diffusée selon une direction précise. Le coefficient de diffusion  $D$ , puis la taille des particules par le biais de la relation de Stokes-Einstein (relation I-8), se déduisent alors des fluctuations de lumière et des caractéristiques du milieu.

Le logiciel d'acquisition assimile les particules à des sphères, et le diamètre  $L$  indiqué par l'appareil est celui de sphères de mêmes volumes que les particules. Les tailles observables varient théoriquement de 5 Å à 1  $\mu\text{m}$ . En pratique, nous verrons qu'il est difficile d'observer des particules de tailles inférieures à 10 nm.

L'observation d'une solution de Ludox HS30 (solution contenant 30% en masse de nanoparticules de silice de 12 nm) nous a permis de valider la mesure effectuée par cet appareil et d'en déterminer les conditions optimales d'utilisation. Les figures ci-dessous rassemblent les variations de tailles mesurées par le nanosizer, en fonction de l'angle d'observation (c'est à dire l'angle selon lequel la lumière est détectée) et de la concentration en masse des particules dans la solution.



Figures II-1 & II-2 : Influence d'angle d'observation et de la concentration en silice sur les tailles mesurées par le nanosizer

On remarque ainsi que la taille mesurée est fonction de l'angle d'observation et de la concentration en particules dans l'échantillon. La mesure est représentative pour un angle égal à 90°, et une concentration inférieure à 10 %. Dans ces conditions, les observations sont reproductibles. Pratiquement, nous n'aurons pas à diluer les échantillons, car ceux-ci contiennent moins de 1 % en masse de silice. Les mesures seront bien évidemment réalisées avec un angle d'observation de 90°.

### 2.1.1.2. Le Malvern Mastersizer

Il s'agit d'un appareil à diffraction laser permettant cette fois d'observer des particules dont les tailles varient entre 0,1 et 600  $\mu\text{m}$ . La suspension est agitée et mise en circulation devant un faisceau laser. Dès que des particules traversent le champ optique, la lumière est diffractée, et ce d'autant plus que les particules sont petites. La lumière est ensuite focalisée par une lentille, et des anneaux concentriques, placés derrière l'échantillon perpendiculairement au laser, détectent alors la lumière diffractée. La distribution de tailles des particules (DTP) est ensuite déduite de l'intensité reçue par chaque anneau. En fonction de la lentille utilisée, on aura accès aux gammes de tailles suivantes : 0,1 - 45  $\mu\text{m}$  ; 0,5 - 180  $\mu\text{m}$  ; 1 - 600  $\mu\text{m}$ .

Cette fois encore les particules sont assimilées à des sphères, et le diamètre mesuré est celui de sphères ayant la même surface projetée que les particules.

Pour les tailles inférieures à 10  $\mu\text{m}$ , les propriétés du milieu et de l'échantillon peuvent modifier la lumière diffractée. L'utilisateur doit donc indiquer les indices de réfraction du milieu et de l'échantillon, ainsi que l'indice d'absorption du milieu. Pratiquement, les tailles observées sont de l'ordre d'une centaine de microns, et les DTP mesurées sont insensibles aux propriétés optiques. Toutefois nos données seront systématiquement traitées en présentation 0503 (ce qui correspond à un indice de réfraction de la silice de 1,46 et un indice d'absorption de 0,001, l'indice de réfraction de l'eau étant égal à 1,33).

La vitesse d'agitation de la suspension est aussi un paramètre important : au-dessus d'une certaine agitation, des microbulles d'air peuvent en effet apparaître en solution, et modifier la mesure. Évidemment, nous prendrons bien soin de ne pas dépasser une telle vitesse.

La représentativité de nos mesures a été validée par microscope optique.

En ce qui concerne la reproductibilité, il est à noter que l'on observe quelquefois la brisure des particules lors de la mesure. Ce phénomène concerne essentiellement les premiers agglomérats apparaissant au cours de la précipitation, et semble provoqué par l'agitateur du Mastersizer. Ce phénomène dure quelques minutes, et les variations sont d'une dizaine de microns. Dans ce cas, c'est la première distribution observée qui sera conservée pour l'exploitation des résultats.

Dans le cas général (pour les observations effectuées en fin de précipitation, lorsque les agglomérats sont consolidés) les mesures sont parfaitement reproductibles.

Signalons enfin qu'un dispositif d'ultrasons de faible puissance est associé à cet appareil, ce qui nous permettra d'étudier l'influence des ultrasons sur la distribution de tailles des particules. On pourra ainsi accéder indirectement à la cohésion des agglomérats.

### 2.1.1.3. Le Coulter Counter

Il s'agit d'un Coulter Multisizer II, dont la particularité est de compter (unes à unes) les particules. Celles-ci sont dispersées dans un électrolyte (de l'isoton) qui est pompé à travers une ouverture de quelques centaines de microns. Au passage dans l'ouverture, la conductivité de la solution est mesurée. Chaque particule entraîne une variation d'impédance, proportionnelle à son volume. D'où le nombre et la distribution de tailles des particules. La gamme de tailles observables dépend du diamètre de l'ouverture et varie de 0,5 à 1000  $\mu\text{m}$ .

Nous avons comparé, pour un même produit, les distributions mesurées par le Mastersizer et le Coulter-Counter. Les tailles moyennes en masse obtenues avec chaque appareil sont présentées ci-dessous.

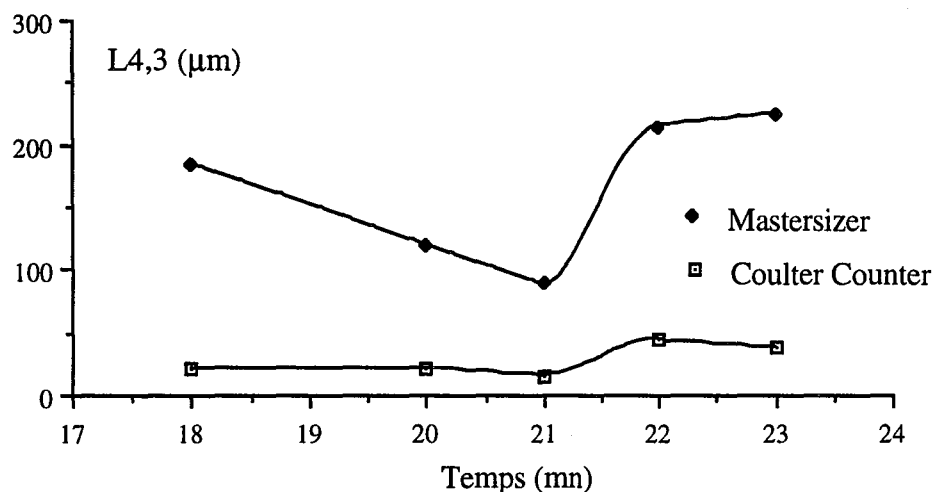


Figure II-3 : Comparaison des tailles moyennes en masse déterminées par Coulter Counter et Mastersizer

Les différences sont notables. Le phénomène a déjà été observé par Tavaré et Garside (1993) pour des particules de silice, et par Van der Plaats et Herps (1984) pour des particules poreuses. La différence est due au principe de mesure de Coulter. En effet, ce dernier détecte par conductivité le volume (de particules) qui n'est pas occupé par l'électrolyte. Ainsi, des particules très poreuses (comme c'est le cas des agglomérats de silice, voir planches hors texte en annexe D) seront détectées avec une taille beaucoup plus faible que leur taille réelle. Nous

avons vérifié les tailles des agglomérats avec un microscope optique. Elles sont bien comprises entre 100 et 200  $\mu\text{m}$ .

Pour ces raisons, nous n'utiliserons pas le Coulter-Counter pour caractériser les particules de silice.

### 2.1.2. Traitement des données

Les deux appareils que nous utiliserons, le Malvern 4600 (nanosizer) et le Malvern Mastersizer n'indiquent pas directement les distributions de tailles des particules, mais leurs fractions massiques dans différentes classes de tailles. Les deux granulomètres définissent des classes de particules (32 pour le Mastersizer, et 24 pour le nanosizer), et pour chaque classe  $[L_{i-1}, L_i]$  donnent la fraction massique de cristaux dans cette classe  $i$  :

$$g_i^o = \frac{\Delta M_i}{M_o} \quad (\text{II-1})$$

Or, par définition, la distribution de tailles des particules en masse (ou en volume)  $g(L)$  est donnée par :

$$M = M_o \int_0^{\infty} g(L) dL \quad (\text{II-2})$$

d'où :

$$g(L) = \frac{1}{M_o} \frac{dM}{dL} \quad (\text{II-3})$$

Nous ferons donc l'approximation

$$g(\bar{L}_i) = \frac{\Delta M_i}{M_o} \cdot \frac{1}{\Delta L_i} \quad (\text{II-4})$$

avec :

$$\bar{L}_i = \frac{L_i + L_{i-1}}{2} \quad \text{et} \quad \Delta L_i = L_i - L_{i-1} \quad (\text{II-5})$$

et calculerons pour chaque classe  $g(\bar{L}_i)$ . Nous obtenons ainsi une distribution discrète de tailles en masse.

De même, la distribution de tailles en nombre  $n(L)$  est reliée à la distribution de tailles en masse par la relation :

$$g(L) = \frac{L^3 n(L)}{\int_0^{\infty} L^3 n(L) dL} \quad (\text{II-6})$$

Le terme au dénominateur est directement proportionnel à la concentration  $C_{\text{SiO}_2}$  de silice en suspension :

$$\phi_v \cdot \rho_p \int_0^{\infty} L^3 n(L) dL = C_{\text{SiO}_2} \quad (\text{II-7})$$

où :

$\phi_v$  est le facteur de forme volumique. Les particules étant assimilées à des sphères, il sera égal à  $\pi/6$ ,

$\rho_p$  est la masse volumique des particules. Elle est supposée constante durant toute la précipitation, et égale à celle des particules élémentaires de silice, soit  $\rho_p = 2250 \text{ kg/m}^3$ ,

$C_{\text{SiO}_2}$  est la concentration massique de silice en suspension ( $\text{kg/m}^3$ ).

On en déduit :

$$n(L) = \frac{C_{\text{SiO}_2}}{\phi_v \cdot \rho_p} \cdot \frac{g(L)}{L^3} \quad (\text{II-8})$$

On accède ainsi à la distribution discrète de taille des particules, en nombre.

La difficulté réside ici dans la mesure de la concentration  $C_{\text{SiO}_2}$ . Celle-ci est égale à :

$$C_{\text{SiO}_2} = C_t - C \quad (\text{II-9})$$

où :

$C_t$  est la concentration totale en silice dans le réacteur, calculée à partir des débits et concentration en réactifs,

$C$  est la concentration en silice en solution.

Cependant, comme nous le verrons au II.3.2.2., la mesure de cette dernière concentration est fort délicate.

Les calculs seront effectués à l'aide du logiciel Excel. Pour chaque expérience et pour chaque prélèvement, les distributions en masse et en nombre, ainsi que leurs moments (par une relation analogue à la relation II-10) ci-dessous seront systématiquement calculés :

$$m_j = \sum_i \bar{L}_i^j \cdot n(\bar{L}_i) \cdot \Delta L_i \quad (\text{II-10})$$

où  $m_j$  est ici le moment d'ordre  $j$  de la distribution en nombre.

Précisons pour finir que, comme nous le verrons aux chapitres III et IV, nous n'avons jamais observé la présence significative de particules dans les gammes nanométriques et micrométriques. Lorsque les particules sont de tailles inférieures au micron, leur analyse au Mastersizer, dans la gamme 1 - 600  $\mu\text{m}$ , ne conduit à aucune information (coefficient d'obscurisation du signal quasiment nul). Dans le cas contraire, l'analyse au nanosizer d'un produit micrométrique indique clairement des tailles de particules supérieures au micron. Nous n'avons donc jamais eu à faire de "raccordement" entre les distributions issues des deux appareils de mesure de tailles des particules.

Un exemple de fichier Excel ainsi obtenu est présenté en annexe B.

## 2.2. LES MICROSCOPES ÉLECTRONIQUES

Nous présentons ci-dessous les Microscopes Électroniques à Balayage (MEB) et à Transmission (MET). Nous expliquerons tout d'abord le principe de fonctionnement, commun aux deux appareils, puis traiterons séparément des aspects techniques et pratiques.

### 2.2.1. Principe

Ces deux appareils fonctionnent sous un vide poussé. Des électrons sont produits en chauffant un filament de tungstène et accélérées sous l'action d'une tension (comprise entre 5 et 30 kV pour le MEB et 60 et 120 kV pour le MET) pour former un faisceau concentré. Celui-ci est focalisé par des bobines électromagnétiques, pour aboutir à un pinceau très fin. Le faisceau d'électrons ainsi obtenu est projeté contre l'échantillon. Sous l'action du choc plusieurs espèces apparaissent :

- des électrons secondaires, qui sont des électrons excités puis arrachés de la surface de l'échantillon. Ils décrivent le relief de la surface, entre 1 et 10 nm de profondeur :
- des électrons réfléchis
- des électrons transmis, dans le cas d'un échantillon mince,
- des électrons absorbés pris en compte sous la forme d'un courant consommé par l'échantillon
- des rayons x
- des photons

### **2.2.2. Le Microscope Électronique à Balayage**

Dans le cas de la Microscopie Électronique à Balayage, les électrons secondaires sont collectés par des détecteurs spécifiques. Les signaux sont amplifiés, puis transmis à un tube cathodique qui fournit l'image de l'objet observé.

Les échantillons sont donc "métallisés" avant leur observation, en pulvérisant une couche d'or-palladium à leur surface, ce qui favorise l'excitation et l'arrachement des électrons secondaires de surface.

Le MEB permet donc l'observation de surfaces, mais ne donne aucune information sur la structure de l'échantillon. Il est de plus limité à des tailles supérieures à 100 nm.

Le MEB disponible au laboratoire (JEOL JSM-T 330 A) nous permettra surtout d'observer la forme des gros agglomérats de silice formés en fin de réaction. Comme le montrent les planches hors-texte (annexe D-2) nous observerons des particules compactes, de plusieurs centaines de microns et de surface assez rugueuse.

Un doute subsiste quant à la représentativité des objets observés. En effet, les produits analysés au MEB doivent être parfaitement secs. L'échantillon sera donc filtré (sur une membrane de porosité 0,22  $\mu\text{m}$ ), lavé, sur la membrane, à l'alcool et séché à température ambiante. Il se peut ainsi que les particules se collent ou s'agglomèrent durant la filtration ou le séchage. L'observation risque alors de ne plus être représentative de l'état des particules en solution. Il est par exemple impossible de savoir de cette façon si des particules élémentaires (de quelques nanomètres) subsistent en présence des agglomérats.

Pour ces raisons, nous n'observerons pas systématiquement nos produits au MEB.



### 2.2.3. Le Microscope Électronique à Transmission

Ce sont cette fois-ci les électrons transmis qui reconstituent l'image de l'échantillon qui doit donc être très fin (inférieur à 2  $\mu\text{m}$ ). Le faisceau transmis est ensuite élargi, et l'on observe directement sur le fond de l'appareil une image en "négatif" de l'objet observé.

La suspension contenant les particules à observer est cette fois-ci déposée sur un support spécifique. Il s'agit de petites grilles en cuivre recouvertes de collodion (film plastique en formvar, très fin) afin que les petites particules ne passent pas à travers le maillage. Ces grilles sont préalablement traitées (Vacher, 1994) afin que les particules élémentaires ne s'agglomèrent pas lors du séchage du soluté. Le séchage est effectué à température ambiante.

Contrairement au MEB, le MET permet donc l'observation de la structure interne des particules, si celles-ci ne sont pas trop épaisses. Comme le montrent les planches hors-texte, il est possible d'observer les agglomérats de silice mais aussi les particules élémentaires avant leur agglomération.

La méthode de préparation des échantillons (pas de filtration, traitement préalable des grilles MET) laisse à penser que l'observation est représentative de l'état des particules en solution.

Les informations issues du MET sont ainsi beaucoup plus riches que celles obtenues à partir du MEB. Cependant, nous ne disposons pas d'un MET au laboratoire. Des observations seront donc réalisées ponctuellement au Centre de Recherches Rhône Poulenc d'Aubervilliers (CRA), mais tous nos produits ne seront pas systématiquement caractérisés par Microscopie Électronique à Transmission.

### 3. LES MÉTHODES DE CARACTÉRISATION

Nous distinguerons ci-après les méthodes physiques de caractérisation des poudres à l'issue de leur séchage, des méthodes chimiques de caractérisation des solutions, permettant d'analyser les échantillons liquides obtenus par prélèvements au cours du temps.

#### 3.1. LES MÉTHODES PHYSIQUES

Les trois méthodes présentées dans ce paragraphe permettent de caractériser le produit fini, obtenu après séchage. La surface BET et la distribution de tailles des pores donnent une estimation de la taille des nanoparticules constituant les agglomérats, alors que les forces de cohésion sont quantifiées par ultrasons.

##### 3.1.1. Surface spécifique

La surface spécifique des silices précipitées est mesurée à l'azote, par la méthode BET. Cette méthode, développée en 1938 par Brunauer, Emmet et Teller reste la plus couramment employée. Elle suppose une adsorption multimoléculaire, décrite selon l'isotherme :

$$\frac{P}{V_a (P_o - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C - 1}{V_m \cdot C} \frac{P}{P_o} \quad (\text{II-11})$$

où :

$P$  est la pression d'équilibre de l'adsorption,

$P_o$  est la pression de saturation du gaz adsorbé sur l'échantillon à la température du bain de refroidissement,

$V_a$  est le volume adsorbé à la pression  $P$ ,

$V_m$  est le volume adsorbé sur une couche monomoléculaire,

$C$  est une constante dépendant de l'énergie d'adsorption.

La surface spécifique  $S$  (en  $\text{m}^2/\text{g}$ ) se déduit du volume monomoléculaire  $V_m$  et de la surface moléculaire  $a_m$  du gaz adsorbé par :

$$S = \frac{Z a_m V_m}{w} \quad (\text{II-12})$$

où :

$Z$  est la quantité de molécules adsorbées dans 1 ml :

$$Z = \frac{\mathcal{N}}{22414} \quad (\text{II-13})$$

et  $w$  le poids de l'absorbant.

L'appareil utilisé pour la mesure de surface spécifique est un Sorptomatic 1900 Carlo Erba, relié, via un logiciel de commande et d'acquisition, à un ordinateur PC. La mise sous vide des échantillons est effectuée à l'aide d'une vanne à aiguille, afin d'éviter les trop brusques variations de pression dans l'éprouvette de mesure, ce qui aurait pour effet d'entraîner la poudre dans tout l'appareillage. Cette étape dure environ 4 heures. Elle est suivie d'un dégazage à 200°C pendant 2 heures. La mesure proprement dite est entièrement automatisée. Elle prend de 10 à 15 heures, selon le degré de précision requis et la masse de l'échantillon.

Pour de plus amples informations, nous renvoyons le lecteur au mode d'emploi de l'appareil ou à la notice technique (disponible au LSGC) que nous avons écrite en début de thèse.

La représentativité et la reproductibilité des mesures ont été validées en comparant, pour de mêmes échantillons, les surfaces mesurées au CRA (Service CPC) et au LSGC. Les résultats sont présentés ci-dessous. L'erreur est inférieure à 1%. Elle est principalement due à la pesée des échantillons.

	Mesure LSGC S (m <sup>2</sup> /g)	Mesure CRA S (m <sup>2</sup> /g)
Produit 1	215	211
Produit 2	350	351
seconde mesure	351	-
Produit 3	440	-
seconde mesure	444	-

Tableau II-1 : Comparaison des surfaces spécifiques mesurées au LSGC et au CRA.

Le diamètre des nanoparticules est inversement proportionnel à la surface spécifique. En effet, les particules de silice ne sont pas microporeuses, et la surface mesurée est celle d'un enchevêtrement de billes élémentaires. Si l'on néglige la perte de surface par agglomération, on a alors :

$$S = \frac{\pi d^2}{\frac{\pi}{6} d^3 \rho_p} \quad (\text{II-14})$$

où  $d$  est le diamètre des nanoparticules et  $\rho_p$  leur masse volumique (2250 kg/m<sup>3</sup>).

Soit :

$$S = \frac{2720}{d} \quad (\text{II-15})$$

avec  $d$  en nm et  $S$  en  $\text{m}^2/\text{g}$

Enfin, précisons que la surface spécifique est un paramètre important dans l'industrie. De nombreuses applications des silices dépendent principalement de leurs surfaces. Nous mesurerons systématiquement la surface BET des produits que nous synthétiserons.

### 3.1.2. Distribution de tailles des pores

Le volume des pores est généralement mesuré par porosimétrie au mercure. Le rayon d'un pore se déduit de la pression de mercure par la relation de Washburn (1921) :

$$r_p = \frac{2 \gamma \cos \theta}{P} \quad (\text{II-16})$$

où :

$\gamma$  est la tension de surface du mercure ( $485 \cdot 10^{-3} \text{ J/m}^2$ ),

$\theta$  est l'angle de mouillage du mercure ( $140^\circ$ ),

$P$  la pression appliquée,

$r_p$  est le rayon des pores.

La courbe de porosité représentant la quantité de mercure pénétrée dans l'échantillon en fonction du rayon des pores décrit alors la distribution en taille de pores. Les diamètres des pores varient de quelques nanomètres à  $200 \mu\text{m}$ .

Cependant, pour des raisons techniques (pas de porosimètre au mercure en état de marche au LSGC début de thèse) nous avons déterminé les distributions de tailles de pores, à l'azote, à l'aide du Sorptomatic 1900 utilisé pour la mesure des surfaces. Les distributions de tailles des pores sont alors mesurées durant la désorption selon la méthode BJH (Barret, Joyner et Halenda, 1951). Les pores sont supposés cylindriques, et leur rayon est déterminé à partir de l'épaisseur  $t$  de la couche adsorbée avant que la condensation capillaire ne se produise :

$$t = \sigma \left( \frac{5}{\ln \left( \frac{P_0}{P} \right)} \right)^{1/3} \quad (\text{II-17})$$

où  $\sigma$  est l'épaisseur d'une simple couche moléculaire d'azote (3,54 Å),

et du rayon  $r_c$  des capillaires obtenu par la relation de Kelvin :

$$r_c = \frac{2 V_{N_2} \gamma_{N_2} \cos \theta_{N_2}}{R T \ln \left( \frac{P_0}{P} \right)} \quad (\text{II-18})$$

où :

$V_{N_2}$  est le volume molaire de l'azote condensé (34,68 ml/mol),

$\gamma_{N_2}$  est la tension de surface de l'azote condensé ( $8,72 \cdot 10^{-3} \text{ J/m}^2$ ),

$\theta_{N_2}$  est l'angle de mouillage de l'azote condensé ( $\theta_{N_2} = 0^\circ$ ).

Les distributions de tailles de pores ainsi obtenues sont plus réalistes que celles déterminées à partir de mercure (Minihan et coll., dans Bergna, 1994). En effet, les pressions de mercure sont généralement telles qu'elles écrasent l'échantillon, faisant ainsi disparaître les pores les plus petits.

Les distributions de tailles des pores mesurées à l'azote nous renseignent alors sur la microporosité des silices. Elles nous permettent principalement d'estimer la monodispersité des particules élémentaires et de valider la mesure de la surface BET. Il est en effet possible de calculer la surface spécifique à partir du volume et de la taille des pores. Cependant, la surface mesurée de cette façon est toujours supérieure (de 10 à 20 %) à la surface BET, car les pores sont assimilés, lors du calcul, à des cylindres, alors que, dans la réalité il semble que ceux-ci soient de forme conique.

D'un point de vue industriel, la distribution de tailles des pores donne des indications sur les possibilités d'utilisation de la silice comme catalyseur. Il est ainsi possible de savoir si les pores pourront ou non servir de sites catalytiques pour une réaction précise.

Les distributions de tailles des pores, obtenues en même temps que les surfaces BET, seront mesurées pour chacun de nos échantillons.

### 3.1.3. Cohésion des agglomérats

La cohésion des agglomérats de silice est estimée à partir d'un test de désagglomération sous ultrasons.

Une quantité précise de silice atomisée (2 grammes - voir chapitre IV, paragraphe 3.1.3. les différentes techniques de séchage utilisées) est dispersée dans de l'eau (50 ml). La suspension ainsi obtenue est agitée, puis désagglomérée par ultrasons pendant 3 mn 30 s. Le sonificateur utilisé est de marque Vibracell, d'une puissance de 600 W. Après désagglomération, le produit est analysé au Mastersizer.

Le taux de fines, c'est à dire de particules élémentaires désagglomérées, invisibles au Mastersizer est quantifié par un facteur  $F_d$  de désagglomération (Test de désagglomération Cilas - CRA, 1993). Le facteur de désagglomération est le rapport de la concentration en silice de la suspension désagglomérée à la concentration mesurée par le Mastersizer. Le facteur  $F_d$  est donc d'autant plus élevé que la silice présente une grande aptitude à la désagglomération.

Ce test, mis au point à Aubervilliers, est représentatif du comportement d'une poudre de silice atomisée mise en suspension et soumise à une forte agitation pendant plusieurs heures. Le facteur  $F_d$  est un paramètre industriel important : lorsque les silices sont utilisées pour le renforcement de produits élastomères, le renforcement est d'autant plus important que les particules sont fines et régulièrement dispersées dans le polymère. Des silices de haute redispersibilité sont donc particulièrement adaptées à de telles applications.

La redispersibilité des silices étant un des points importants de notre étude, le facteur  $F_d$  sera mesuré pour chacun des produits que nous synthétiserons.

## **3.2. LES MÉTHODES CHIMIQUES**

Nous présentons ci-après deux méthodes chimiques qui permettent de caractériser les solutions de silice.

### **3.2.1. Surface spécifique par titration**

Cette méthode a été développée par Sears (1956) pour déterminer la surface spécifique de particules colloïdales. Il s'agit d'une titration rapide de surface de la silice par de la soude, dans un milieu contenant 20 % de chlorure de sodium, entre pH 4 et 9. Le volume de base ajouté est une fonction linéaire de la surface spécifique. Cette méthode est rapide, et présente l'avantage de pouvoir être appliquée aux poudres aussi bien qu'aux solutions.

Cependant, les résultats obtenus par cette méthode ne sont pas représentatifs (jusqu'à 100 % d'erreur pour certaines mesures) des surfaces mesurées par la méthode B.E.T.

C'est ce pourquoi nous ne l'avons pas appliquée.

### 3.2.2. Dosage de la silice en solution

Le principe du dosage de la silice en solution est basé sur la réaction de l'acide molybdique avec le monomère  $\text{Si}(\text{OH})_4$  pour former l'acide silicomolybdique  $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ . Ce produit est jaune, et il est donc possible de mesurer sa concentration par spectrophotométrie à 425 nm.

La méthode de dosage est précisément décrite dans les livres de Iler (1979) et de Charlot (1961). Elle a été mise en oeuvre au laboratoire par Barthélémy (1996).<sup>4</sup> Nous avons ainsi pu mesurer les concentrations de silice en solution pour des expériences réalisées en continu et en semi-continu.

Toutefois ces mesures ne permettent pas d'accéder aux sursaturations locales (notamment aux points d'injection des réactifs, où ont lieu les réactions), mais uniquement aux sursaturations globales de silice en solution. Ces valeurs nous permettront principalement de quantifier la concentration  $C_{\text{SiO}_2}$  de silice en suspension (paragraphe 2.2.1.2. de ce même chapitre).

Les dosages réalisés ont conduit à des concentrations globales de silice en solution comprises entre 0,6 et 1 g/l, quels que soient l'avancement de la réaction ou les conditions opératoires. Ces valeurs correspondent d'une manière générale à des sursaturations comprises entre 2 et 3.

L'absence d'autre méthode de dosage ne nous a pas permis de valider les mesures effectuées. Il est ainsi fort possible que les particules présentes en solution (principalement les nanoparticules, qui passent à travers les filtres les plus fins, et sont quasiment impossible à retirer de la solution) réagissent avec l'acide molybdique et faussent les résultats. Ce phénomène a été reporté par Fleming (1981) : la formation d'acide silicomolybdique appauvrit le milieu en acide monosilicique, si bien que les particules en solution auront tendance à se dissoudre pour ramener le système à l'équilibre. La densité optique augmente alors de façon continue, et la valeur exacte de la concentration est obtenue en extrapolant la valeur de la densité optique à l'instant initial du dosage. Malheureusement, nous n'avons pas, lors de nos mesures, suivi l'évolution de la densité optique en fonction du temps. Les concentrations mesurées sont donc supérieures aux concentrations réelles de silice en solution.

La méthode de dosage ainsi développée nous a donc permis de vérifier que les concentrations de silice en solution (ou les sursaturations globales) sont faibles, mais pas de mesurer leurs valeurs exactes. Nous accepterons donc l'idée de faibles sursaturations. Nous

prendrons, pour le calcul de la concentration  $C_{SiO_2}$  de silice en suspension des rapports de sursaturation égaux à 1.





**CHAPITRE III : NUCLÉATION, CROISSANCE ET  
AGRÉGATION DES PARTICULES DE SILICE**

Avant de chercher à mettre au point un procédé conduisant à l'obtention d'un produit filtrable et redispersable, il nous a semblé important de bien comprendre les mécanismes de formation du précipité de silice. Dans ce but, nous avons étudié la nucléation, la croissance et l'agrégation des particules élémentaires de silice.

Ce troisième chapitre comprend donc deux parties. La première décrit les études concernant la nucléation et la croissance des particules de silice. L'observation par MET des nucléi, puis des particules élémentaires nous a permis d'estimer les cinétiques de nucléation et de croissance, et surtout de comprendre le déroulement de ces deux étapes en fonction du temps. La seconde partie traite de l'agrégation des particules élémentaires pour former le précipité. L'observation de l'évolution de la distribution de tailles des particules en fonction du temps nous a permis d'appréhender le phénomène d'agrégation, de proposer une loi cinétique rendant compte de l'évolution des propriétés du précipité, et de mettre en évidence les paramètres hydrodynamiques ou physico-chimiques jouant un rôle dans cette étape.

## **1. NUCLÉATION ET CROISSANCE DES PARTICULES DE SILICE**

Commençons par décrire séparément l'étude de chacun de ces deux mécanismes.

### **1.1. NUCLÉATION DE LA SILICE**

Comme nous l'avons vu au chapitre I, les différents résultats publiés décrivant la nucléation des particules de silice ne sont pas en accord les uns avec les autres. Afin de bien comprendre comment sont générées les particules en solution, nous avons donc cherché à observer directement les nucléi. La méthode que nous utilisons est la même que celle mise en oeuvre par Angerhöfer (1994).

#### **1.1.1. Montage expérimental**

Le montage expérimental que nous avons utilisé pour cette étude est présenté page suivante.

Il s'agit d'un réacteur de 20 litres agité par une turbine Mixel TT, et alimenté en acide et en silicate par un tube en T. Les réactifs sont alimentés à température ambiante, et à mêmes débits par deux pompes péristaltiques. La température dans le réacteur est maintenue à 80° C par des rubans chauffants.

Le tube en T sert ici de mélangeur rapide, assurant un bon contact entre les solutions d'acide et de silicate, et permettant de limiter la nucléation à un volume connu (en l'occurrence, le volume de la partie descendante du tube en T).

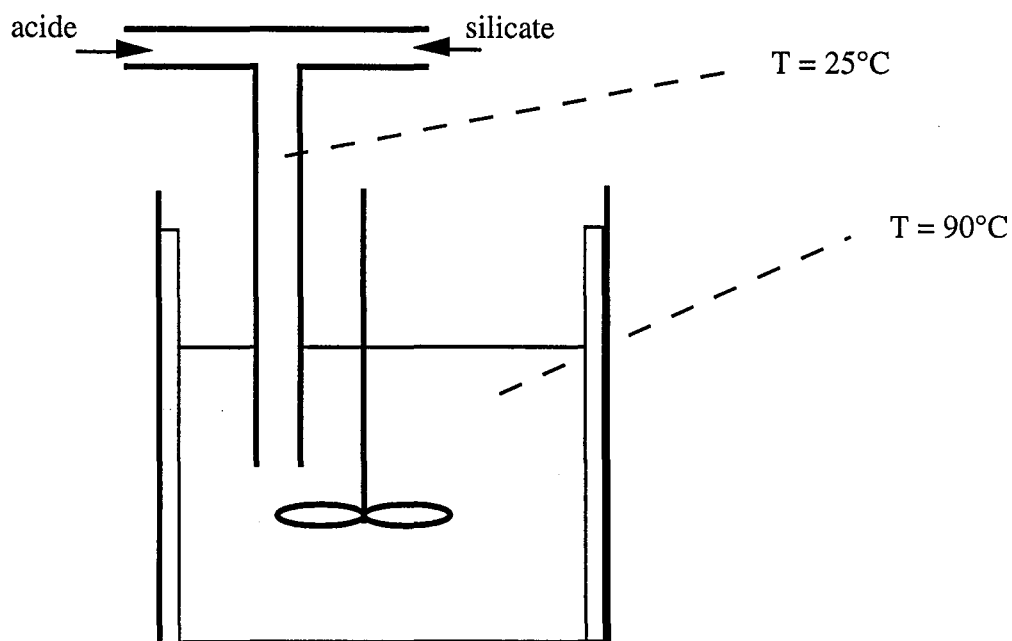


Figure III-1 : Étude de la nucléation de la silice

Cependant, afin que la nucléation ait effectivement lieu dans toute la partie descendante, il convient que le mélangeage, des réactifs se fasse dans une zone la plus petite possible, et que la nucléation ne soit pas limitée par des problèmes de mise en contact des réactifs. La figure ci-dessous illustre l'écoulement des réactifs dans le tube en T. Il est donc nécessaire que la zone de mélange soit de taille assez faible.

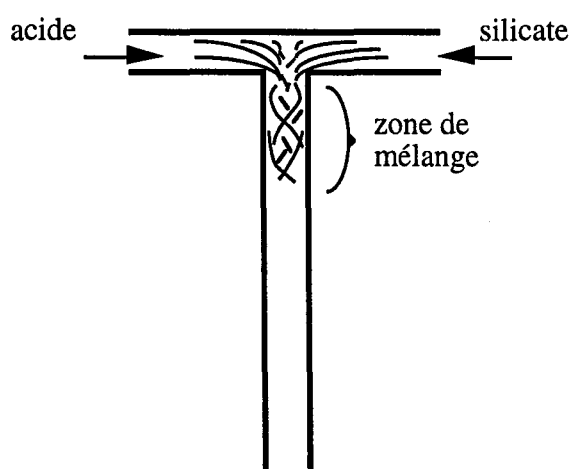


Figure III-2 : Schéma descriptif de l'écoulement dans un tube en T

Afin d'estimer la taille de la zone de mélange, nous avons réalisé divers essais avec deux solutions 0,1 M d'acide sulfurique et de soude rosie à la phénolphaléine. Le mélange est considéré parfait à la décoloration totale de la solution. Nous avons ainsi observé que la zone de

mélange est d'autant plus petite que le diamètre du tube est faible et les débits élevés. Nous avons finalement utilisé un tube de diamètre intérieur 2,5 mm et des débits d'alimentation de 200 ml/mn pour chaque réactif. Le débit total dans le tube est alors de 400 ml/mn, ce qui correspond à un nombre de Reynolds de 3 800. Nous sommes en régime faiblement turbulent, et la taille de la zone de mélange est, dans ces conditions, de l'ordre de 5 cm (la hauteur du tube en T est de 60 cm).

Par la suite, les essais réalisés avec de l'acide sulfurique et du silicate de sodium rose à la phénolphthaléine ont montré, pour les mêmes débits, que la zone de mélange était un peu plus grande, et de taille légèrement fluctuante. La couleur rose était parfois persistante sur une longueur de 15 cm. Ce phénomène est sûrement dû à la différence de viscosité (les solutions de silicate 1M sont environ 10 fois plus visqueuses que l'eau) entre les deux produits. Nous n'avons toutefois pas cherché à augmenter les débits : la perte de charge dans le tube en T est relativement importante, et il est arrivé plusieurs fois que l'un des tubes d'alimentation (en plastique, heureusement) explose !

Les débits d'alimentation du tube en T étant égaux, le rapport des concentrations en réactifs (acide/silicate) a été choisi égal à 0,75, de façon à respecter un taux de neutralisation de 75 % (c'est à dire le même taux de neutralisation que nous utiliserons pour les expériences en mode semi-fermé - Voir Chapitre IV). Notre intention première était d'utiliser une concentration en silicate de 1M, toujours afin de rendre compte le mieux possible des expériences conduites en réacteur semi-fermé. Cependant, les expériences réalisées à de telles concentrations ont systématiquement conduit à la prise en masse de la suspension (c'est à dire une agrégation infiniment rapide !) et au bouchage du tube en T. Nous avons finalement utilisé une concentration en silicate de sodium 0,66 M et une concentration en acide sulfurique de 0,5 M.

Enfin, lors d'une première campagne d'essais, nous avons observé directement le précipité s'écoulant du tube en T, selon différentes techniques (MET, diffusion laser). Nous n'avons observé aucune particule, celles-ci étant apparemment trop petites. Nous avons vu au chapitre I que les nucléi, pour des sursaturations élevées, ont des tailles inférieures au nanomètre, et comprennent dans leur structure à peine quelques motifs élémentaires de silice. Il semble difficile à l'heure actuelle, d'observer des particules élémentaires dont la taille est inférieure à quelques nanomètres. Nous avons alors choisi de laisser le précipité se déverser dans un réacteur contenant un pied de cuve d'eau et maintenu à la température de 80°C. A cette température, la vitesse de croissance est très rapide, et les particules atteignent rapidement des tailles supérieures à 5 nm (Iler, 1979), ce qui les rend plus faciles à observer.

### 1.1.2. Description des expériences

Nous avons ainsi réalisé deux expériences au centre de recherches d'Aubervilliers.

L'extrémité basse du tube en T est placée juste au-dessus de l'agitateur. L'acide sulfurique et le silicate de sodium sont simultanément injectés dans le tube en T, à débits identiques. Le précipité se déverse alors directement dans le pied de cuve d'eau. Des échantillons sont prélevés toutes les deux minutes, et rapidement dilués dans 40 ml d'une solution d'acide sulfurique préalablement ajustée à pH 1,6. On amène ainsi le précipité à pH 2, ce qui bloque la réaction. Les échantillons sont par la suite observés par MET (les observations par diffusion laser n'ayant pas été satisfaisantes).

Un tableau récapitulatif des deux expériences (N<sub>1</sub> et N<sub>2</sub>) est présenté ci-dessous.

	N <sub>1</sub>	N <sub>2</sub>
<b>Silicate</b>		
concentration	0,668 M	0,666 M
rapport molaire	3,56	3,62
densité	1,1395	1,1405
débit (ml/mn)	181,5	180,8
<b>Acide</b>		
concentration	0,499 M	0,514 M
densité	1,030	1,031
débit (ml/mn)	179,7	179,2
<b>Pied de cuve</b>		
eau	10 litres	10 litres
silicate 0,66 M	-	100 g
<b>Agitation</b>		
Mixel TT	200 trs/min	200 trs/min
<b>Temps (min)</b>		
addition simultanée	13	13
mûrissement	3	17
<b>Température (°C)</b>		
alimentation	25	25
réacteur	80	80
<b>pH</b>		
valeur moyenne	9,15	9,17

Tableau III-1 : Conditions opératoires des expériences réalisées en tube en T

### 1.1.3. Mesure des tailles de particules

Une quinzaine de photos (dont l'une est présentée en annexe D-1 à titre d'exemple) ont alors été réalisées pour chaque expérience. On remarque que les particules sont de forme pratiquement sphérique et ont toutes sensiblement la même taille. La population est monodisperse, comme si tous les nucléi grossissaient ensemble, à la même vitesse.

Différents problèmes ont été rencontrés lors de la mesure de la taille des nanoparticules. Le premier est lié aux limites de résolution du MET : Lorsque les particules sont trop petites (inférieures à 5 nm) il est impossible de les observer, et donc de réaliser la moindre photo. Nous n'avons ainsi pas pu exploiter les prélèvements effectués après 2, 4 et 6 minutes d'addition simultanée. La seconde difficulté est liée à l'exploitation des clichés : Le contraste y est très faible, et les particules y sont très denses, se chevauchant la plupart du temps. Les méthodes d'analyse d'image dont nous disposons au laboratoire ne nous ont pas permis de mesurer la taille des nanoparticules. Celles-ci ont donc été mesurées de façon manuelle. Pour ce faire, nous avons réalisé des agrandissements des clichés, mesuré (avec un simple décimètre) la taille de toutes les particules présentes sur une certaine surface puis moyenné ces valeurs (car le milieu est monodispersé) pour obtenir finalement la taille recherchée. Cette méthode n'est toutefois pas très précise, et l'incertitude quant à la taille mesurée est de l'ordre de 1/2 nanomètre.

Nous présentons ci-dessous les résultats obtenus. Les tailles indiquées sont les diamètres, en nanomètres.

temps (mn)	N <sub>1</sub> pied de cuve d'eau	N <sub>2</sub> pied de cuve chargé à 1 % en silicate
8	6,7	6,1
12	6,9	6,9
fin addition simultanée	-----	-----
14	6,9	
16	6,6	
19		6,5
22		6,3

Tableau III-2 : Mesure des tailles de particules. Expériences N<sub>1</sub> et N<sub>2</sub>

On remarque que les tailles ne varient quasiment pas au cours des deux expériences. L'incertitude sur les tailles mesurées est importante, et le nombre d'observations réalisées

durant l'addition simultanée (deux) est trop faible pour nous permettre de tirer des conclusions. Nous observons par contre que les particules n'évoluent plus lors de la phase de mûrissement. On pourra alors supposer les réactions rapides, et la sursaturation faible.

#### 1.1.4. Mesure de la vitesse de nucléation

Afin de comparer nos mesures à celles réalisées par Ontiveros, et Tavare et Garside, nous avons cherché à estimer la vitesse de nucléation.

La méthode de mesure est relativement simple. En supposant que le milieu est bien mélangé, que l'échantillon prélevé est représentatif de la suspension et que la sursaturation au sein du réacteur reste faible, on peut aisément calculer, par bilan de matière, le nombre de particules en solution à partir de leur taille.

La suite du raisonnement comporte deux hypothèses supplémentaires, plus difficiles à vérifier. On peut supposer (1) que la nucléation se fait de façon uniforme dans le tube en T, à température ambiante et que les particules grossissent ensuite dans le réacteur. En effet, les sursaturations sont élevées dans le tube et diminuent énormément, du fait de la dilution, dans la cuve. On peut donc supposer que la nucléation n'a lieu que dans le tube en T. D'autre part, le tube est bien mélangé sur (presque) toute sa longueur, et la quantité de matière utilisée pour la formation des nucléi étant très faible, il est possible de supposer la vitesse de nucléation constante le long du tube. On peut d'autre part supposer (2) qu'il y a nucléation tout au long de l'expérience, et que tous les nucléi formés vont grossir pour atteindre des tailles observables par MET. Il n'est pas sûr que cette dernière hypothèse soit vérifiée pour ces expériences. Nous y reviendrons par la suite.

Ayant fait ces hypothèses, nous pouvons relier le nombre de particules en solution au produit :

$$r_N \cdot V_T \cdot t \quad (III-1)$$

où :

$r_N$  est la vitesse de nucléation ( $\text{no.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$ ),

$V_T$  est le volume de tube en T ( $2,945.10^{-6} \text{ m}^3$ ),

$t$  est le temps d'addition simultanée (s).

Les calculs sont détaillés dans le tableau ci-après pour les prélèvements effectués à 12 minutes. Les valeurs calculées de la vitesse de nucléation pour les prélèvements effectués à 14,



16,19 et 22 minutes sont aussi indiquées dans le tableau III-3. La nomenclature est rassemblée en fin d'ouvrage.

EXPRESSION	VALEUR NUMÉRIQUE Expérience N <sub>1</sub>	VALEUR NUMÉRIQUE Expérience N <sub>2</sub>
t = 12 minutes	L = 6,9 nm	L = 6,9 nm
$V_p = \Phi_v L^3$	1,72. 10 <sup>-25</sup> m <sup>3</sup>	1,72. 10 <sup>-25</sup> m <sup>3</sup>
$m_p = \rho_p \Phi_v L^3$	3,81.10 <sup>-22</sup> kg	3,81.10 <sup>-22</sup> kg
$m_{inj} = C_s M_s r_m * (q_s t + \frac{m(V_o)}{\rho_s})$	3,1145.10 <sup>-1</sup> kg	3,2663.10 <sup>-1</sup> kg
C*	5,97.10 <sup>-3</sup> M	5,98.10 <sup>-3</sup> M
$N = \frac{m_{inj} - C^* M_s V}{m_p}$	8,04.10 <sup>20</sup> no	8,44.10 <sup>20</sup> no
$r_N = \frac{N}{V_T t}$	<b>3,79.10<sup>23</sup> no.m<sup>-3</sup>.s<sup>-1</sup></b>	<b>3,97.10<sup>23</sup> no.m<sup>-3</sup>.s<sup>-1</sup></b>
t = 14 minutes	L = 6,9 nm	-
$r_N$	<b>3,79.10<sup>23</sup> no.m<sup>-3</sup>.s<sup>-1</sup></b>	-
t = 16 minutes	L = 6,6 nm	-
$r_N$	<b>4,26.10<sup>23</sup> no.m<sup>-3</sup>.s<sup>-1</sup></b>	-
t = 19 minutes	-	L = 6,5 nm
$r_N$	-	<b>4,67.10<sup>23</sup> no.m<sup>-3</sup>.s<sup>-1</sup></b>
t = 22 minutes	-	L = 6,3 nm
$r_N$	-	<b>5,13.10<sup>23</sup> no.m<sup>-3</sup>.s<sup>-1</sup></b>

Tableau III-3 : Mesure de la vitesse de nucléation

Nous trouvons donc des valeurs de la vitesse de nucléation relativement proches les unes des autres, et variant entre 3,8 et 5,1.10<sup>23</sup> no.m<sup>-3</sup>.s<sup>-1</sup>. Comparons maintenant ces valeurs avec celles proposées dans la littérature.

### 1.1.5. Discussion

Ontiveros (1983) a développé un modèle mathématique décrivant précisément la cinétique de précipitation de la silice en milieu dilué. La vitesse de nucléation est basée sur la théorie classique de la nucléation :

$$r_N = r_{Nmax} \exp\left(\frac{-B}{\ln^2 S}\right) \quad (\text{III-2})$$

où

$$B = \frac{16 \pi \gamma^3 \mathcal{N} V_m^2}{3 (R T)^3} \quad \text{et} \quad r_{Nmax} = 10^{30} \text{ no.m}^{-3}.\text{s}^{-1} \quad \text{à } 80^\circ\text{C}$$

$$= 10^{26} \text{ no.m}^{-3}.\text{s}^{-1} \quad \text{à } 25^\circ\text{C}$$

Connaissant les valeurs de la tension superficielle  $\gamma$  ( $\gamma = 45.10^{-3} \text{ J.m}^{-2}$  - Weres et coll., 1981) et du volume molaire  $V_m$  ( $V_m = 2,71.10^{-5} \text{ m}^3$  - Makrides et coll., 1980) on en déduit la valeur du coefficient B à  $25^\circ\text{C}$  : 44,3.

Il est alors possible, connaissant les débits et concentrations en acide et silicate, ainsi que la solubilité de la silice à  $25^\circ\text{C}$  ( $2,11.10^{-3} \text{ M}$  - Iler, 1979) de calculer la sursaturation dans le tube en T. Le calcul direct de la concentration en silice par cette méthode conduit à des rapports de sursaturation supérieurs à 500 !! Ces rapports semblent très élevés. Pour de telles concentrations, il faut bien évidemment tenir compte des coefficients d'activité des espèces en solution. Toutefois, les coefficients d'activité des solutions de silicate de sodium ne semblent pas reportés dans la littérature (ni dans le livre de Iler (1979) ni dans celui de Söhnle et Garside (1992) qui recense pourtant un grand nombre de données). Nous avons alors calculé les sursaturations en silice dans le tube en T en appliquant la méthode de Bromely (citée par Söhnle et Garside - 1992) et avons sous-estimé le coefficient d'activité de l'acide monosilicique (ce qui conduit à sous-estimer la sursaturation) en prenant l'une des plus faibles valeurs reportées par Bromely. Le calcul conduit alors à des sursaturations de l'ordre de 200.

Toutefois, l'application de la relation (I-4), exprimant la taille critique des nucléi en fonction de la sursaturation, conduit, pour de tels rapports de sursaturation (ceux de 500, calculés directement, ou de 200, calculés par la méthode de Bromely), à des nucléi contenant dans leur structure moins d'un motif élémentaire de silice. Les points de fonctionnement des expériences  $N_1$  et  $N_2$  sortent donc du domaine d'application de la théorie classique de la nucléation.

Il est par ailleurs certain que, pour de telles sursaturations, la nucléation est infiniment rapide, et commence dès la rencontre des deux réactifs. Elle conduit alors très rapidement à une baisse conséquente des rapports de sursaturation dans le tube en T. Il faudrait donc tenir compte de la baisse de la sursaturation due à la nucléation dans le tube en T, et calculer, de proche en proche, les rapports de sursaturation, les vitesses de nucléation et le nombre de nucléi formés. Toutefois, ne connaissant pas les tailles des nucléi (elles ne sont sûrement plus décrites par la théorie classique de la nucléation), ni les conditions précises de mélange dans le tube en T (surtout au point de rencontre des deux réactifs, où les sursaturations sont les plus élevées), il ne nous est pas possible d'estimer l'évolution de la sursaturation dans le tube en T pour les expériences  $N_1$  et  $N_2$ .

Nous nous contenterons donc, pour comparer nos résultats avec ceux d'Ontiveros, des expressions des rapports de sursaturation calculées à partir des débits et concentrations en acide et silicate et des coefficients d'activité (méthode de Bromely). Nous garderons cependant en mémoire que les sursaturations réelles sont sûrement plus faibles.

Nous avons donc :

$$S_{N1} = 215$$

$$S_{N2} = 218$$

où  $S_{N1}$  et  $S_{N2}$  sont les rapports de sursaturations dans le tube T pour les expériences  $N_1$  et  $N_2$ .

On en déduit les valeurs moyennes du coefficient pré-exponentiel

$$r_{N \max N1} = 1,73 \cdot 10^{24} \text{ no.m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$r_{N \max N2} = 2,15 \cdot 10^{24} \text{ no.m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

Encore une fois, ces valeurs sont très proches l'une de l'autre, mais environ 50 fois plus faibles que celles proposées par Ontiveros. Précisons pour finir que l'utilisation, pour la comparaison des vitesses maximales, de rapports de sursaturation plus faibles, comme le laisse supposer l'idée d'une nucléation rapide, consommant beaucoup de matière en solution, conduit à une augmentation des valeurs calculées de  $r_{N \max N1}$  et  $r_{N \max N2}$ . Ceci aurait tendance à rapprocher nos expériences du modèle développé par Ontiveros.

Tavare et Garside (1987 et 1993) ont proposé une étude complète de la précipitation de la silice en mode semi-fermé. La résolution du bilan de population par la méthode des moments leur a permis d'exprimer les différentes vitesses en termes de "variables observables". Dans les

conditions des expériences  $N_1$  et  $N_2$ , l'expression proposée de la vitesse de nucléation conduit à une valeur de  $1,7.10^{11}$  no.m<sup>-3</sup>.s<sup>-1</sup>.

Ce dernier résultat est bien loin de la vitesse que nous avons trouvée.

Finalement, il semblerait que nos observations expérimentales se rapprochent le plus du modèle basé sur la théorie classique de la nucléation. Cependant, ces résultats sont à prendre avec une certaine réserve : l'hypothèse selon laquelle il y a nucléation pendant toute la durée de l'addition simultanée est difficile à vérifier. Nous n'avons en effet pas pu observer les nucléi, et nous ne savons pas comment ils grossissent en solution. Une chose est cependant sûre : nous sommes en présence d'une population de particules élémentaires monodispersées. Il se peut qu'il y ait alors nucléation puis croissance des particules (hypothèse de Lamer), ou bien que l'on soit en présence d'une croissance par agrégation des nucléi (phénomène proposé par Zukoski), les tailles mesurées résultant alors d'un arrêt de l'agrégation des nucléi en raison de la stabilité atteinte par les particules élémentaires. Ces tailles seraient alors fonction des conditions physico-chimiques. Il semble difficile de trancher à l'heure actuelle, mais dans les deux cas, la vitesse de nucléation mesurée ci-dessus ne reflète pas la réalité des choses.

Afin d'apporter des éléments de réponse, essayons de comprendre comment se déroulent les phénomènes de croissance des particules de silice en solution.

## 1.2. CROISSANCE DES PARTICULES DE SILICE

Nous possédons peu de données concernant la croissance des particules de silice en solution. En plus du modèle mathématique développé par Fleming (Chapitre I) nous savons que la croissance est limitée par l'intégration du soluté aux particules (Makrides et coll., 1980; Weres et coll., 1981; Fleming, 1983) et qu'elle est très rapide jusqu'à ce que les particules atteignent une taille de 7 à 8 nm à 80°C (Iler, 1979). Nous disposons d'autre part des hypothèses émises par Zukoski, mais celles-ci ayant été établies dans le cas de précipitations à partir d'alkoxysilane, nous pouvons difficilement les appliquer directement à notre étude. Nous avons donc cherché à en savoir un peu plus, en suivant l'évolution de la taille des nanoparticules en fonction du temps.

### 1.2.1. Montage expérimental

Le montage expérimental que nous avons utilisé est présenté ci-contre. Il s'agit d'un réacteur de 20 litres agité par une turbine Mixel TT et pouvant être maintenu en température par des rubans chauffant. (C'est le même réacteur que celui utilisé pour les expériences  $N_1$  et  $N_2$  concernant la nucléation). Il est alimenté cette fois-ci par des jets d'impact dont le schéma et la

description sont présentés au chapitre IV. Précisons simplement qu'il s'agit de deux tuyères coaxiales projetant les deux jets de liquide (acide et silicate) l'un contre l'autre. Les jets d'impact sont ici placés juste au-dessus de la turbine Mixel. Ajoutons enfin qu'ils ont été préférés au tube en T car ils permettent des temps d'addition simultanée plus longs (le tube en T s'encrasse rapidement, ce qui limite les temps d'expérience) et, comme nous le verrons, conduisent à des tailles de particules élémentaires plus élevées.

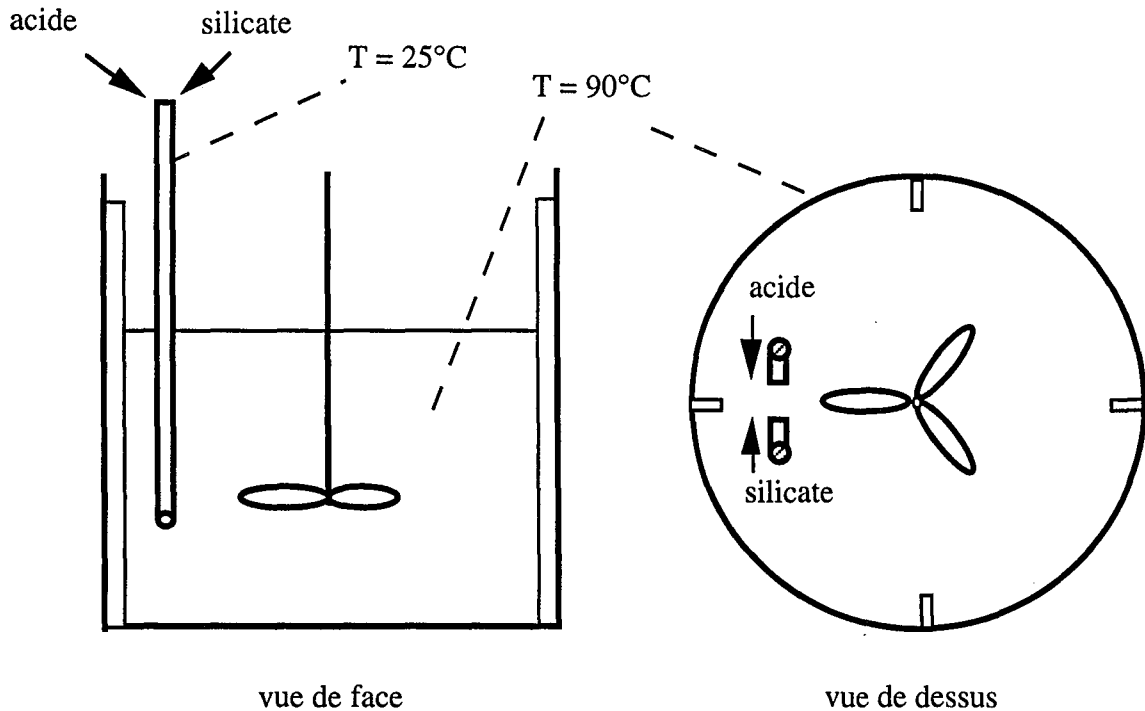


Figure III-3 : Étude de la croissance des particules de silice

### 1.2.2. Description de l'expérience

Un tableau récapitulatif de l'expérience  $C_1$  est présenté page suivante. Une seule expérience de suivi de taille des nanoparticules par MET a ainsi été réalisée au Centre de Recherches d'Aubervilliers. Le mode opératoire que nous avons suivi est directement tiré de celui utilisé pour les expériences en mode semi-fermé, en réacteur de 10 litres (voir Chapitre IV). Les concentrations et débits d'alimentation ont donc été conservés, alors que, le volume du réacteur passant de 10 à 20 l, les volumes et temps d'addition ont été multipliés par 2.

De même que pour les expériences  $N_1$  et  $N_2$ , des échantillons de 10 ml ont régulièrement été prélevés, trempés à pH 2 et analysés au MET. Une quinzaine de clichés MET a été réalisée. Nous avons bien évidemment eu les mêmes difficultés à les analyser.

<b>Silicate</b>	
concentration	0,996 M
rapport molaire	3,62
densité	1,210
débit	172,2 ml/mn
<b>Acide</b>	
concentration	0,998 M
densité	1,061
débit	132,7 ml/mn
<b>Pied de cuve</b>	
eau	12 672 g
silicate 1M	128 g
<b>Agitation</b>	
Mixel TT	220 trs/min
<b>Temps (mn)</b>	
addition simultanée	16 mn 40 s
mûrissement	10 mn
<b>Température (°C)</b>	
alimentation	25
réacteur	80
<b>pH</b>	
valeur moyenne	9,2

Tableau III-4 : Conditions opératoires de l'expérience C1

### 1.2.3. Exploitation des résultats

#### 1.2.3.1. Particularité du régime de croissance

Comme nous l'avons fait précédemment, il est possible, connaissant la taille des particules et moyennant quelques hypothèses simples (le milieu est bien mélangé, l'échantillon prélevé est représentatif de la suspension, la sursaturation reste faible) de calculer le nombre de particules en solution. Nous ne détaillons pas le calcul. Les tailles et nombres de particules en solution sont présentés ci-contre.

On remarque donc des tailles de particules supérieures à celles des expériences N<sub>1</sub> et N<sub>2</sub>. Il semblerait donc que les jets d'impact conduisent, dans ces conditions, à un mélange moins intime entre les réactifs, ce qui ralentit la nucléation des particules au profit de leur croissance.

temps (mn)	tailles (nm)	nombre de particules en solution (no)
4	6	$6,65 \cdot 10^{20}$
8	7,5	$6,44 \cdot 10^{20}$
12	8,5	$6,51 \cdot 10^{20}$
16	9,4	$6,36 \cdot 10^{20}$
fin d'addition simultanée	-----	-----
22	9,5	$6,41 \cdot 10^{20}$
27	9,4	$6,61 \cdot 10^{20}$

 Tableau III-5 : Tailles et nombres de particules en solution - Expérience C<sub>1</sub>

Par ailleurs (aux erreurs de mesure près) le nombre de particules en solution reste constant tout au long de l'expérience. Il semblerait donc que nous soyons en régime de croissance à nombre constant de particules. Quantifions alors la part de matière ajoutée durant l'addition simultanée utilisée pour la croissance des particules.

Pour ce faire, comparons la variation de masse de l'ensemble des particules lors de la croissance (le nombre de particules est supposé constant, nous prendrons  $N = 6,50 \cdot 10^{20}$ , la valeur moyenne) :

$$\frac{d(N m_p)}{dt} = N \frac{d(\Phi_v \rho_p L^3)}{dt} = 3 N \Phi_v \rho_p L^2 \frac{dL}{dt} \quad (\text{III-3})$$

où  $m_p$  est la masse d'une particule élémentaire de silice,

à la quantité de matière introduite durant l'addition simultanée :

$$\frac{d m_{inj}}{dt} = q_s C_s M_s r_m \quad (\text{III-4})$$

où  $q_s$  est le débit d'alimentation en silicate.

Les résultats sont présentés dans le tableau page suivante. Le calcul de la quantité  $\frac{dL}{dt}$  (la vitesse de croissance) a été effectué à partir des variations de tailles mesurées en fonction du temps. Les vitesses à 4 et 16 minutes ont été estimées à partir de formules à 3 points (Perry et Chilton).

temps (mn)	$G = \frac{dL}{dt}$ (m.s <sup>-1</sup> )	$\frac{d(N m_p)}{dt}$ (kg.s <sup>-1</sup> )	$\frac{d(m_{inj})}{dt}$ (kg.s <sup>-1</sup> )
4	7,3.10 <sup>-12</sup>	5,94.10 <sup>-4</sup>	6,23.10 <sup>-4</sup>
8	5,2.10 <sup>-12</sup>	6,64.10 <sup>-4</sup>	6,23.10 <sup>-4</sup>
12	3,9.10 <sup>-12</sup>	6,48.10 <sup>-4</sup>	6,23.10 <sup>-4</sup>
16	3,5.10 <sup>-12</sup>	7,09.10 <sup>-4</sup>	6,23.10 <sup>-4</sup>

Tableau III-6 : Comparaison entre les quantités de matière injectées et utilisées pour la croissance

Au vu des résultats, nous pouvons donc affirmer que toute la matière injectée durant l'addition simultanée participe à la croissance des particules. La nucléation a donc lieu au tout début de l'addition simultanée, ou bien dans le pied de cuve. Il nous est toutefois difficile de trancher, car nous n'avons jamais pu observer les nucléi, ni dans le pied de cuve, ni tout au début de l'addition simultanée.

Ainsi, tout se passe comme s'il y avait d'abord nucléation d'une certaine quantité de particules, puis croissance à nombre constant.

Avant d'envisager les conséquences de ces observations, comparons les résultats que nous avons obtenus avec le modèle de Fleming.

### 1.2.3.2. Comparaison avec le modèle de Fleming

Le modèle développé par Fleming (1981) décrit la croissance des particules (pour  $C > C_x$ ,  $C_x = 6,66.10^{-3}$  M dans le cas présent) par la relation (I-36) :

$$-\frac{dC}{dt} = k_o \exp \left( \frac{A_{DH} \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \right) A_s [SiO^-] (C - C_x) \quad (I-36)$$

dont la nomenclature est précisée au chapitre I.

Un bilan de matière sur le réacteur semi-fermé pendant l'addition simultanée nous permettra de vérifier si le modèle de Fleming permet de décrire une croissance à nombre constant de particules.

Nous raisonnerons en quantité de matière plutôt qu'en concentration, car le volume du réacteur varie au cours du temps. La conservation de matière impose :



$$\frac{d(C V)}{dt} = q_s C_s r_m - k (C - C_x) V \quad (\text{III-5})$$

où

$$k = k_0 \exp\left(\frac{A_{DH} \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}\right) \cdot A_s \cdot [\text{SiO}^-] \quad (\text{III-6})$$

- La valeur calculée de la constante  $A_{DH}$  à 80°C est de 0,39. La force ionique  $I$  est calculée en prenant en compte uniquement les ions sulfate et sodium, dont les concentrations sont bien supérieures à celles des autres espèces ioniques en solution. La surface spécifique  $A_s$  sera calculée à partir du nombre et de la taille des particules à chaque instant. La concentration en sites silanolates de surface est maximale pour des pH supérieurs à 9. L'expérience ayant été réalisée à un pH de 9,2, nous prendrons  $[\text{SiO}^-] = 1/\text{nm}^2 = 1,667 \cdot 10^{-6} \text{ mol.m}^{-2}$ .
- $q_s$  et  $C_s$  sont respectivement le débit et la concentration en silicate.
- $V$  est le volume total, égal à  $Q t + V_0$ .

Les différentes valeurs numériques calculées en fonction du temps sont présentées ci-après.

temps (mn)	4	8	12	16
$I \text{ (mol.l}^{-1}\text{)}$	0,26	0,30	0,33	0,35
$A_s \text{ (m}^2\text{.l}^{-1}\text{)}$	5243	7537	8964	10 206
$k \text{ (min}^{-1}\text{)}$	38,4	58,2	72,1	82,8
$C \text{ mol.l}^{-1}$	$8,66 \cdot 10^{-3}$	$8,23 \cdot 10^{-3}$	$8,07 \cdot 10^{-3}$	$7,97 \cdot 10^{-3}$
$S = C/C^*$	1,34	1,27	1,25	1,23

Tableau III-7 : Résolution numérique de l'équation différentielle

La résolution de l'équation différentielle (III-5) est effectuée à l'aide du logiciel Maple, en approximant la constante  $k$  par un polynôme de degré 3. Le fichier résultat est présenté en annexe A-3. En effet, seule l'hypothèse  $k$  constant permet une résolution analytique de l'équation différentielle. Cette résolution est aussi présentée en annexe A-3. Elle conduit sensiblement aux mêmes valeurs.

On obtient des concentrations très faibles (mais supérieures à la concentration  $C_x$  ; le modèle utilisé est donc valable) qui conduisent à des sursaturations voisines de 1. Ainsi, bien

qu'il ait été développé en milieu dilué et pour des pH compris entre 4 et 8, le modèle de Fleming permet de décrire efficacement le phénomène observé, c'est à dire une vitesse de croissance égale à la vitesse d'ajout de matière.

### 1.2.3.3. Détermination de la cinétique de croissance de la silice

Connaissant alors la vitesse linéaire de croissance des particules de silice (tableau III-6) ainsi que les rapports de sursaturation (via l'application du modèle de Fleming, tableau III-7), nous avons comparé les variations de la vitesse de croissance à celles de la sursaturation. Pour ce faire, nous avons donc cherché à exprimer la vitesse de croissance  $G$  en fonction de la sursaturation relative  $\sigma$  par une relation analogue à la relation (I-16).

Les quatre prélèvements dont nous disposons nous conduisent à l'expression suivante :

$$G = 6,0 \cdot 10^{-11} \sigma^{1,93} \quad (\text{III-7})$$

avec un très bon coefficient de corrélation ( $R^2 = 0,98$ )

Il semblerait donc que l'ordre de la vitesse de croissance de la silice par rapport à la sursaturation soit proche de deux. Ce résultat est en accord avec la théorie BCF appliquée aux faibles sursaturations (Garside, 1985). Il n'est par contre pas en accord avec les résultats de Tavaré et Garside (1993), qui proposent des variations de la vitesse de croissance en fonction de la sursaturation à la puissance 0,19.

Nous retiendrons finalement que la vitesse de croissance des particules de silice varie avec le carré de la sursaturation relative.

## 1.3. DISCUSSION ET CONCLUSION SUR LES EXPÉRIENCES DE VISUALISATION

La dernière expérience réalisée nous a donc permis de constater que la création de nouvelles particules semble avoir lieu au début de l'expérience (dans le pied de cuve, ou au début de l'addition simultanée), que la croissance se fait à nombre constant de particules, et d'exprimer la loi cinétique de croissance des particules de silice.

Partant de ces dernières observations, nous pouvons mieux analyser les résultats concernant la nucléation. Le nombre de particules comptées à la fin des expériences  $N_1$  et  $N_2$  ne correspond pas au nombre total de particules nucléées pendant toute la durée de l'addition

simultanée. Seules les particules créées au début de l'expérience ont pu grossir pour atteindre des tailles observables. Le temps correspondant à la nucléation n'est donc pas celui correspondant à la durée de l'addition simultanée, mais un temps beaucoup plus court, correspondant à la création d'un nombre suffisant de particules pour assurer un régime de croissance à nombre constant.

On peut alors se demander ce qu'il advient des nucléi formés (dans le tube en T ou dans la zone d'impact) lorsqu'ils arrivent en présence de particules plus grosses. Le temps d'expérience est trop court pour qu'on pense à un phénomène de mûrissement d'Ostwald. On est alors amené à penser que la croissance se fait par intégration du soluté (hypothèse de Lamer), ou agrégation des nucléi (hypothèse de Zukoski).

Toutefois, l'hypothèse de Lamer implique qu'il n'y ait pas nucléation, mais uniquement formation d'acide monosilicique. Cela est difficile à imaginer, notamment dans le tube en T où les sursaturations sont très élevées. On peut aussi s'interroger sur la nature des nucléi. Par exemple, si l'on se réfère à la théorie classique de la nucléation, la taille critique des nucléi, formés dans le tube en T est de l'ordre de 3 Angströms, ce qui correspond à moins d'un motif élémentaire de silice (nous rappelons que le diamètre d'un motif élémentaire de silice est de 4,4 Å. Les nucléi correspondent-ils alors réellement à des particules? Ne sont-ils pas déjà présents dans le silicate? Je ne pense pas qu'il soit possible de répondre à ces questions à l'heure actuelle. Nous accepterons donc l'idée d'une croissance très rapide, par agrégation ou agglomération des nucléi.

Enfin, la croissance à nombre de particules constant suggère qu'il y ait formation de nouvelles particules tant que leur nombre en solution n'est pas assez important pour absorber la totalité de la matière ajoutée. C'est donc le débit d'alimentation qui impose le nombre total de particules en solution. Le débit d'alimentation est donc un critère d'extrapolation. En effet, la transposition d'un mode opératoire à une échelle différente (tout en conservant les mêmes concentrations et tailles finales de nanoparticules), impose de conserver le rapport volume de réacteur/débit d'alimentation, (en quantité de matière) constant. Dans le même ordre d'idée, il est possible de jouer sur le débit d'alimentation pour faire varier les tailles de nanoparticules, un débit plus élevé conduisant alors à des particules élémentaires plus nombreuses et plus petites, donc un produit final de surface spécifique plus élevé. Nous verrons au chapitre IV d'autres critères d'extrapolation basés sur l'hydrodynamique.

Finalement, nous retiendrons que la nucléation conduit à l'obtention de particules de très faible taille, et que l'addition simultanée, pour une alimentation par jets d'impact, se fait à nombre constant de particules, la sursaturation restant très faible. Il semblerait que les particules élémentaires obtenues en fin d'addition simultanée, dont la taille est de quelques nanomètres, résultent d'une agrégation ou agglomération très rapide des nucléi. Le nombre de particules

élémentaires serait alors fonction du débit d'alimentation (et peut-être des conditions de mélange). Leur taille serait quant à elle fonction des conditions physico-chimiques, assurant la stabilité vis-à-vis de ce type d'agrégation au-delà d'une certaine taille, et des conditions hydrodynamiques, jouant sur le déroulement successif des étapes de nucléation et de croissance. En tout état de cause, en raison de l'absence d'appareil de mesure nous permettant d'observer de si petites particules, nous ne pouvons pas, à l'heure actuelle, vérifier ou infirmer ces dernières hypothèses.

La production d'un précipité filtrable et redispersable passant nécessairement par la maîtrise de l'agrégation des particules élémentaires, étudions cette étape en détail.

## 2. AGRÉGATION DES PARTICULES DE SILICE

L'étude de l'agrégation des particules de silice a été réalisée en collaboration avec Renato Ravetti lors de son Diplôme d'Études Approfondies (Ravetti, 1996).

Avant de présenter nos résultats, rappelons d'une part les principaux résultats acquis en théorie de l'agrégation des colloïdes et d'autre part l'expression mathématique du bilan de population.

### 2.1. AGRÉGATION ET COLLOÏDES

Le terme colloïde désigne généralement des particules dont la taille est inférieure à 1 micron. En raison de leurs faibles dimensions, les particules colloïdales présentent à leur surface une proportion conséquente des molécules les constituant. La surface des particules colloïdales est alors généralement chargée électriquement. Ainsi, quand ces particules sont dans un liquide (en absence d'un électrolyte) les forces d'attraction de van der Waals sont bien plus faibles que les forces de répulsion électrostatiques, ce qui confère aux suspensions colloïdales une remarquable stabilité.

Quand on ajoute un électrolyte à une suspension colloïdale stable, les ions de signe opposé aux charges superficielles bordent les particules, réduisant ainsi la barrière énergétique. Pour les fortes charges ioniques, la suspension perd sa stabilité, et les particules s'entrechoquent pour former des agrégats dont la taille augmente avec le temps. Ces agrégats peuvent contenir des milliards de particules et atteindre des tailles supérieures au micron. Durant cette étape, les particules commencent à diffuser la lumière, et la solution prend l'aspect d'un précipité. Lorsque les particules atteignent des tailles d'environ 1  $\mu\text{m}$ , on observe une rapide transition de phase, et les tailles des particules tendent vers l'infini.

Le premier travail théorique traitant de l'agrégation a été développé par von Smoluchowski (1917). La vitesse d'agrégation de particules de taille  $i$  est donnée, pour une population discrète, par la relation :

$$\frac{dn_i}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{i-1} \beta_{(j,i-j)} n_j n_{i-j} - n_i \sum_{j=1}^{\infty} \beta_{(i,j)} n_j \quad (\text{III-8})$$

où :

$\beta_{(j,k)}$  est appelé le noyau d'agrégation.

$n_k$  est la densité de population de particules de taille  $k$  en nombre

Smoluchowski a distingué, pour l'expression du noyau, l'agrégation péricinétique (due au mouvement brownien) de l'agrégation orthocinétique (lorsque la suspension est soumise à une forme de turbulence).

### 2.1.1. Agrégation péricinétique

L'agrégation péricinétique est due seulement au mouvement brownien des particules. Elle concerne donc les particules insensibles aux turbulences du liquide.

#### 2.1.1.1. Taille des particules soumises à l'agrégation péricinétique

D'ordinaire, on considère que les particules sont insensibles aux turbulences du liquide lorsqu'elles sont de tailles inférieures à la microéchelle de Kolmogorov (Villermaux, 1993) :

$$l_k = \left( \frac{\nu^3}{\varepsilon} \right)^{1/4} \quad (\text{III-9})$$

où :

$\nu = \mu/\rho$  est la viscosité cinématique ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ),

$\varepsilon$  est le taux de dissipation turbulente locale de l'énergie ( $\text{W}.\text{kg}^{-1}$ ).

Dans le cas des suspensions de silice, on a, pour ces données, les valeurs suivantes :

\* la viscosité  $\mu$  varie de  $1.10^{-3}$  Pa.s (au tout début de la réaction) à environ  $10.10^{-3}$  Pa.s (en fin de réaction - cette valeur a été mesurée au CRA),

\* la masse volumique de la suspension  $\rho$  varie de  $1000 \text{ kg}.\text{m}^{-3}$  (en début de réaction) à  $1050 \text{ kg}.\text{m}^{-3}$  (en fin de réaction - voir les valeurs calculées de la densité des suspensions pour une expérience en mode semi-fermé en annexe B-2),

\* dans nos conditions d'agitation, la puissance moyenne dissipée par l'agitateur  $\bar{\varepsilon}$  varie de 0,5 à 2,2  $\text{W}.\text{kg}^{-1}$ . Elle est obtenue par la relation :

$$\bar{\varepsilon} = N_p \frac{N^3 D^5}{V} \quad (\text{III-10})$$

où :

-  $N_p$  est le nombre de puissance de l'agitateur (-). Il dépend de la géométrie du réacteur, du régime d'écoulement, et du mobile d'agitation. Dans le cas d'une turbine Rushton, pour un réacteur de dimensions standards, sa valeur varie de 3 à 5,5 (Holland et Chapman, 1966). Pour des vitesses d'agitation supérieures à 500

tours/min en réacteur de 1 litre, ou 100 tours/min en réacteur de 10 litres, sa valeur est de 5.5,

- N est la vitesse d'agitation ( $s^{-1}$ ),
- D est le diamètre de l'agitateur (m)
- V est le volume du réacteur ( $m^3$ ),

\* Le taux de dissipation locale d'énergie est obtenu à partir de la puissance moyenne par la relation :

$$\varepsilon = \phi \bar{\varepsilon} \quad (\text{III-11})$$

où  $\phi$  est un coefficient de proportionnalité, qui prend en compte la non-uniformité spatiale de la puissance locale dissipée dans un réacteur agité.

Pour un réacteur de dimensions standards agité par une turbine Rushton, des valeurs de  $\phi$  sont largement proposées dans la littérature (Okamoto et coll., 1981 ; Laufhütte et Mersmann, 1987 ; Costes et Couderc, 1988 ; Wu et Patterson, 1989 ; Geisler et coll., 1991) sous formes de cartes descriptives des zones du réacteur. Les valeurs maximales de  $\phi$  sont d'environ 30 (Geisler et coll., 1991).

On en déduit donc la valeur minimale de la microéchelle de Kolmogorov pour l'ensemble de nos conditions opératoires. Celle-ci est de 10  $\mu m$ . Dans le cas général, la microéchelle de Kolmogorov varie de 10 à 60  $\mu m$  (Villermaux, 1992). On vérifie ainsi que les particules colloïdales sont insensibles aux turbulences du liquide, et pourront s'agréger selon un processus péricinétique.

Explicitons maintenant le noyau d'agrégation dans le cas d'un processus péricinétique. Nous reprendrons le raisonnement proposé par Everett (1988) et distinguerons l'agrégation rapide (proposée par Smoluchowski) de l'agrégation lente, qui tient compte des charges surfaciques des particules.

### 2.1.1.2. Agrégation rapide

L'agrégation rapide des particules colloïdales est ici seulement fonction du nombre de collisions des particules de taille  $j$  (rayon  $r_j$ ) avec les particules de taille  $i$  (rayon  $r_i$ ). Cette vitesse de collision est fonction du mouvement brownien des particules, caractérisé par le coefficient de diffusion  $\mathcal{D}$  donné par l'équation de Stokes-Einstein.

$$\mathcal{D} = \frac{2 k T}{3 \pi r \mu} \quad (\text{III-12})$$

où :

k est la constante de Boltzmann,

T est la température absolue,

$\mu$  est la viscosité du fluide,

r est le rayon des particules.

En se basant sur des considérations géométriques (Smoluchowski a considéré qu'il y a collision dès lors que la distance séparant deux particules est inférieure à la somme de leurs rayons - voir à ce sujet les livres de Everett, 1988 ou Elimelech et coll., 1995) on peut montrer que le noyau d'agrégation est donné par :

$$\beta_{(i,j)} = \frac{2 k T}{3 \mu} \frac{(r_i + r_j)^2}{r_i r_j} \quad (\text{III-13})$$

Dans le cas où les particules ont sensiblement la même taille, le noyau d'agrégation est constant, et indépendant de la taille.

### 2.1.1.3. Correction de la théorie de Smoluchowski pour l'agrégation lente

La théorie de l'agrégation rapide suppose que toutes les collisions sont efficaces. Dans les cas réels, cette condition peut ne pas exister, en raison notamment de la barrière énergétique séparant les particules. Dans ce cas, un facteur  $\beta_{ef}$  doit être introduit pour prendre en compte l'efficacité des collisions.

La théorie DLVO (des noms de ses auteurs : Deryagin, Landau, Verwey et Overbeek) quantifie la stabilité des suspensions colloïdales par la compétition entre les forces attractives de van der Waals et les forces de répulsion électrostatiques. Toutefois, cette théorie ne décrit pas la stabilité des suspensions de silice (Prat, 1994 ; Yotsumoto et Yoon, 1993). Nous utiliserons donc les modifications proposées par Yotsumoto et Yoon (1993) afin de décrire la stabilité des suspensions de silice. D'après la théorie DLVO modifiée, la stabilité des suspensions de silice colloïdales est fonction de trois forces principales :

- Une force attractive de van der Waals, dont le potentiel est  $V_A$ ,
- Une force de répulsion électrostatique liée aux charges superficielles des colloïdes et dont le potentiel est  $V_E$ ,



- Une force de répulsion structurale, liée aux difficultés à retirer les molécules d'eau en surface des particules, et dont le potentiel  $V_S$  peut être exprimé par une exponentielle double (Yotsumoto et Yoon, 1993).

La stabilité de la dispersion  $W$  quantifie le rapport des forces de répulsion aux forces d'attraction. Les variations de la stabilité des suspensions colloïdales sont présentées ci-dessous.

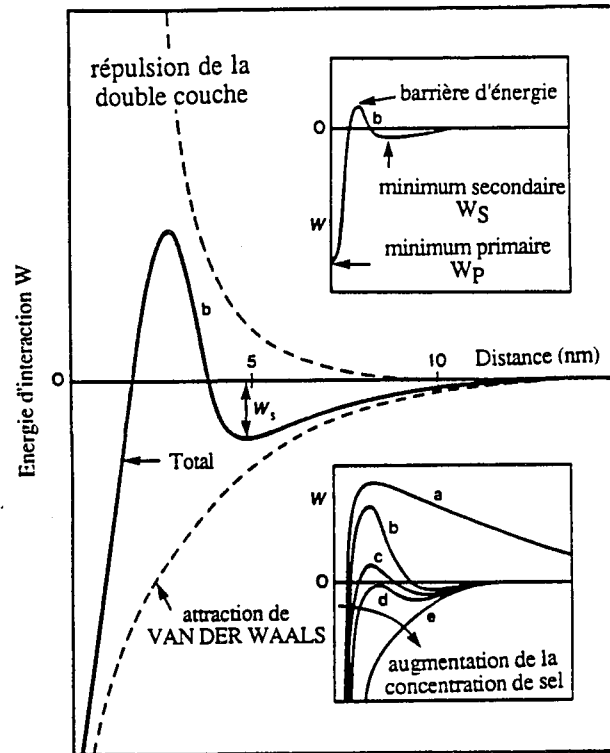


Figure III-4 : Profil schématique d'énergie d'interaction en fonction de la distance

- a) Les surfaces se repoussent fortement. Les particules sont stables.
- b) Les surfaces acquièrent un minimum secondaire.
- c) Si le minimum secondaire est suffisamment profond, les particules s'agrègent lentement.
- d) Les particules peuvent rester dans le minimum secondaire ou se coller, puisque la barrière de potentiel a disparu. Les colloïdes s'agrègent rapidement.
- e) Les colloïdes s'agrègent rapidement au minimum primaire.

Ainsi, l'ajout d'un électrolyte fait varier les valeurs de  $V_E$  et  $V_S$  jusqu'à un point où l'énergie d'attraction prédomine. Dans le dernier cas (e, ci-dessus) la valeur de  $W$  est nulle, et la probabilité que les collisions soient efficaces est de 100 %. Au contraire, en l'absence d'un électrolyte (cas a ci-dessus) les forces de répulsion prédominent, la stabilité de la suspension est maximale et la probabilité d'efficacité des collisions est minimale.

Ainsi, la probabilité d'efficacité des collisions  $\beta_{ef}$  est inversement proportionnelle à la stabilité  $W$  de la suspension.

Le noyau d'agrégation est alors le produit du noyau obtenu dans les conditions d'agrégation rapide par la probabilité d'efficacité des collisions.

### 2.1.2. Agrégation orthocinétique

Dans la pratique, les procédés d'agrégation se déroulent dans des conditions où la suspension est soumise à une certaine forme de turbulence. Le mouvement des particules, dû à l'agitation, peut alors augmenter la vitesse de collision entre ces particules.

Smoluchowski a limité son étude de l'agrégation orthocinétique au cas d'un flux laminaire. Nous verrons par la suite comment l'étendre au cas des écoulements turbulents.

En se basant sur des considérations géométriques (toujours en supposant qu'il y a ce contact dès que la distance séparant deux particules est inférieure à la somme de leurs rayons - Nous renvoyons le lecteur aux références déjà cités), Smoluchowski a démontré que la fréquence de collision dépend du gradient de vitesse ou d'agitation  $\dot{\gamma}$ .

Le noyau d'agrégation est alors donné par la relation :

$$\beta_{(i,j)} = \frac{1}{6} \dot{\gamma} (r_i + r_j)^3 \quad (\text{III-14})$$

Camp et Stein (1943) ont montré qu'il était possible d'étendre cette relation aux écoulements turbulents en exprimant  $\dot{\gamma}$  en fonction de la puissance moyenne dissipée par unité de masse  $\bar{\epsilon}$  et de la viscosité cinématique du fluide  $\nu$ .

$$\dot{\gamma} = \sqrt{\frac{\bar{\epsilon}}{\nu}} \quad (\text{III-15})$$

L'agrégation orthocinétique concerne donc les parties sensibles aux mouvements de la suspension, et dont la taille est supérieure à l'échelle de Kolmogorov. Ce sont donc les particules de taille supérieures à dix microns qui s'agrégeront principalement selon ce mécanisme.

### 2.1.2.1. Probabilité de désagrégation

Dans ce même cas où les particules sont sensibles aux mouvements du fluide, un facteur de probabilité de désagrégation (ou de brisure)  $\Gamma$  peut-être introduit pour considérer la réversibilité de l'agrégation.

La vitesse de disparition de particules de type  $i$  par désagrégation dépend de la brisure de particules de type  $i$ , et de la brisure d'agrégats plus grands, de type  $k$ , qui conduisent à la formation de particules de type  $i$  :

$$\frac{dn_i}{dt} = -\Gamma_i n_i + \sum_{k=1}^{\infty} \Gamma_k v_k p_{i;k} n_k \quad (\text{III-16})$$

La nomenclature étant la même que celle présentée au chapitre I.

La probabilité de désagrégation (ou fréquence de brisure) est fonction de la turbulence dans la zone d'agitation. Cette intensité de turbulence est représentée par le produit de  $N$  et  $D$  au voisinage de l'agitateur c'est à dire par le cisaillement turbulent  $\tau_1$  (Elimelech et coll.).

$$\tau_1 = (N D)^2 \quad (\text{III-17})$$

La fréquence de brisure est alors proportionnelle à l'intensité de cisaillement turbulent  $\tau_1$  en bout de pale de l'agitateur.

$$\Gamma \approx (N.D)^2 \quad (\text{III-18})$$

### 2.1.3. Conclusion

Nous retiendrons que bien qu'ils s'expriment selon le même formalisme, les phénomènes d'agrégation peuvent avoir lieu selon des mécanismes différents.

Les particules dont la taille est inférieure au micron s'agrègent selon un mécanisme péricinétique. On observe alors fréquemment un retard à l'agrégation dû aux forces électrostatiques. La vitesse d'agrégation des particules de taille supérieure au micron est quant à elle fonction des conditions d'agitation.

De nombreuses formes de noyau ont été proposées en fonction du mécanisme qui provoque l'agrégation. Le noyau est toujours le produit de deux facteurs. Le premier,  $\beta_0$ ,

correspond aux conditions opératoires (agitation, température, concentration en électrolyte...) et affecte la vitesse d'agrégation. Le second est fonction de la taille des particules et affecte la forme de la distribution de tailles des particules.

Les formes de noyau les plus communément utilisées sont rassemblées dans le tableau ci-dessous (Smit, Hounslow et Paterson, 1994). Les noyaux sont ici exprimés en fonction des tailles  $L$  et  $\lambda$  de particules.

Noyau - $\beta(L, \lambda)$	Commentaires	Source
$\beta_0$	Indépendant de la taille	Smit et coll. 1994
$\beta_0(L \lambda)^{3w}$	Produit	Smit et coll. 1994
$\beta_0(L^3 + \lambda^3)$	Somme	Smit et coll. 1994
$\beta_0 \frac{(L + \lambda)^2}{L \lambda}$	Mouvement Brownien (régime continu)	Smoluchowski 1917
$\beta_0 (L + \lambda)^2 (L^{-3} + \lambda^{-3})^{1/2}$	Mouvement Brownien (régime moléculaire libre)	Friedlander 1977
$\beta_0 (L + \lambda)^3$	Cisaillement (profil de vitesse linéaire)	Low 1975
$\beta_0 (L + \lambda)^{7/3}$	Cisaillement (profil de vitesse non linéaire)	Shilov et al. 1973 Tobin et al. 1990
$\beta_0 (L + \lambda)^2  L - \lambda $	Décantation gravitationnelle ( $L > 50$ m)	Berry 1967
$\beta_0 \frac{(L^3 - \lambda^3)^2}{(L^3 + \lambda^3)}$	Noyau de Berry analytique (approximation)	Thompson 1968
$\beta_0 (L + \lambda)^2  L^2 - \lambda^2 $	Décantation gravitationnelle et inertielle ( $L < 50$ m)	Schuman 1940 Drake 1972
$\beta_0 (L^3 + 2)(\lambda^3 + 2)$	Polymérisation en chaîne ramifié	Stockmayer 1943
$\beta_0 \frac{(L + \lambda)(L \lambda)^{3/2}}{(L^3 + \lambda^3)^{3/2}}$	Basée sur la théorie cinétique	Schuman 1940

Tableau III-8 : Noyaux d'agrégation communément utilisés

Signalons enfin que dans le cas de populations continues, on retrouve, pour les vitesses d'agrégation et de brisure, les expressions présentées au chapitre 1.

## 2.2. BILAN DE POPULATION EN RÉACTEUR PARFAITEMENT AGITÉ

Le bilan de population permet de décrire l'évolution au cours du temps et dans l'espace d'une population d'entités dénombrables possédant un certain nombre de propriétés caractéristiques. La population est alors décrite de façon statistique par sa fonction de distribution en nombre  $n$ . Randolph et Larson (1962) ont été les premiers à appliquer le bilan de population aux phénomènes de cristallisation et précipitation.

### 2.2.1. Expression du bilan de population

La seule propriété caractéristique décrivant la population sera pour cette étude la taille  $L$  de chaque particule. La fonction de distribution en nombre est alors une fonction de deux variables: la taille  $L$  et le temps  $t$ . Elle est telle que  $n(L) dL$  représente le nombre de particules de taille comprise entre  $L$  et  $L + dL$  présentés par  $m^3$  de suspension dans le réacteur, à l'instant  $t$ . La fonction de distribution en nombre n'est pas normée, et s'exprime en  $no.m^{-3}.m^{-1}$ .

Les mécanismes qui ont lieu dans le réacteur pendant la précipitation sont les suivants :

- nucléation de particules de taille critique  $L^*$ ,
- croissance des particules,
- agrégation des particules,
- brisure des particules.

Un bilan sur l'ensemble du réacteur, des particules de tailles comprises entre  $L$  et  $L + dL$  donne :

$$\begin{aligned} & \left( \begin{array}{c} \text{particules} \\ \text{entrant} \\ \text{dans le} \\ \text{réacteur} \end{array} \right) + \left( \begin{array}{c} \text{particules} \\ \text{produites} \\ \text{par} \\ \text{nucléation} \end{array} \right) + \left( \begin{array}{c} \text{particules} \\ \text{produites} \\ \text{par} \\ \text{agrégation} \end{array} \right) + \left( \begin{array}{c} \text{particules} \\ \text{de taille} \\ \text{inférieure à} \\ \text{L qui grossissent} \\ \text{et atteignent} \\ \text{la taille L} \end{array} \right) \\ & \qquad \qquad \qquad = \\ & \left( \begin{array}{c} \text{particules} \\ \text{sortant} \\ \text{du réacteur} \end{array} \right) + \left( \begin{array}{c} \text{particules de} \\ \text{taille L qui} \\ \text{grossissent et} \\ \text{dépassent L + dL} \end{array} \right) + \left( \begin{array}{c} \text{particules} \\ \text{détruites} \\ \text{par brisure} \end{array} \right) + \left( \begin{array}{c} \text{particules} \\ \text{s'accumulant} \\ \text{dans le réacteur} \end{array} \right) \end{aligned}$$

Le bilan se traduit mathématiquement (après réarrangement) par l'équation :

$$\frac{1}{V} \frac{\partial(n V)}{\partial t} + \frac{\partial(n G)}{\partial L} + \frac{Q_s n - Q_e n_e}{V} = r_N \delta(L - L^*) + r_A - r_B \quad \text{(III-19)}$$

Cette relation constitue l'équation macroscopique du bilan de population dans un réacteur quelconque parfaitement agité où :

$L$  est la taille caractéristique des cristaux (m),

$L^*$  est la taille des nucléi (m),

$t$  est le temps (s),

$n$  est la distribution en nombre des particules ( $\text{no.m}^{-3}.\text{m}^{-1}$ ),

$n_e$  est la distribution en nombre des particules dans le courant d'alimentation

( $\text{no.m}^{-3}.\text{m}^{-1}$ )

$Q_e$  est le débit d'alimentation ( $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$ ),

$Q_s$  est le débit de soutirage ( $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$ ),

$V$  est le volume de la suspension ( $\text{m}^3$ ),

$r_N$  est la vitesse de nucléation ( $\text{no.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$ ),

$G$  est la vitesse de croissance ( $\text{m}.\text{s}^{-1}$ ),

$r_A$  est la distribution des vitesses d'agrégation ( $\text{no.m}^{-3}.\text{m}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ),

$r_B$  est la distribution des vitesses de brisure ( $\text{no.m}^{-3}.\text{m}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ),

(ces dernières étant ici bien évidemment exprimées en fonction de la taille)

$\delta$  est la fonction de Dirac.

Nous verrons, dans ce même chapitre, puis dans les chapitres IV et V, comment cette relation générale se simplifie dans le cas de précipitations en réacteur fermé, semi-fermé, ou ouvert.

### 2.2.2. Résolution du bilan de population

Nous passons ici brièvement en revue les différentes méthodes de résolution du bilan de population, puis détaillons celle que nous avons retenue pour cette étude.

#### 2.2.2.1. Les méthodes de résolution

On distingue essentiellement trois types de méthodes.

Tout d'abord la méthode des moments, développée par Hulburt et Katz en 1964. Il s'agit de transformer l'équation de bilan de population en terme de moment de la distribution par rapport à la taille. On s'affranchit ainsi des dérivations partielles par rapport à la taille, et il suffit alors de résoudre un système différentiel en fonction du temps. Bien que cette méthode conduise à un niveau d'information inférieur à celui que contiennent les expériences, il s'agit de la méthode que nous avons retenue pour cette étude, principalement en raison de sa simplicité.

Le deuxième groupe réunit des méthodes visant à approximer la fonction de distribution par une ou des fonctions mathématiques continues sur l'ensemble du domaine de tailles. La méthode des polynômes orthogonaux ou l'interpolation par spline cubique font partie de ce deuxième groupe. Ces méthodes se caractérisent par des développements mathématiques complexes, par des problèmes de dérivation des fonctions mathématiques approximant la distribution et par l'accès à une information beaucoup trop riche, puisque la fonction de distribution obtenue est continue alors que l'expérience ne fournit que des mesures discrètes.

La troisième catégorie regroupe des méthodes basées sur la discrétisation du problème, de façon à ramener le bilan de population à un système d'équations différentielles intégrables par des algorithmes classiques. On retrouve ici la méthode des classes, développée par Marchal (1989), des techniques basées sur la méthode des différences finies et, plus récemment, les méthodes développées par Hounslow (1990) et Lister et coll. (1995). Ces méthodes conduisent à un même niveau d'information que celui contenu dans les expériences, mais nécessitent fréquemment une discrétisation poussée, ce qui se traduit par des temps de calcul assez long et des problèmes de stabilité de la solution.

### 2.2.2.2. La méthode des moments

On définit le moment d'ordre  $j$  de la distribution en nombre par rapport à la taille par la relation :

$$m_j(t) = \int_0^{\infty} L^j n(L,t) dL \quad (\text{III-20})$$

Les quatre premiers moments ( $j$  variant de 0 à 3) décrivent des propriétés particulières de la distribution. Ils correspondent respectivement aux nombre, longueur, surface et volume totaux de particules par unité de volume de suspension. La résolution du bilan de population par la méthode des moments consiste à multiplier tous les termes de l'équation (III-19) par  $L^j$  et à intégrer, pour  $L$  variant de 0 à l'infini.

Le calcul est relativement aisé. Nous ne le détaillerons que pour les termes correspondant à l'agrégation et à la brisure.

#### 2.2.2.2.1 - Terme d'agrégation

Il s'agit ici de calculer l'expression :

$$\bar{r}_{Aj} = \int_0^{\infty} L^j r_A(L,t) dL \quad (\text{III-21})$$

En reprenant l'expression de la distribution des vitesses d'agrégation en fonction de la taille, présentée au chapitre 1, on peut écrire :

$$\bar{r}_{Aj} = \bar{B}_{Aj} - \bar{D}_{Aj} \quad (\text{III-22})$$

où :

$$\bar{B}_{Aj} = \int_0^{\infty} L^j \cdot \frac{L^2}{2} \left( \int_0^L \frac{\beta[(L^3-\lambda^3)^{1/3}, \lambda] \cdot n[(L^3-\lambda^3)^{1/3}] n(\lambda)}{(L^3 - \lambda^3)^{2/3}} d\lambda \right) dL$$

$$\bar{D}_{Aj} = \int_0^{\infty} L^j n(L) \left( \int_0^{\infty} \beta(L, \lambda) n(\lambda) d\lambda \right) dL$$

L'expression de  $\bar{D}_{Aj}$  ne pose pas de problèmes.

En inversant l'ordre d'intégration, on obtient, pour  $\bar{B}_{Aj}$

$$\bar{B}_{Aj} = \int_0^{\infty} \left( \int_{\lambda}^{\infty} \frac{L^2}{2} \frac{\beta[(L^3-\lambda^3)^{1/3}, \lambda] \cdot n[(L^3-\lambda^3)^{1/3}] dL}{(L^3 - \lambda^3)^{2/3}} n(\lambda) d\lambda \right) \quad (\text{III-23})$$

En effectuant le changement de variable  $l^3 = L^3 - \lambda^3$ , cette expression se résume à :

$$\bar{B}_{Aj} = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} (L^3 + \lambda^3)^{j/3} \cdot \beta(L, \lambda) \cdot n(L) \cdot n(\lambda) dL d\lambda \quad (\text{III-24})$$

Finalement on obtient :

$$\bar{r}_{Aj} = \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \left[ \frac{1}{2} (L^3 + \lambda^3)^{j/3} - L^j \right] \beta(L, \lambda) n(\lambda) n(L) dL d\lambda \quad (\text{III-25})$$

#### 2.2.2.2.2. Terme de brisure

Détaillons cette fois-ci le calcul de l'expression :



$$\bar{r}_{Bj} = \int_0^{\infty} L_j r_B(L,t) dL \quad (\text{III-26})$$

L'expression de la distribution des vitesses de brisure a été présentée au chapitre I, en fonction du volume :

$$r'_B(V_p) = \int_{V_p}^{\infty} \Gamma'(u) v'(u) p'(u, V_p) n'(u) du - \Gamma'(V_p) n'(V_p) \quad (\text{III-27})$$

Nous ne redétaillerons pas la nomenclature.

Explicitons, pour un cas simple, l'expression de la distribution des vitesses de brisure en fonction de la taille L.

On considère tout d'abord que la valeur de  $v'(u)$  est égale à 2. La brisure d'une particule u donnera donc deux particules. D'autre part, les fragments d'une particule de volume u ayant tous une taille inférieure à u, on a :

$$\int_0^{\infty} p'(u, V) dV = 1 \quad (\text{III-28})$$

La probabilité qu'un fragment de u soit de volume  $V_p$  peut donc être associée à une fonction de Dirac. On choisira :

$$p'(u, V_p) = \delta(V_p - \frac{u}{2}) \quad (\text{III-29})$$

Ainsi, une particule de volume u donnera par brisure deux particules de volume identique.

Enfin, nous utiliserons pour la fréquence de brisure le formalisme proposé par Randolph et Larson (1988). La fréquence de brisure est alors fonction du volume des particules.

$$\Gamma'(u) = \Gamma_0 u^a \quad (\text{III-30})$$

Dans ce cas, l'expression de la distribution des vitesses de brisure peut se simplifier :

$$r'_B(V_p) = 4 \Gamma_0 (2V_p)^a n'(2V_p) - \Gamma_0 (V_p)^a n'(V_p) \quad (\text{III-31})$$

Exprimons maintenant cette vitesse en fonction de la taille. Le raisonnement est le même que celui utilisé dans le cas de l'agrégation et présenté en annexe A. Nous prendrons :

$$\begin{aligned} 2 V_p &= \phi_v \lambda^3 \text{ et } V_p = \phi_v L^3 \\ \text{soit } \lambda &= 2^{1/3} L \end{aligned} \quad (\text{III-32})$$

En gardant en mémoire que :

$$\begin{aligned} r'_B(V_p) dV_p &= r_B(L) dL \quad \text{et} \\ n'(V_p) dV_p &= n(L) dL \end{aligned}$$

on obtient :

$$r_B(L) = 2^{4/3} \Gamma_0 \lambda^a n(\lambda) - \Gamma_0 L^a n(L) \quad (\text{III-33})$$

L'expression du moment d'ordre  $j$  est alors obtenue en multipliant la relation ci-dessus par  $L^j$  et en intégrant pour  $L$  variant entre 0 et l'infini. On obtient aisément :

$$\overline{r_{Bj}} = \int_0^{\infty} 2 \Gamma_0 \cdot 2^{-j/3} \lambda^{j+a} n(\lambda) d\lambda - \int_0^{\infty} \Gamma_0 L^{j+a} n(L) dL \quad (\text{III-34})$$

Finalement :

$$\overline{r_{Bj}} = \left( 2^{\frac{3-j}{3}} - 1 \right) \Gamma_0 m_{j+a} \quad (\text{III-35})$$

#### 2.2.2.2.3. Equation globale

L'expression générale du bilan de population dans un réacteur parfaitement agité s'écrit donc, en fonction des moments de la distribution :

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{\partial(m_j V)}{\partial t} - j G \cdot m_{j-1} + \frac{Q_s m_j - Q_e m_{je}}{V} &= L^* j r_N + \left( 2^{\frac{3-j}{3}} - 1 \right) \Gamma_0 m_{j+a} + \\ &\int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \left( \frac{1}{2} (L^3 + \lambda^3)^{j/3} - L^j \right) \beta(L, \lambda) n(L) n(\lambda) dL d\lambda \end{aligned} \quad (\text{III-36})$$

### 2.3. ESSAIS EN RÉACTEUR FERMÉ

L'objectif des essais réalisés en réacteur fermé est de comprendre et de décrire mathématiquement le mécanisme d'agrégation des particules de silice.

Ces essais ont été réalisés à partir de solutions commerciales de Ludox HS30 ou HS40. Ces solutions, préparées par élution de silicate sur des résines échangeuses d'ions, contiennent 30% (Ludox HS30) ou 40% (Ludox HS40) en masse de nanoparticules de silice. Le sol ainsi préparé ne contient pas de sodium, et les particules sont donc stables. Leur taille est d'environ 12 nm.

L'utilisation de telles solutions, en réacteur fermé, nous a permis de nous affranchir des termes de nucléation, croissance, entrée, sortie et variation de volume du réacteur.

#### 2.3.1. Montage expérimental et déroulement des expériences

Le montage expérimental utilisé est présenté ci-dessous :

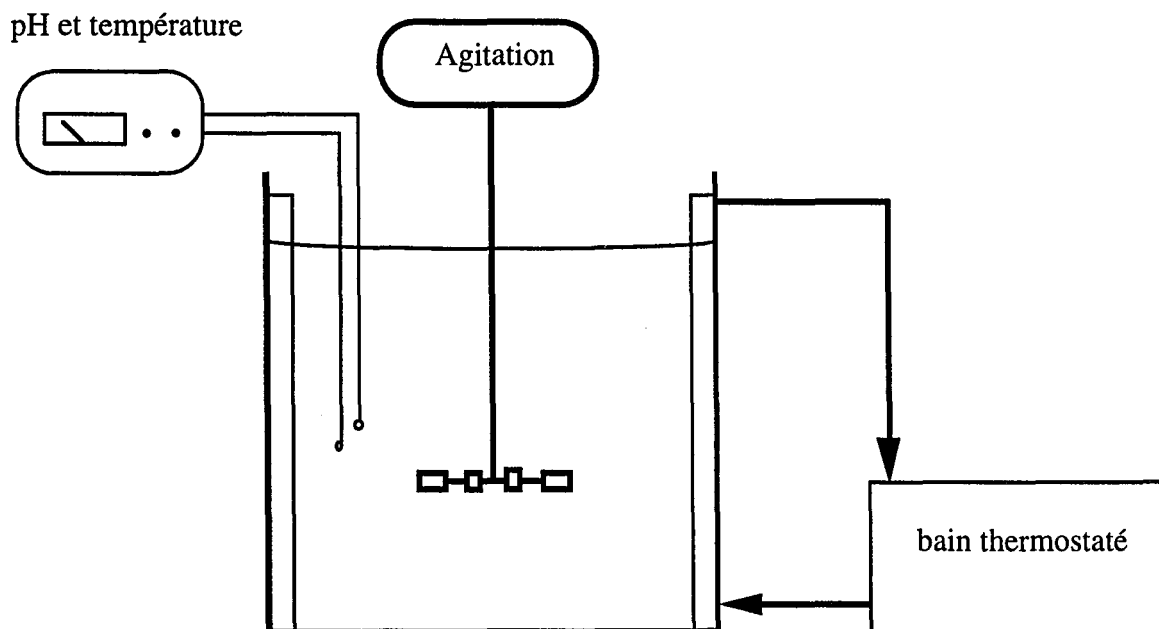


Figure III-5 : Montage expérimental utilisé pour le suivi de l'agrégation

Il est constitué d'un réacteur de volume utile 1 litre, muni d'une double enveloppe. L'agitateur est une turbine Rushton, et la vitesse d'agitation varie de 0 à 1100 tours par minute. Le pH et la température sont suivis par une sonde de mesure (type Ingold) et un thermocouple respectivement. La correction de température est faite manuellement sur le pH-mètre. Enfin, le réacteur est maintenu en température par un bain thermostaté.

La procédure expérimentale comprend trois étapes, qui sont décrites ci-dessous :

- 1- On part d'un pied de cuve de volume  $V_0$  qui contient 0,4 à 0,8 moles/l de sodium. Il est obtenu à partir de chlorure de sodium et d'eau permutée. Cet électrolyte est agité et porté à la température désirée. Cette dernière sera maintenue constante pendant toute la durée de l'expérience,
- 2- Addition instantanée de Ludox par renversement,
- 3- Période de mûrissement de 12 minutes (720 secondes).

Des échantillons sont régulièrement prélevés et rapidement trempés à pH 2, selon la procédure décrite au chapitre II.

Un tableau récapitulatif des essais réalisés est présenté ci-dessous :

Essai	[Na+] (mol/l)	[SiO <sub>2</sub> ] (g/l)	Température (°C)	Vitesse d'agitation (trs/min)	pH
S73 (*)	0.40	34.70	80	800	8.26
S74 (*)	0.80	34.51	80	800	8.04
S75 (*)	0.60	34.64	80	800	7.84
S76 (*)	0.60	34.66	80	600	8.12
S77	0.60	34.53	80	800	8.05
S78	0.62	18.7	80	800	7.96
S79	0.61	28.2	80	800	8.01
S80	0.61	28.4	80	0	8.01
S81	0.61	28.5	60	800	8.15
S82	0.61	29.07	70	800	8.09
S83	0.61	28.96	80	500	8.06
S84	0.61	28.73	80	200	8.04
S85	0.61	28.39	80	1100	7.99

Tableau III-9 : Expériences réalisées avec le Ludox  
Les expériences (\*) ont été réalisées avec du Ludox HS30

A titre d'illustration, les variations des moments d'ordres 0 à 6 en fonction du temps, pour l'expérience S79, sont présentées sur le graphique III-6. Les moments sont calculés selon la procédure décrite au chapitre II. Sur cette figure, les moments sont exprimés en  $\mu\text{m}^j \cdot \text{m}^{-3}$  (c'est à dire que le moment d'ordre 1 a été multiplié par  $1.10^6$ , ou le moment d'ordre 6 a été

multiplié par  $1.10^{36}$ ). Nous avons préféré exprimer les moments dans cette dimension afin de rendre compte de la symétrie de leurs variations, et afin d'éviter d'avoir, sur un même graphique, des valeurs variant de  $1.10^{22}$  à  $1.10^{-25}$ .

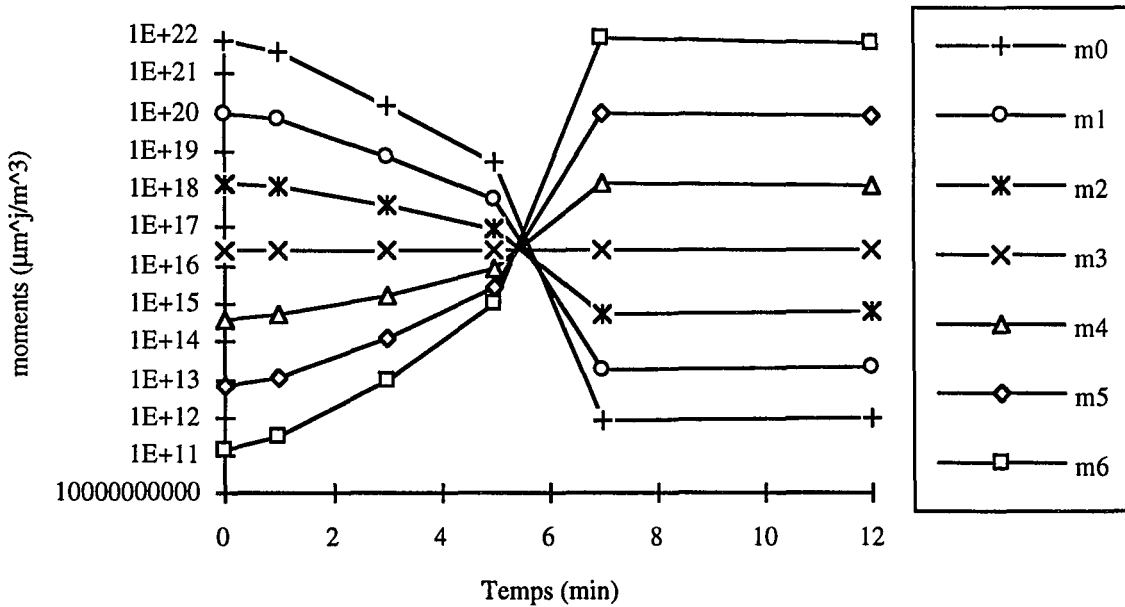


Figure III-6 : Variation des moments d'ordre 0 à 6 pour l'expérience S79

Dans toute la suite de ce travail, les moments seront exprimés en unités SI. C'est à dire que leurs dimensions seront en  $\text{m}^j\text{-}^3$ . Nous présenterons essentiellement les variations du moment d'ordre 0. Cette figure permet donc, pour un essai représentatif de l'ensemble de nos expériences, d'illustrer simultanément les variations des moments d'ordres 0 à 6.

Nous avons ainsi pu étudier l'influence des concentrations en électrolyte et en silice, de la vitesse d'agitation et de la température sur l'agrégation et la brisure des particules de silice. Avant de quantifier les choses, commençons par décrire qualitativement l'impact de chacun des paramètres étudiés. Cette étude préliminaire nous permettra d'envisager les mécanismes d'agrégation et d'identifier les paramètres importants.

### 2.3.2. Influence des conditions opératoires

#### 2.3.2.1. La vitesse d'agitation

L'évolution du moment d'ordre 0 (qui correspond au nombre total de particules par unité de volume de suspension) est présentée ci-après pour différentes vitesses d'agitation.

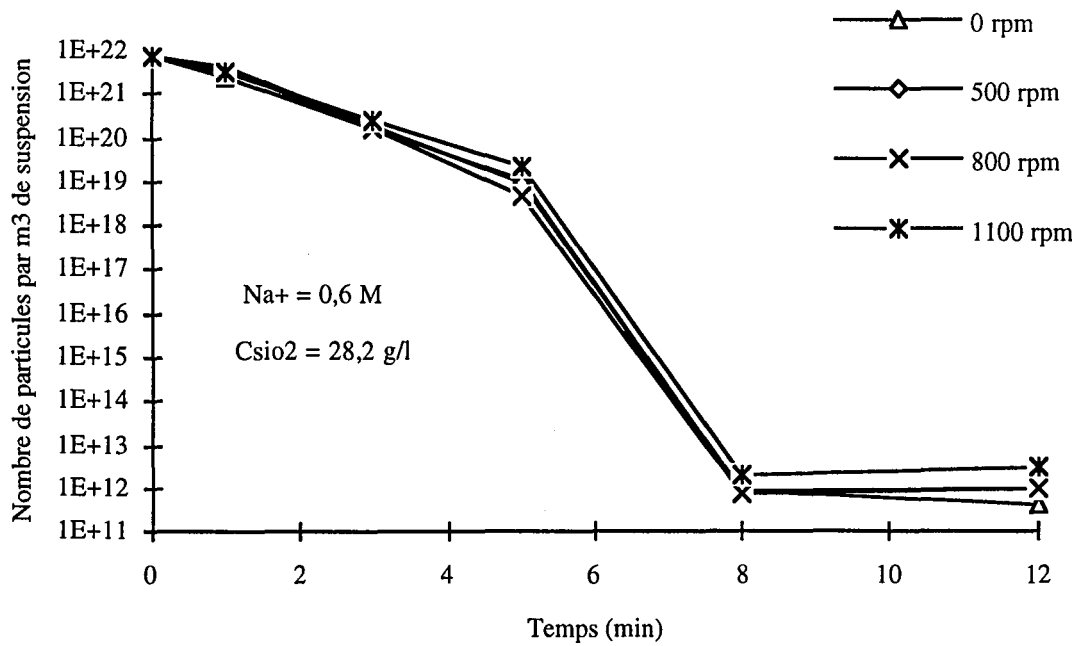


Figure III-7 : Influence de la vitesse d'agitation sur le nombre de particules en solution

On observe tout d'abord une décroissance exponentielle (le graphique est en échelle semi-logarithmique) du nombre de particules en fonction du temps, puis une variation beaucoup plus brusque entre 5 et 8 minutes. Par la suite, le nombre de particules évolue linéairement, comme le montre la figure III-8 ci-dessous, présentant les variations linéaires du moment d'ordre 0 pour les mêmes expériences, et pour des temps compris entre 8 et 12 minutes.

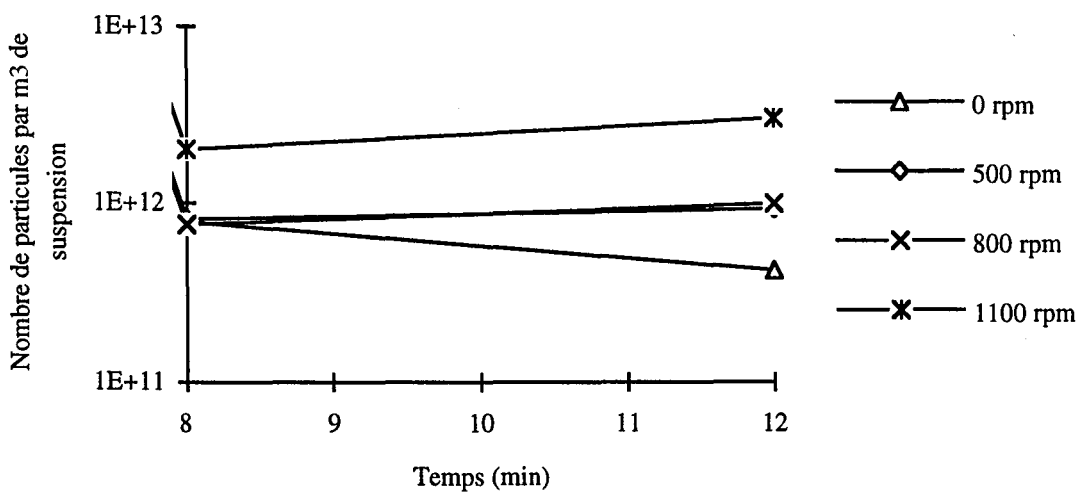


Figure III-8 : Influence de la vitesse d'agitation sur le nombre de particules en solution  
Particules de tailles supérieures au micron

On remarque donc que la vitesse d'agitation a une influence sur le nombre final de particules en solution. Cette dernière peut-être assimilée à de la brisure, les particules étant alors relativement grosses, comme le montre la figure III-9 ci-dessous présentant les variations des tailles moyennes en masse en fonction du temps pour les mêmes expériences.

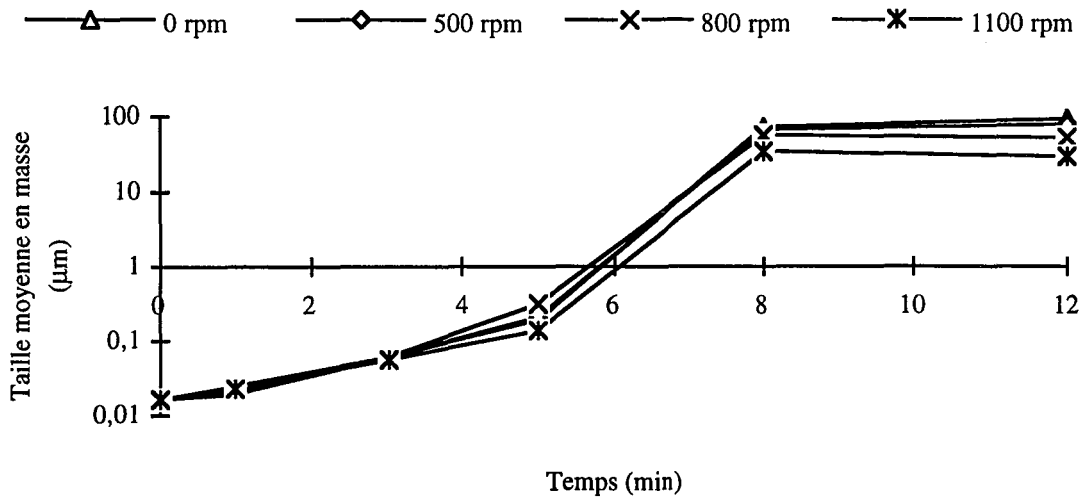


Figure III-9 : Influence de la vitesse d'agitation sur les tailles moyennes en masse

Par contre, la vitesse d'agitation n'a pas d'influence sur le début de l'agrégation, lorsque les particules ont des tailles inférieures à une centaine de nanomètres (ou lorsque les temps d'expérience sont inférieurs à 4 minutes). Le mécanisme est alors initialement contrôlé par la diffusion des particules. Nous sommes donc en présence d'agrégation péricinétique. Par la suite, on observe une étape d'agrégation plus rapide, de type orthocinétique.

### 2.3.2.2. La concentration en sodium

Le graphique III-10 page suivante indique l'influence de la concentration en électrolyte sur le moment d'ordre 0.

On observe donc qu'une augmentation de la concentration en électrolyte conduit à une agrégation plus rapide des particules. Plus précisément, on observe toujours, au début de l'expérience, une décroissance exponentielle du nombre de particules en fonction du temps, mais sa durée varie en fonction de la concentration en sel. Par exemple, pour une concentration en sodium de 0,4 M, le temps d'expérience est trop court pour que se déclenche l'agrégation rapide, qui donnera naissance aux particules de tailles supérieures au micron.

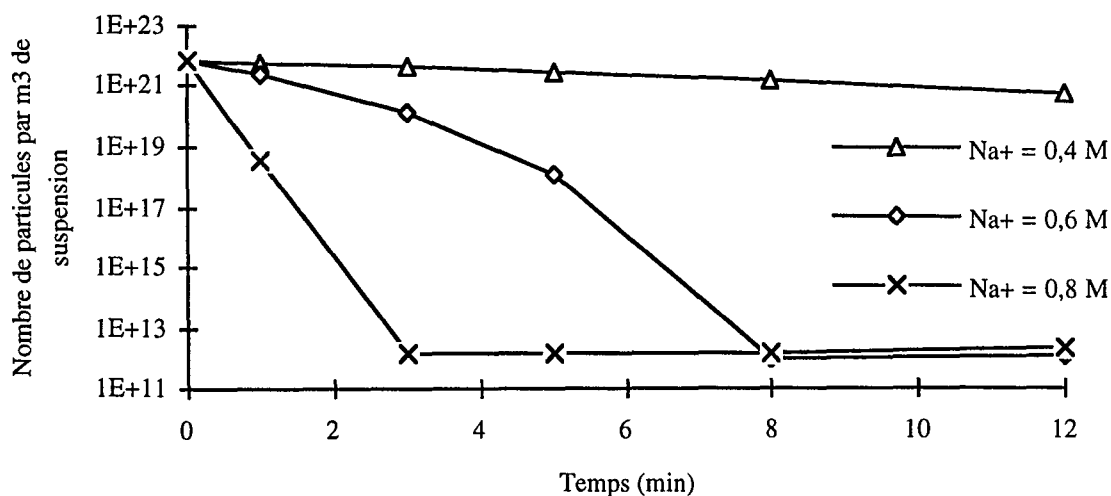


Figure III-10 : Influence de la concentration en électrolyte sur le nombre de particules en solution

Nous pouvons alors en conclure que le début de l'agrégation est sensible à la force ionique de la solution. Celle-ci modifiant principalement le facteur d'efficacité  $\beta_{ef}$  des collisions, on confirme ainsi que le début de l'agrégation est gouverné par un processus péricinétique lent. La valeur du facteur d'efficacité  $\beta_{ef}$  semble varier avec le temps pour atteindre finalement une valeur égale à 1. On observe à ce moment (environ 5 minutes pour une concentration en sodium de 0,6 M) une agrégation rapide des particules pour atteindre des tailles supérieures au micron (voir figure III-9). L'agrégation est alors gouvernée par un processus orthocinétique.

### 2.3.2.3. La température

Comme le montre la figure III-11 ci-contre, une augmentation de la température, les autres conditions opératoires restant identiques, conduit à une agrégation plus rapide.

On confirme ainsi la prédominance d'un mécanisme péricinétique, la température intervenant en effet dans la diffusion des particules.



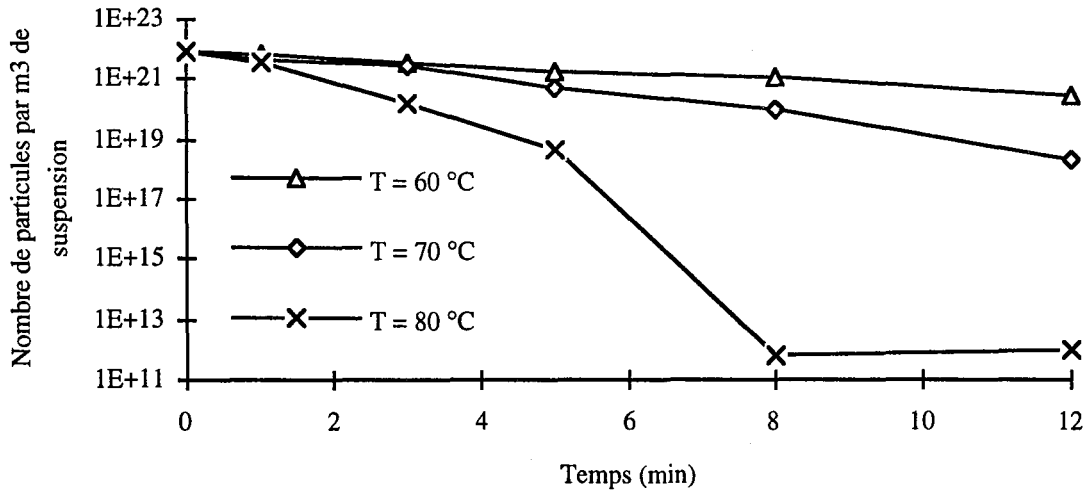


Figure III-11 : Influence de la température sur le nombre de particules en solution

#### 2.3.2.4. La concentration en silice

Enfin, on remarque (figure III-12 ci-dessous) qu'une augmentation de la concentration en silice entraîne une accélération de l'aggrégation.

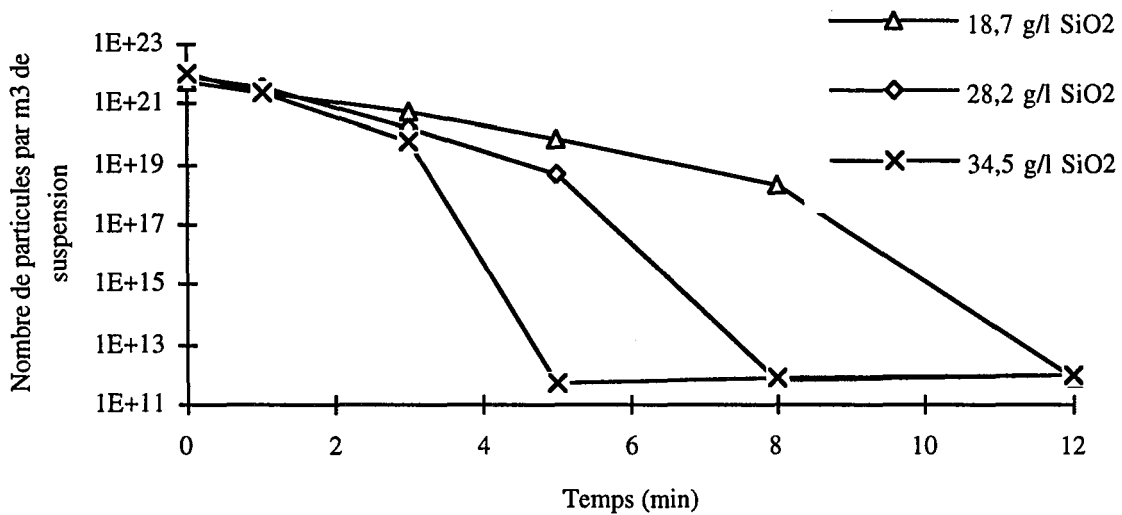


Figure III-12 : Influence de la concentration en silice sur le nombre de particules en solution

Nous verrons par la suite que la concentration en silice, ou le moment d'ordre 3, intervient dans la cinétique d'aggrégation.

### 2.3.2.5. Conclusion

Le mécanisme d'agrégation de la silice est donc initialement gouverné par un processus péricinétique lent. La probabilité d'efficacité  $\beta_{ef}$  augmente au cours du temps, pour atteindre au bout de quelques minutes une valeur égale à 1. On observe alors une étape d'agrégation rapide, faisant passer les tailles de particules de quelques centaines de nanomètres, à plusieurs microns. L'agrégation est alors gouvernée par un processus orthocinétique.

Cependant, au cours des expériences réalisées en réacteur fermé, la seule chose qui varie au cours du temps est la taille des particules. Il faut donc en conclure que la probabilité d'efficacité varie avec la taille des particules.

Ce phénomène est démontré par l'absurde à partir des données issues de l'essai S80: Pour l'essai réalisé sans agitation, nous avons postulé un noyau constant, de type  $\beta(L,\lambda) = \beta_0$ . Dans ce cas, l'équation des moments conduit à l'expression suivante pour le moment d'ordre 0:

$$\frac{dm_0}{dt} = -\beta_0 \frac{m_0^2}{2} \quad (\text{III-37})$$

qui s'intègre en :

$$m_0 = \frac{2 m_0^0}{2 + m_0^0 \beta_0 t} \quad (\text{III-38})$$

où  $m_0^0$  est le moment d'ordre 0 à l'instant initial.

Comme le montre la figure III-13 page suivante, cette relation permet de décrire précisément les valeurs expérimentales après 8 minutes, c'est à dire quand les particules ont atteint des tailles supérieures au micron (voir figure III-9), ou encore, lorsque le mécanisme est gouverné par un processus orthocinétique.

Ainsi, s'il n'y avait pas de répulsion entre les particules ( $\beta_{ef} = 1$ ) l'agrégation serait instantanée, et l'on n'observerait pas l'étape d'agrégation péricinétique.

En présence d'une barrière énergétique ( $\beta_{ef} < 1$ ) il est nécessaire d'utiliser un noyau dépendant de la taille, et caractérisant les variations de la probabilité d'efficacité en fonction de la taille des particules.

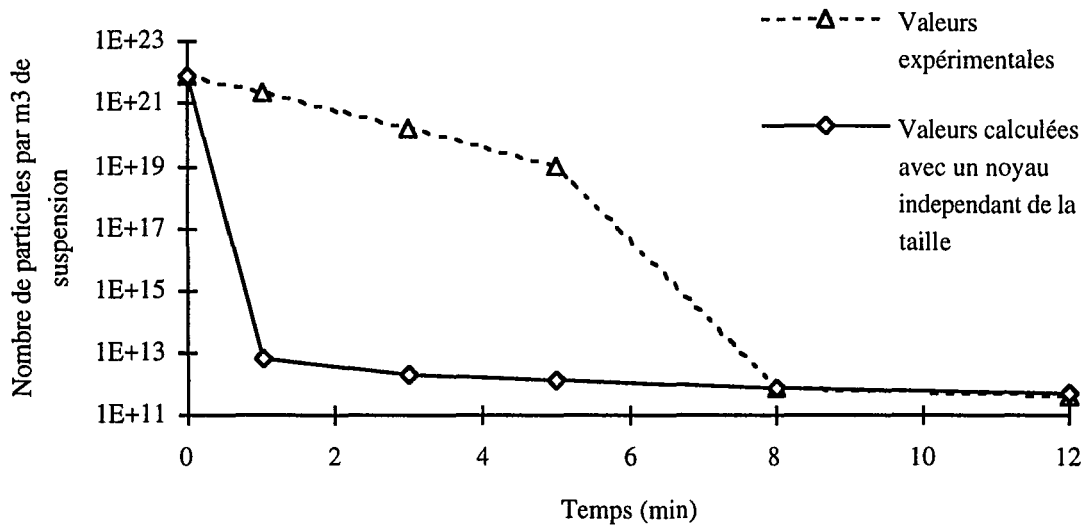


Figure III-13 : Comparaison entre les données expérimentales et la théorie de Smoluchowski pour l'agrégation rapide

Tout le problème consistera donc à décrire les variations de la probabilité d'efficacité, qui passe d'une valeur quasi nulle lorsque les particules sont de quelques nanomètres, à une valeur égale à 1 lorsque les particules atteignent le micron.

### 2.3.3. Description de l'agrégation des particules de silice

Nous expliquons ici comment représenter mathématiquement l'évolution des moments en fonction du temps, lorsque les particules de silice sont soumises à un mécanisme d'agrégation. Nous détaillerons tout d'abord l'agrégation péricinétique, puis l'agrégation orthocinétique. En raison des différences entre les deux processus, nous aurons sûrement à utiliser des noyaux différents.

#### 2.3.3.1. Agrégation péricinétique

Le calcul de la stabilité  $W = 1/\beta_{ef}$  des suspensions n'est pas aisé. Aussi, il est difficile d'exprimer directement les variations de  $\beta_{ef}$  en fonction de la taille des particules. Nous avons donc procédé de façon différente, en cherchant parmi les noyaux couramment utilisés et qui permettent une résolution analytique, celui qui décrit au mieux les données expérimentales.

Nous avons donc cherché à décrire nos données par des noyaux de types constant ( $\beta(L,\lambda) = \beta_0$ ), produit ( $\beta(L,\lambda) = \beta_0 (L \lambda)^3$ ) ou somme ( $\beta(L,\lambda) = (L^3 + \lambda^3)$ ).

Cependant, l'application du bilan de population (relation III-36) au noyau constant conduit, pour le moment d'ordre 6, à la relation suivante :

$$\frac{dm_6}{dt} = \beta_0 m_3^2 \quad (\text{III-39})$$

Dans le cas présent, le moment d'ordre 3 étant constant, cette relation conduit à une variation linéaire en fonction du temps pour le moment d'ordre 6. Reprenant les variations du moment d'ordre 6 présentées figure III-6, nous n'avons pas retenu un tel noyau pour décrire nos expériences.

Par ailleurs, le moment produit conduit, pour le moment d'ordre 0, à la relation suivante :

$$\frac{dm_0}{dt} = -\frac{1}{2} \beta_0 m_3^2 \quad (\text{III-40})$$

Pour les mêmes raisons que celles évoquées ci-dessus, nous n'avons pas cherché à décrire l'étape d'agrégation péricinétique par un noyau de type produit.

Le noyau que nous avons finalement retenu est de type somme, de la forme :

$$\beta = \beta_0 (L^3 + \lambda^3) \quad (\text{III-41})$$

En négligeant ici les phénomènes de brisure (puisque l'agitation n'a aucune influence sur les nanoparticules) ce noyau conduit aux deux relations suivantes :

$$\frac{dm_0}{dt} = -\beta_0 m_0 m_3 \quad (\text{III-42})$$

$$\frac{dm_6}{dt} = 2 \beta_0 m_6 m_3$$

qui s'intègrent (le moment d'ordre 3 étant constant au cours des expériences réalisées en réacteur fermé) en :

$$m_0 = m_0^\circ \exp(-\beta_0 m_3 t) \quad (\text{III-43})$$

$$m_6 = m_6^\circ \exp(2 \beta_0 m_3 t)$$

où  $m_j^\circ$  est le moment d'ordre  $j$  à l'instant initial.

En prenant l'exemple de la silice 73, et en traçant  $m_j/m_j^\circ$ , on peut montrer que, a priori, tous les moments suivent cette loi exponentielle au début de l'agrégation. Les moments variant de  $10^{22}$  (pour  $m_0$ ) à  $10^{-25}$  (pour  $m_6$ ) nous avons ici tracé  $m_j/m_j^\circ$ .

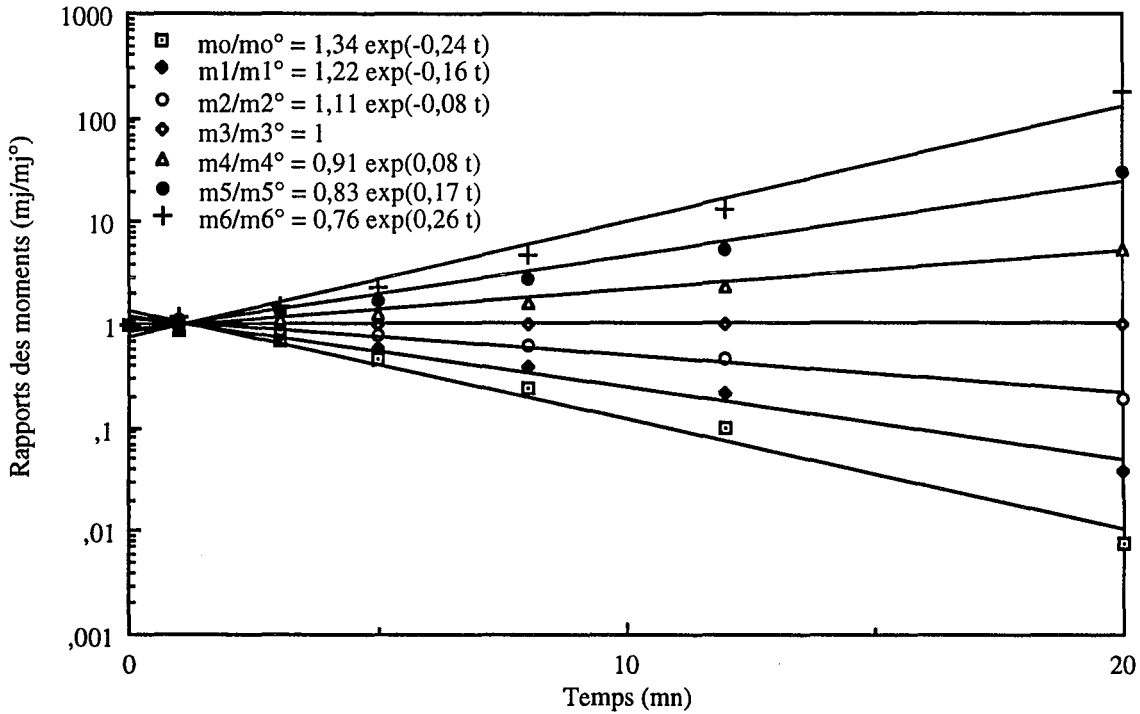


Figure III-14 : Silice 73 - Variation des moments d'ordre 0 à 6 en fonction du temps

La relation (III-43) peut donc se généraliser aux moments d'ordre 0 à 6, et s'écrire sous la forme ci dessous, chaque moment ayant alors sa propre constante exponentielle :

$$m_j = m_j^\circ \exp(-\beta_{0,j} m_3 t) \quad (\text{III-44})$$

Cette relation décrit bien nos données expérimentales. Cependant, la valeur du noyau  $\beta_{0,6}$  étant sensiblement égale à celle de  $\beta_{0,0}$ , elle ne correspond plus à une description de l'agrégation péricinétique par un noyau de type somme.

En explicitant les différentes constantes  $\beta_{0,j}$ , nous avons remarqué que celles-ci varient linéairement avec l'ordre du moment, comme le montre la figure III-15 page suivante.

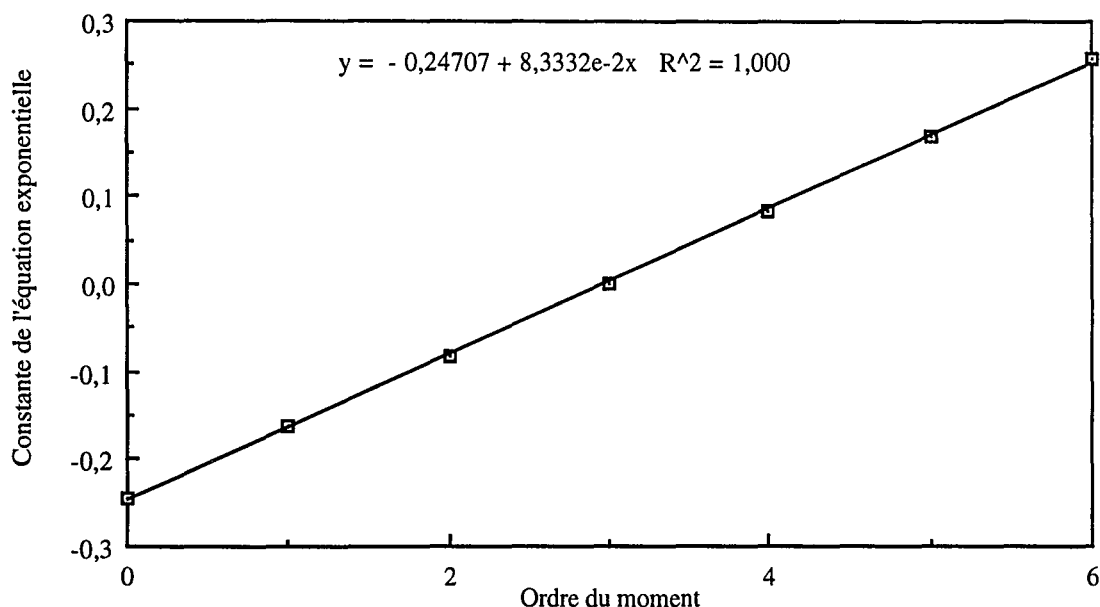


Figure III-15 : Variation des constantes exponentielles avec l'ordre du moment - Silice 73

Nous pouvons alors décrire l'évolution des différents moments pendant l'étape d'agrégation péricinétique, selon la relation :

$$m_j = m_j^0 \exp \left[ \frac{j-3}{3} \beta_0 m_3 t \right] \quad (\text{III-45})$$

Cet ensemble de relations n'est toutefois pas tout à fait fiable, notamment à la fin de l'étape péricinétique. Nous avons en effet remarqué que l'agrégation péricinétique se termine par une étape d'agrégation rapide, au cours de laquelle les particules passent rapidement de tailles inférieures au micron à des tailles d'une centaine de micron. Nous supposons alors que l'étape d'agrégation péricinétique prend fin lorsque les particules sortent du domaine des particules colloïdales, et qu'elles atteignent donc des tailles supérieures à  $1 \mu\text{m}$ . On peut alors calculer le temps correspondant à cette taille finale ( $1 \mu\text{m}$ ) à partir du système de relations ci-dessus. On aboutit alors à une discordance avec les données expérimentales. En effet, en prenant l'exemple de la silice 78, la valeur expérimentale se situe à 11 minutes, alors que la valeur calculée est de 13 minutes. Le modèle n'est donc réaliste, puisque à 13 minutes, le diamètre expérimental des particules est largement supérieur à  $1 \mu\text{m}$ , et la seconde étape d'agrégation est déjà commencée.

L'ensemble de relations proposées ne décrit donc pas précisément les variations du noyau d'agrégation avec la taille des particules en solution. Il est effectivement possible que l'agrégation péricinétique des particules élémentaires entraîne un changement de composition de la solution (par exemple un relargage des ions  $\text{Na}^+$  compensant leurs charges négatives à l'état

dispersé), ce qui se traduit par une variation de la probabilité d'efficacité des collisions avec la taille des particules. Afin de décrire cette évolution de la probabilité d'efficacité dans le temps, nous avons postulé une variation du noyau d'agrégation en  $t^n$ , selon la relation suivante :

$$m_j = m_j^0 \exp \left[ \frac{j-3}{3} \beta_0 t^n m_3 t \right] \quad (\text{III-46})$$

La valeur de l'exposant qui ajuste au mieux nos données expérimentales est de 0,5. Cette concordance est illustrée, toujours en prenant l'exemple de la silice 73, sur la figure ci-dessous.

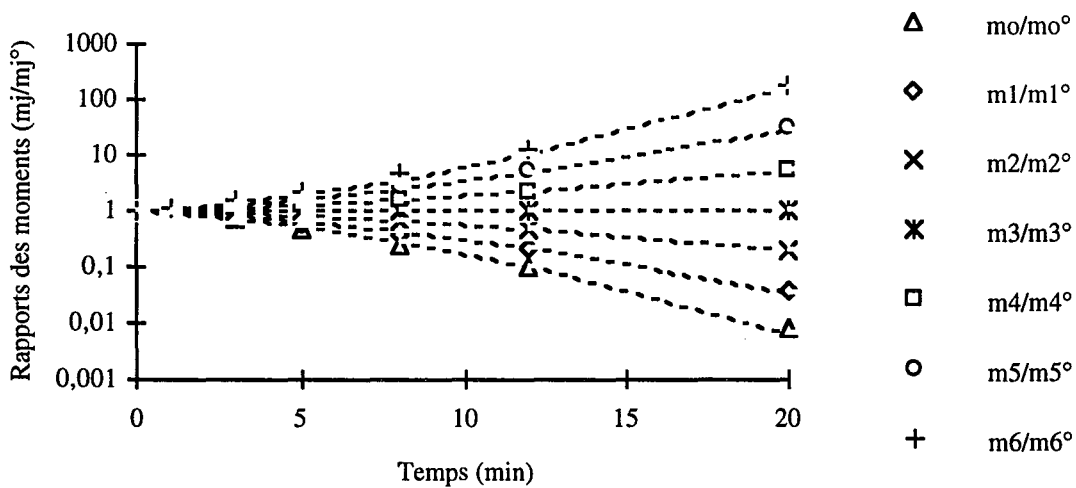


Figure III-16 : Correction de l'expression des moments par la relation (III-46)  
Silice 73

Le temps  $t_{ar}$  correspondant au déclenchement de l'agrégation rapide est alors atteint quand les particules dépassent la taille critique  $L_{ar}$ . Nous supposons, en première approximation que cette taille critique est égale à  $1 \mu\text{m}$ , la limite supérieure des particules colloïdales. Nous verrons un peu plus loin que cette taille critique est en réalité un peu inférieure à un micron. A partir du système d'équations ci-dessus, il est alors possible d'exprimer le temps  $t_{ar}$  de déclenchement de l'agrégation rapide :

$$t_{ar} = \left( \frac{3 \ln \left( \frac{L_{ar}}{L_{1,0^0}} \right)}{\beta_0 m_3} \right)^{2/3} \quad (\text{III-47})$$

où  $L_{1,0^0}$  est la taille moyenne en nombre à l'instant initial.  $L_{ar}$  est fixée arbitrairement à 1 micron.

La durée de l'étape d'agrégation péricinétique est donc fonction de la taille initiale des particules, de la quantité de matière, et de la constante  $\beta_0$ . Plus précisément, cette durée augmente lorsque les particules sont plus petites, plus concentrées, et lorsque la constante  $\beta_0$  est plus faible. Nous verrons au 2.3.3.3. comment les conditions opératoires affectent la valeur de la constante  $\beta_0$ .

### 2.3.3.2. Agrégation orthocinétique

Comme nous l'avons vu au 2.3.2.5., un noyau constant décrit bien l'étape d'agrégation orthocinétique quand il n'y a pas d'agitation. Il s'agit maintenant, en présence d'agitation, de prendre en compte la brisure des particules qui modifie leur nombre en solution.

La description de l'agrégation orthocinétique par un noyau constant conduit à une équation de la forme :

$$\frac{dm_o}{dt} = -\beta'_o \frac{m_o^2}{2} \quad (\text{III-37})$$

qui s'intègre, en tenant compte des conditions initiales ( $m_o = m_o(t_{ar})$  pour  $t = t_{ar}$ ) en :

$$m_o(t) = \frac{2 m_o(t_{ar})}{2 + \beta'_o m_o(t_{ar}) (t - t_{ar})} \quad (\text{III-48})$$

avec  $t > t_{ar}$ .

Le noyau prenant une valeur différente de celle utilisée précédemment (les deux noyaux ne s'expriment pas dans la même dimension) Nous le noterons  $\beta'_o$ .

Cette relation est illustrée sur la figure page suivante, en prenant cette fois-ci l'exemple de la silice 74 (la concentration en électrolyte  $y$  est plus importante, l'étape orthocinétique est donc plus longue). Le début de la courbe est décrit selon la relation (III-46).

On observe donc, après l'étape d'agrégation rapide, un décalage croissant entre les valeurs expérimentales et calculées. S'il n'y a pas d'agitation, le moment d'ordre 0 continue à diminuer. Comme ce n'est pas le cas, on en déduit que, après l'agrégation rapide, la brisure est prépondérante par rapport à l'agrégation.



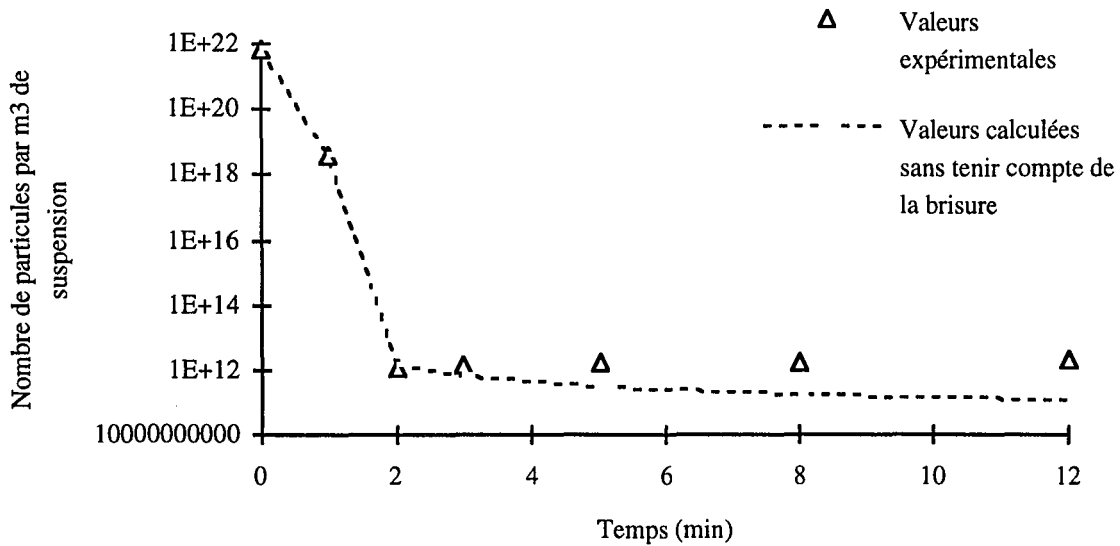


Figure III-17 : Description de l'étape orthocinétique par un noyau constant

Inversement, dans le cas où on considère uniquement la brisure, en prenant une fréquence de brisure proportionnelle à la taille des particules ( $a = 3$ ), on obtient, d'après la relation (III-36) :

$$m_o = m_o^o + \Gamma_o m_3 t \quad (\text{III-49})$$

Cette relation ne peut pas non plus, à elle seule, décrire l'évolution des particules après l'étape d'agrégation rapide. Toutefois, elle décrit assez bien le décalage entre brisure et collision, c'est à dire entre les points expérimentaux et calculés.

Finalement, nous décrirons l'agrégation orthocinétique selon :

$$m_o(t) = \frac{2 m_o(t_{ar})}{2 + \beta_o' m_o(t_{ar}) (t - t_{ar})} + \Gamma_o m_3 (t - t_{ar}) \quad (\text{III-50})$$

Le premier terme de droite décrit l'agrégation rapide des particules dès qu'elles atteignent des tailles supérieures à  $L_{ar}$ . Le second terme décrit leur brisure lorsqu'elles dépassent la centaine de micron. Cette description mathématique est illustrée page suivante (figure III-18).

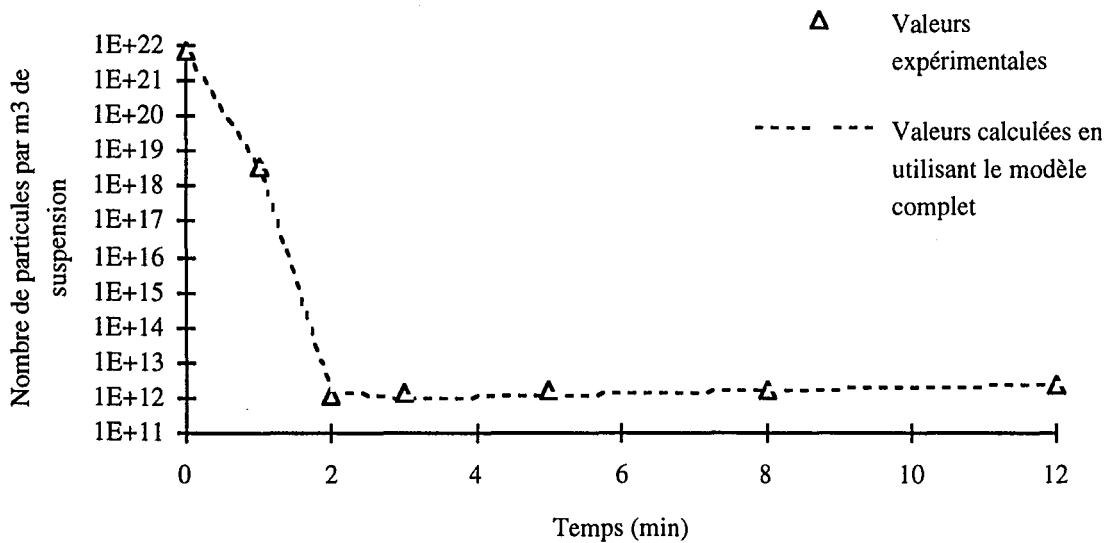


Figure III-18 : Modèle prévisionnel d'un processus d'agrégation de la silice

### 2.3.3.3. Discussion

Il est alors possible de décrire selon un modèle théorique global tout le processus d'agrégation des particules de silice en réacteur fermé selon les relations :

$$m_j = m_j^0 \exp \left[ \frac{j-3}{3} \beta_0 m_3 t^{3/2} \right] \quad (\text{III-46})$$

$$\text{pour } t < t_{ar} = \left( \frac{3 \ln \left( \frac{L_{ar}}{L_{1,0^0}} \right)}{\beta_0 m_3} \right)^{2/3}$$

et

$$m_0(t) = \frac{2 m_0(t_{ar})}{2 + \beta_0' m_0(t_{ar}) (t - t_{ar})} + \Gamma_0 m_3 (t - t_{ar}) \quad (\text{III-50})$$

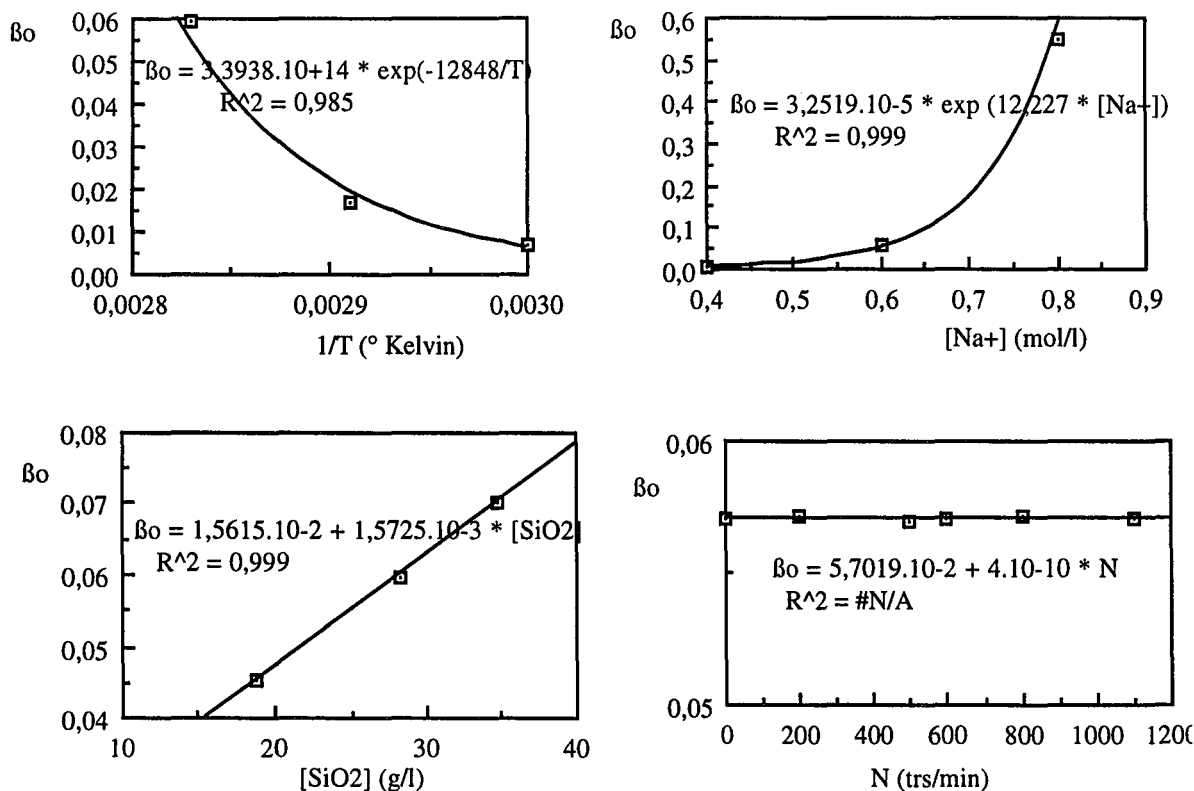
pour  $t > t_{ar}$ .

Nous avons remarqué, en appliquant ces relations à toutes les expériences réalisées sur du Ludox, que la valeur de  $L_{ar}$  est nécessairement inférieure à 1  $\mu\text{m}$ . En effet, l'utilisation, pour le calcul du temps d'agrégation rapide, d'une taille de 1 micron conduit à des temps d'agrégation péricinétique souvent trop longs, ce qui se traduit par une discordance entre le

modèle et les valeurs expérimentales. Les tailles maximales observées durant l'agrégation péricinétique étant de 250 nanomètres, nous avons associé cette valeur à la taille critique déclenchant l'agrégation rapide. Nous retiendrons finalement :

$$L_{ar} = 0,250 \mu\text{m} \quad (\text{III-51})$$

Les valeurs des constantes  $\beta_0$ ,  $\beta_0'$  et  $\Gamma_0$  ont alors pu être mesurées pour chacune des expériences réalisées. Nous ne citons pas leurs valeurs, mais présentons, sur les graphiques ci-dessous, leurs variations en fonction des paramètres de procédé.



Figures III-19 à III-22 : Variation de la constante  $\beta_0$  en fonction des paramètres de procédé

On remarque donc que la constante  $\beta_0$  varie exponentiellement en fonction de la concentration en sodium et de la température et linéairement en fonction de la concentration en silice (les relations obtenues sont présentées ci-après). Par contre, comme nous pouvions le prévoir (la constante  $\beta_0$  décrivant l'agrégation péricinétique),  $\beta_0$  est insensible aux variations de la vitesse d'agitation.

Nous présentons ci-après les relations optimisées :

$$\beta_0 = 3,25 \cdot 10^{-5} \exp(12,227 \cdot 10^{-3} [\text{Na}^+]) \quad (\text{III-52})$$

avec  $[\text{Na}^+]$  exprimée en  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$

$$\beta_0 = 3,39 \cdot 10^{14} \exp\left(\frac{-12\,848}{T}\right) \quad (\text{III-53})$$

avec T en Kelvin

$$\beta_0 = 1,56 \cdot 10^{-2} + 1,57 \cdot 10^{-3} [\text{SiO}_2] \quad (\text{III-54})$$

avec  $[\text{SiO}_2]$  en  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$

$\beta_0$  est dans l'ensemble de ces relations exprimé en unités SI, c'est à dire en  $\text{s}^{-3/2}$ .

Ces trois relations expriment des variations séparées de  $\beta_0$  en fonction de la concentration en sodium, la température ou la concentration en silice. Nous avons donc cherché une relation globale, exprimant les variations de  $\beta_0$  en fonction de l'ensemble des conditions physico-chimiques, en utilisant la méthode de Brandon (1959). Nous obtenons, pour  $\beta_0$ , la relation générale :

$$\beta_0 = 4,852 \cdot 10^9 (1,91 + [\text{SiO}_2]) \exp\left(11,96 \cdot 10^{-3} [\text{Na}^+] - \frac{12700}{T}\right) \quad (\text{III-55})$$

[SiO<sub>2</sub>] étant en  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ,  
[Na<sup>+</sup>] en  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ,  
T en °K.

Comme le montre la figure ci-dessous, cette relation décrit relativement bien l'ensemble des données expérimentales.

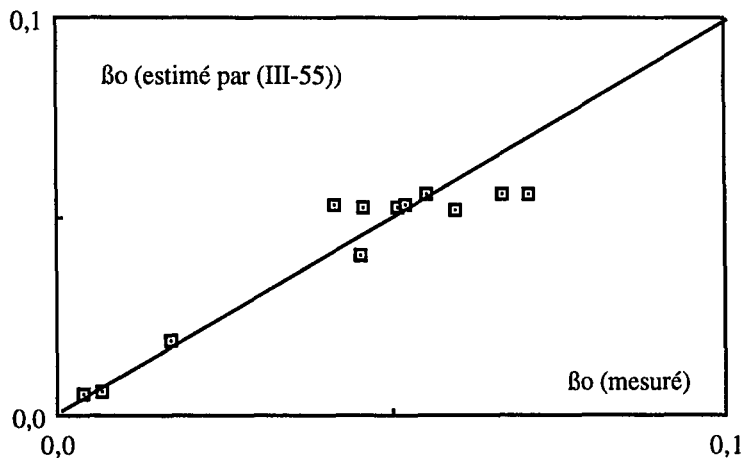


Figure III-23 : Estimation de  $\beta_0$  à partir de la relation (III-55)

D'autre part, bien que nous n'ayons pas présenté leurs variations, les constantes  $\beta_0'$  et  $\Gamma_0$  ne dépendent pas des concentrations en sodium ni en silice. Les durées des expériences S81 et S82 ont été trop courtes pour que se déclenche l'étape orthocinétique. Nous ne pouvons donc pas dire quelle est l'influence de la température sur ces deux constantes.

La valeur de  $\beta_0'$  est sensiblement constante, quelques soient les paramètres de procédé. Elle varie de +/- 20% pour l'ensemble de nos expériences. Sa valeur moyennée sur l'ensemble des expériences est présentée ci-dessous. Enfin, comme nous l'avons précisé, la brisure  $\Gamma_0$  varie linéairement en fonction de la vitesse d'agitation au carré, comme le montre la figure III-24, ci-dessous.

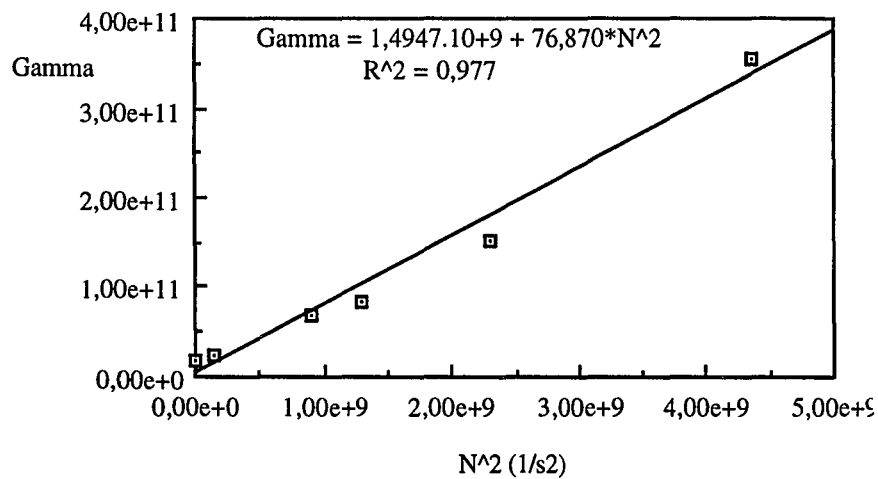


Figure III-24 : Variation de  $\Gamma_0$  en fonction de la vitesse d'agitation

On obtient alors :

$$\beta_0' = 2,48.10^{-14} \text{ m}^3.\text{s}^{-1} \quad (\text{III-56})$$

et enfin

$$\Gamma_0 = 1,49.10^9 + 76,87 \text{ N}^2 \quad (\text{III-57})$$

N en tours.s<sup>-1</sup>,

$\Gamma_0$  étant exprimé en m<sup>-3</sup>.s<sup>-1</sup>

Une valeur constante pour  $\beta_0'$  semble un peu surprenante. Il se peut que les conditions opératoires ne soient pas assez variées pour entraîner des variations de ce second noyau. Par contre, une ordonnée à l'origine non nulle dans le terme de brisure  $\Gamma_0$  est due à des

approximations mathématiques. Les moments d'ordre 0 sont ici de l'ordre  $10^{11}$  à  $10^{12}$ , leurs différences conduit à des termes plus faibles, mais tout de même de l'ordre de  $10^9$ .

#### 2.3.3.4. Conclusion

Nous avons donc pu décrire mathématiquement l'agrégation des particules de silice.

Nous avons vu que ce mécanisme se déroule en deux étapes : la première est fonction des données physico-chimiques et est insensible à l'hydrodynamique ; la seconde ne dépend pas des caractéristiques physico-chimiques, mais principalement, via la vitesse d'agitation, des conditions hydrodynamiques. Ces conclusions expliquent en partie nos difficultés à décrire l'agrégation par un seul noyau.

Il n'est alors pas possible d'accéder à une expression générale de la vitesse d'agrégation de la silice. Pour la partie péricinétique les équations obtenues conduisent, par élimination du temps, à la relation détaillée ci-dessous, qui pourra décrire cette étape dans d'autres conditions, les paramètres dépendant uniquement des caractéristiques physico-chimiques.

$$\frac{dm_j}{dt} = -\frac{j-3}{2} \beta_0 m_0 m_3 \left( \frac{3}{j-3} \frac{1}{\beta_0 m_3} \ln \left( \frac{m_j}{m_j^0} \right) \right)^{1/3} \quad (\text{III-58})$$

Pour la partie péricinétique, seules les variations du moment d'ordre 0 ont été décrites. L'expression obtenue conduit, par élimination du temps à la relation ci dessous :

$$\frac{dm_0}{dt} = -\frac{1}{2} \beta_0 m_0^2 + \Gamma_0 m_3 \quad (\text{III-59})$$

Cette relation sera toutefois difficilement extrapolable à d'autres cas de figure, car ses paramètres dépendent des conditions hydrodynamiques.

### 3. VUE D'ENSEMBLE

Il s'agit ici de reprendre les différentes conclusions présentées au cours de ce chapitre, et de faire le lien entre les processus de nucléation, croissance et agrégation.

Nous avons donc vu que les tailles des nucléi sont très faibles (sûrement inférieures au nanomètre), que ceux-ci sont continûment formés au cours de l'addition simultanée, et s'agglomèrent pour former des particules élémentaires, dont la taille (de quelques nanomètres) augmente au cours du temps. Nous avons vu que l'addition simultanée se fait à nombre constant de particules élémentaires, fixant ainsi leur nombre et leur vitesse de croissance.

Par la suite, en fonction des conditions physico-chimiques, les particules élémentaires s'agrègent une première fois selon un processus péricinétique, pour donner des agrégats de quelques centaines de nanomètres, qui eux-mêmes s'agrègent de nouveau, plus rapidement, pour conduire à l'obtention du précipité sous sa forme définitive.

La précipitation de la silice est donc essentiellement gouvernée par des processus d'agglomération et agrégation successifs.





**CHAPITRE IV : PRÉCIPITATION DE LA SILICE EN  
MODE SEMI-FERMÉ**

Ce quatrième chapitre est consacré à l'étude de la précipitation de la silice en mode semi-fermé. Nous commencerons par présenter le montage expérimental, puis, détaillerons le mode opératoire, ainsi que le système de mise en contact des réactifs utilisé. Nous étudierons alors l'influence des paramètres de procédé sur les caractéristiques du précipité, et conclurons sur les meilleures conditions conduisant à l'obtention d'un précipité filtrable et redispersable.

## 1. DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

### 1.1. MONTAGE EXPÉRIMENTAL

Le montage expérimental utilisé pour l'ensemble des expériences réalisées en mode semi-fermé est présenté ci-dessous (figure IV-1).

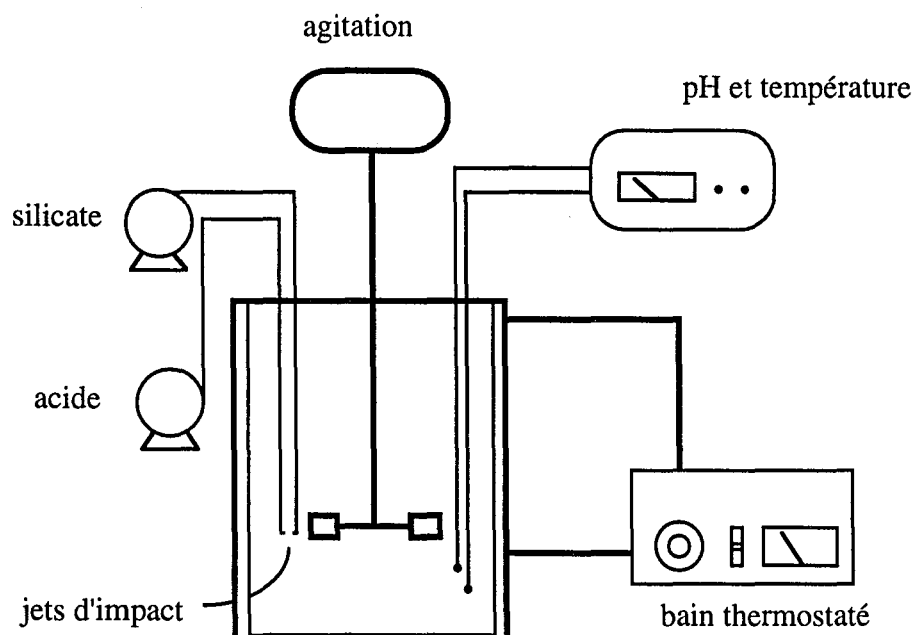


Figure IV-1 : Montage expérimental

La réaction est conduite dans un réacteur en acier inoxydable muni d'une double enveloppe. Il s'agit d'un réacteur d'une capacité de 10 litres, muni de quatre chicanes. L'agitation est assurée par une turbine Rushton ou par une turbine à quatre pales inclinées. La vitesse d'agitation varie de 0 à 1000 tours par minute. Le réacteur et les agitateurs utilisés sont de dimensions standards. Leurs schémas sont présentés en annexe C.

Les réactifs sont alimentés à l'aide de pompes péristaltiques dont les débits seront vérifiés systématiquement avant chaque expérience. Le pH et la température de la solution sont suivis à l'aide d'un pH-mètre qui corrige automatiquement le pH en fonction de la température. Signalons à ce sujet que la silice est très néfaste pour les sondes de mesure. Elle se dépose en

effet sur le verre, obstruant peu à peu les électrodes. Ces dernières devront être nettoyées (à la soude 1 M, à 80°C, pendant 1h), en même temps que le réacteur, après chaque expérience. Enfin, le maintien du réacteur en température est assuré par un bain thermostaté d'une puissance de 2,3 kW.

## 1.2. MISE EN CONTACT DES RÉACTIFS

Nous avons vu au chapitre I (paragraphe 1.6.) que le mélangeage initial des réactifs est un paramètre important en précipitation. Il peut affecter les propriétés du produit final, telles que sa taille, sa morphologie ou sa pureté (Villermaux et David, 1988). Les problèmes de mélange ont fréquemment été observés au cours des précipitations, et de nombreux modèles de mélange ont été proposés (Marcant, 1992 ; Muhr, 1993). Les recherches ont montré que des paramètres tels que le mode d'addition, la vitesse d'addition, le lieu d'alimentation, la concentration des réactifs, la vitesse d'agitation ou la forme de l'agitateur ont une influence sur la taille finale des particules. Il ressort de l'ensemble de ces études que le niveau de sursaturation en cuve agitée est un des facteurs les plus importants quant à la forme de la distribution de tailles du produit final, car il modifie les cinétiques de nucléation, de croissance et d'agglomération.

Ces raisons nous ont poussés à développer un système conduisant à des temps de micromélange très rapides, de façon à minimiser les effets de mélange. L'une des méthodes de réduction des temps de mélange est l'utilisation d'un système qui réduit l'échelle de contact initial entre les réactifs, et dissipe l'énergie de mélange dans un volume plus petit que celui du réacteur. La technique de mélange par jets d'impact est l'une de ces méthodes.

Les diverses utilisations des jets d'impact ont été recensées par Tamir et Kitron (1987). Ils étaient, jusqu'à maintenant, principalement utilisés afin d'augmenter l'aire de contact entre deux fluides (pour améliorer les transferts de chaleur ou de matière dans les applications gaz - liquide - solide) ou afin de favoriser la formation de brouillards, facilement inflammables.

L'utilisation des jets d'impact dans les domaines de la précipitation et de la cristallisation est relativement récente. Midler et coll. (1989) ont été les premiers à appliquer les jets d'impact à la précipitation de produits pharmaceutiques. Ils ont montré que les jets d'impact permettaient d'accéder à des temps de micromélange très courts, et à des sursaturations uniformes dans le réacteur, ce qui conduit à l'obtention d'un produit final de caractéristiques reproductibles. Liu et coll. (1990) ont utilisé le même système pour la production de stéroïdes. Ils sont arrivés aux mêmes conclusions, et ont estimé les temps de micromélange par jets d'impact à partir du calcul des énergies localement dissipées. Enfin, Mahajan et Kirwan (1996) ont appliqué les jets d'impact à la précipitation de la Lovastatine (protéine biochimique) et ont utilisé le système de réactions test mis au point par Bourne (1981) pour caractériser le mélange. Ils ont montré que la

distance séparant les jets avait peu d'influence sur la qualité du produit (tant qu'il y a impact), et que le degré de micromélange dans le réacteur n'affecte la distribution de tailles des particules du produit fini que lorsque le temps de micromélange est supérieur au temps d'induction de la Lovastatine.

Nous verrons ici, par utilisation de la réaction test mise au point au laboratoire, que les jets d'impact conduisent à des temps de micromélange de quelques millisecondes et permettent de dissiper beaucoup plus de puissance que celle dissipée localement par l'agitateur. Nous verrons enfin que la qualité du contact initial entre les réactifs affecte non seulement les caractéristiques du produit final, mais aussi la faisabilité de la précipitation de la silice par jets d'impact.

Le système d'alimentation des réactifs par jets d'impact que nous utiliserons est représenté schématiquement ci-dessous.

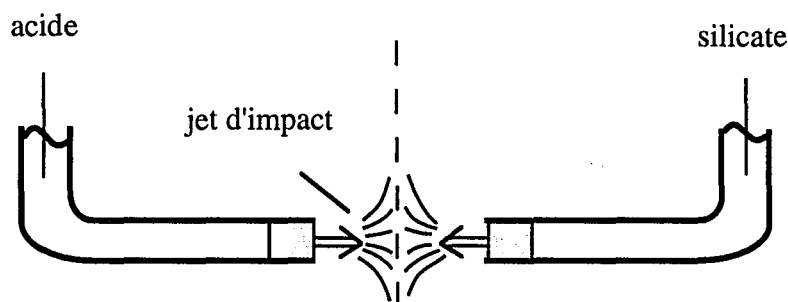


Figure IV-2 : Schéma des jets d'impact

L'impact est réalisé au moyen de deux tubes en acier inoxydable, de diamètre intérieur égal à 1 mm, et qui jouent le rôle de deux tuyères coaxiales projetant deux jets de liquide l'un contre l'autre. Le dispositif est fixé sur le dessus du réacteur. Il est réglable en hauteur et en orientation azimutale. La distance entre les deux points d'alimentation sera maintenue constante et égale à 10 mm durant tous les essais. L'influence de la distance séparant les jets d'impact a été étudiée par N. Pic (1994), en utilisant le sulfate de baryum comme produit support. Elle a montré que l'optimum, en termes de reproductibilité des expériences et de qualité du produit, est atteint pour cette même distance de 10 mm dans cette configuration.

### 1.3. TRAITEMENTS AMONT ET AVAL

Les réactifs sont préparés la veille de l'expérience. La procédure de préparation est la même que celle utilisée au Centre de Recherches d'Aubervilliers (Giacomello, 1993). Les quantités à mélanger (eau, silicate et acide concentrés) sont mesurées par pesée. Le titre est ensuite vérifié par densimétrie. En effet, la concentration d'une solution de silicate de sodium est reliée à sa densité par la relation :

$$C_{\text{SiO}_2} = \frac{(d-1) 1000 r_m}{1,35 + 0,596 r_m} \quad (\text{IV-1})$$

où :

$C_{\text{SiO}_2}$  est la concentration en silice, en g/l, du silicate,

$d$  est la densité du silicate,

$r_m$  est le rapport molaire du silicate (3,47).

En raison de l'affinité du silicate pour le verre (sur lequel il se dépose instantanément), les solutions aqueuses de silicate seront toujours préparées dans des récipients en plastique.

De même, il existe des abaques (Handbook of Chemistry and Physics) reliant la densité d'une solution d'acide sulfurique à sa concentration.

A l'issue de la réaction, le précipité est filtré et lavé sur Büchner. La toile filtrante est la même que celle utilisée au CRA (Centre de Recherches d'Aubervilliers). Par la suite, le précipité est séché par atomisation (sur un pilote Niro-Atomizer) ou par évaporation, après lavage avec un mélange alcool-éther (Quilis, 1994).

## **2. PRÉCIPITATION DE LA SILICE PAR JETS D'IMPACT**

Nous décrivons ci-dessous le mode opératoire utilisé pour précipiter la silice en mode semi-fermé, tout en utilisant les jets d'impact pour alimenter les réactifs. L'utilisation des jets d'impact peut en effet entraîner quelques difficultés inattendues, et la conduite d'une précipitation selon ce mode d'alimentation nécessite une bonne connaissance des conditions hydrodynamiques.

Commençons par décrire les modes opératoires généralement utilisés.

### **2.1. LES MODES OPÉRATOIRES**

#### **2.1.1. Les modes opératoires industriels**

La plupart des procédés industriels ont lieu selon le mode semi-fermé. Ils décrivent des procédures empiriques, mais qui toutes suivent le même schéma :

- 1- addition d'acide sulfurique et de silicate de sodium à un pied de cuve, de façon à former, en milieu basique, un sol, puis le précipité.
- 2- nouvel ajout d'acide, afin de terminer la réaction de neutralisation.

Le mode d'addition des réactifs (simultané ou séquentiel), la nature de pied de cuve ainsi que les conditions opératoires (température, pH, durée) déterminent en grande partie les qualités du précipité.

Des informations générales sur les procédés de fabrication, les propriétés ou les applications des silices précipitées sont disponibles dans les encyclopédies (Kirk-Othmer, Ullmann's).

Pour des raisons de confidentialité, le mode opératoire que nous utiliserons tout au cours de cette étude est issu de la littérature (Tavare et Garside, 1993).

#### **2.1.2. Le mode opératoire de Tavare et Garside**

Nous détaillons ci-dessous le mode opératoire décrit par Tavare et Garside. La recette qu'ils ont proposée est représentative des modes industriels. Elle est conduite en deux étapes à 95°C.

Le pied de cuve est constitué d'eau contenant 1 % en masse de solution de silicate. Il représente 40 % du volume total du réacteur. Lors de la première étape, les deux réactifs sont ajoutés de façon simultanée, de telle sorte que le pH (ou le taux de neutralisation) soit maintenu constant. Une période de mûrissement de quelques minutes précède la seconde étape, durant laquelle seul l'acide est ajouté. La réaction est terminée lorsque le pH de la solution est inférieur à 4.

La procédure met en oeuvre des réactifs concentrés, mais de concentrations différentes : 2 mol/l pour l'acide et 1 mol/l pour le silicate. Le respect d'un taux de neutralisation (rapport des débits molaires d'acide et de silicate) égal à 75 % conduit alors à des débits d'alimentation en acide et silicate fort différents. Le rapport des débits de silicate et d'acide utilisés par Tavare et Garside est égal à 2,6. Toutefois, cette différence de débits d'alimentation n'est pas compatible avec l'utilisation de jets d'impact. En effet, la transposition directe de la procédure décrite par Tavare et Garside à notre installation a systématiquement conduit au bouchage du jet d'acide. Bien que cela semble évident, nous avons ainsi vérifié que le bon fonctionnement des jets d'impact nécessite des débits d'alimentation de même ordre de grandeur.

Ainsi, l'utilisation des jets d'impact est plus délicate qu'il n'y paraît. Les procédures classiques de précipitation par double jet ne semblent pas toutes transposables directement. Il semble par exemple nécessaire que les débits des deux jets soient du même ordre de grandeur. Avant d'aller plus loin, et de chercher à mettre au point une procédure fiable de précipitation de la silice, il nous a paru important de caractériser l'hydrodynamique des jets d'impact, et notamment, le mélange initial des réactifs qu'ils induisent.

## **2.2. CARACTÉRISATION DU MÉLANGE INDUIT PAR LES JETS D'IMPACT**

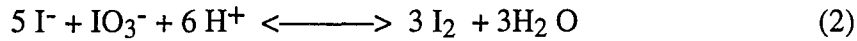
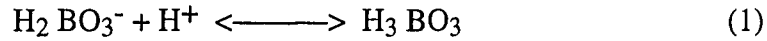
Comme nous l'avons déjà précisé, le mélange au niveau moléculaire des réactifs au moment de leur injection est déterminant en précipitation. C'est précisément pour mieux maîtriser ce phénomène initial que nous avons développé les jets d'impact.

Cependant, avant de procéder à des expériences de précipitation de la silice, il nous a paru important de caractériser le mélange induit par les jets d'impact, et de vérifier notamment qu'ils dissipent plus de puissance que l'agitateur.

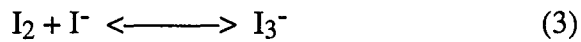
Pour ce faire, nous avons utilisé une méthode chimique de mesure de l'efficacité de micromélange développée au laboratoire par M-C. Fournier (1994) puis P. Guichardon (1996).

### 2.2.1. Principe

La méthode de caractérisation du micromélange met en compétition deux réactions chimiques. La première est une réaction acido-basique instantanée, la seconde est une réaction d'oxydo-réduction rapide.



Par la suite, l'iode formé réagit avec les ions iodures selon la réaction (3) pour former les ions triiodures, dont la concentration est facilement mesurée par spectrométrie.



Le test consiste à ajouter, en défaut stoechiométrique, une quantité donnée d'acide sulfurique à un mélange contenant des ions iodures, iodates et borates. Dans les conditions de mélange parfait, l'acide injecté est instantanément disséminé au sein du mélange réactionnel, et est entièrement consommé par la réaction de neutralisation (1), qui est infiniment plus rapide que la réaction (2). La quantité d'iode formé est alors nulle. Si par contre, les conditions de mélange sont telles que le temps caractéristique de dissipation des agrégats d'acide ( $t_m$ ) est du même ordre de grandeur que le temps caractéristique ( $t_r$ ) de la réaction (2), alors ces agrégats présentent localement une surconcentration d'acide qui réagit, après consommation totale des ions borates environnants, avec les ions iodures et iodates pour former de l'iode.

La sélectivité en iode est donc une mesure de l'état de ségrégation du fluide que l'on caractérise par un indice de ségrégation  $X_s$  compris entre 0 et 1.

$$X_s = \frac{Y}{Y_{ST}} \quad (\text{IV-2})$$

où :

- Y est le rapport du nombre de moles d'acide consommées par la réaction (2) au nombre de moles total injecté,
- $Y_{ST}$  est la valeur de Y dans le cas de ségrégation totale correspondant à un mélange infiniment lent. Dans ce cas les deux réactions (1) et (2) apparaissent comme instantanées au regard de la vitesse de mélange et la consommation d'acide se fait au prorata des concentrations locales de borate et iodure-iodate.



A partir de  $X_S$ , on définit  $\alpha$ , rapport du volume parfaitement micromélangé au volume ségrégué dans le voisinage de l'injection, comme :

$$\alpha = \frac{1 - X_S}{X_S} \quad (\text{IV-3})$$

La valeur de  $\alpha$  ainsi obtenue résulte du couplage d'un processus chimique de temps caractéristique  $t_r$ , fixé par la cinétique de la réaction (2), et d'un processus physique de dispersion des agrégats de liquide, de temps caractéristique  $t_m$ .

Pour des concentrations initiales en réactifs identiques ( $t_r$  constant), la variation de  $\alpha$  traduit fidèlement celle de  $t_m$ . Le rapport de micromélange  $\alpha$  permet alors de comparer la performance de deux mélangeurs, dont le plus efficace sera caractérisé par un  $\alpha$  élevé.

### 2.2.2. Réalisation

Pour caractériser le mélange induit par les jets d'impact, nous avons donc procédé de la façon suivante :

Le réacteur est initialement rempli au deux tiers d'une solution iodure - iodate - borate. Les jets sont placés dans le liquide, et alimentés par la même solution que celle constituant le pied de cuve, à débits identiques. L'acide est alors injecté entre les jets, au point d'impact, comme le montre la figure ci-dessous.

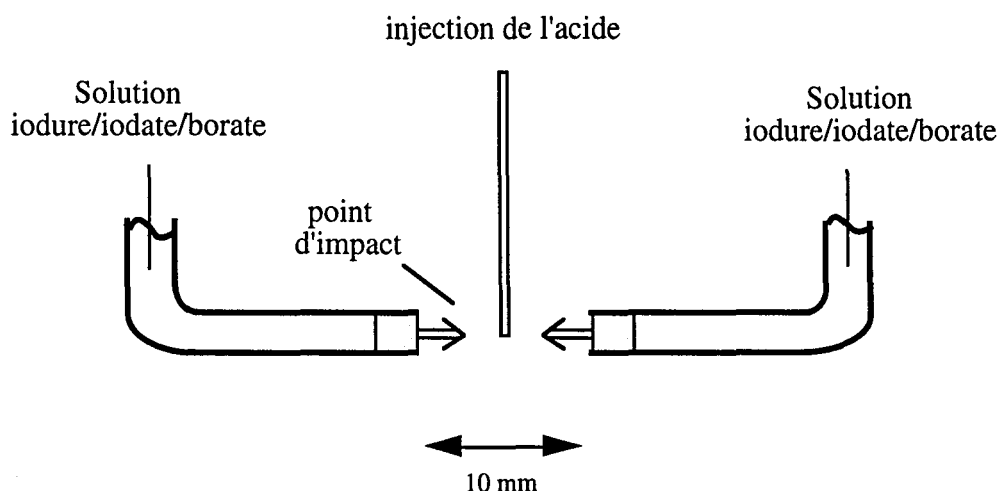


Figure IV-3 : Illustration de l'impact des réactifs

Les essais ont été réalisés dans le réacteur de 10 litres, agité par une turbine Rushton. Les jets sont systématiquement placés de façon tangentielle à l'agitateur à 3 cm de ce dernier, comme le montre la figure IV-4.

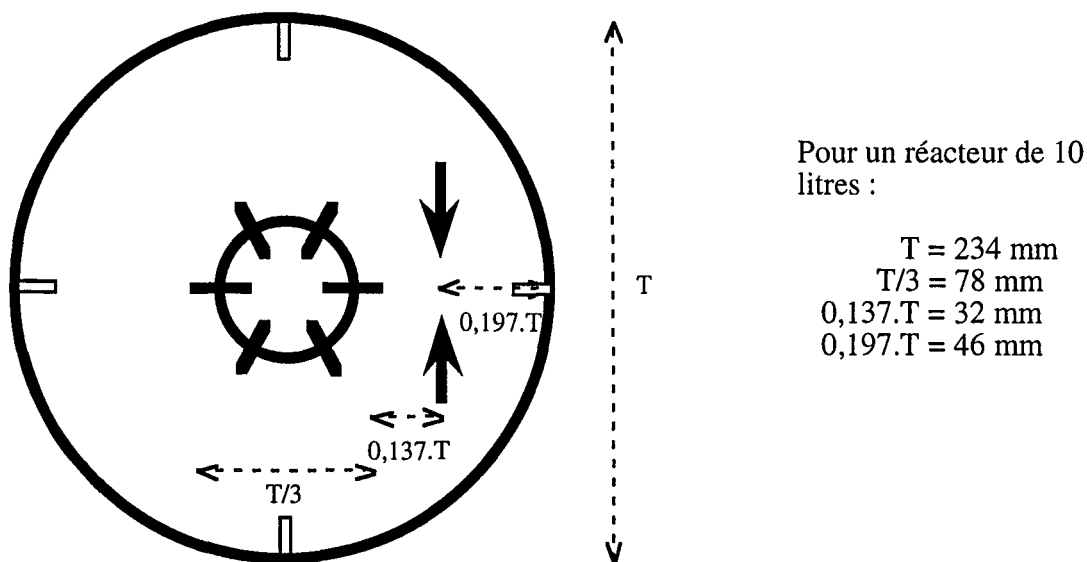


Figure IV-4 : Position des jets d'impact par rapport à l'agitateur  
 Schéma du réacteur vu de dessus

Différentes positions des jets d'impact ont été testées : dans le flux de décharge de l'agitateur (position 0), au-dessus (position 1) ou au-dessous (position 2) de ce dernier. Ces trois points d'injection sont repérés sur la figure IV-5.

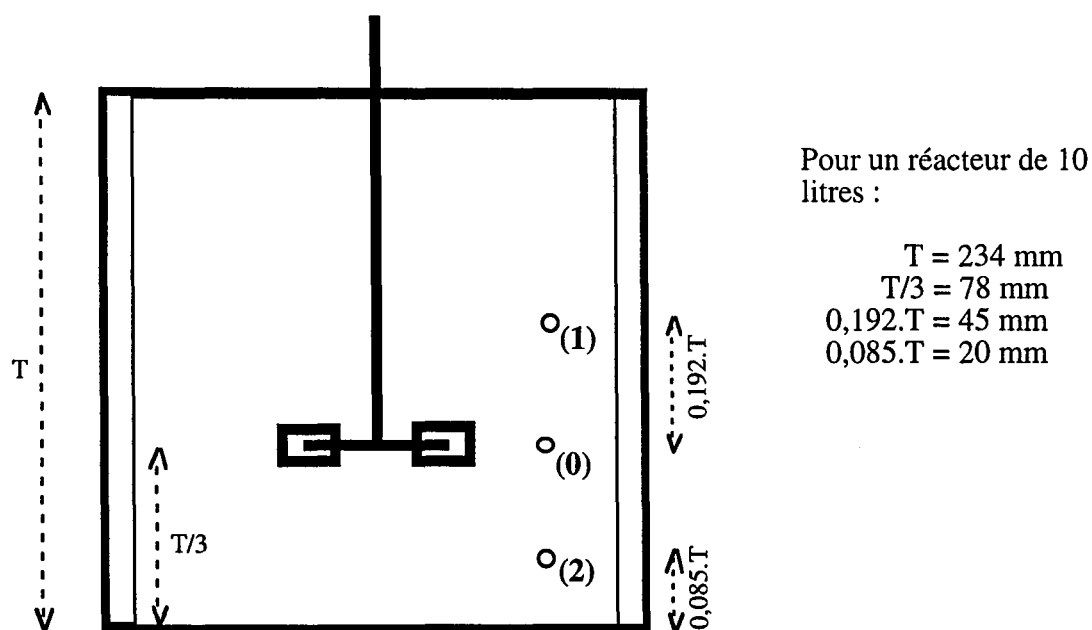


Figure IV-5 : Localisation des jets d'impact  
 Schéma du réacteur vu de face

La comparaison des résultats que nous obtiendrons ainsi, avec ceux obtenus dans les mêmes conditions, mais sans jets d'impact (seule injection d'acide dans un pied de cuve de mélange iode/iodate/borate) nous permettra de quantifier la part de mélange induite localement par les jets d'impact.

### 2.2.3. Résultats

La première série d'expériences a permis de figer le protocole expérimental, et de vérifier notamment que le réacteur se trouve bien macromélangé. En effet, il a été observé (Guichardon, 1996) que le temps d'injection d'acide (ou le débit d'injection d'acide, puisque l'on injecte toujours la même quantité d'acide : 8,5 millilitres de solution 4 M) avait une influence sur la valeur de la densité optique mesurée. Celle-ci décroît lorsque le temps d'injection augmente, pour atteindre un palier après un temps critique  $t_c$ . Ce phénomène traduit le fait que pour des temps d'injection courts (ou de forts débits d'acide), la solution est sous le contrôle du macro et du micromélange, tandis que pour des temps plus longs, seul le micromélange intervient. Dans les conditions les plus défavorables (vitesse d'agitation de 190 tours.min<sup>-1</sup>, débit total d'injection de la solution iodure - iodate - borate variant de 0 à 550 ml.mn<sup>-1</sup>), le temps critique  $t_c$  a été observé aux environs de 190 secondes. Nous avons donc choisi un temps d'injection d'acide égal à 200 s, pour toutes les expériences.

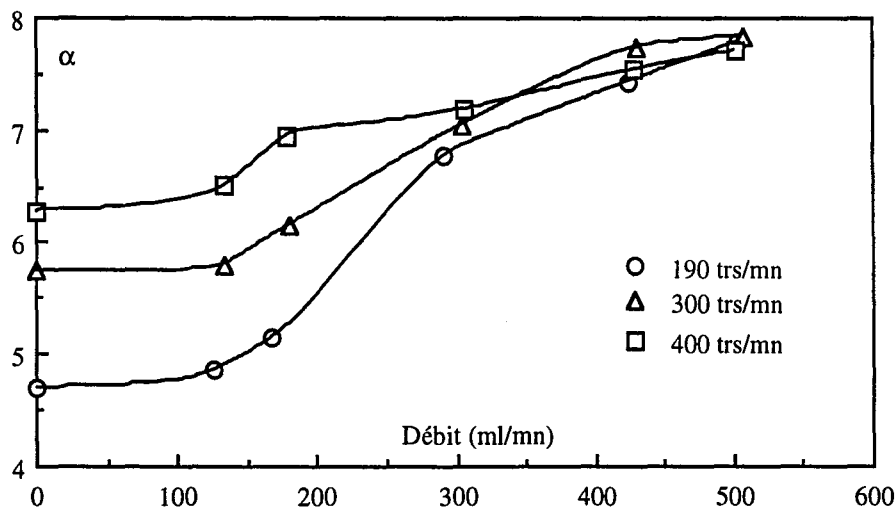


Figure IV-6 : Évolution du rapport de micromélange avec le débit du tampon  
Les jets sont placés dans le flux de décharge de l'agitateur (position 0)

La figure ci-dessus présente les variations du rapport de micromélange  $\alpha$  en fonction du débit des jets d'impact pour différentes vitesses d'agitation. Le débit indiqué en abscisse correspond au débit total d'alimentation, c'est-à-dire (les débits étaient identiques dans chaque

jet) à deux fois le débit dans chaque jet. Enfin, le point correspondant à un débit nul a été obtenu avec les jets présents dans le réacteur.

Outre le fait que le rapport de micromélange augmente avec la vitesse d'agitation (chose que l'on savait déjà !) on remarque que  $\alpha$  varie avec le débit des jets d'impact. Plus précisément, pour un débit total d'alimentation inférieur à 120 ml/mn, le rapport de micromélange n'est fonction que de la vitesse d'agitation. La puissance dissipée par les jets d'impact est toujours inférieure à la puissance dissipée localement par l'agitateur. On observe par la suite une augmentation de  $\alpha$  avec le débit d'alimentation, pour atteindre finalement des valeurs qui ne dépendent plus du tout de la vitesse d'agitation. La puissance dissipée par les jets est alors largement supérieure à la puissance dissipée par l'agitateur. Ce dernier n'a localement plus d'influence sur le micromélange.

On observe la même tendance lorsque les jets sont placés au-dessus (position 1, figure IV-7) ou au-dessous (position 2, figure IV-8) de l'agitateur. Cependant, les puissances locales dissipées par l'agitateur étant bien plus faibles, on n'observe pas de palier, mais une augmentation constante du rapport de micromélange  $\alpha$  avec le débit d'alimentation.

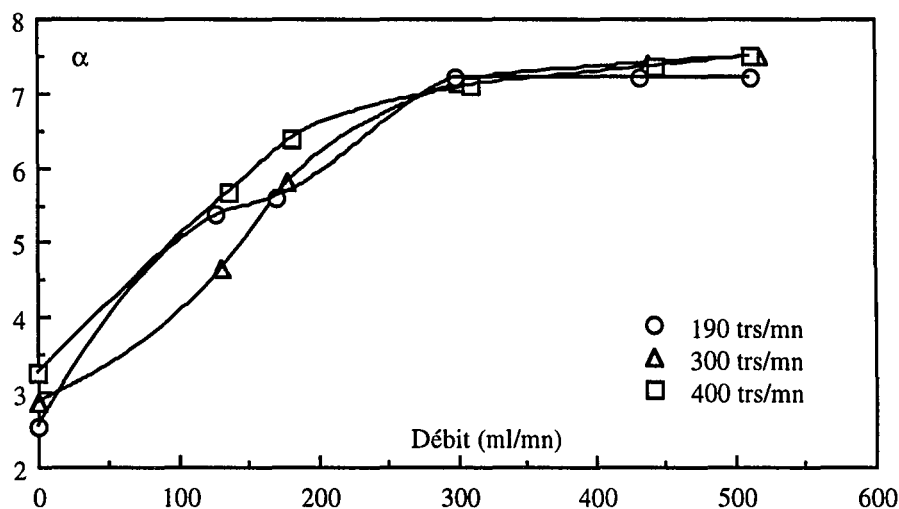


Figure IV-7 : Évolution du rapport de micromélange avec le débit d'alimentation.

Les jets sont placés au-dessus de l'agitateur (position 1).

C'est-à-dire que même à faible débit d'alimentation, les jets forcent ici le contact entre les deux fluides, et améliorent le micromélange des réactifs.

Par ailleurs, les valeurs finales du rapport de micromélange (à fort débit d'alimentation) sont identiques, quelques soient la position des jets ou la vitesse d'agitation. Ceci permet d'une

part de valider la méthode (la mesure rend bien compte de la puissance dissipée par les jets) et d'autre part de vérifier la prédominance des jets sur l'agitateur.

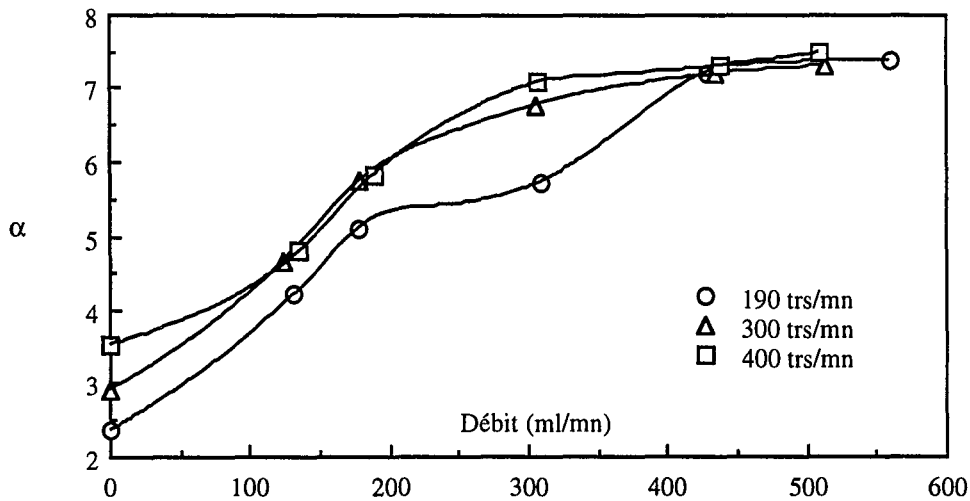


Figure IV-8 : Évolution du rapport de micromélange avec le débit d'alimentation  
Les jets sont placés au-dessous de l'agitateur (position 2)

Enfin, nous avons vérifié, en injectant l'acide non plus au point d'impact, mais partout ailleurs dans le réacteur, que le rapport de micromélange ne varie plus avec le débit d'alimentation, il reste le même, que les jets soient ou non dans le réacteur. A titre d'exemple, la figure ci-contre rassemble les variations de  $\alpha$  en fonction du débit d'alimentation lorsque les jets sont placés dans le flux de décharge de l'agitateur (position 0) et l'acide injecté au-dessus de l'agitateur (position 1).

Ainsi les jets d'impact forcent localement le contact entre deux fluides, permettant alors un bon mélange initial des réactifs, mais n'ont pas d'influence extérieure sur la qualité du mélange dans le réacteur.

La méthode ainsi développée permet donc, pour différents débits d'alimentation et différentes positions des jets d'impact, d'accéder (via le rapport  $\alpha$ ) au temps de micromélange  $t_m$  (Villermaux et coll., 1993), et au taux local de dissipation de l'énergie  $\varepsilon$  par la relation IV-5 (voir paragraphe IV 2.4). Il est donc possible, pour chaque mesure effectuée, de comparer l'énergie dissipée au point d'impact, à celle localement dissipée par l'agitateur. Nous n'avons pas développé cette comparaison pour chaque mesure réalisée, mais la présenterons, au paragraphe IV-2.4., pour le point de fonctionnement que nous utiliserons.

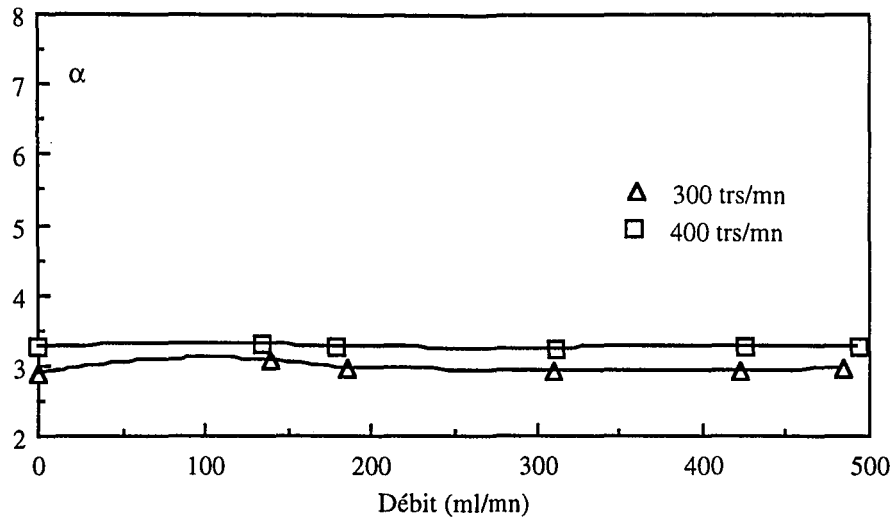


Figure IV-9 : Évolution du rapport de micromélange avec le débit d'alimentation. Les jets sont placés dans le flux de décharge de l'agitateur (position 0). L'acide est injecté au-dessus de l'agitateur (position 1).

### 2.3. APPLICATION A LA PRÉCIPITATION DE LA SILICE

Notre démarche s'est ici résumée, à partir de la recette décrite par Tavare et Garside, en la mise au point, pour une alimentation par jets d'impact, d'un mode opératoire simple permettant d'obtenir un précipité aisément filtrable. Ce mode opératoire nous servira par la suite de référence et nous ferons alors varier un certain nombre de paramètres afin d'en étudier l'influence sur les caractéristiques du produit final.

#### 2.3.1. Emplacement des jets d'impact et débits d'alimentation

Nous avons modifié le mode opératoire décrit par Tavare et Garside afin de l'adapter à notre installation. Nous avons tout d'abord conservé un taux de neutralisation (rapport des débits molaires d'acide et de silicate) égal à 75 %, et avons fixé les concentrations des réactifs à 1 mol/l. Ce choix impose d'ores et déjà des débits d'alimentation non identiques, mais dont le rapport  $q_a/q_s$  est de 0,75.

Nous aurions ainsi bien pu choisir des débits d'alimentation égaux et fixer une concentration en acide égale à 75 % de la valeur de la concentration en silicate. Néanmoins, nous avons préféré utiliser des débits d'alimentation différents pour deux raisons : d'une part, il a été observé que la ségrégation est plus faible quand on mélange deux réactifs à même concentration plutôt qu'à mêmes débits. D'autre part, les jets étant placés de façon tangentielle à l'agitateur, le système d'alimentation n'est pas symétrique. En effet, comme l'illustre la figure

IV-10 cidessous, l'écoulement issu de l'un des deux jets devra lutter contre le mouvement global du liquide en rotation, alors que l'écoulement issu de l'autre jet sera favorisé par le mouvement rotatif de l'agitateur. Ainsi, le réactif de débit le plus élevé (le silicate en l'occurrence) sera systématiquement alimenté par le jet dont l'écoulement est plus difficile.

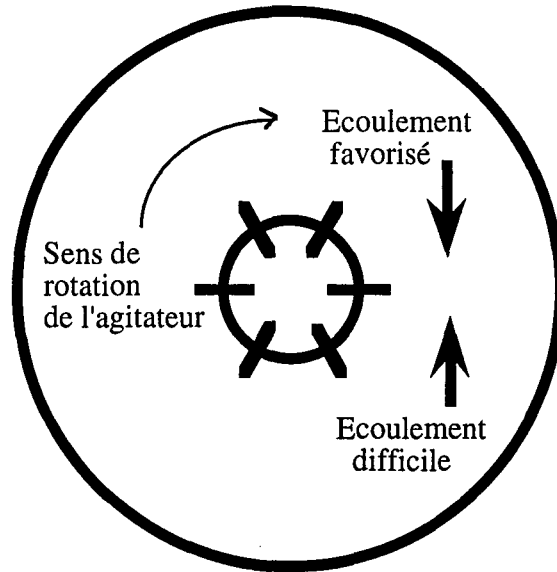


Figure IV-10 : Ecoulement des fluides à leur sortie des jets d'impact.

Partant de là, nous avons procédé à diverses expériences de faisabilité : Le réacteur est initialement rempli aux deux tiers d'un pied de cuve constitué d'eau contenant 1 % de solution 1 M de silicate de sodium (même conditions que Tavare et Garside). Lorsque le pied de cuve atteint la température de 80°C, on effectue une addition simultanée de silicate et d'acide jusqu'à l'apparition d'un précipité. L'agitateur utilisé est une turbine Rushton, tournant à 300 t/min.

Les paramètres que nous avons fait varier sont le débit total d'alimentation et la position des jets. Le débit maximal de fonctionnement que nous avons ainsi déterminé correspond à un débit total d'alimentation de 300 ml/mn, les jets étant placés dans le flux de décharge de l'agitateur (position 0).

Pour un même débit total d'alimentation, mais les jets placés au-dessous de l'agitateur, les expériences ont systématiquement conduit à la formation de gel et au bouchage de l'un des deux jets. Il semble que dans ces conditions, le mélange obtenu par jets d'impact entraîne des sursaturations locales très importantes et que l'agitation ne soit plus suffisante pour dissiper rapidement les nucléi. On assiste alors à une agglomération locale quasiment instantanée, qui conduit à la prise en masse de la suspension.

De même, pour des débits totaux d'alimentation supérieurs à  $300 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ , les jets étant alors placés dans le flux de décharge de l'agitateur, les expériences réalisées ont rapidement conduit à la formation de gel au point d'impact, et au bouchage de l'un des jets.

Ainsi, il est évidemment nécessaire que les jets d'impact dissipent localement plus de puissance que l'agitateur (sinon leur utilisation n'est d'aucun intérêt). Cette première condition est vérifiée pour le point de fonctionnement que nous avons trouvé (cf. figure IV-6). D'autre part, dans le cas de la précipitation de la silice, il semble indispensable que les jets d'impact soient placés dans une zone bien agitée pour éviter la formation de gel. Si l'on compare les puissances dissipées localement (voir paragraphe IV.2.4) il faut que le rapport de la puissance dissipée par les jets à la puissance locale dissipée par l'agitateur soit supérieur à 1, mais reste inférieur à une certaine valeur limite (d'environ 3, voir IV.2.4).

Les débits et concentrations étant fixés, nous avons alors déterminé les temps d'addition et de mûrissement ainsi que le volume de pied de cuve en faisant varier la concentration totale de silice et de sodium dans le réacteur.

### 2.3.2. Temps d'addition et de mûrissement

Nous avons ainsi réalisé plusieurs expériences, en effectuant des additions simultanées plus ou moins longues dans un pied de cuve de volume constant, et en observant l'évolution du précipité au cours du temps.

La figure ci-après présente l'évolution des tailles moyennes en masse en fonction du temps pour différentes concentrations finales en sodium dans le réacteur. Les réactifs sont alimentés par jets d'impact. L'agitateur est une turbine Rushton et la vitesse d'agitation est ici de  $400 \text{ t}/\text{min}$  (l'augmentation de la vitesse d'agitation permet de s'affranchir des risques de bouchage des jets, mais conduit néanmoins à un moins bon contact entre les réactifs - voir paragraphe IV.3.2.2.1.). L'échelle des tailles est logarithmique ; l'origine des temps correspond à la fin de l'addition simultanée.

Nous comparons ici des expériences avec des concentrations en sodium et en silice variables. Toutefois, ces deux espèces étant issues du même produit, les variations de concentration de l'une entraînent systématiquement les mêmes variations de concentration de l'autre espèce. Nous raisonnerons ici en concentration en sodium, mais garderons en mémoire que l'augmentation de la concentration en sodium, qui contribue à une accélération de l'agrégation péricinétique, entraîne une augmentation de la concentration en silice, qui se traduit par une augmentation du nombre de particules en solution et qui contribuera aussi à une accélération de l'étape péricinétique.



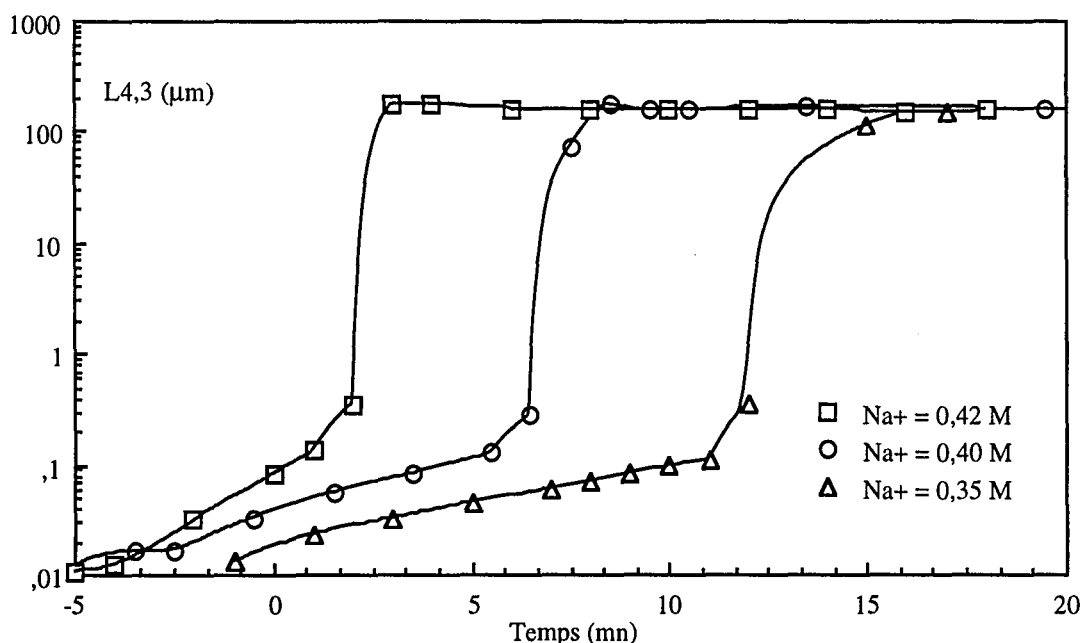


Figure IV-11 : Évolution des tailles moyennes en masse, pour différentes concentrations en sodium et en silice

On remarque alors que les tailles évoluent tout d'abord exponentiellement (le graphique est en semi-log), de 10 à quelques centaines de nanomètres, puis atteignent brusquement des valeurs correspondant à une centaine de microns. Elles n'évoluent quasiment plus par la suite, même pendant l'étape de neutralisation (qui n'est pas présentée sur ce graphique). Visuellement, la solution, claire au départ, prend peu à peu une couleur blanchâtre en fin d'addition simultanée, puis un aspect franchement pâteux, plus visqueux, lorsque les particules ont atteint des tailles supérieures au micron.

On observe donc (comme au chapitre III) une agrégation en deux étapes. La première est relativement lente et commence pendant l'addition simultanée, lorsque la concentration en sodium atteint des valeurs supérieures à 0,2 mol/l environ. La seconde étape commence par une agrégation rapide et est indispensable à l'obtention d'un précipité. En effet, lorsque l'on déclenche la neutralisation avant qu'elle ne se produise, on assiste irrémédiablement à la formation d'un gel (c'est à dire une agrégation très rapide, suivie d'une agglomération, pour aboutir à un réseau tridimensionnel, qui englobe la totalité du solvant) et non d'une poudre.

Quantitativement, on remarque que plus la concentration en sodium durant le mûrissement (c.s.m.) est élevée, plus l'étape d'agrégation orthocinétique a lieu tôt dans le temps. En regard des résultats du chapitre III, ceci est tout à fait logique. Ainsi, une c.s.m. de 0,35 ml/l impose un temps de mûrissement relativement long (au moins 12 minutes). Inversement une c.s.m.

supérieure à 0,4 mol/l conduit à une agrégation orthocinétique très tôt après la fin de l'addition simultanée. Elle se produit même durant l'addition pour des c.s.m. de 0,45 M. Toutefois, comme nous le verrons au prochain paragraphe, il est préférable que l'agrégation rapide ait lieu en absence de sursaturation, donc pendant le mûrissement.

C'est pourquoi nous avons choisi de nous placer dans des conditions conduisant à une c.s.m. de 0,4 Mol/l. Ceci correspond à une agrégation orthocinétique se déclenchant environ 8 minutes après la fin de l'addition simultanée, et nous à conduit à prévoir des temps de mûrissement de l'ordre de 16 minutes. Nous verrons en effet que la valeur du pH, qui n'a pas été prise en compte lors de l'étude réalisée au chapitre III, peut modifier la durée de l'agrégation péricinétique, ce qui nécessiterait des temps de mûrissement plus ou moins longs. Par commodité, nous avons choisi des temps de mûrissement identiques pour l'ensemble de nos expériences.

Par la suite, l'étape de neutralisation est effectuée à débit plus faible (65 ml/mn) et complétée jusqu'à un taux final de neutralisation d'environ 105 %. Sa durée est d'environ 8 minutes. On arrête l'addition d'acide lorsque le pH de la suspension est inférieur à 4.

La valeur du volume du pied de cuve a enfin été optimisée afin d'occuper, en fin de réaction, la totalité du volume utile du réacteur.

## 2.4. LE MODE OPÉRATOIRE DE RÉFÉRENCE

Le mode opératoire de référence que nous avons ainsi déterminé est résumé ci-dessous :

Température : 80°C

Agitation : turbine Rushton 400t/min

Alimentation : jets d'impact placés dans le flux de décharge de l'agitateur

Déroulement :

- 1- Pied de cuve de volume  $V_0 = 6400$  ml et contenant 1 % de silicate de sodium. Le pied de cuve est agité et porté à la température de 80°C,
  - 2- Addition simultanée de silicate de sodium 1M (170 ml/mn) et d'acide sulfurique 1 M (130 ml/min) pendant 10 mn et 20 secondes,
  - 3- Mûrissement pendant 15 mn et 40 s,
  - 4- Neutralisation : Ajout d'acide sulfurique 1 M (65 ml/mn) pendant 8 minutes.
- La concentration finale en silice est de 36,5 g.l<sup>-1</sup>.

### 2.4.1. Comparaison des puissances localement dissipées par l'agitateur et les jets d'impact

A partir du rapport de micromélange  $\alpha$  mesuré au IV.2.2.3., il est possible, connaissant la cinétique de la réaction iodure / iodate (Guichardon et coll., 1995), d'extraire la valeur du temps de micromélange  $t_m$  des données expérimentales. Le temps de micromélange est calculé à partir du modèle d'incorporation (Villermaux et coll., 1993). Ce modèle suppose que les agrégats d'acide, dispersés dans un grand volume d'ions iodures, iodates et borates, grossissent en incorporant progressivement le milieu environnant pour devenir le siège des réactions (1) et (2). La loi de croissance des agrégats d'acide est fonction du temps de micromélange.

$$V(t) = V_0 \exp\left(-\frac{t}{t_m}\right) \quad (\text{IV-4})$$

D'après la théorie de la turbulence, le temps de micromélange est fonction de la viscosité cinématique  $\nu$  du fluide et de la puissance massique  $\epsilon$  dissipée localement dans le fluide au point d'injection. Selon Baldyga et Bourne (1990) :

$$t_m = 17,2 \sqrt{\frac{\nu}{\epsilon}} \quad (\text{IV-5})$$

Connaissant alors les valeurs de  $\alpha$ , ainsi que les conditions expérimentales, nous pouvons en déduire les valeurs de  $t_m$  et comparer les puissances locales dissipées par l'agitateur et par le système "agitateur + jets d'impact". En effet, la méthode permet d'accéder aux puissances localement dissipées, mais ne permet pas de séparer les influences de l'agitateur ou des jets d'impact. Le rapport de micromélange obtenu en présence des jets dépend aussi de l'agitation globale. Toutefois, les figures IV-6 à IV-8 indiquant des rapports  $\alpha$  indépendants de la vitesse d'agitation et de la position des jets pour des débits d'alimentation supérieurs à 300 ml/mn, on peut penser que la puissance locale ainsi mesurée au point d'impact est essentiellement due au système d'alimentation.

Nous avons donc, pour différentes positions des jets d'impact, et pour différents débits d'alimentation ou vitesses d'agitation, comparé les puissances dissipées au point d'impact à celles localement dissipées par l'agitateur. Les puissances dissipées au point d'impact ont été mesurées à partir du temps de micromélange  $t_m$  et de la relation (IV-5) ; les puissances localement dissipées par l'agitateur ont été estimées de la même façon, à partir des expériences réalisées à débit d'alimentation nul dans les jets, mais avec la présence des jets d'impact dans le réacteur. Les résultats sont présentés sous forme de tableau, ci-dessous.

Nous indiquons, dans le tableau IV-1, le rapport  $\gamma$  de la puissance dissipée au point d'impact à celle dissipée localement par l'agitateur, ainsi que la faisabilité ou non, pour les conditions décrites, d'une expérience de précipitation de la silice par jets d'impact.

Position des jets (figure IV-5)	0	0	0	1
Vitesse d'agitation (tours.min <sup>-1</sup> )	300	300	400	300
Débit total d'alimentation (ml.min <sup>-1</sup> )	304,9	400,3	307,1	300,3
Temps de micromélange $t_m$ (s)	0,00428	0,00352	0,00405	0,00414
Puissance locale dissipée par l'agitateur (W.kg <sup>-1</sup> )	6,51	6,51	9,67	0,178
Puissance dissipée au point d'impact (W.kg <sup>-1</sup> )	16,15	23,88	18,04	17,26
Rapport $\gamma$ des puissances	2,48	3,66	1,86	97 !
Faisabilité d'une expérience de précipitation de la silice.	Oui. Beaucoup de gel obtenu.	Expérience non réalisable.	Expérience réalisable.	Expérience non réalisable.

Tableau IV-1 : Comparaison des puissances dissipées par les jets d'impact et par l'agitateur  
Conséquences sur la précipitation de la silice

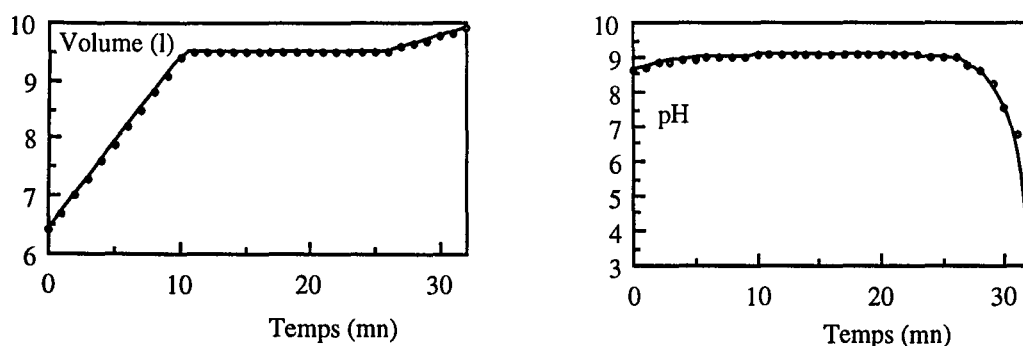
Les jets d'impact permettent donc, pour de forts débits d'alimentation, de dissiper localement des puissances largement supérieures à celles dissipées par l'agitateur. Ils permettent d'obtenir de cette façon un très bon mélange initial des réactifs. Toutefois, les jets d'impact ne participent pas à la mise en mouvement du liquide, et dans le cas de la précipitation de la silice, il est nécessaire qu'ils soient placés dans une zone bien agitée, afin de permettre l'évacuation rapide, de l'acide monosilicique formé, de la zone d'impact, et d'éviter ainsi la formation de gel.

Il semble alors impératif, dans le cas de la précipitation de la silice, que les jets d'impact ne dissipent pas beaucoup plus de puissance que celle dissipée localement par l'agitateur. Le point de fonctionnement que nous avons choisi (position des jets dans le flux de décharge de l'agitateur, débit total d'alimentation de 300 ml.min<sup>-1</sup> et vitesse d'agitation supérieure à 300 tours par minute) correspond à une puissance dissipée par les jets légèrement supérieure (de 1,8 à 2,5 fois plus) à celle dissipée localement par l'agitateur.

### 2.4.2. Courbes de référence

Nous présentons ci-dessous l'évolution de quelques grandeurs caractéristiques en fonction de l'avancement de la précipitation, pour ce mode opératoire de référence. Ces courbes permettront d'une part d'expliquer qualitativement le déroulement de la précipitation et d'autre part serviront de référence pour l'étude ultérieure de l'influence des paramètres de procédé sur le déroulement de la précipitation.

Les variations du volume du réacteur et du pH du milieu au cours du temps sont présentées ci-après.



Figures IV-12 & IV-13 : Variations du volume du réacteur et du pH au cours de la précipitation

On distingue nettement, sur la figure IV-12, les étapes d'addition simultanée, de mûrissement et de neutralisation. La valeur finale du volume est égale à 10 litres. Le pH augmente légèrement au tout début de l'addition simultanée (sa valeur dans le pied de cuve est d'environ 8,5) pour atteindre des valeurs comprises entre 9 et 9,5. Par la suite, il ne varie quasiment plus jusqu'au début de la neutralisation. Il baisse alors rapidement pour atteindre une valeur finale inférieure à 4.

Les variations du nombre total de particules (moment d'ordre 0) et de la taille moyenne en masse ( $L_{4,3}$ ) sont présentées figure IV-14. Les ordonnées sont logarithmiques, celle de gauche correspond à  $m_0$  et celle de droite à  $L_{4,3}$ . L'origine des temps correspond au début de l'addition simultanée.

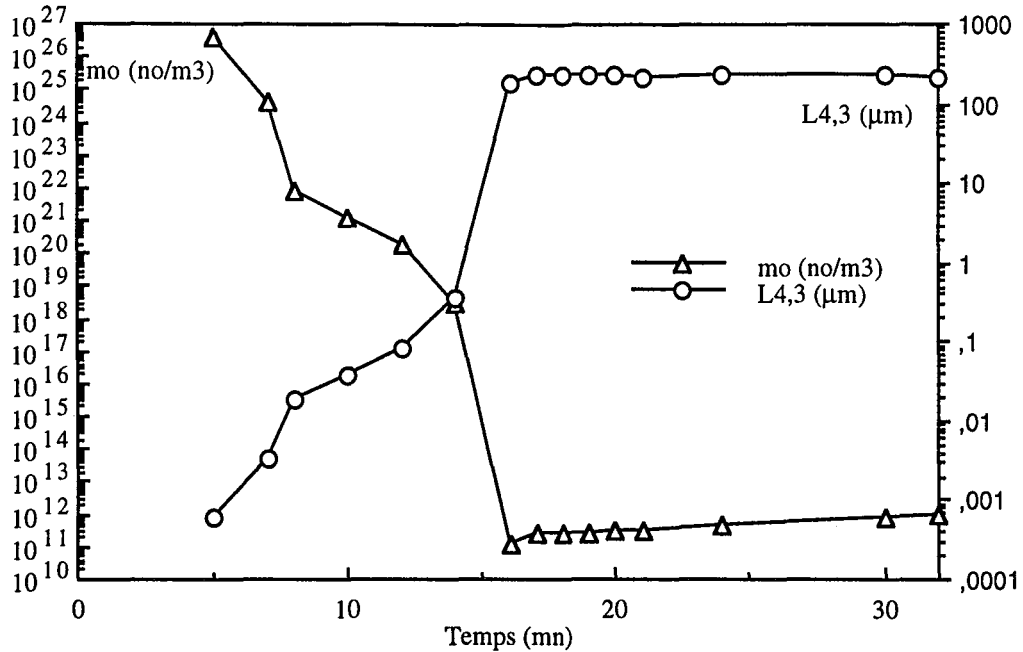


Figure IV-14 : Variation du moment d'ordre 0 et de la taille moyenne en masse pour le mode opératoire de référence

On observe donc une décroissance exponentielle du nombre de particules en solution qui correspond à l'étape d'agrégation péricinétique. Cette décroissance correspond à une augmentation de la taille moyenne en masse. L'étape d'agrégation orthocinétique se déclenche à 14 minutes, et le nombre de particules en solution décroît brusquement, de même que la taille moyenne en masse augmente brusquement. Par la suite, on observe une faible brisure due à l'agitation, qui conduit à une légère augmentation du nombre de particules et une légère diminution de la taille moyenne en masse.

Signalons que les nucléi sont invisibles au nanosizer. Les plus petites tailles mesurées sont de l'ordre de 10 nm, et les nucléi n'apparaissent pas sur le graphique ci-contre.

La présence, sur la figure ci-dessus (ainsi que sur la figure IV-11 ou sur les figures suivantes), de particules de taille supérieure à 10 nm (donc des agrégats) avant la fin de l'addition simultanée peut paraître en contradiction avec les conclusions de l'expérience C1 (Chapitre III - croissance à nombre constant durant l'addition simultanée). Il n'en est rien. En effet, les conclusions du III-1 ont été obtenues pour les mêmes débits que ceux du mode opératoire de référence, mais en réacteur de 20 litres et pour une addition de 16 minutes et 40 secondes. Si l'on compare les concentrations en réactifs, les conditions obtenues en fin de l'expérience C1 sont les mêmes que celles obtenues ici après 8 minutes et 20 secondes d'addition simultanée. Il n'est donc pas surprenant d'observer, pour le prélèvement effectué à 10 minutes, la présence d'agrégats en solution.

On observe toutefois, pour le prélèvement effectué à 8 minutes, des agrégats de tailles supérieures à 10 nm. Il faut alors comparer les concentrations en particules en solution : Le nombre de particules initialement en solution est proportionnel au débit (conclusions du III-1, qui seront vérifiées au IV.3.2.2.4). Le nombre de particules initialement en solution de l'expérience C1 est donc le même que pour le mode opératoire de référence, mais la concentration en particules initialement en solution de l'expérience C1 (réalisée en réacteur de 20 l) est donc deux fois plus faible que pour le mode opératoire de référence. Il est alors logique que l'agrégation ait commencé plus tard pour l'expérience de visualisation.

La variation du moment d'ordre 3 (qui quantifie la masse de particules en solution) en fonction du temps est présentée figure IV-15. A titre de comparaison, nous avons ajouté sur le graphique la variation du moment d'ordre 0, déjà décrite sur la figure IV-14. On constate donc que le moment d'ordre 3 augmente jusqu'à la fin de l'addition simultanée et ne varie plus par la suite.

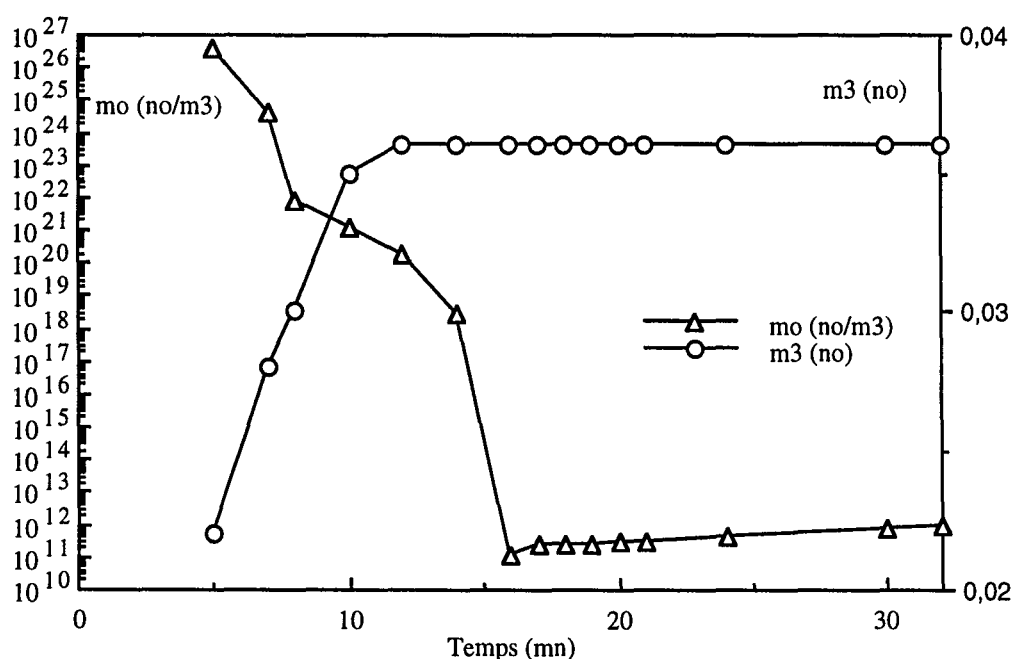


Figure IV-15 : Variation des moments d'ordre 0 et 3 pour le mode opératoire de référence

Ainsi, les moments d'ordre 0 et 3 présentent tous deux un changement de monotonie dans leur évolution. Cependant, les variations n'ont pas lieu au même instant. Celle du moment d'ordre 3 correspond à une réalité physique (arrêt de l'addition) alors que celle du moment d'ordre 0 intervient plus tard. Il y a donc une évolution, comme en réacteur fermé, entre l'arrêt des pompes et le déclenchement de l'agrégation orthocinétique. Cette évolution correspond au temps nécessaire pour que se termine l'étape d'agrégation péricinétique.

Par ailleurs, l'évolution des distributions de tailles en nombre en fonction du temps, à partir desquelles nous calculerons les différents moments d'ordre  $j$ , est présentée ci-dessous.

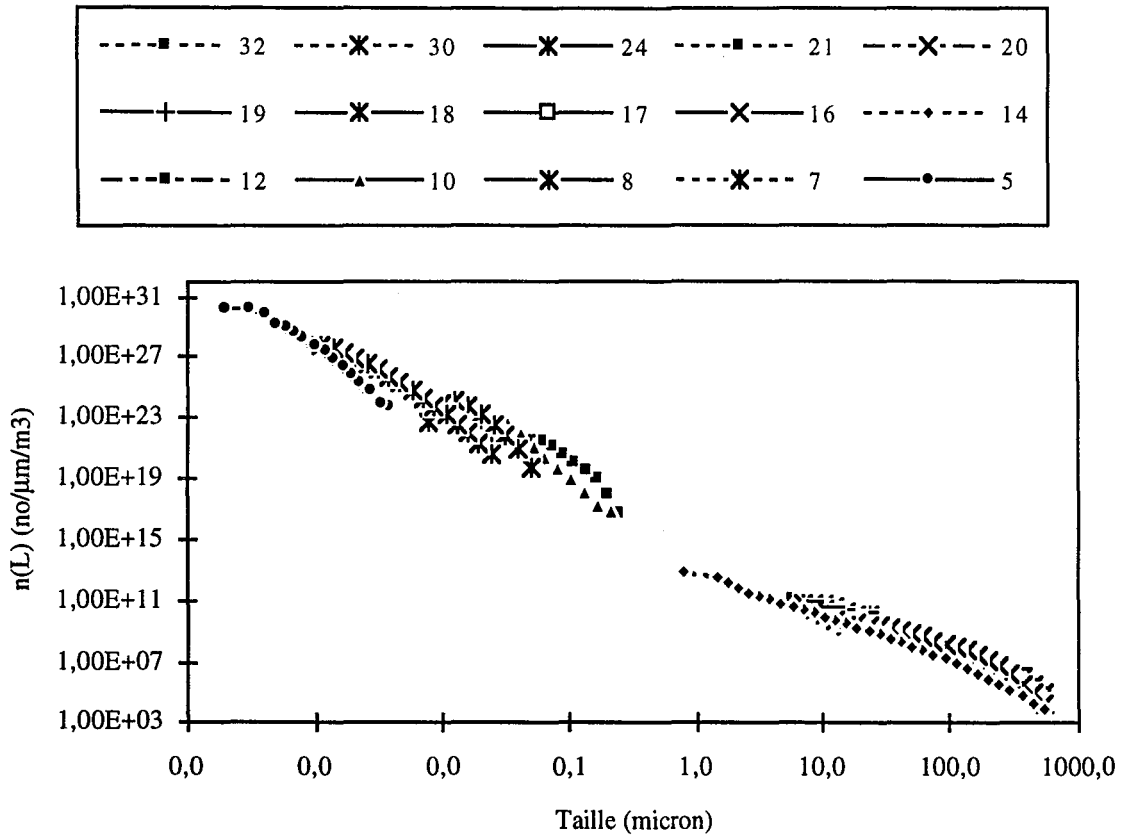


Figure IV-16 : Distributions de tailles en nombre en fonction du temps pour le mode opératoire de référence.

Encore une fois, nous distinguons nettement les deux étapes d'agrégation. La première, relativement lente, correspond à un déplacement régulier des distributions vers des tailles de plus en plus élevées. Après la seconde étape d'agrégation, les distributions se déplacent vers des tailles supérieures au micron, et ne varient quasiment plus jusqu'à la fin de l'expérience.

Enfin, nous présentons figure IV-17 les variations des moments d'ordres 0 à 6 en fonction de la taille moyenne en nombre  $L_{1,0}$ , pour le mode opératoire de référence. De même que sur la figure III-6, les moments sont ici exprimés en  $\mu\text{m}^j \cdot \text{m}^{-3}$ .



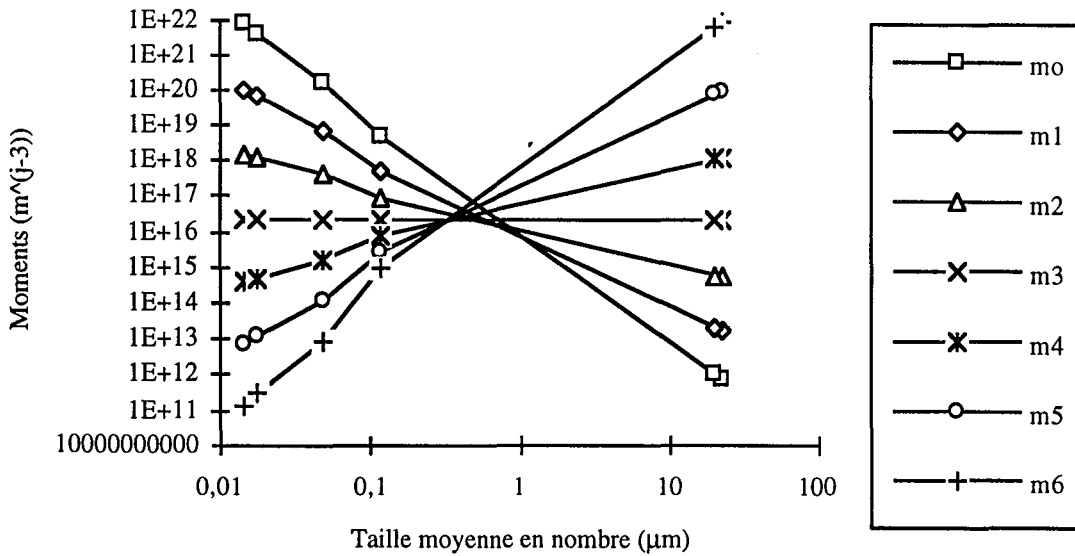


Figure IV-17 : Variations des moments d'ordres 0 à 6 en fonction de la taille moyenne en nombre

On remarque alors que les tous moments d'ordre 0 à 6 varient selon une loi en puissance par rapport à la taille moyenne en nombre. Les différentes relations optimisées sont présentées ci-dessous. Elles décrivent les courbes de la figure IV-17 avec des coefficients de corrélation supérieurs à 0,99.

$$\left( \begin{array}{l}
 m_0 = 1,1 \cdot 10^{16} L_{1,0}^{-3,11} \\
 m_1 = 1,1 \cdot 10^{16} L_{1,0}^{-2,11} \\
 m_2 = 1,4 \cdot 10^{16} L_{1,0}^{-1,07} \\
 m_4 = 4,8 \cdot 10^{16} L_{1,0}^{1,09} \\
 m_5 = 1,2 \cdot 10^{17} L_{1,0}^{2,21} \\
 m_6 = 1,2 \cdot 10^{17} L_{1,0}^{3,35}
 \end{array} \right) \quad (IV-6)$$

Les variations en puissance des moments d'ordres 0 à 6 avec la taille moyenne en nombre sont relativement surprenantes. Elles ont été observées pour toutes les silices produites, avec sensiblement les mêmes pentes.

Ce type de variation des moments avec la taille moyenne en nombre est généralement observé pour les populations monodispersées, en réacteur fermé. En effet, lorsque la

distribution de tailles de particules est très étroite, elle peut être associée à une fonction de Dirac, par la relation :

$$n(L) = N_0 \delta(L - L_0) = m_0 \delta(L - L_0) \quad (\text{IV-7})$$

où

$N_0$  est le nombre total de particules en suspension,

$L_0$  est la seule taille des particules.

Dans ce cas, le moment d'ordre  $j$  est donné par la relation :

$$m_j = \int_0^{\infty} L^j m_0 \delta(L - L_0) dL \quad (\text{IV-7-a})$$

Ce qui conduit à :

$$m_j = m_0 L_0^j \quad (\text{IV-7-b})$$

Ces relations nous conduisent alors à :

$$L_{1,0} = \frac{m_1}{m_0} = L_0 \quad (\text{IV-8-a})$$

$$m_3 = m_0 L_0^3$$

d'où l'on déduit la relation générale :

$$m_j = m_3 L_{1,0}^{j-3} \quad (\text{IV-8-b})$$

Le fait que les moments d'ordre  $j$  varient avec la taille moyenne en nombre, selon une puissance proche de  $j-3$ , pour toutes nos expériences, ne doit pas nous inciter à penser que la population est monodispersée (voir figure IV-16) ou que le moment d'ordre 3 ne varie pas (voir figure IV-15). Il se trouve simplement que les variations du moment d'ordre 3, ou les largeurs de nos distributions, sont très faibles, en regard des importantes variations de tailles ou de moments rencontrées. Si bien qu'à l'échelle des variations des moments et de la taille moyenne, le moment d'ordre 3 peut sembler constant, et la distribution très étroite. Le graphique ci-dessus donne donc un aperçu de l'étendue des phénomènes d'agrégation - agglomération que nous aurons à décrire.

## 2.5. CONCLUSION

Ces premières séries d'expériences nous ont permis de caractériser le mélange induit par les jets d'impact, et d'en appliquer les résultats à la précipitation de la silice.

Nous avons alors procédé à la précipitation de la silice par jets d'impact dans des conditions où le mélange initial du réactif est contrôlé, et nous nous sommes ainsi affranchis des effets de mélange généralement observés au cours des précipitations. Le mode opératoire que nous avons alors déterminé nous a permis de décrire le déroulement d'une expérience de précipitation de la silice.

### 3. LES ÉTAPES DU PROCÉDÉ DE PRÉCIPITATION

Cette troisième partie rend compte de l'influence des différentes étapes du procédé de précipitation sur les caractéristiques du produit final. Nous étudierons donc tout d'abord l'impact des traitements intervenant avant et après la précipitation, puis les trois étapes du procédé (addition simultanée, mûrissement et neutralisation). Nous insisterons particulièrement sur l'influence des paramètres physico-chimiques et hydrodynamiques. Enfin, nous conclurons sur les conditions optimales de précipitation conduisant à l'obtention d'un produit de grande surface spécifique et présentant une bonne aptitude à la redispersion.

Un tableau récapitulatif de l'ensemble des expériences réalisées en mode semi-fermé est présenté en annexe B. Il rassemble les caractéristiques principales (concentrations, pH, vitesse d'agitation, surface spécifique...) de chaque produit synthétisé.

#### 3.1. TRAITEMENTS AMONT ET AVAL

Avant d'étudier l'influence des paramètres du procédé sur le déroulement de la précipitation, il semble important de s'assurer que le mode de préparation des réactifs ou les étapes de filtration et d'atomisation sont sans effets sur les caractéristiques mesurées.

##### 3.1.1. Vieillessement des solutions

Les solutions d'acide sulfurique, préparées par dilution d'acide concentré dans de l'eau permutée sont stables. Si l'on s'affranchit des risques d'évaporation de l'eau, leur composition ne varie pas dans le temps. Il n'en est pas de même pour les solutions de silicate. En effet, il a été observé (Iler, 1979, Bauer 1995) que la composition des solutions de silicate varie très lentement dans le temps après leur préparation. La dilution du silicate pur par de l'eau modifie les équilibres entre les diverses formes ioniques présentes en solution. Ceci joue sûrement sur la nature (taille et nombre) des ions polysilicate constituant le silicate de sodium.

L'utilisation d'une solution de silicate de sodium préparée depuis plus ou moins longtemps risquerait donc de modifier les caractéristiques du produit final.

Afin de quantifier ce phénomène, nous avons préparé une grande quantité de réactifs, et avons laissé vieillir les solutions. Nous avons fait des expériences le jour même de la préparation des solutions, le lendemain, le surlendemain et une semaine plus tard. Ces expériences ont été effectuées avec les jets d'impact, et selon le même mode opératoire bien évidemment. Les résultats sont présentés ci-dessous. Les mesures ont été effectuées après atomisation.

Silice	L <sub>4,3</sub> (µm)	CV (%)	S (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Fd
S20 (le jour même)	11,0	57,3	269	1,4
S21 (le lendemain)	14,4	64,1	350	1,2
S22 (le surlendemain)	15,4	66,5	351	1,5
S24 (la semaine suivante)	17,0	65,6	377	1,4

Tableau IV-2 : Résultats concernant les expériences de vieillissement du silicate

Enfin, les porosimétries à l'azote font apparaître des produits semblables, présentant une distribution de tailles de pores étroite.

On observe ainsi que le vieillissement du silicate peut jouer un faible rôle sur les caractéristiques des silices produites. En effet, alors que les produits S20 et S21 sont assez différents, les produits S21 et S22 sont relativement proches l'un de l'autre. On ne retrouve cependant jamais les mêmes tailles moyennes, ni les mêmes coefficients de variance. Les variations les plus importantes sont donc observées entre le jour même et le lendemain de la préparation des solutions. C'est pourquoi, afin de s'affranchir de l'influence du vieillissement des solutions de silicate, les solutions seront systématiquement préparées la veille de l'expérience.

### 3.1.2. Etape de filtration et lavage

A l'issue de la réaction, la suspension est filtrée et lavée sur Büchner. On utilise pour ce faire la même toile filtrante que celle utilisée à l'usine de Collonges, et qui nous a été fournie par le C.R.A.

Cette étape permet bien évidemment de concentrer le produit final, mais surtout de laver la suspension, afin d'en retirer le sulfate de sodium et l'excès de silice soluble. Cette dernière quantité pourrait en effet se déposer sur les particules lors du refroidissement (la solubilité diminuant avec la température), ce qui conduirait à un renforcement des agglomérats. L'étape de filtration / lavage est donc indispensable à une longue conservation du précipité. Nous avons en effet observé expérimentalement qu'une suspension non filtrée se transforme en gel en quelques heures, durant son refroidissement.

A l'issue de la filtration (environ 15 minutes), le lavage est donc effectué à l'eau distillée, et poursuivi tant que la conductivité des eaux de filtration est supérieure à celle d'une solution contenant  $10^{-3}$  mol/l de sulfate de sodium (c'est à dire  $3.10^{-5}$  S). Divers essais préliminaires nous ont montré que cette limite est atteinte, pour 1,5 litre de suspension prélevée en fin de réaction, lorsque 2,5 litres d'eau distillée ont été utilisés pour le lavage.

L'étape de filtration/lavage sera donc systématiquement conduite dans les mêmes conditions : 1 500 ml de suspension sont prélevés en fin de réaction, filtrés, puis lavés 5 fois par 500 ml d'eau distillée. Elle dure en général une demi-journée. La pression d'aspiration est relativement élevée au départ (0,9 Atm) afin de ne pas tasser le gâteau, ce qui nuirait à l'étape de lavage. Elle est diminuée au cours des lavages, pour atteindre des valeurs finales inférieures à 0,1 Atm.

La "filtrabilité" des gâteaux a pu être estimée en mesurant le temps nécessaire à ce que 500 ml de filtrat s'écoulent, pour une pression d'aspiration, des 1500 ml de suspension prélevés en fin de réaction. On préfère ici ne pas trop assécher le gâteau, afin de ne pas le tasser sur la toile filtrante, et que l'étape de lavage se déroule relativement rapidement. Ce temps est généralement inférieur à 15 minutes pour les poudres de silice. Tous nos produits présentent donc une bonne "filtrabilité". Le temps de filtration est supérieur à 1h pour les produits de type gel (correspondant à une étape d'agrégation / agglomération mal maîtrisée). Ces produits ont bien évidemment été classés dans la catégorie "infiltrable", et ne sont pas présentés dans cette étude.

Ainsi, les temps de filtration étant tous du même ordre de grandeur, la "filtrabilité" des produits ne sera pas retenue comme un paramètre à optimiser.

Enfin, nous avons pu vérifier, en effectuant des prélèvements au cours du temps, que l'étape de filtration / lavage n'avait pas d'influence sur la distribution de tailles des particules ni sur la cohésion des agglomérats.

### **3.1.3. Etape d'Atomisation**

Le gâteau obtenu à l'issue de l'étape de filtration / lavage est séché par atomisation sur un pilote Niro-Atomizer. Il s'agit d'introduire, via une buse d'atomisation tournant à plus de 15 000 t/min, une suspension liquide de silice dans une enceinte ventilée à plus de 250°C. L'eau est bien évidemment immédiatement vaporisée, et les particules sèches sont récupérées en sortie de l'appareil après séparation sur un cyclone. Dans l'industrie, après un éventuel broyage, les poudres sont ensachées, et vendues sous cette forme.

Afin d'observer l'influence de cette étape sur les caractéristiques du gâteau, nous présentons ci-dessous pour un même produit, les distributions de tailles de particules avant et après atomisation.

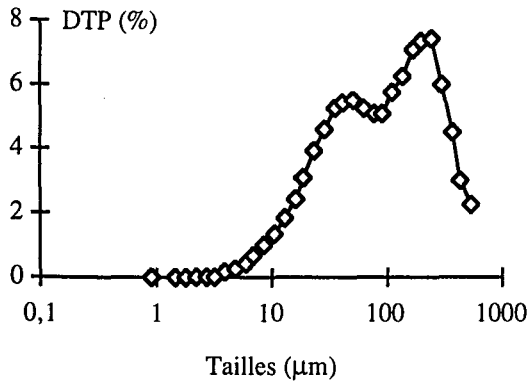


Figure IV-18 : DTP d'un produit après l'étape de filtration / lavage

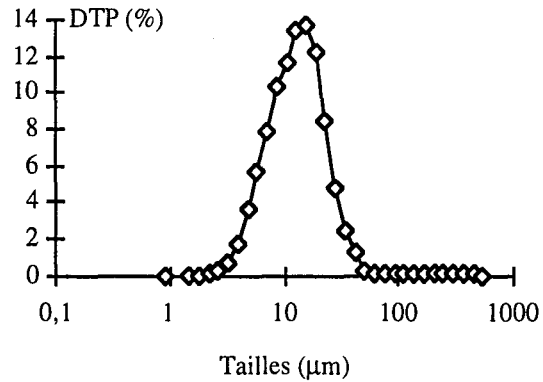


Figure IV-19 : DTP du même produit après atomisation

On observe alors une nette diminution des tailles après passage dans l'atomiseur. Il y a donc une forte brisure des particules durant l'étape d'atomisation. Cela est bien évidemment dû aux fortes contraintes subies par les agglomérats lors du passage dans la buse d'atomisation. Toutefois, cette diminution des tailles n'est pas très gênante, puisque les particules devront par la suite se redisperser dans leur milieu d'application.

Nous avons par la suite étudié l'influence de cette étape d'atomisation sur la redispersibilité des particules. A savoir, la cohésion des agglomérats est-elle modifiée lors de leur passage dans l'atomiseur ? Pour ce faire, nous avons observé l'évolution de la DTP d'un produit en fonction du temps d'ultrasons avant et après son atomisation. Il s'agit du dispositif à ultrasons associé au Malvern, de très faible puissance, ce qui explique les temps d'exposition importants. Les résultats sont présentés sur les deux figures page suivante.

Bien que ces figures soient difficiles à lire, on observe une bien meilleure résistance aux ultrasons pour le produit atomisé. Des clichés MEB de l'évolution du produit non atomisé en fonction du temps d'ultrasons ont été réalisés. Ils sont présentés en annexe D, avec les distributions de tailles de particules correspondantes. On y observe des agglomérats de forme globalement sphérique, et dont la taille diminue avec le temps.

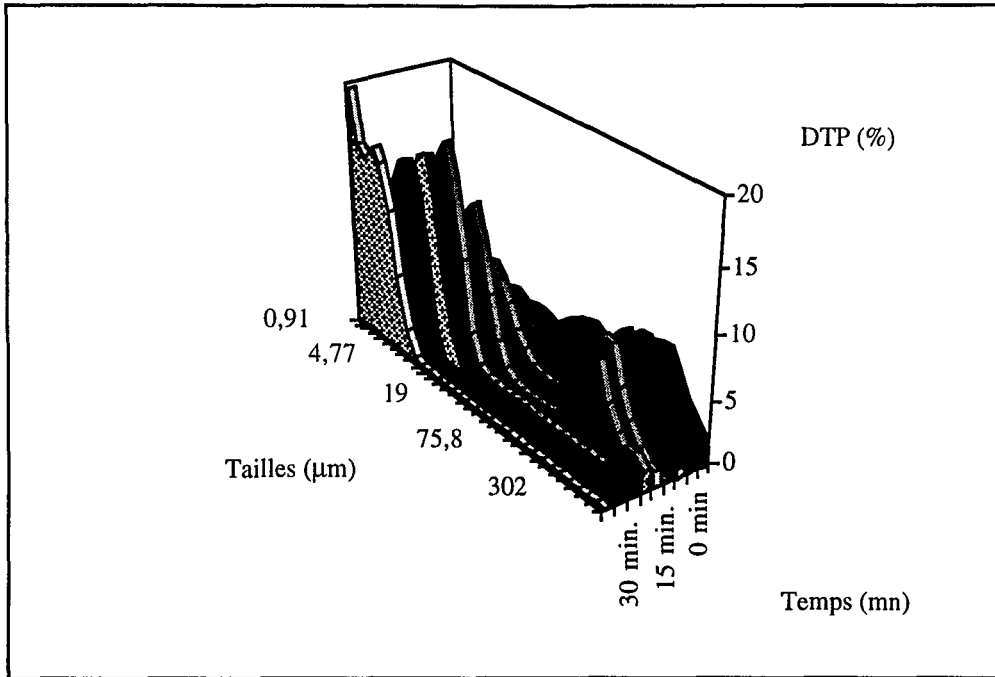


Figure IV-20 : Evolution des DTP en fonction du temps d'ultrasons pour un produit non atomisé

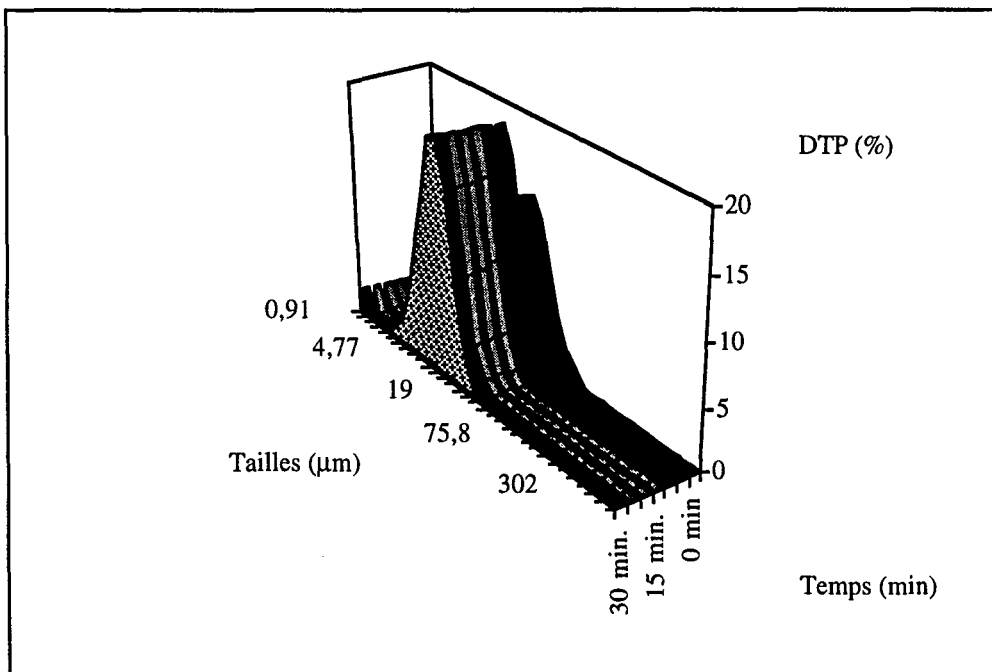


Figure IV-21 : Evolution des DTP en fonction du temps d'ultrasons pour le même produit après son atomisation



Afin de mieux rendre compte de ce phénomène, nous avons présenté figure IV-22 les variations du rapport  $n_c$  en fonction du temps d'ultrasons.

$$n_c = \frac{C_{\text{volumique}}}{(L_{4,3})^3} \quad (\text{IV-9})$$

où :

$C_{\text{volumique}}$  est la concentration en particules mesurée par le Mastersizer,

$L_{4,3}$  est la taille moyenne en masse.

Ce rapport  $n_c$  est proportionnel, via un facteur de forme et la masse volumique du produit, au nombre de particules observées par l'appareil. Pour une meilleure comparaison des résultats, nous avons normé les courbes ci-dessous par le rapport  $n_c^\circ$  mesuré au temps initial, sans ultrasons.

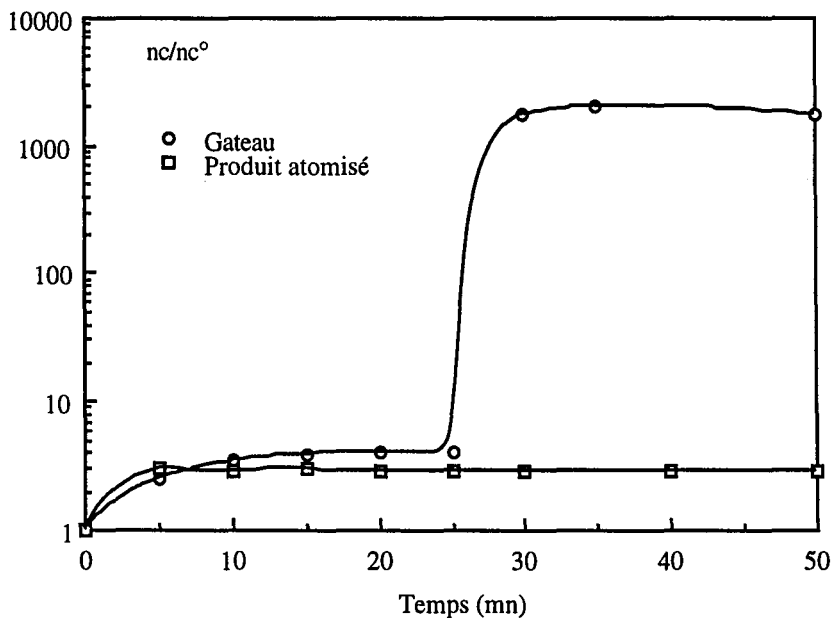


Figure IV-22 : Evolution du nombre de particules en solution en fonction du temps d'ultrasons

On observe donc que les deux produits commencent par se redisperser légèrement, entre 0 et 5 mn d'ultrasons. Cette première dispersion correspond à la brisure des liaisons de faible cohésion entre les gros agglomérats (voir figure IV-20 ou IV-21) et est observée pour tous les produits synthétisés. Par la suite, le produit atomisé n'évolue plus, alors que le gâteau se disperse de nouveau après une vingtaine de minutes d'ultrasons pour donner des particules dont les tailles sont inférieures à 20  $\mu\text{m}$ . L'atomisation renforce donc les liaisons entre les particules.

Nous n'avons pas cherché à palier le renforcement observé durant l'étape de séchage. Nous retiendrons simplement qu'un produit présentant une bonne filtrabilité et une bonne redispersibilité à l'issue de l'étape de filtration / lavage risque de perdre cette seconde caractéristique après son atomisation.

Si la redispersibilité reste une caractéristique indispensable à l'application du produit fini, sûrement faudra-t-il trouver d'autres moyens de séchage. Peut-être encore serait-il possible de vendre le produit sous forme humide (à l'issue de l'étape de filtration / lavage, le gâteau contient de 10 à 15 % en masse de silice). Reste à savoir si le gain financier correspondant à la vente d'un produit présentant des caractéristiques recherchées compensera le surcoût, dû à l'augmentation des volumes à transporter ou si les eaux-mères contenues dans le gâteau seront compatibles avec le milieu d'application. Une telle estimation technico-économique sort du cadre de notre étude.

Signalons enfin que nous avons par la suite, au niveau du laboratoire, appliqué une méthode de séchage mise au point au C.R.A. (Quilis, 1994) et permettant de sécher de petites quantités de silice. Elle consiste à remplacer l'eau du gâteau par de l'alcool puis de l'éther, qui s'évaporeront facilement en quelques heures. Ceci nous permet d'obtenir suffisamment de silice sèche pour mesurer sa surface spécifique et sa distribution de tailles de pores à l'azote. Des comparaisons nous ont permis de vérifier que ces deux caractéristiques (qui reflètent surtout l'agencement des nanoparticules) restent identiques, quel que soit le mode de séchage.

Nous n'avons pas étudié l'influence de ce mode de séchage sur la cohésion des agglomérats, mais rappelons simplement qu'il ne semble pas transposable (en raison de son coût et des problèmes de sécurité qu'il entraîne) à l'échelle industrielle.

#### **3.1.4. Conclusion**

Parmi les différents traitements amont et aval, nous avons observé que le vieillissement des solutions de silicate peut légèrement modifier les caractéristiques du produit fini, et que le séchage par atomisation entraîne une brisure et un renforcement des agglomérats. Nous avons pu nous affranchir de l'influence du vieillissement des solutions de silicate, mais n'avons pas cherché à empêcher le renforcement observé durant l'étape de séchage.

## 3.2. ADDITION SIMULTANÉE ET MÛRISSEMENT

Nous étudions dans cette partie le "cœur du procédé". Il s'agit des deux étapes décidant des principales caractéristiques du produit fini. Nous n'avons pas tenu à les étudier séparément, car les conditions de l'étape de mûrissement dépendent principalement de celles de l'étape d'addition simultanée.

Nous chercherons ici à mettre en évidence les paramètres de procédé jouant un rôle sur les caractéristiques du précipité, et à identifier l'influence de chacun de ces paramètres. Enfin, nous chercherons les meilleures conditions conduisant à l'obtention, en fin de mûrissement, d'un produit de haute surface spécifique, aisément filtrable et redispersable.

Commençons par étudier l'influence des paramètres physico-chimiques.

### 3.2.1. Paramètres physico-chimiques

Les différents paramètres physico-chimiques que nous avons fait varier sont la température de réaction, la concentration en silice (ou en sodium), ainsi que le pH durant le mûrissement, le temps de mûrissement, la composition du pied de cuve et enfin, la concentration des réactifs.

#### 3.2.1.1. La température de réaction

Le mode opératoire que nous avons mis au point se déroule à 80°C. Pour des raisons évidentes d'économies d'énergie, nous avons essayé de le transposer à des températures plus basses. Malheureusement, comme nous l'avons vu au III.2, la diminution de la température ralentit considérablement la vitesse d'agrégation des particules. Si bien qu'à l'issue du mûrissement, l'étape d'agrégation rapide (qui intervient au tout début de l'agrégation orthocinétique, et qui conditionne l'obtention de particules de tailles supérieures au micron) ne s'est pas produite pour des températures de 60°C ou 70°C. Le déclenchement de l'étape de neutralisation (qui permet un abaissement du pH en vue de bloquer la réaction) conduit alors à l'obtention d'un gel, qu'il n'est pas possible de filtrer. La formation du gel est ici due à une agrégation très rapide (car un abaissement du pH entraîne une accélération de l'agrégation - voir ci-après) des particules en solution, qui englobent alors dans leur structure la totalité du solvant.

Ainsi, la transposition du procédé à des températures inférieures à 80°C nécessite des temps de mûrissement beaucoup plus longs que ceux que nous utilisons (qui sont de l'ordre de 16 minutes). Nous n'avons pas cherché à quantifier cette augmentation de temps. Par la suite la réaction sera systématiquement conduite à une température à 80°C.

### 3.2.1.2. Le pH

Le pH du pied de cuve est généralement inférieur à 9. Il augmente au début de l'addition simultanée pour atteindre rapidement une valeur supérieure à 9, puis ne varie plus jusqu'à la fin de l'étape de mûrissement. Ses variations en fonction du temps pour le mode opératoire de référence sont présentées figure IV-13.

La valeur du pH (lorsqu'elle est stabilisée ; nous parlerons alors du pH en fin d'addition simultanée, ou durant le murissement) n'est pas fixée en début de réaction, mais dépend des petites variations de débit ou de concentration. Elle est généralement égale à 9.2, mais peut fluctuer d'une demie unité pH. Nous avons de cette façon effectué quelques synthèses à des pH inférieurs à 9.1, et d'autres à des pH proches de 9,5.

Il semblerait que le pH, qui n'a pas été pris en compte dans l'étude réalisée au chapitre III, modifie la cinétique d'agrégation. En effet, nous avons observé que le déclenchement de l'agrégation rapide (observé par l'apparition de particules de plus de 100  $\mu\text{m}$  en solution) est conditionné par la valeur du pH, comme le montre la figure ci-dessous. Elle décrit les variations du temps auquel apparaissent les particules de plus de 100  $\mu\text{m}$  (noté  $t_{100}$ ), en fonction du pH. L'origine des temps correspond au début de l'addition simultanée. Le temps  $t_{100}$  est légèrement supérieur au temps  $t_{ar}$  de déclenchement de l'agrégation rapide (voir Chapitre III), puisque, l'un caractérise la fin, et l'autre le début, de cette étape d'agrégation rapide. Toutefois, cette étape étant justement très rapide, les deux temps  $t_{100}$  et  $t_{ar}$  ne doivent pas différer de plus de quelques secondes.

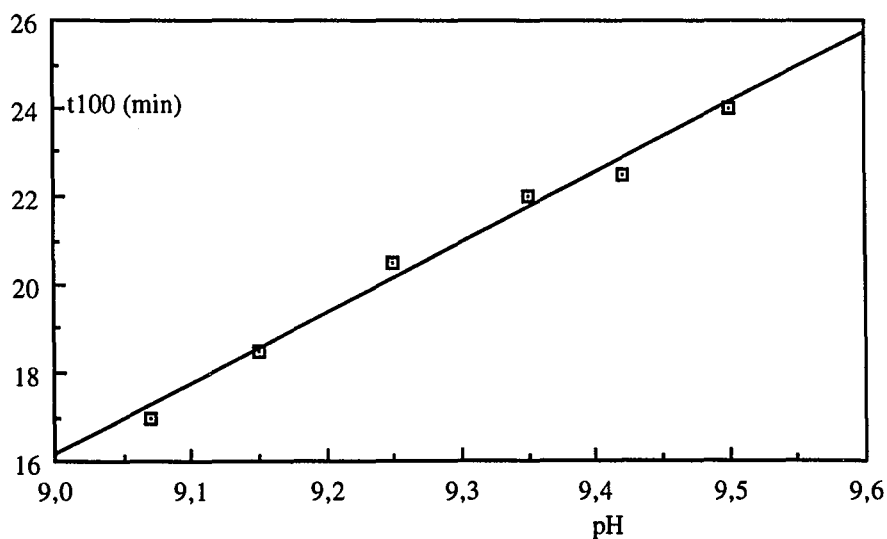


Figure IV-23 : Influence du pH sur la durée de l'étape d'agrégation péricinétique

Ainsi, plus le pH est élevé (alors que le temps d'addition simultanée ou les autres conditions opératoires restent constantes), plus les particules de tailles supérieures ou égales à 100  $\mu\text{m}$  mettent du temps à apparaître en solution. Or ces grosses particules apparaissent à la fin de l'étape d'agrégation rapide, qui elle-même a lieu au début de l'agrégation orthocinétique. En conséquence, la valeur du pH modifie le temps auquel se déclenche l'agrégation orthocinétique, c'est à dire la durée de l'étape d'agrégation péricinétique.

Comme l'ont décrit Humbert (1991) ou Fleming (1981), le pH de la solution modifie les charges surfaciques des nanoparticules. Ces charges jouent alors sur la vitesse de croissance (Fleming, 1981), mais aussi, comme nous l'avons déjà observé au chapitre III, sur la vitesse d'agrégation péricinétique. Ainsi, pour des valeurs de pH élevées, les particules de silice sont fortement ionisées : Elles portent en surface un grand nombre de charges négatives, ce qui augmente les forces de répulsion. La solution est alors plus stable, donc la probabilité d'efficacité plus faible, et le temps d'agrégation péricinétique plus long.

En conclusion, on peut affirmer que le pH modifie la valeur du noyau d'agrégation  $\beta_0$  utilisé pour décrire l'agrégation péricinétique. Plus précisément, une augmentation du pH conduit à une diminution de la valeur du noyau, ce qui se traduit par un déclenchement tardif de l'étape d'agrégation rapide.

Par ailleurs, il semble que le pH modifie légèrement la valeur de la surface spécifique, comme l'illustre la figure ci-dessous.

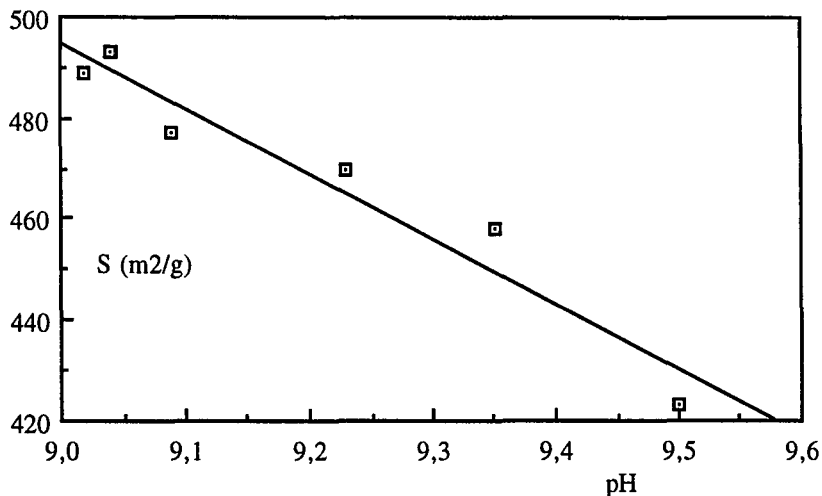


Figure IV-24 : Influence du pH sur la surface spécifique

Cette influence, relativement faible, du pH sur la surface spécifique, peut s'expliquer au regard des résultats de Weitz et coll. (cités par Julien et Botet, 1984). Les premiers ont comparé, par MET, des agrégats d'or obtenus à l'issue d'agréations péricinétiques plus ou moins rapides. Ils ont observé qu'une agrégation rapide conduit à des agrégats plus gros et plus désordonnés qu'une agrégation lente. Dans le cas de la silice, l'accélération de l'étape péricinétique (obtenue pour de faibles pH) conduit à des produits plus ouverts, qui présentent donc une plus grande surface spécifique, et des tailles finales légèrement plus élevées.

Une illustration de la structure des agrégats en fonction de la durée de leur formation est indiquée figure IV-25. Elle est tirée des clichés MET réalisés par Weitz et coll., mais reste représentative des phénomènes observés sur la silice.

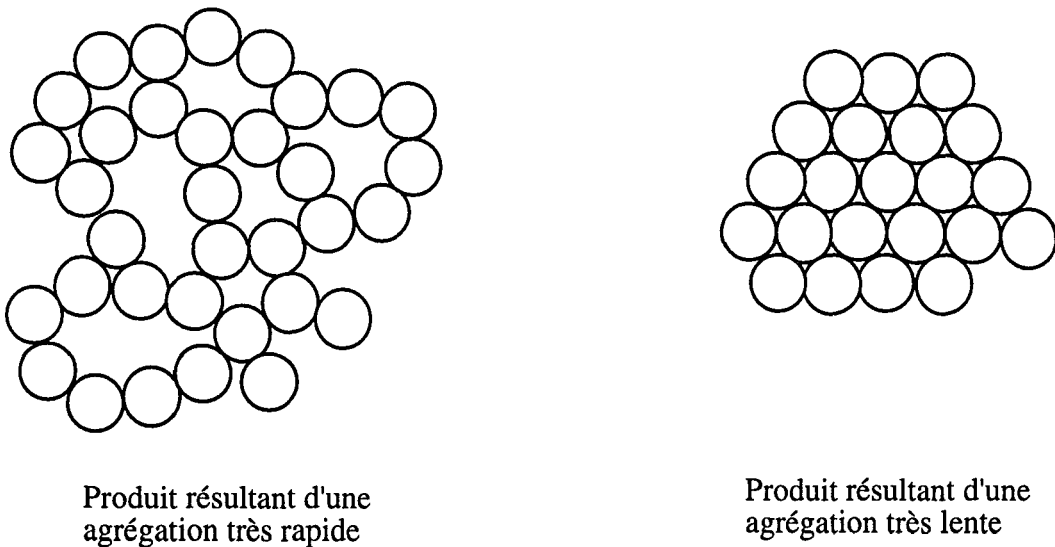


Figure IV-25 : Influence de la durée de l'étape péricinétique sur la structure des agrégats

Les changements de structure sont toutefois relativement faibles, puisqu'ils correspondent à une augmentation d'environ 10 % de la surface spécifique, pour une diminution de 30 % de la durée de l'étape d'agréation péricinétique. Pour les tailles moyennes en masse, les augmentations consécutives à la baisse du pH sont d'une dizaine de micron en général. Les différences ne sont donc pas aussi marquées que sur la figure IV-25, qui présente des cas extrêmes. Les agrégats de silice que nous obtenons ont donc des structures intermédiaires entre les deux cas présentées ci-dessus.

Ces tendances sont vérifiées sur les distributions de tailles des pores mesurées à l'azote. Les produits synthétisés à faibles pH présentent des distributions de tailles de pores plus larges que celles des produits obtenus à des pH proches de 9,5.

Enfin, signalons que le pH ne semble pas avoir d'influence la cohésion des agglomérats. Les aptitudes à la redispersion, mesurées tout comme les surfaces spécifiques, sur les produits finals, sont toutes relativement faibles.

### 3.2.1.3. Le temps de mûrissement

Le temps de mûrissement du mode opératoire de référence est de 15 mn et 40 s. C'est à dire que la neutralisation est déclenchée 26 minutes après le début de l'addition simultanée. C'est durant l'étape de mûrissement que se produit l'agrégation rapide, qui conduit à l'obtention de particules de tailles supérieures à 100  $\mu\text{m}$ .

Comme nous l'avons signalé au 3.2.1.1., il est indispensable que l'agrégation rapide ait lieu avant le début de la neutralisation. Dans le cas contraire, les particules s'agrègent durant la neutralisation, et l'on obtient finalement un gel. Le temps de mûrissement doit donc être suffisamment long pour que se produise l'agrégation rapide. L'instant auquel cette étape se déclenche étant lui-même fonction du pH, le temps minimal de mûrissement est lui aussi fonction du pH. Quantitativement, le temps minimal de mûrissement sera de 7 minutes pour un pH de 9,1 et de 14 minutes pour un pH de 9,5.

Ces valeurs ne sont valables que pour une concentration en silice dans le réacteur, à la fin de l'addition simultanée, de 40 g/l. En effet, comme le montre la figure IV-11, le déclenchement de l'agrégation rapide est aussi fonction de la concentration en silice dans le réacteur. Le temps minimal de mûrissement sera alors plus court pour des concentrations supérieures à 40 g/l, et inversement, il sera plus long pour des concentrations plus faibles.

Après l'agrégation rapide, on n'observe plus qu'une faible brisure durant la fin du mûrissement. Cette seconde partie n'est pas indispensable, et il est possible de déclencher la neutralisation sans plus tarder. A priori (nous ne possédons qu'un seul exemple, il est donc difficile d'être péremptoire) le fait de poursuivre ou non l'étape de mûrissement après l'agrégation rapide ne modifie pas les caractéristiques (surface spécifique, distribution de tailles des pores, cohésion) du produit final.

En conclusion, dans les conditions où nous travaillons, l'étape de mûrissement permet le déclenchement de l'agrégation rapide, nécessaire à la bonne filtrabilité du produit final.

### 3.2.1.4. La composition du pied de cuve

Le pied de cuve est généralement constitué de 64 g de solution 1 M de silicate de sodium et de 6 336 g d'eau permutée. Il contient donc 1,7 g/l de silice et 0,0167 mol/l de sodium. Avant le début de la réaction, le pied de cuve est porté à la température de 80°C, et faiblement agité.

Nous avons fait varier la quantité de silicate de sodium présent dans le pied de cuve. Les variations du moment d'ordre 0 pour différentes teneurs initiales en silice et en sodium sont présentées figure IV-26.

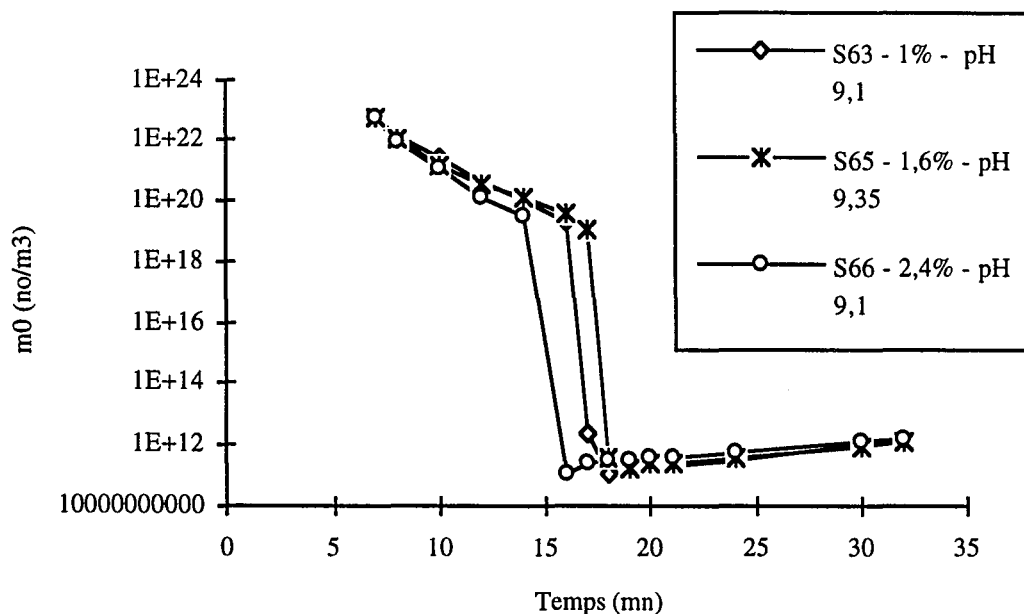


Figure IV-26 : Variations du moment d'ordre 0 pour différentes compositions du pied de cuve

A priori, les variations de la composition du pied de cuve n'ont pas une influence linéaire sur le déroulement de la précipitation. On observe en effet un léger retard à l'agrégation rapide lorsque l'on augmente la composition du pied de cuve, puis, pour une teneur en silicate encore supérieure, un raccourcissement de l'étape péricinétique. Toutefois, on peut remarquer que l'expérience S65 a été réalisée à un pH plus élevé que les deux autres expériences. Cette augmentation de pH aurait dû se traduire par un retard (d'environ 5 minutes, d'après la figure IV-23) dans le déclenchement de l'agrégation rapide. Or, nous n'observons pas ce retard. Tous les autres paramètres ayant été conservés, on en déduit que c'est l'augmentation de la composition en silicate du pied de cuve qui a empêché ce retard.



En comparant alors les expériences S63 et S66, réalisées à même pH, on peut alors vérifier que l'augmentation de la teneur initiale en silicate contribue à une légère accélération de l'étape d'agrégation péricinétique. Il se peut donc que le nombre de nucléi initialement en solution soit directement fonction de la quantité de silicate présent dans le pied de cuve. Une augmentation de cette quantité conduirait alors à une augmentation du nombre de particules en solution, d'où une accélération de l'agrégation. Il se peut aussi que ce soit l'augmentation de la concentration en sodium, liée à l'augmentation de la composition en silicate du pied de cuve, qui entraîne cette accélération de l'étape péricinétique.

Il semblerait enfin que ce soit plus précisément la composition en sodium dans le pied de cuve qui modifie l'agrégation des particules, comme l'illustre la figure IV-27 ci-dessous. Elle décrit les variations du moment d'ordre 0 pour le mode opératoire de référence (S63) et pour une procédure (S68) dont on a augmenté uniquement la teneur initiale en sodium.

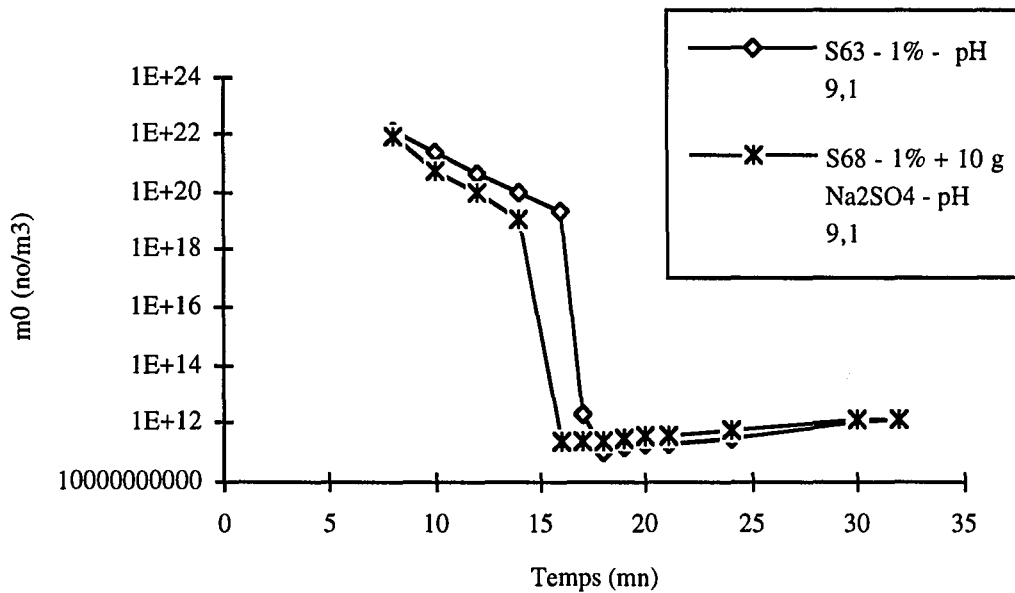


Figure IV-27 : Influence de la teneur initiale en sodium

On vérifie alors le rôle prépondérant joué par le sodium dans l'agrégation des particules de silice. Ainsi, la composition du pied de cuve peut légèrement accélérer ou ralentir la cinétique d'agrégation de la silice. Elle ne modifie pas la distribution de tailles des pores et quasiment pas la surface spécifique du produit fini.

Enfin, la composition du pied de cuve n'a pas d'influence sur la cohésion du produit final, qui reste toujours assez bonne.

### 3.2.1.5. La concentration en silice dans le réacteur

Nous parlons ici de concentration en silice, mais il est nécessaire de garder en mémoire que, la silice et le sodium provenant du même produit, les concentrations de ces deux produits sont liées. La variation de l'une entraîne systématiquement celle de l'autre. Ce paragraphe décrit donc aussi bien les variations de la concentration en silice que celle de la concentration en sodium.

Nous distinguerons la concentration en silice en fin d'addition simultanée (avant l'étape d'agrégation rapide) de celle obtenue (après un second ajout de matière) au début de l'étape de neutralisation.

#### 3.2.1.5.1. Concentration en silice en fin d'addition simultanée

La concentration en silice dans le réacteur à l'issue de l'étape d'addition simultanée, et pendant le mûrissement (appelée c.s.m. au paragraphe IV.2.3.2.) est généralement de l'ordre de 40 g/l. Elle varie quelque peu en raison des fluctuations de débit des pompes péristaltiques. Cette concentration en silice correspond à une concentration en sodium de 0,39 mol/l.

Comme le montre la figure IV-11 du paragraphe IV.2.3.2, la variation de la concentration en silice en fin d'addition simultanée entraîne un déclenchement plus ou moins tôt de l'agrégation rapide. Une augmentation de la concentration en silice réduit donc la durée de l'agrégation péricinétique.

La comparaison des distributions de tailles de pores nous permet ici de confirmer ce que l'on avait déjà observé lors de l'étude du pH (paragraphe IV.3.2.1.2.). C'est à dire qu'une accélération de l'étape péricinétique conduit à la formation d'un produit beaucoup moins structuré. Ceci est illustré sur la figure IV-28 (ci-dessous), qui décrit les variations de la distribution de tailles des pores du produit final en fonction de la concentration en silice en fin d'addition simultanée.

On retrouve les résultats de Weitz et coll., à savoir, une agrégation péricinétique rapide conduira à l'obtention d'un produit assez ouvert, présentant une large distribution de tailles des pores. Inversement, plus l'étape péricinétique est lente, plus le produit est structuré, et plus sa distribution des tailles de pores est étroite. Selon l'application industrielle envisagée, c'est l'une ou l'autre des formes de la distribution de tailles des pores qui sera recherché. L'influence de la durée de l'agrégation péricinétique se retrouve aussi au niveau des tailles moyennes en masse en fin de mûrissement : Une accélération de cette étape conduit à des produits plus ouverts, donc légèrement plus gros. Les variations sont, ici encore, d'une dizaine de microns.

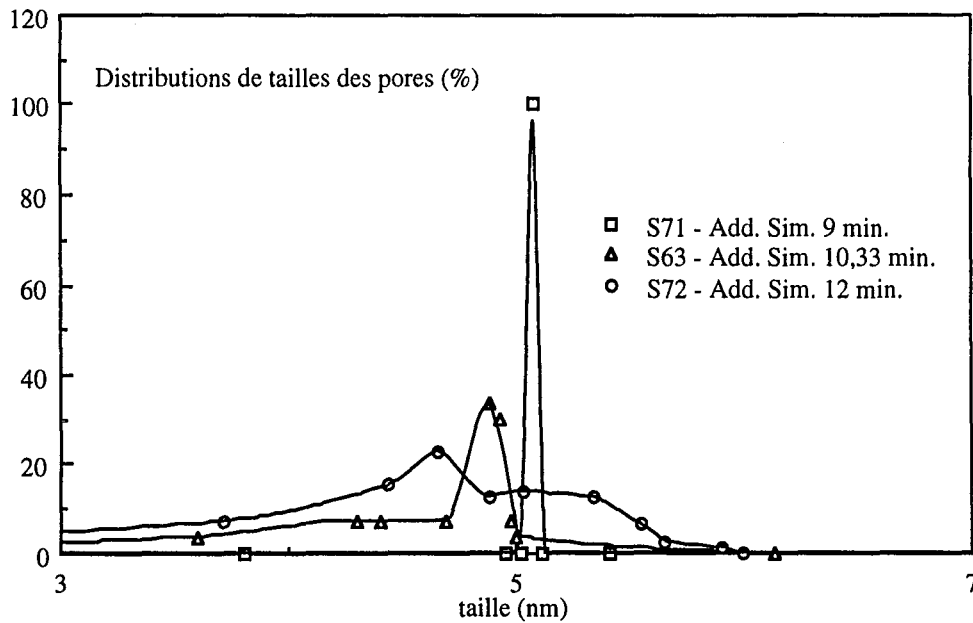


Figure IV-28 : Distributions de tailles des pores en fonction de la durée de l'agrégation péricinétique

Enfin, la concentration en silice en fin d'addition simultanée est sans influence sur la cohésion du produit final.

### 3.2.1.5.2. Nouvel ajout de matière après l'agrégation rapide

Nous avons donc remarqué qu'une augmentation du temps d'addition simultanée conduit à un produit présentant une surface spécifique importante. Nous avons alors bien évidemment cherché à poursuivre l'addition simultanée le plus longtemps possible afin d'optimiser la surface spécifique.

Toutefois, il n'est pas possible de poursuivre l'addition simultanée jusqu'à l'agrégation rapide. Nous avons en effet observé que si l'agrégation rapide a lieu durant l'addition simultanée, on obtient finalement un produit de type gel, qu'il ne sera pas possible de filtrer. Le gel apparaît comme un produit dont les étapes d'agrégation et agglomération ont lieu simultanément. Il correspond à un agglomérat de la taille du réacteur, emprisonnant dans sa structure la totalité de la solution. Nous n'avons pas cherché à analyser plus profondément les conditions de formation d'un gel plutôt que d'un précipité. Nous retiendrons simplement qu'il est nécessaire que l'agrégation rapide ait lieu en absence de sursaturation.

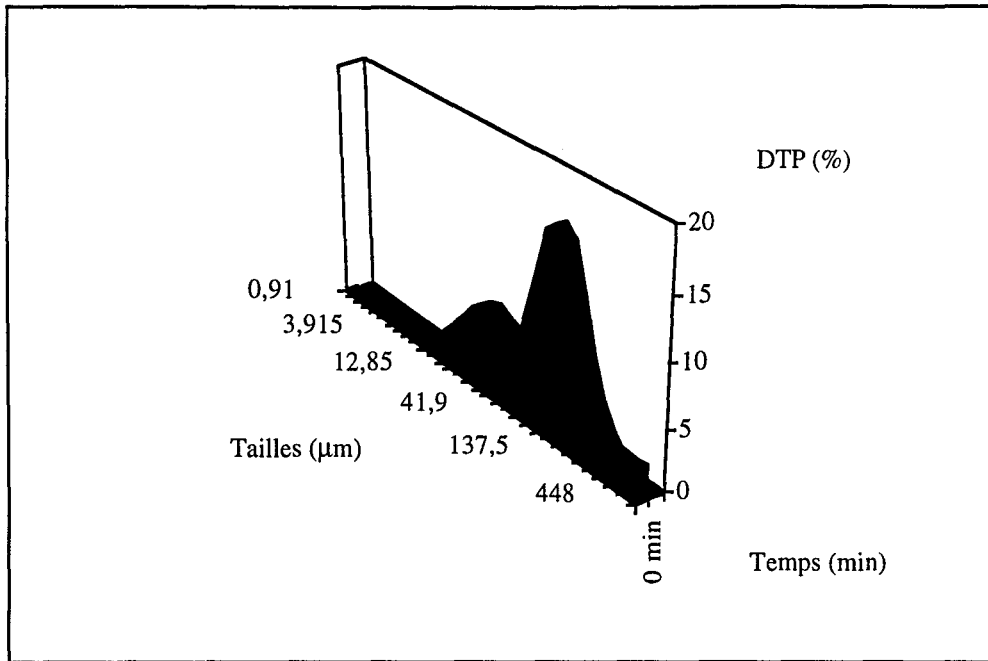


Figure IV-29 : DTP en fonction du temps d'ultrasons - Prélèvement en fin de mûrissement. Produit standard

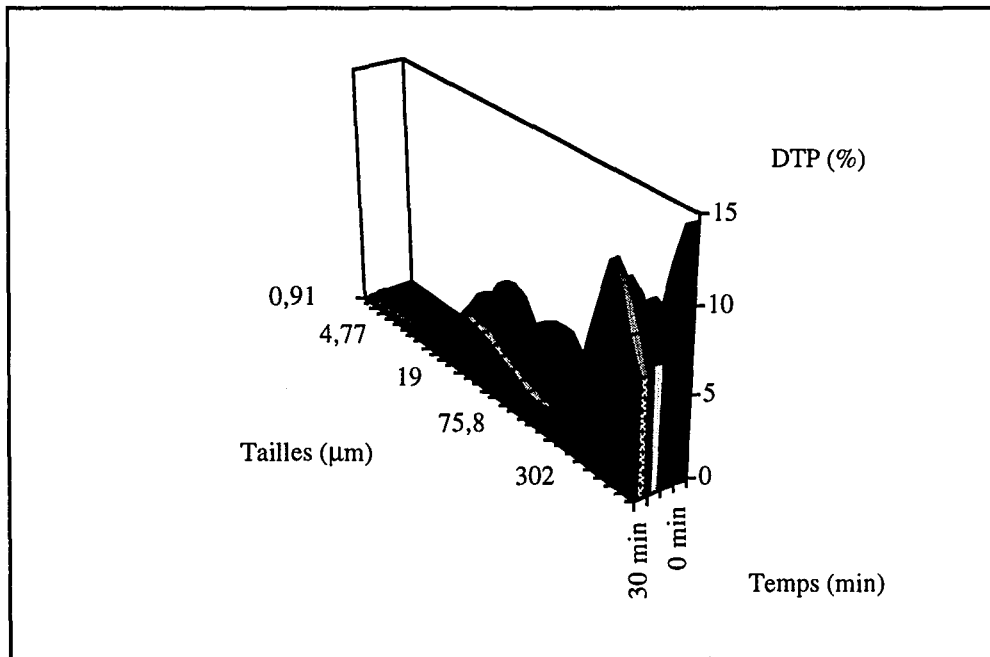


Figure IV-30 : DTP en fonction du temps d'ultrasons - Prélèvement en fin de mûrissement - Produit ayant subi une seconde addition simultanée

Persévérant dans nos tentatives pour augmenter la concentration en silice dans le réacteur, nous avons donc procédé à quelques expériences comportant deux additions simultanées. C'est

à dire qu'à l'issue de l'agrégation rapide, au lieu de déclencher la neutralisation, nous avons réalisé une seconde addition simultanée d'acide et de silicate.

Les résultats sont conformes à ce que l'on pouvait attendre : outre une légère diminution de la surface spécifique (de l'ordre de 3 %, ce qui n'est pas significatif), on observe surtout un renforcement de la cohésion des agrégats suite à la seconde étape d'addition simultanée. Ceci est illustré page précédente. Les figures IV-29 et 30 décrivent l'évolution de la distribution de tailles des particules d'un produit standard et d'un produit ayant subi une seconde addition simultanée, en fonction du temps d'ultrasons. Les prélèvements ont été effectués avant la neutralisation ; Les ultrasons sont de faible puissance (il s'agit du sonificateur associé au Malvern).

Comme nous l'avions fait pour l'étude de l'atomisation, nous présentons aussi (figure IV-31) les variations du nombre  $n_c$  de particules observées par le Mastersizer en fonction du temps d'ultrasons.

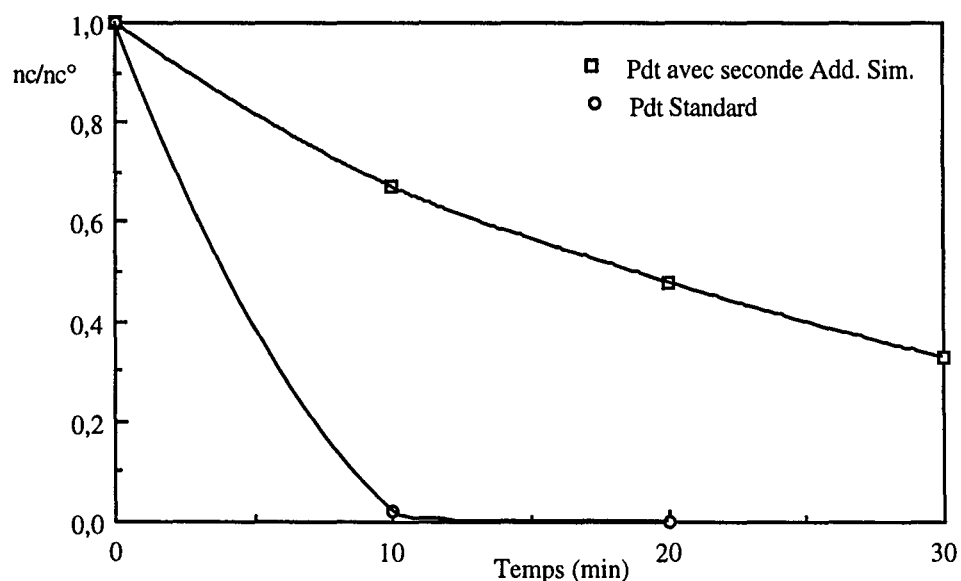


Figure IV-31 : Consolidation à l'issue d'une seconde étape d'addition simultanée

Le fait que le nombre de particules observées par le Mastersizer diminue peut sembler surprenant comparé aux évolutions présentées figure IV-22. Ces diminutions ne correspondent bien évidemment pas à une nouvelle agrégation ou agglomération, qui serait dans ce cas visible sur les courbes en trois dimensions, mais plutôt à une désagrégation totale des agrégats en particules inférieures au micron, et donc invisibles au Mastersizer. La cohésion des produits étudiés dans ce paragraphe est donc bien plus faible que celle des produits illustrés sur la figure IV-22.

On remarque alors que le produit standard est très sensible aux ultrasons, et se désagrège très rapidement pour donner des particules qui sortent de la gamme d'observation du Mastersizer. Le produit ayant subi une seconde addition simultanée présente alors une meilleure cohésion. Il reste toutefois plus sensible aux ultrasons que ne l'était le produit obtenu en fin de neutralisation, et présenté sur les figures IV-18, 20 et 22. Nous y reviendrons par la suite.

Ainsi, une éventuelle seconde addition simultanée ne semble pas modifier la surface spécifique, mais renforce la cohésion des particules.

### 3.2.1.6. Concentration des réactifs

Bien que le mode opératoire de référence ait été développé pour des concentrations en réactifs de 1 mol/l, nous avons procédé à quelques expériences à des concentrations en réactifs inférieures.

Pour ce faire, nous avons utilisé des réactifs de concentrations égales, et conservé les débits d'alimentation de 170 ml/mn et 130 ml/mn respectivement en silicate de sodium et acide sulfurique. Nous avons alors diminué le volume du pied de cuve, et augmenté le temps d'addition simultanée, de façon à conserver, durant le mûrissement, les mêmes concentrations en différentes espèces. Le temps de mûrissement est resté constant, égal à 15 mn et 40 secondes.

La comparaison est alors délicate, le nombre de paramètres variant d'une expérience à l'autre étant généralement supérieur à 1.

Toutefois, nous avons remarqué que la surface spécifique du produit final augmente avec la concentration en réactif, comme le montre la figure IV-32 ci-après.

Ces variations de surface peuvent, ici encore, facilement s'expliquer par un changement de la durée de l'étape d'agrégation péricinétique. En effet, l'utilisation de solutions plus diluées, tout en conservant les mêmes débits, conduit de façon plus lente aux conditions déclenchant l'agrégation rapide. On observe, pour les distributions de tailles de pore, les mêmes variations que celles présentées au paragraphe IV.3.2.1.5.1, figure IV-28 : Plus l'agrégation péricinétique est lente, plus la distribution de tailles des pores est étroite.

Enfin, la concentration en réactifs ne semble pas avoir d'influence sur la cohésion du produit final.

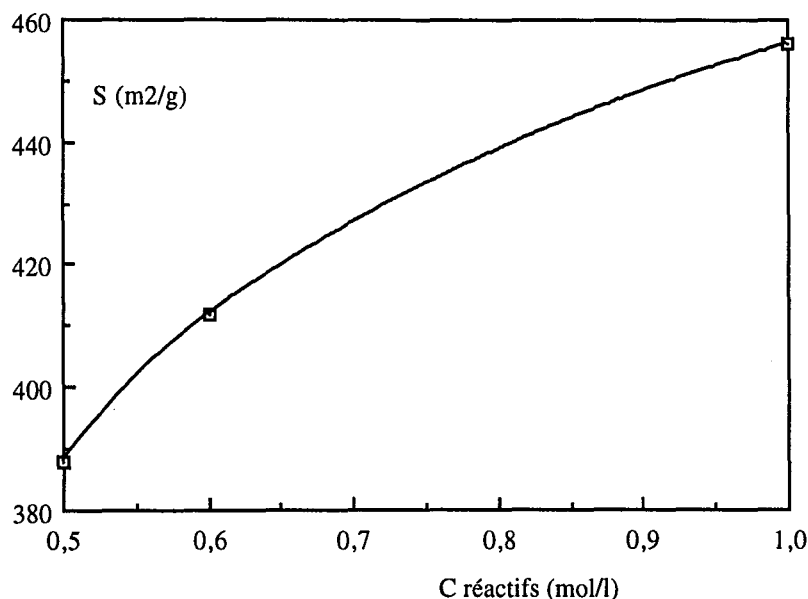


Figure IV-32 : Augmentation de la surface spécifique avec la concentration en réactifs.

### 3.2.1.7. Conclusion

Nous avons vu que les paramètres physico-chimiques, notamment les concentrations en réactifs, la température, et à un degré moindre, le pH de la suspension, modifient l'étape d'agrégation péricinétique. La durée de celle-ci aura par la suite une influence sur la surface spécifique, la distribution de tailles des pores, et indirectement, sur la taille moyenne en masse du produit final.

Par ailleurs, ces paramètres n'ont pas d'influence sur la cohésion du produit final. Il semblerait en effet que tous nos produits aient globalement la même cohésion (assez bonne), et qu'il ne soit pas possible de le faire varier. Rappelons toutefois que jusqu'à maintenant (à part au paragraphe 3.2.1.5.2.) la redispersibilité a été estimée après l'étape de neutralisation. Nous verrons au 3.3. que c'est principalement cette étape qui gouverne la cohésion du précipité de silice.

### 3.2.2. Influence des conditions de mélange

Nous passons maintenant en revue l'influence des conditions hydrodynamiques durant l'addition simultanée et le mûrissement sur les caractéristiques du précipité. Parmi celles-ci, nous étudierons la vitesse d'agitation, le mobile d'agitation, le mode d'alimentation et enfin, les débits d'acide et silicate.

D'après l'étude réalisée au Chapitre III, les conditions hydrodynamiques ne devraient pas avoir d'influence sur le début de l'agrégation, et donc, uniquement modifier la taille et la forme des agrégats de plus de 1  $\mu\text{m}$ . Cependant, comme nous l'avons vu au début de ce chapitre, l'efficacité du système d'alimentation que nous utilisons est fonction de la puissance dissipée dans son voisinage. Si bien que les conditions hydrodynamiques (vitesse ou mobile d'agitation, mode d'alimentation) joueront sur l'ensemble des processus de précipitation (nucléation croissance et agrégation) de la silice.

### 3.2.2.1. La vitesse d'agitation

Le mobile d'agitation que nous utiliserons dans ce paragraphe est une turbine Rushton. Sa vitesse de rotation, dans le mode opératoire de référence, est de 400 t/min.

Dans le cas de réactions en mode semi-fermé, la fonction de l'agitateur est multiple : d'une part, assurer un bon mélange initial des réactifs, et d'autre part, garantir l'homogénéité de la solution.

Dans le cadre de cette étude, le mélange initial des réactifs est assuré par les jets d'impact. Ils sont placés dans le flux de décharge de l'agitateur, afin d'évacuer le plus rapidement possible les espèces formées (acide monosilicique ou nucléi) vers l'ensemble du réacteur. Le mélange initial des réactifs sera donc d'autant plus intime que les vitesses d'agitation seront faibles.

D'autre part, comme dans les cas plus généraux, l'agitateur doit garantir l'homogénéité du réacteur, et notamment assurer un maintien en suspension de l'ensemble des particules en solution. Il existe dans la littérature de nombreuses expressions de la vitesse minimale de mise en suspension, en fonction des caractéristiques du réacteur et des particules à agiter. D'après Midoux (1990), qui recense un grand nombre de corrélations, c'est l'expression établie par Zwietering (1958) qui décrit au mieux les faits expérimentaux. C'est donc cette expression que nous utiliserons. La vitesse minimale de mise en suspension est dans ce cas donnée par la relation :

$$N_{ms} = \frac{S v^{0,1} x^{0,2} (g \frac{\Delta\rho}{\rho})^{0,45} B^{0,13}}{D^{0,85}} \quad (\text{IV-10})$$

où :

$N_{ms}$  est la vitesse minimale de mise en suspension (tours. $s^{-1}$ ),

$v$  est la viscosité cinématique de la solution ( $\text{m}^2.s^{-1}$ ),

$x$  est la taille moyenne des particules (m),

$g$  est l'accélération de la pesanteur ( $\text{m}^2.s^{-1}$ ),

$\Delta\rho$  est la différence entre la densité du liquide et du solide ( $\text{kg.m}^{-2}$ ),



$\rho$  est la densité de liquide ( $\text{kg.m}^{-3}$ ),

B est le pourcentage massique de solide en solution (%),

D est le diamètre de l'agitateur (m),

Enfin, S est un nombre, caractéristique de la forme de l'agitateur, de ses dimensions et de sa position dans le réacteur. Dans notre cas, il est donné par Zwietering, et égal à 7.

La vitesse minimale de mise en suspension a alors été estimée dans le cas d'agrégation ou agglomérats de silice de  $200 \mu\text{m}$ , à 300 t/min pour une turbine Rushton. Il nous sera donc possible de faire varier la vitesse d'agitation sur une large gamme, la plus faible étant 300 tours/min.

Nous n'avons pas pu vérifier expérimentalement la validité de la relation proposée par Zwietering. Les expériences conduites à des vitesses d'agitation inférieures à 300 tours/min ont systématiquement conduit au bouchage des jets d'impact. On retrouve alors les conclusions du IV.2 : Il est nécessaire que le niveau de turbulence entre les jets soit suffisant pour "souffler" les espèces formées hors de la zone d'impact. Nous n'avons pas non plus réalisé d'expériences à des vitesses d'agitation supérieures à 500 tours/min en raison de problèmes d'éclaboussures cette fois-ci.

Les variations des tailles moyennes en masse en fonction du temps, pour des vitesses d'agitation de 300, 400 et 500 tours/min. sont alors présentées ci-dessous.

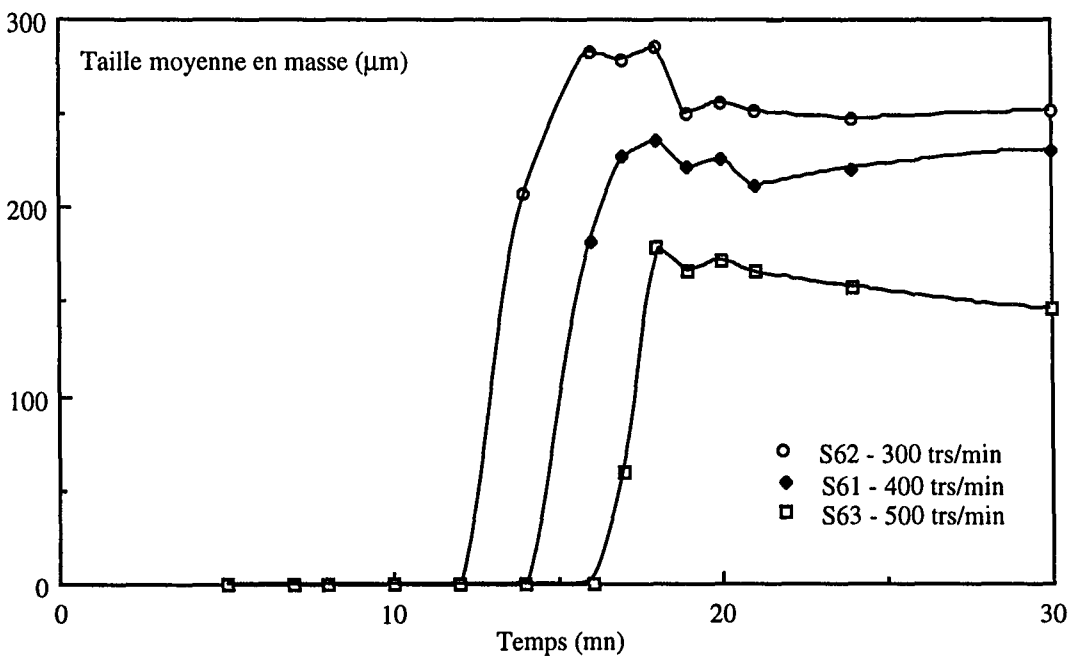


Figure IV-33 : Influence de la vitesse d'agitation

On observe tout d'abord que les vitesses d'agitation les plus faibles conduisent à des particules de tailles plus élevées. Cela se conçoit aisément, les phénomènes de brisure étant alors moins importants.

D'autre part, on remarque qu'une diminution de la vitesse d'agitation réduit la durée de l'agrégation péricinétique (l'agrégation rapide se déclenche plus tôt). On décale alors ici l'effet de l'agitateur sur les jets d'impact. Qualitativement, la probabilité d'efficacité des collisions n'ayant pas été modifiée (les paramètres physico-chimiques sont maintenus constante), on en déduit alors que c'est le nombre de particules en solution  $m_0$  qui augmente lorsque l'on diminue la vitesse d'agitation. Une amélioration du mélange initial des réactifs conduit donc à une augmentation du nombre de particules en solution. On en déduit alors que la zone d'impact, située entre les jets, et dans laquelle a lieu la nucléation diminue avec la vitesse d'agitation. Pour les faibles vitesses, cette zone est relativement grande, et l'on favorise ainsi la nucléation des particules au profit de leur croissance.

On retrouve encore une fois les conclusions du IV.2, selon lesquelles on se situe dans une zone intermédiaire, où la puissance dissipée par les jets reste du même ordre de grandeur que la puissance dissipée localement par l'agitateur.

Pour des vitesses d'agitation inférieures à 300 tours/min., la puissance localement dissipée par l'agitateur est trop faible : la zone d'impact est trop grande (ou trop stagnante), et la réaction conduit, via une agrégation locale instantanée, à la formation de gel. Au contraire, pour des vitesses d'agitation supérieures à 500 tours/min. il se pourrait que la puissance dissipée par les jets devienne insuffisante, et qu'il n'y ait plus d'impact. L'évolution de la suspension serait alors la même que dans le cas d'une alimentation classique.

Concernant les caractéristiques finales, l'augmentation de la vitesse d'agitation se ressent principalement sur les surfaces spécifiques, les vitesses les plus faibles conduisant à des surfaces plus élevées. Cette augmentation est notable quand on passe de 400 à 300 tours/min. (de l'ordre de 10 %), mais moins marquée quand on passe de 500 à 400 tours/min. (environ 5 %, ce qui est à peine supérieur au pourcentage d'erreur de la mesure). Enfin, les variations de la vitesse d'agitation n'ont pas d'influence sur la cohésion du produit final.

### **3.2.2.2. Le Mobile d'agitation**

Le mobile d'agitation utilisé jusqu'à maintenant est une turbine Ruhston. Nous avons procédé à quelques essais avec une turbine à 4 pales inclinées.

En changeant le mobile d'agitation, nous avons cherché à maintenir constante l'énergie dissipée par l'agitateur entre les jets. La puissance dissipée localement par l'agitateur au point d'impact est égale à :

$$\epsilon_{ji} = \bar{\epsilon} \phi \quad (\text{IV-11})$$

où

- $\epsilon_{ji}$  est la puissance dissipée par l'agitateur au point d'impact ( $\text{W.kg}^{-1}$ ),
- $\bar{\epsilon}$  est la puissance moyenne (en  $\text{W.kg}^{-1}$ ) dissipée par l'agitateur donnée par :

$$\bar{\epsilon} = N_p \frac{N^3 D^5}{V} \quad (\text{IV-12})$$

- $N_p$  est le nombre de puissance de l'agitateur, égal à 1,25 pour une turbine à 4 pales inclinées et 5 pour une turbine Rushton (Midoux, 1990)
- $\phi$  est un facteur de proportionnalité :

Nous prendrons, pour estimer  $\phi$ , les valeurs issues de la littérature. Nous aurions en effet pu estimer la valeur de  $\phi$  d'après nos mesures décrites au paragraphe 2 de ce même chapitre. Malheureusement, celles-ci n'ont été réalisées qu'avec une turbine Rushton, et nous n'avons pas caractérisé la puissance dissipée au point d'impact, en présence des jets d'impact, pour une turbine à 4 pales inclinées.

Nous comparerons donc les puissances dissipées au point d'impact, mais en l'absence d'un système de jets d'impact. Ces données sont disponibles dans la littérature :

- Dans le flux de décharge d'une turbine Rushton, il est égal à 7,7 (Laufhütte et Mersmann, 1987)
- Dans le flux de décharge d'une turbine à 4 pales inclinées, il est de 6,0 (Jaworski et Fort, 1991).

Dans ces conditions, une turbine à 4 pales inclinées tournant à 690 tours/min dissipera au point d'impact autant d'énergie qu'une turbine Rushton tournant à 400 tours/min.

Malheureusement, une vitesse d'agitation de l'ordre de 700 tours/min est trop importante en début de réaction. Elle conduit à la création d'un vortex dans le réacteur (malgré la présence

des chicanes) et projette une part de liquide hors de l'enceinte. La vitesse maximale à laquelle nous avons travaillé, avec une turbine à 4 pales inclinées est de 600 tours/min. A iso-puissance dissipée au niveau des jets d'impact, cela correspond à une vitesse de 350 tours/min pour une turbine Rushton. L'évolution des tailles moyennes en masse en fonction du temps est présentée ci-dessous, pour les deux types d'agitateurs. Nous avons fait figurer, sur le graphique IV-34, l'expérience S64 (turbine à 4 pales inclinées tournant à 600 tours/min) et l'expérience S59 (turbine Rushton, 400 tours/min.) réalisée à même pH.

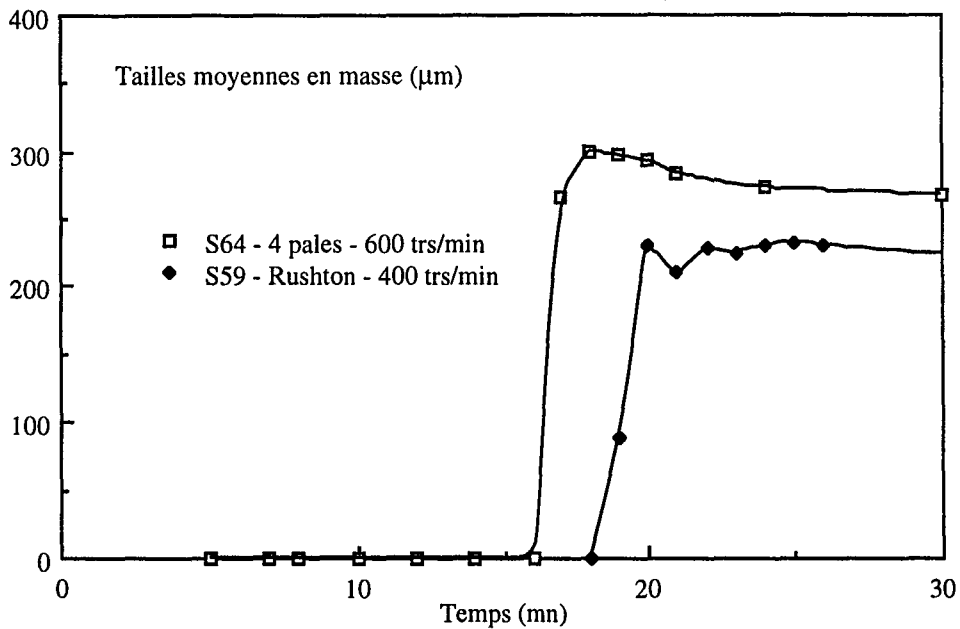


Figure IV-34 : Influence du mobile d'agitation

On remarque tout d'abord que la turbine à 4 pales inclinées conduit à l'obtention d'un produit dont les tailles finales sont beaucoup plus élevées et dont la distribution est plus étroite qu'avec une turbine Rushton. Ceci est précisément dû aux différents principes des mobiles d'agitation : La turbine Rushton a un effet principalement radial, et très cisailant. Elle entraîne donc une forte brisure. La turbine à 4 pales inclinées a quant à elle un effet pompant, la mise en mouvement de la suspension est effectuée de façon plus douce. Les phénomènes de brisure sont alors moins importants.

D'autre part, l'agrégation rapide du produit agité par une turbine à 4 pales inclinées a lieu environ 3 minutes plus tôt que celle du produit agité par une turbine Rushton. Nous ne disposons pas d'autre essai réalisé à même pH, avec une turbine Rushton tournant à 300 tours/min. On peut toutefois imaginer, au regard de la figure IV-33, que son agrégation rapide aurait eu lieu environ 3 minutes plus tôt que pour une vitesse d'agitation de 400 t/min. Le temps

où se déclenche l'agrégation rapide du produit S64 est donc en accord avec la puissance localement dissipée par la turbine à 4 pales inclinées au niveau des jets d'impact.

Les mesures effectuées sur les produits finis nous entraînent aussi aux mêmes conclusions : La surface spécifique du produit final S64 est logiquement plus importante que celle du produit S59 (470 au lieu de 442 m<sup>2</sup>/g). Mais elle reste inférieure à celle obtenue avec une turbine Rushton tournant à 300 tours/min.

Enfin, la comparaison des distributions de tailles de pores de produits obtenus avec différents mobiles d'agitation nous permet de vérifier que c'est la puissance dissipée au niveau de jets, et non la forme de l'agitateur qui gouverne la formation des agrégats de silice.

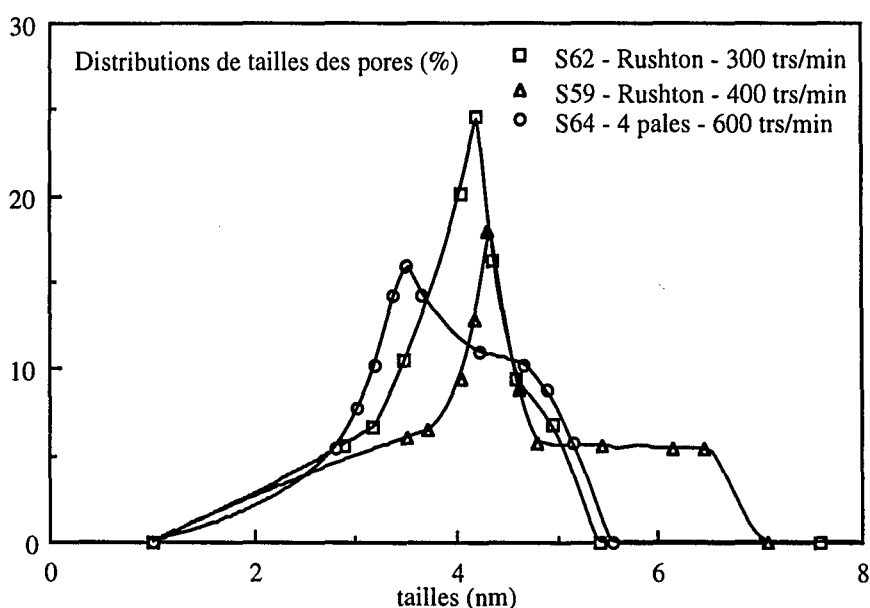


Figure IV-35 : Distributions de tailles de pores pour différents mobiles d'agitation

On remarque en effet que plus la puissance dissipée par l'agitateur entre les jets est faible, plus le produit final présente une large distribution de tailles de pores, signe d'une agrégation péricinétique plus rapide.

Ainsi, pour peu que la puissance dissipée au point d'impact soit conservée, le choix de l'agitateur n'a pas d'influence sur la structure interne du produit. Il n'aura d'influence (via une brisure plus ou moins importante) que sur la forme finale de la distribution de tailles des particules. L'utilisation d'une turbine à 4 pales inclinées conduit, dans notre cas, à des temps de filtration légèrement plus courts.

Enfin, le choix du mobile d'agitation semble sans influence sur la cohésion du produit final.

### 3.2.2.3. Le mode d'alimentation

Nous avons bien évidemment cherché à comparer les qualités du produit obtenu par jets d'impact avec celles d'un produit obtenu par une alimentation parallèle classique, telle que celle décrite par Tavaré et Garside (1993). Le montage expérimental utilisé pour la synthèse du produit S57 est donc présenté ci-dessous.

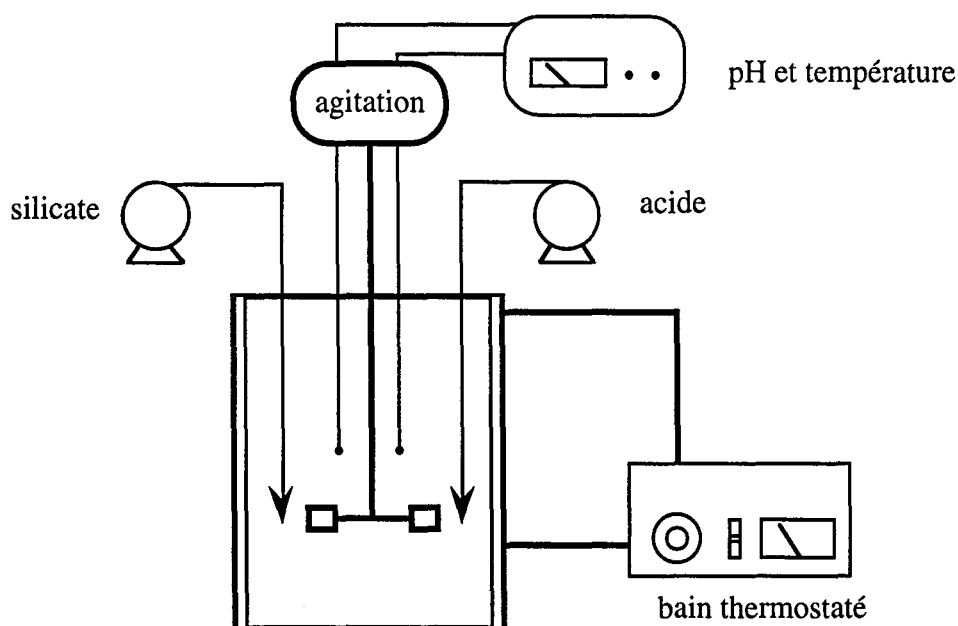


Figure IV-36 : Précipitation par alimentation parallèle classique

Seul le système d'introduction des réactifs a été changé, par rapport au montage décrit en début de chapitre. Les tubes d'alimentation en acide et silicate sont diamétralement opposés. Leurs extrémités sont placées dans le plan de l'agitateur, à même distance de la turbine (Rushton) que le sont généralement les jets d'impact.

La comparaison des tailles moyennes en masse en fonction du temps pour le produit S57 ainsi réalisé avec celles d'un produit obtenu par jets d'impact à même pH (S55) est présentée page suivante.

Plusieurs choses sont à noter : D'une part, le manque de données pour le produit obtenu par addition parallèle classique. Son agrégation a commencé relativement tôt, dès les premiers prélèvements ; La présence de grosses particules nous a alors empêché de mesurer les tailles avec le nanosizer. Il était en effet nécessaire de laisser les échantillons reposer plusieurs heures

avant leur observation, afin de permettre la décantation des grosses particules. Ces mesures n'avaient alors plus aucun sens. Quant aux observations par Mastersizer, elles étaient caractéristiques d'une solution contenant très peu de grosses particules, indiquant notamment des concentrations en solide à peine supérieures aux limites de détection. De plus, ces observations n'étaient pas cohérentes, ni reproductibles. Il semblerait ainsi que la distribution de tailles de particules du produit S57 ait été très large (au moins quatre décades, ce qui sort de la gamme de mesure de nos appareils) dès le début de la réaction. Ceci a empêché toute mesure cohérente de la taille moyenne en masse jusqu'à la fin du mûrissement. C'est pourquoi nous avons préféré n'indiquer sur le graphique IV-37 que les mesures dont nous sommes sûrs, réalisées dans des conditions fiables et reproductibles.

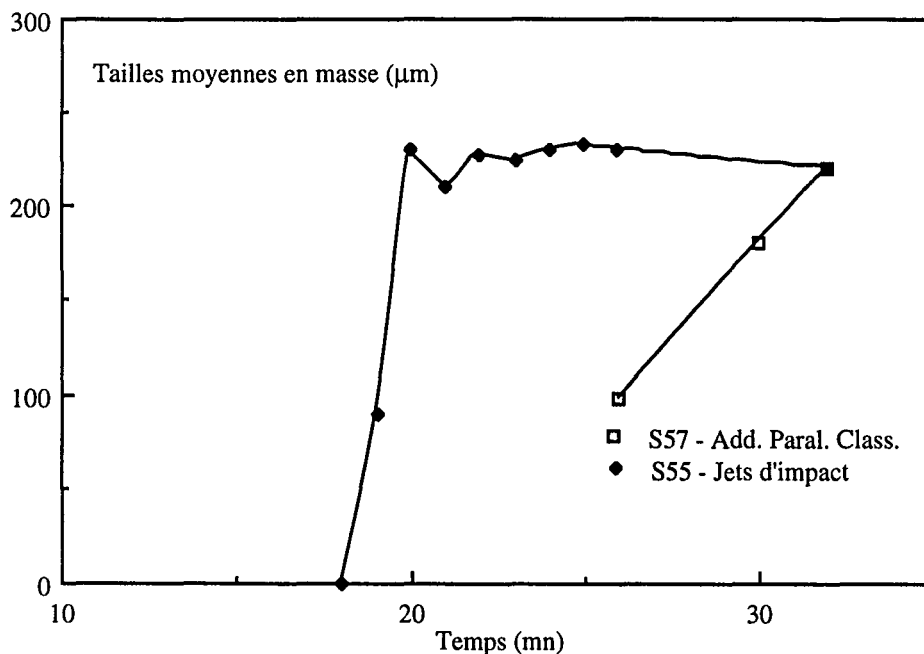


Figure IV-37 : Influence du mode d'alimentation

D'autre part, l'instant où les mesures au Mastersizer ont été possibles est relativement tardif signe que l'agréation ne s'est effectivement terminée que très tard.

Finalement, les produits obtenus par jets d'impact ou par addition parallèle classique semblent quasiment identiques. Bien que la surface spécifique du produit S57 soit plus faible (400 au lieu de 420 m<sup>2</sup>/g), ils présentent tous deux les mêmes distributions de tailles de particules à l'issue de la neutralisation. Ce n'est finalement qu'en observant les distributions de tailles des pores (figure IV-38, ci-contre) que l'on saisit les différences fondamentales entre ces deux produits.

La distribution de tailles de pores du produit S57 est très large. Elle présente plusieurs pics, et est caractéristique d'un produit comportant différentes tailles de pores, et donc constitué de particules élémentaires de différentes tailles. Une structure possible d'un tel produit est illustrée ci-après.

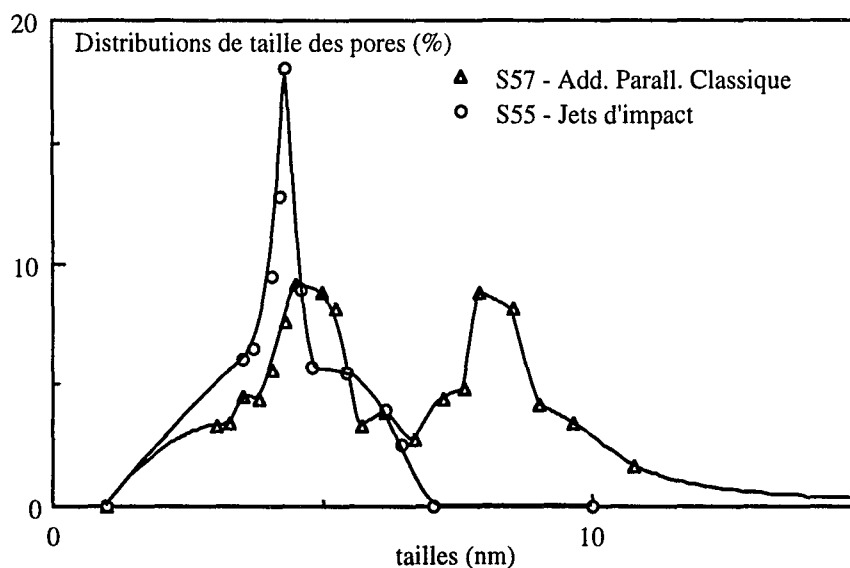


Figure IV-38 : Variation des distributions de tailles de pores en fonction du mode d'alimentation.

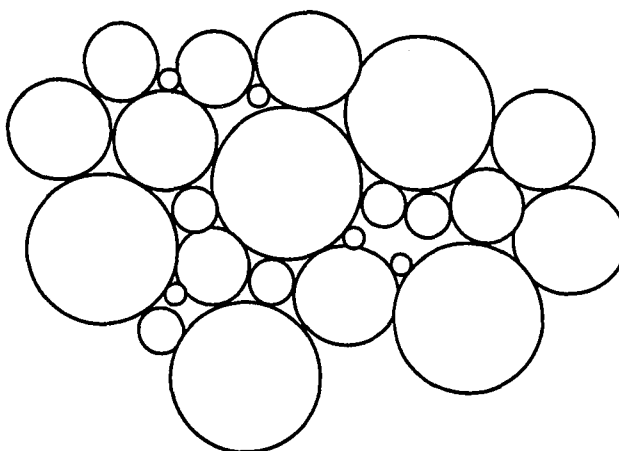


Figure IV-39 : Structure possible du produit obtenu par addition parallèle classique.

On peut alors aisément penser que, lors d'une alimentation parallèle classique, l'agrégation commence très tôt, notamment autour du jet d'acide. Il existe en effet, autour de l'alimentation en acide, une petite zone où le pH est très faible. A cet endroit, l'agglomération est bien évidemment très rapide : Les charges surfaciques des particules sont très faibles, ce qui provoque leur agrégation. Dans le même temps, il existe localement de fortes sursaturations (le



pH étant plus bas, la solubilité est plus faible) qui conduisent à la consolidation des agrégats pour former des agglomérats. Enfin, les agglomérats ayant majoritairement été formés lors de l'addition simultanée, ils contiennent des particules élémentaires de tailles fort différentes.

Ainsi, c'est autour du jet d'acide qu'ont sûrement lieu les phénomènes d'agrégation et agglomération en addition parallèle classique, et non dans l'ensemble du réacteur comme c'est le cas en alimentation par jets d'impact. On obtient finalement un produit globalement semblable, mais dont la structure interne est fort différente. Sa redispersibilité reste assez faible, identique à celle des produits synthétisés par jets d'impact.

Finalement, en fonction de la structure interne recherchée, on choisira, au niveau industriel, une alimentation parallèle classique ou par jets d'impact. Toutefois, les jets d'impact permettent de contrôler les niveaux de sursaturation dans le réacteur, et conduisent à l'obtention d'un produit de caractéristiques reproductibles, ce qui n'est peut-être pas le cas de l'alimentation parallèle classique.

#### 3.2.2.4. Le débit d'alimentation

Les débits d'alimentation utilisés jusqu'à maintenant sont de 170 ml/mn en silicate et de 130 ml/mn en acide. Nous les avons fait varier, et avons réalisé une expérience avec des débits deux fois plus faibles, soit respectivement 85 et 65 ml/mn. Nous avons donc multiplié par deux le temps d'addition simultanée. Les réactifs ont été alimentés par jets d'impact, et le mobile d'agitation est une turbine Rushton, tournant à 400 tours/min. D'après la figure IV-6 nous sommes toujours dans la zone de débit d'alimentation où les jets dissipent une puissance du même ordre de grandeur que celle dissipée localement par l'agitateur.

Les variations des tailles moyennes en fonction du temps pour cette expérience (S69) et le mode opératoire classique sont présentées ci-contre. L'origine des temps correspond à la fin de l'addition simultanée.

On remarque donc que l'agrégation rapide a eu lieu juste à la fin de l'addition simultanée pour le produit S69. Ceci correspond à une agrégation péricinétique assez lente (21 min) et conduit à une diminution de la surface spécifique et à des tailles finales assez faibles. Toutefois, la faiblesse de la surface spécifique du produit S69 (351 m<sup>2</sup>/g au lieu de 440 m<sup>2</sup>/g pour le mode opératoire de référence) ne peut pas uniquement s'expliquer par une agrégation péricinétique un peu longue (les produits S53 ou S55 ont des durées d'agrégation péricinétique supérieures à 20 minutes ; leurs surfaces spécifiques restent toutefois supérieures à 400 m<sup>2</sup>/g). On vérifie alors les conclusions du paragraphe III.1, selon lesquelles le débit (molaire) d'alimentation gouverne le nombre de particules élémentaires en solution : La vitesse de croissance des particules

élémentaires étant constante (dans les conditions où nous travaillons), le nombre de particules élémentaires est ajusté afin de pouvoir "absorber" la totalité de la matière injectée. Le débit étant ici deux fois plus faible que d'ordinaire, le nombre de particules en solution est inférieur, et leur taille finale est logiquement plus élevée. Cela se traduit finalement par une surface spécifique plus faible.

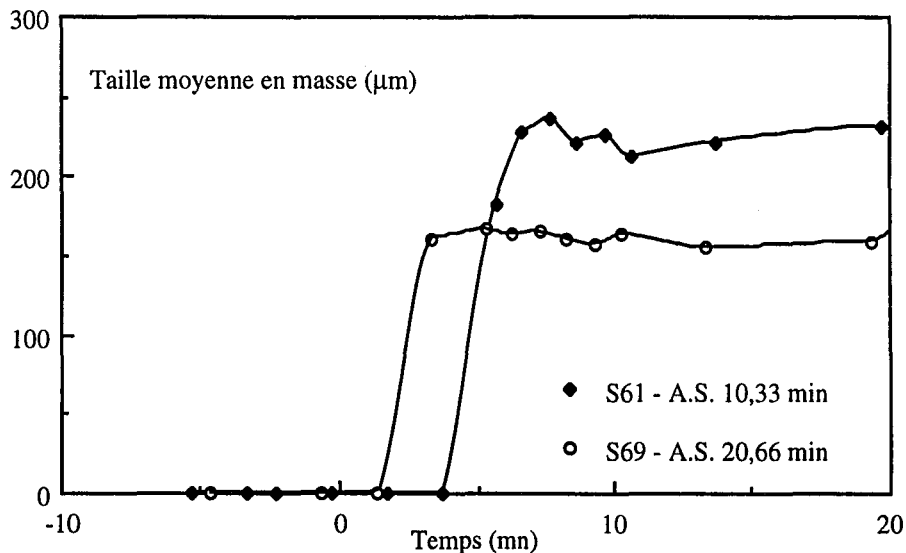


Figure IV-40 : Influence du débit d'alimentation

La distribution des tailles de pores reste étroite et monodispersée, signe de l'efficacité des jets d'impact pour de tels débits.

Ainsi, en plus du pH ou de la vitesse d'agitation, le choix des débits d'alimentation, dans la mesure où ils permettent l'utilisation des jets d'impact, permet aussi de jouer, via le nombre de particules élémentaires en solution, sur la surface spécifique ou la taille moyenne du produit final.

### 3.2.2.5. Conclusion

Les paramètres hydrodynamiques modifient non seulement le déroulement de l'étape orthocinétique, mais aussi les conditions de mélange de l'acide et du silicate. Ces paramètres auront donc une influence sur la distribution de tailles des particules du produit final, mais aussi sur sa structure interne, notamment au niveau de la taille ou de l'agencement des particules élémentaires.

L'utilisation des jets d'impact permet de contrôler les processus de nucléation et croissance des particules élémentaires, et constitue un critère de choix pour l'extrapolation du procédé à de plus grandes échelles.

### 3.3. ÉTAPE DE NEUTRALISATION

Nous passons enfin à la dernière étape du procédé, qui verra l'abaissement du pH de la solution de 9 à 4, et permettra de compléter la neutralisation du silicate de sodium, terminant ainsi la réaction. Durant cette étape, seul l'acide est injecté, à faible débit. La position de l'alimentation (toujours dans le flux de décharge de l'agitateur, on utilise pour cette étape un seul des jets "d'impact") permet une dispersion rapide de l'acide dans le mélange réactionnel.

Nous avons vérifié, en effectuant divers prélèvements au cours du temps, que l'injection d'acide ne modifie pas la forme de la distribution de tailles des particules. On retrouve en fin de neutralisation quasiment la même DTP que l'on avait en fin de mûrissement.

Par contre, nous avons observé, sur les mêmes prélèvements, que le précipité perd sa redispersibilité au cours de la neutralisation. Nous avons en effet remarqué (paragraphe IV.3.2.1.5.2.) que les précipités présentent une faible cohésion en fin de mûrissement.

Ceci est illustré sur les figures IV-41 (ci-contre) et IV-29 (§ IV.3.2.1.5.2. - nous ne la reproduisons donc pas ici), pour deux produits (S54 et S36) respectivement synthétisés avec une turbine Rushton (400 t/min) et une turbine à 4 pales inclinées (600 t/min). Les figures IV-41 et IV-29 présentent les évolutions des distributions de tailles des particules en fonction du temps d'ultrasons. Les prélèvements ont été effectués en fin de mûrissement, 26 minutes après le début de l'addition simultanée.

Comme cela avait été fait dans l'étude de l'atomisation, nous présentons, pour une meilleure illustration, l'évolution du nombre de particules observées par le Mastersizer  $\frac{n_c}{n_c^0}$  en fonction du temps. Nous ne chercherons pas à comparer les évolutions respectives des produits S36 ou S54 en fonction du temps d'ultrasons (nous manquons de points pour l'évolution du produit S36), mais retiendrons simplement que ces deux produits se désagrègent rapidement sous l'action des ultrasons, pour donner des particules submicroniques, invisibles par le Mastersizer.

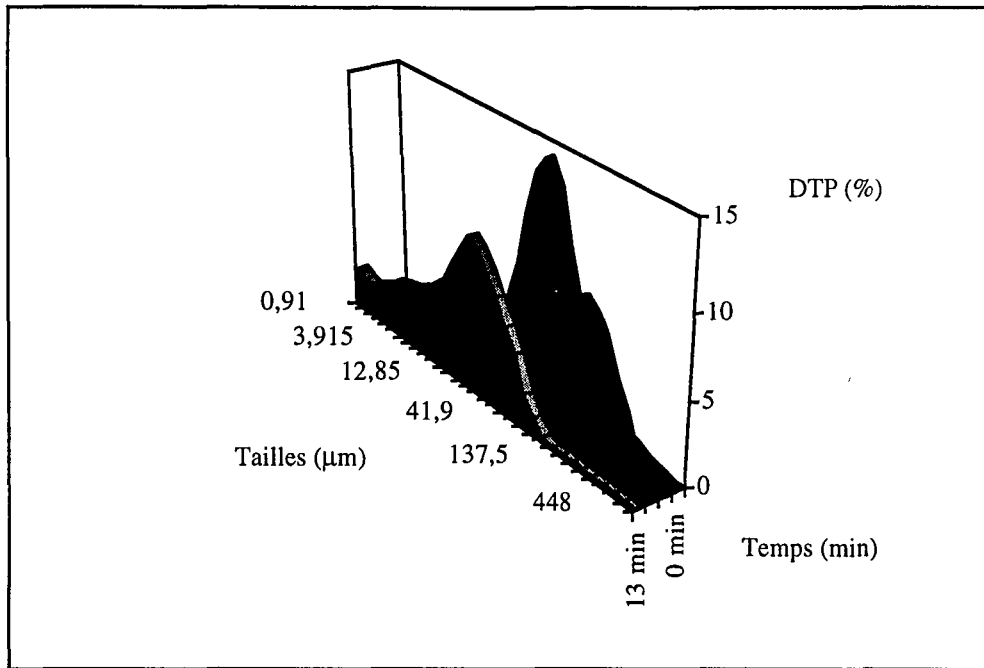


Figure IV-41 : Evolution des DTP en fonction du temps d'ultrasons  
Produit S54

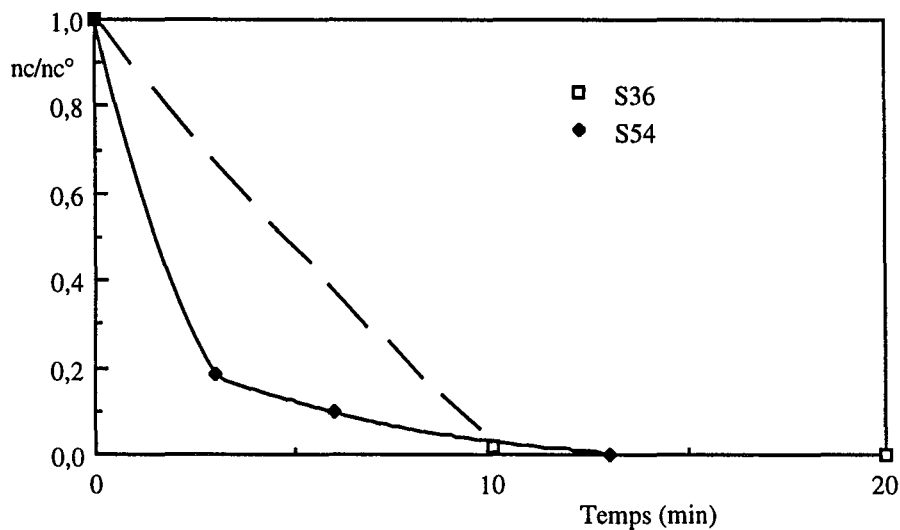


Figure IV-42-a : Redispersibilité des agrégats en fin de mûrissement

Nous avons d'autre part plusieurs fois signalé que tous les produits synthétisés ont une forte cohésion, et sont finalement peu sensibles aux ultrasons. Les évolutions des distributions de tailles des particules des produits S54 et S36 en fonction du temps d'ultrasons après neutralisation ne sont pas illustrées. Signalons simplement que ces évolutions sont faibles en regard de celles présentées ci-dessus et sont analogues à celles indiquées figure IV-20. Nous

présentons toutefois les évolutions du nombre de particules  $\frac{n_c}{n_c^0}$  en fonction du temps d'ultrasons pour les deux produits S36 et S54 après neutralisation.

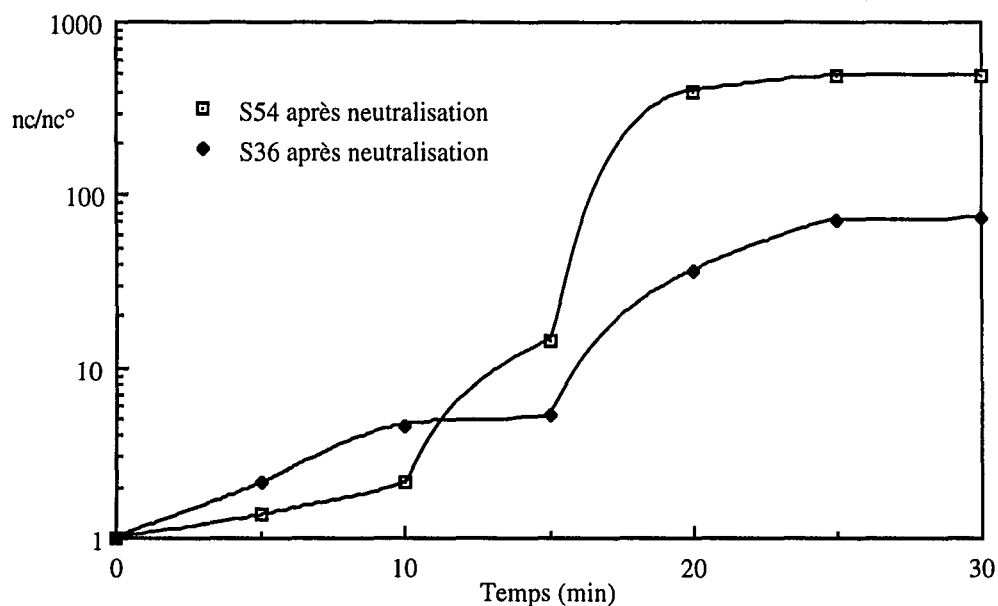


Figure IV-42-b : Redispersibilité des agglomérats après neutralisation

On remarque donc, contrairement à la figure IV-42-a, une augmentation du nombre de particules observées par le Mastersizer. De même que pour la figure IV-22, cette augmentation du nombre de particules correspond à une redispersion des agglomérats en particules dont la taille est de quelques microns, et qui restent dans la gamme d'observation du Mastersizer. Les produits S36 et S54 obtenus après neutralisation donnent donc, lorsqu'ils sont soumis à des ultrasons, des particules dont les tailles sont plus élevées que celles atteintes par ces mêmes produits, lorsqu'ils sont soumis à des ultrasons avant leur neutralisation. En résumé, la redispersibilité des produits S36 et S54 à l'issue de leur neutralisation est inférieure à celle qu'ils avaient en fin de mûrissement.

C'est donc durant l'étape de neutralisation que le produit perd sa redispersibilité. Ce renforcement est principalement dû aux variations de la solubilité de la silice avec le pH : A pH 9, la solubilité de la silice est d'environ 350 ppm (relation I-32). Elle tombe à 200 ppm pour un pH de 4, et est encore plus faible dans les zones très acides. Ainsi, alors que la sursaturation est quasiment nulle en fin de mûrissement l'abaissement de pH "créé" une sursaturation, qui peut localement être supérieure à 1. L'excès de silice soluble va alors se déposer sur les particules déjà présentes en solution (nous n'avons pas observé de nouvelle étape de nucléation). Comme nous l'avons décrit au chapitre I (paragraphe 2.3.1.), la solubilité étant plus faible pour les rayons de courbure négatifs, on assistera à un dépôt préférentiel de la silice aux points de

contact entre les particules. Ceci aura pour effet de renforcer la cohésion des agrégats, les "transformant" en agglomérats. Ceci explique pourquoi tous nos produits présentent une redispersibilité assez faible, et quasiment identique, à l'issue de leur synthèse.

On peut se demander pourquoi ce renforcement ne se produit-il pas lors des prélèvements effectués au cours de la réaction. On peut simplement penser que la dilution effectuée est très rapide, et que la diminution "créée" par l'abaissement de pH est aussitôt compensée par l'effet de dilution.

Nous avons cherché à empêcher ce renforcement de se produire, de diverses façons : Neutralisation instantanée, en déversant la quantité d'acide nécessaire à la neutralisation par transbordement ; neutralisation très lente au contraire. Mais ces diverses tentatives se sont révélées infructueuses.

L'idéal serait bien évidemment de transposer la méthode de prélèvements que nous avons mise au point à l'échelle du réacteur. Cela imposerait notamment de très grandes quantités d'acide et semble difficile à réaliser techniquement.

Ainsi, il ne semble pas possible d'empêcher, en mode semi-fermé, le renforcement des agrégats lors de la neutralisation. Nous verrons au chapitre V la solution technique qui nous a permis de résoudre ce problème en mode continu.

### 3.4. CONCLUSION

Nous avons donc étudié séparément les différentes étapes du procédé de précipitation de la silice.

Nous avons vu que parmi les traitements amont et aval, seule l'étape d'atomisation modifie les qualités du précipité. En ce qui concerne la précipitation proprement dite, nous avons observé un renforcement de la cohésion des agrégats durant la neutralisation, et avons pu étudier et définir les influences des paramètres physico-chimiques ou hydrodynamiques sur les caractéristiques du précipité.

Pour répondre à la question qui a conduit à ce travail, il ressort de cette étude que l'obtention d'un précipité de grande surface spécifique est liée au nombre initial de particules élémentaires en solution d'une part, et à la rapidité de l'étape d'agrégation péricinétique d'autre part.

Il faut donc, pour ce faire, procéder à une addition simultanée rapide, de réactifs concentrés et à pH peu basique (9), de silicate de sodium et d'acide sulfurique. La présence,

dans le pied de cuve, de silicate de sodium ou de sulfate de sodium conduit aussi à une augmentation des surfaces. L'utilisation des jets d'impact présente un double intérêt : elle conduit à l'obtention d'un produit présentant une structure définie (voir figure IV-39), et via la maîtrise de la puissance dissipée par l'agitateur dans la zone d'impact, permettant de moduler les surfaces spécifiques. Les vitesses d'agitation les plus faibles conduisant alors à des surfaces plus élevées.

Il est par la suite nécessaire que l'agrégation rapide ait lieu en l'absence de sursaturation (c'est à dire durant le mûrissement), afin que les agrégats formés soient de faible cohésion. Un nouvel ajout de matière conduira au contraire à l'obtention d'agglomérats très solides.

Enfin, il serait souhaitable que la neutralisation ait lieu de façon instantanée, et soit associée à une dilution afin que le précipité conserve les qualités (notamment la faible cohésion) qu'il avait en fin de mûrissement. Les solutions techniques envisagées (voir paragraphe 3.3) semblent assez délicates à mettre en oeuvre. Leur éventuelle utilisation nécessiterait par ailleurs l'emploi de techniques de séchage beaucoup plus douces, et qui précisément, ne conduisent pas à un renforcement des agrégats.

## 4. DESCRIPTION MATHÉMATIQUE DE LA PRÉCIPITATION DE LA SILICE

Notre but est ici de décrire mathématiquement la précipitation de la silice, en se référant au modèle développé en réacteur fermé au chapitre III, pour décrire l'agrégation des particules de silice. Notre objectif est ici de quantifier les influences des divers paramètres de procédé mis en évidence au paragraphe précédent.

### 4.1. FONCTIONNEMENT EN MODE SEMI-FERMÉ

En fonction des étapes, le réacteur fonctionne selon le mode semi-fermé (addition simultanée, neutralisation) ou fermé (mûrissement). Commençons par décrire l'addition simultanée.

#### 4.1.1. Bilan de population

Nous cherchons ici à écrire le bilan de population pour le moment d'ordre 0 durant l'addition simultanée. Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, l'agrégation des particules a lieu durant cette étape selon un processus péricinétique uniquement. Nous utiliserons, pour le décrire, la relation (III-58). D'autre part, les particules étant submicroniques, nous ne tiendrons pas compte des phénomènes de brisure. Par ailleurs, les particules étant absentes du courant d'alimentation et le réacteur fonctionnant selon le mode semi-fermé, les termes d'entrée-sortie seront nuls. Enfin, comme nous l'avons vu au chapitre III, la création de particules élémentaires ayant lieu uniquement au début de l'addition simultanée, le terme de nucléation ne sera pas pris en compte.

Dans ces conditions, la relation III-36 conduit à l'expression suivante :

$$\frac{1}{V} \frac{d(m_0 V)}{dt} = -\frac{3}{2} \beta_0 m_0 m_3 \left( \ln \left( \frac{m_0^\circ}{m_0} \right) \frac{1}{\beta_0 m_3} \right)^{1/3} \quad (\text{IV-13})$$

Il ne semble pas possible d'intégrer analytiquement cette relation. Néanmoins, les variations de la composition et du volume du réacteur en fonction du temps sont connues analytiquement (à partir des débits et concentrations). Il est alors possible de calculer à chaque instant les valeurs de  $\beta_0$  (par la relation III-55),  $m_3$  (proportionnel à la concentration en silice) et de  $V$ . Les seules inconnues sont alors  $m_0$  et  $m_0^\circ$ , la valeur initiale de  $m_0$ , correspondant au nombre maximal de particules en solution.



Nous avons alors cherché à intégrer numériquement la relation IV-13 par une méthode d'Euler de type pas à pas. Le moment d'ordre 0 à l'instant  $i$  est estimé par la relation :

$$(m_0V)_i = (m_0V)_{i-1} + \left( \frac{d(m_0V)}{dt} \right)_i \cdot (\Delta t) \quad (\text{IV-14})$$

La constante  $m_0^\circ$  est finalement optimisée numériquement, afin de décrire au mieux les données expérimentales.

#### 4.1.2. Discussion

Nous avons alors mis en place la méthode de calcul détaillée ci-dessus de façon à décrire un certain nombre d'expériences réalisées. Nous avons fait varier l'intervalle de temps  $\Delta t$ , afin d'avoir une précision la plus grande possible.

Toutefois, les résultats sont décevants. Quelques soient les valeurs de la constante initiale  $m_0^\circ$  ou de l'intervalle de temps  $\Delta t$ , les relations (IV-13) et (IV-14) ne permettent pas de décrire l'évolution du moment d'ordre 0 durant l'addition simultanée. Elles conduisent systématiquement à des variations décroissantes beaucoup plus lentes que celles observées expérimentalement. La raison semble être liée aux trop faibles valeurs du noyau d'agrégation  $\beta_0$ .

On peut alors évoquer trois hypothèses : Il se peut tout d'abord que les phénomènes aient lieu de façon beaucoup plus locale qu'on ne l'imagine. Il pourrait ainsi y avoir, dès la rencontre des réactifs, formation des agrégats dans la zone d'impact où les concentrations sont localement plus élevées (et malheureusement inconnues). Ces agrégats étant toutefois peu nombreux au début de la réaction, ils seraient alors invisibles par nos méthodes d'analyse. Cette hypothèse ne sera pas retenue, a priori, en raison de la lenteur des phénomènes d'agrégation. Ils durent en effet plusieurs minutes, alors que les temps de séjour dans la zone d'impact sont de l'ordre de quelques millisecondes. Une étude plus poussée de l'hydrodynamique de la zone d'impact (réalisée au CRA par Nappe Laser) devrait permettre de confirmer ce fait.

Une seconde hypothèse est liée à l'éventuelle présence de stabilisants ou inhibiteurs d'agrégation dans le Ludox. Nous n'avons pas eu accès à la composition précise du Ludox, mais on peut aisément imaginer que ces solutions très concentrées sont stabilisées pour empêcher leur agrégation à long terme. La présence de ces stabilisant aurait alors faussé nos mesures, conduisant à des vitesses d'agrégation plus faibles qu'elles ne le sont réellement.

La dernière hypothèse met en cause la précision du modèle, notamment au niveau de la prise en compte du nombre de particules en solution. En effet, les concentrations en particules atteintes au début de l'addition simultanée sont de 10 à 100 fois supérieures à celles mesurées en réacteur fermé, lors de l'étude décrite au chapitre III. Une dépendance légèrement différente de la vitesse d'agrégation vis à vis du nombre de particules en solution pourrait alors entraîner des différences, pour de telles variations de  $m_0$ .

Les valeurs du noyau  $\beta_0$  variant au cours du temps (avec la composition de la réaction), nous n'avons alors pas cherché à les optimiser. Ainsi, nous n'avons pas pu décrire mathématiquement l'étape d'addition simultanée conduisant à la nucléation, la croissance et l'agrégation péricinétique de la silice à partir des expériences réalisées sur le Ludox. Sûrement faudrait-il augmenter le premier coefficient de la relation (III-55), et prendre en compte les variations du noyau d'agrégation avec le pH. L'étude du fonctionnement en mode fermé nous permettra de vérifier ces dernières hypothèses.

#### 4.2. FONCTIONNEMENT EN MODE FERMÉ

Nous décrivons maintenant l'évolution du moment d'ordre 0 durant le mûrissement. Le réacteur fonctionne alors selon le mode fermé, et il est possible de décrire l'évolution du moment d'ordre 0 avant l'agrégation rapide par la relation :

$$\frac{dm_0}{dt} = -\frac{3}{2} \beta_0 m_0 m_3 \left( \ln \left( \frac{m_0^\circ}{m_0} \right) \frac{1}{\beta_0 m_3} \right)^{1/3} \quad (\text{III-58})$$

qui, en posant :

$$u = \left( \ln \left( \frac{m_0^\circ}{m_0} \right) \frac{1}{\beta_0 m_3} \right)^{2/3} \quad (\text{IV-15})$$

soit :

$$du = -\frac{2}{3} \frac{dm_0}{\beta_0 m_0 m_3} \left( \ln \left( \frac{m_0^\circ}{m_0} \right) \frac{1}{\beta_0 m_3} \right)^{-1/3} \quad (\text{IV-16})$$

conduit, pour l'équation III-58, à la relation :

$$du = dt \quad (\text{IV-17})$$

Ce qui nous ramène bien évidemment à la relation établie en réacteur fermé au chapitre III.

$$m_0 = m_0^\circ \exp(-\beta_0 m_3 t^{3/2}) \quad (\text{III-46})$$

A titre d'illustration, la bonne description des données expérimentales par cette expression est présentée ci-dessous, en prenant l'exemple de la silice S71.

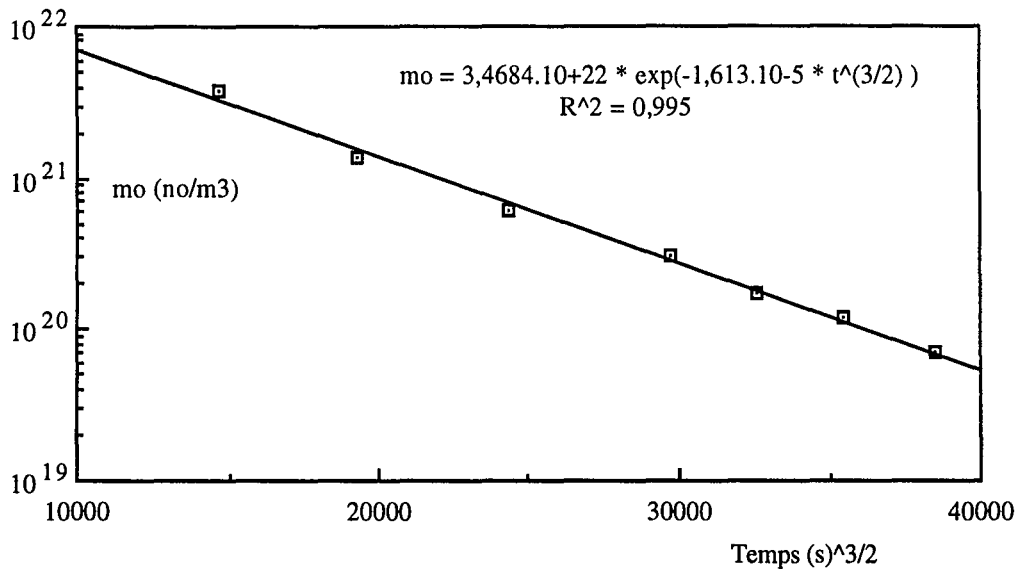


Figure IV-43 : Description de l'agrégation péricinétique par la relation (III-46)

Nous avons alors pu accéder aux valeurs du noyau d'agrégation péricinétique  $\beta_0$  durant le mûrissement ainsi qu'aux valeurs initiales  $m_0^\circ$ , à partir des variations des moments avant l'agrégation rapide. Les valeurs de  $\beta_0$  ainsi calculées sont effectivement 4 à 5 fois supérieures à celles obtenues au chapitre III. Ceci confirme la présence d'un stabilisant dans les solutions de Ludox.

Toutefois, les choses sont un peu plus compliquées qu'en mode fermé. Comme on pouvait s'y attendre, le moment d'ordre 0 initial,  $m_0^\circ$ , proportionnel au nombre maximal de particules en solution, varie avec la vitesse d'agitation, comme le montre la figure IV-44.

Ceci traduit l'influence de l'agitation sur l'efficacité des jets d'impacts. En supposant que  $m_0^\circ$  (qui est ici obtenu par interpolation) est proportionnel au nombre de particules nucléées et qui ont pu grossir, on confirme ainsi qu'une meilleure efficacité de jets d'impact conduit à une augmentation de la nucléation au profit de la croissance.

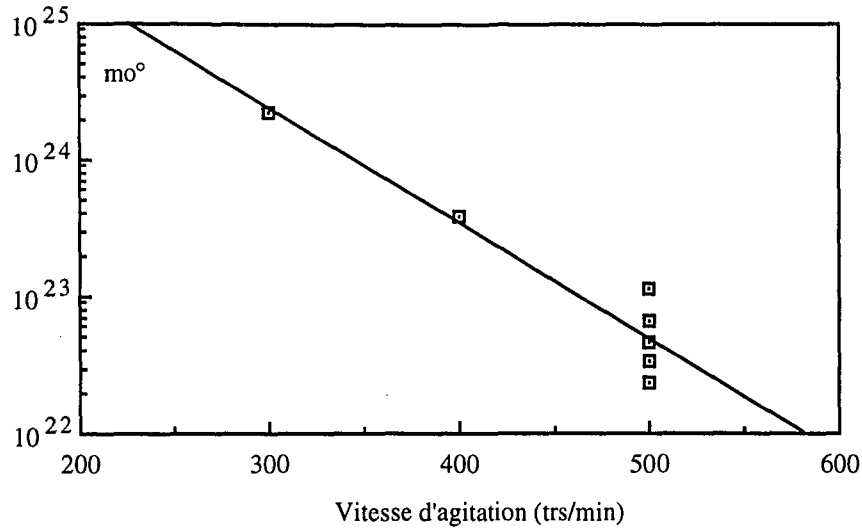


Figure IV-44 : Variations de  $m_0^0$  avec la vitesse d'agitation

Il semble de plus que la valeur du noyau d'agrégation varie avec le moment d'ordre 0, comme l'illustre la figure ci-dessous, présentant les variations du noyau d'agrégation avec le moment d'ordre 0 initial.

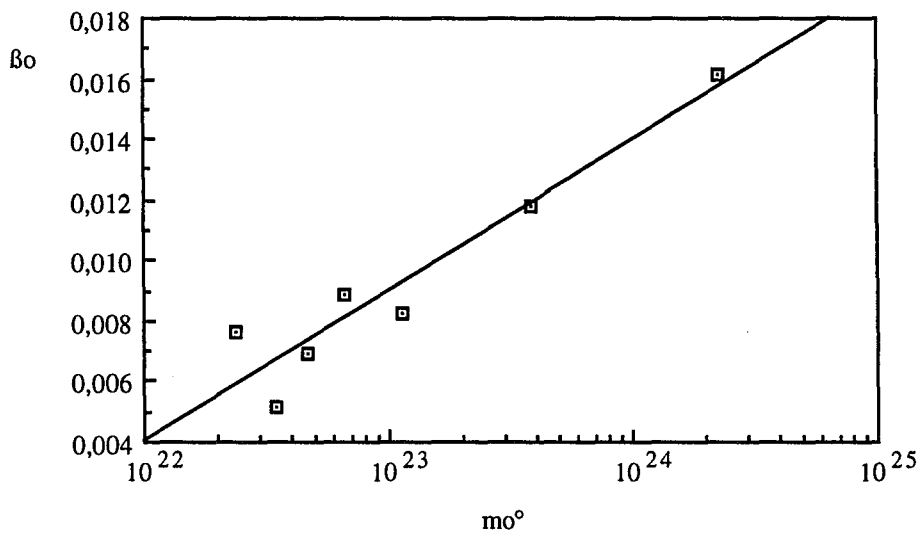


Figure IV-45 : Variations du noyau d'agrégation  $\beta_0$  avec le moment d'ordre 0 initial

Il ne faut bien évidemment pas en conclure que la vitesse d'agitation intervient dans la cinétique d'agrégation péricinétique (les particules submicroniques restent insensibles aux turbulences, le noyau d'agrégation péricinétique est indépendant de la vitesse d'agitation), mais plutôt voir ici une preuve de la mauvaise prise en compte du nombre de particules en solution  $m_0$  dans l'écriture du modèle. Nous verrons au chapitre V comment les variations du noyau d'agrégation en fonction des moments ont été décrites.

Enfin, comme l'on pouvait s'y attendre, le noyau d'agrégation  $\beta_0$  varie avec le pH, comme l'illustre la figure ci-dessous, pour une vitesse d'agitation de 500 tours.min<sup>-1</sup>.

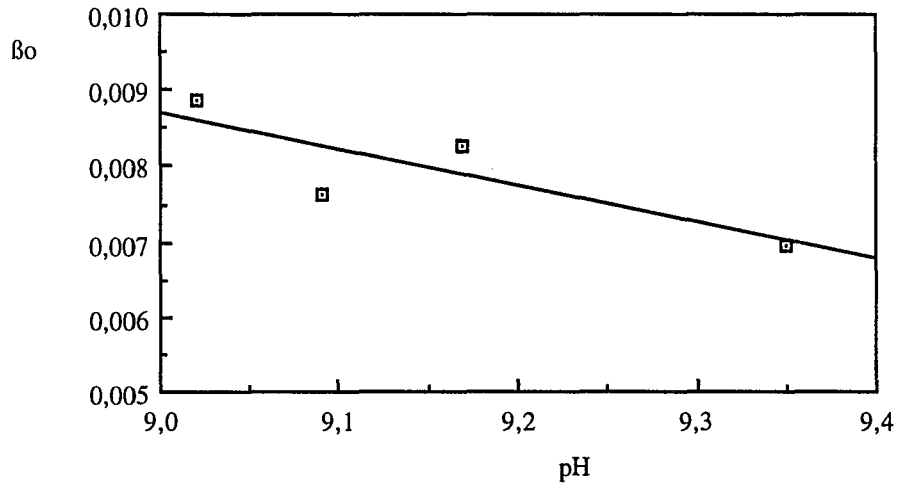


Figure IV-46 : Variation du noyau d'agrégation  $\beta_0$  avec le pH.

Les faibles valeurs du pH conduisent à une accélération des phénomènes d'agrégation péricinétique.

Partant des valeurs interpolées de  $\beta_0$ , il est alors possible d'exprimer le temps  $t_{ar}$  d'agrégation rapide à partir de la relation III-47. Les valeurs de la taille initiale  $L_{1,0}^\circ$  sont alors obtenues à partir des valeurs initiales (interpolées) de  $m_0^\circ$  et  $m_1^\circ$ . Elles sont de l'ordre de quelques nanomètres et correspondent globalement (à 0-20 % près, selon les cas) aux valeurs des tailles de particules élémentaires qu'il est possible d'estimer à partir de la surface spécifique par la relation (II-15). Les temps  $t_{ar}$  ainsi calculés correspondent assez précisément (à moins d'1 minute près) à ceux de  $t_{100}$ , mesurés expérimentalement.

Par la suite, l'agrégation orthocinétique a pu être décrite de la même façon qu'au chapitre III par la relation (III-50)

$$m_0(t) = \frac{2 m_0(t_{ar})}{2 + \beta_0' m_0(t_{ar}) (t - t_{ar})} + \Gamma_0 m_3 (t - t_{ar}) \quad \text{(III-50)}$$

La concordance entre la description mathématique des variations du moment d'ordre 0 et les données expérimentales est alors illustrée ci-dessous pour l'exemple de la silice S61.

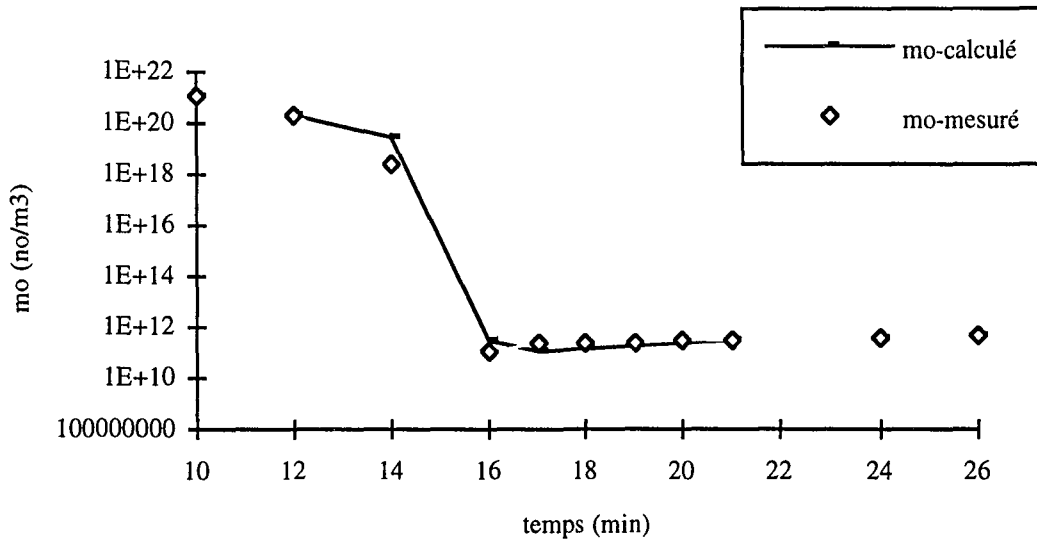


Figure IV-47 : Description des variations du moment d'ordre 0 par les relations III-46 et III-50

La constante  $\beta'_0$  a ici été optimisée à une valeur de  $4 \cdot 10^{-13} \text{ (m}^3 \cdot \text{s}^{-1})$ , ce qui est 16 fois plus grand que pour des particules de Ludox. Ceci confirme une nouvelle fois la présence d'inhibiteurs dans ces solutions.

Enfin, les variations de la constante de brisure  $\Gamma_0$  avec la vitesse d'agitation sont présentées ci-dessous.

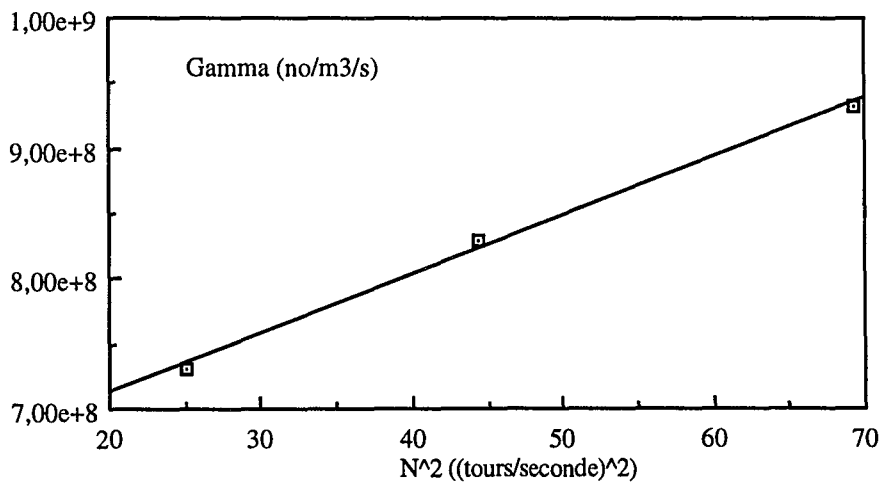


Figure IV-48 : Variation de la fréquence de brisure  $\Gamma_0$  avec le carré de la vitesse d'agitation.

Comme dans l'étude sur les particules de Ludox, la brisure varie avec le carré de la vitesse d'agitation. Les valeurs ne sont pas comparables à celles établies précédemment, la géométrie du système étant fort différente.

### 4.3. CONCLUSION

Avant de conclure, signalons que nous n'avons pas cherché à décrire l'étape de neutralisation. La stabilité du moment d'ordre 0 durant cette dernière étape ne reflète pas la complexité des phénomènes physico-chimiques qui s'y déroulent.

Le modèle développé au chapitre III permet alors de décrire l'évolution du moment d'ordre 0 durant le mûrissement. Il décrit ainsi la fin de l'agrégation péricinétique et l'agrégation orthocinétique.

Naturellement, les valeurs des noyaux établies au chapitre III pour des particules de Ludox ne sont plus valables pour les particules de silice. Il est alors possible de décrire l'expérience une fois que celle-ci a été réalisée, en adaptant les valeurs du modèle au cas étudié, mais pas de prédire une expérience.

Des expériences restent à réaliser (cinétiques de nucléation et de croissance, agrégation de la silice, et non pas du Ludox), afin de pouvoir modéliser précisément la précipitation de la silice en mode semi-fermé. Toutefois, nous pensons que les lois de croissance ou de d'agrégation s'expriment selon des expressions analogues à celles que nous avons proposées, et la présente étude pourra servir de base aux développements ultérieurs.

## **CONCLUSION ET PERSPECTIVES**



## CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Au terme de cette étude, nous insisterons, d'une manière générale, sur la compréhension des processus de la précipitation de la silice, et plus particulièrement sur le système de mise en contact des réactifs.

Nous avons montré que la précipitation de la silice est gouvernée par les processus de nucléation, de croissance, d'agrégation et d'agglomération. A l'issue de leur formation, les nucléi grossissent rapidement pour former des particules élémentaires de quelques nanomètres, qui vont s'agréger selon deux processus successifs, pour donner finalement des particules d'une centaine de micron. Nous avons estimé la vitesse de nucléation de la silice, déterminé la cinétique de croissance des particules élémentaires, et décrit mathématiquement, en mode fermé, les deux processus successifs d'agrégation des particules de silice.

Le système de mise en contact des réactifs par jets d'impact que nous avons développé permet de forcer le mélange entre deux flux de matière, et de limiter les effets de mélange couramment observés au cours des précipitations. Nous avons caractérisé les conditions de mélange par jets d'impact, par application de la réaction test développée au laboratoire, et avons vu que les jets d'impact conduisent à des temps de micromélange de quelques millisecondes, et dissipent localement des énergies supérieures à celles de l'agitateur. Les jets d'impact constituent, dans ces conditions, un critère de choix pour l'extrapolation d'un procédé à plus grande échelle.

Dans le cas de la précipitation de la silice en mode semi-fermé, les jets d'impact permettent de maîtriser la vitesse de nucléation, et modifient ainsi la taille et le nombre des particules en solution. Ils permettent alors de modifier la surface spécifique du produit final. Ils conduisent à l'obtention d'un précipité dont la distribution de tailles des pores est étroite, et dont les caractéristiques sont reproductibles. Nous avons de plus montré que les conditions physico-chimiques modifient la durée de l'agrégation péricinétique, et ont aussi une influence sur la distribution de tailles des pores, la surface spécifique ou la taille moyenne du produit final.

L'étude de l'influence des paramètres de procédé sur le déroulement de la précipitation de la silice par jets d'impact en mode semi-fermé nous a alors permis de mettre en évidence des critères d'extrapolation du procédé (le mode d'alimentation, la puissance dissipée au point d'impact, le débit molaire d'alimentation ou la durée de l'addition simultanée) et de proposer ainsi des conditions optimisant la surface spécifique à une valeur proche de  $500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

La transposition de la précipitation de la silice au mode continu nous a finalement permis de nous affranchir du renforcement des agrégats observé en mode semi-fermé lors de l'étape de

neutralisation. Nous avons ainsi pu accéder à la production d'un produit filtrable et redispersable. L'utilisation de différents modes d'alimentation des réactifs nous a par ailleurs permis de mettre en évidence le rôle fondamental joué par le nombre de particules en solution sur les processus d'agrégation des particules.

Les perspectives de ce travail tiennent des domaines du Génie des Procédés et de la précipitation de la silice.

Les efforts pourraient porter sur la description des étapes de nucléation et de croissance des particules de silice, et plus précisément, sur le mécanisme de croissance et sur les conditions conduisant à l'arrêt de la croissance des particules élémentaires au profit de leur agrégation. De même, une étude spécifique des conditions conduisant au déclenchement de l'agrégation rapide permettrait de comprendre comment s'enchaînent les deux processus d'agrégation, notamment dans le cas de la précipitation en continu.

Il serait par ailleurs intéressant de poursuivre la caractérisation des jets d'impact, et de quantifier le contact ou la taille de la zone de mélange, par la réaction test développée au laboratoire (ce qui nécessiterait le développement d'un modèle décrivant les interactions jet/jet et jet/pied de cuve) ou par des méthodes d'observation directes, telles que la visualisation par nappe laser, mise au point au laboratoire et développée au CRA. Parallèlement à ces mesures, il faudrait chercher à étendre l'application des jets d'impact à d'autres précipitations ou réactions rapides.

Enfin, nous avons montré au cours de cette étude, qu'il était possible de produire de façon continue un précipité de haute surface spécifique, filtrable et redispersable. Il serait alors intéressant de poursuivre l'optimisation (en termes de surface spécifique ou d'aptitude à la redispersion) des paramètres du procédé que nous avons développé. Il resterait alors à envisager des techniques de séchage permettant de conserver les propriétés du précipité (notamment sa redispersibilité) jusqu'à son application finale.

## **ANNEXES**

## **ANNEXES A**

## ANNEXE A-1

## GÉNÉRALITÉS SUR LES DISTRIBUTION DE TAILLES DES PARTICULES

Dans un ensemble de particules, il n'existe pas en général une taille unique, mais chaque particule possède une taille différente. On dit que la propriété taille est distribuée

## 1. DÉFINITION DE LA TAILLE D'UNE PARTICULE SOLIDE

Les grandeurs apparentes mesurables d'une particule solide sont son volume  $V_p$ , sa surface externe  $S_p$ , sa surface projetée  $\Omega_p$  et ses dimensions externes  $L_1, L_2, L_3$ . A titre d'exemple, une particule sphérique possède une seule dimension caractéristique, une particule cylindrique deux, et une particule parallélépipédique trois.

On définira donc une particule au moyen d'une taille de référence  $L$  et de facteurs de forme tels que :

$$V_p = \Phi_V L^3 \quad (A-1)$$

où  $\Phi_V$  est le facteur de forme volumique,

$$S_p = \Phi_S L^2 \quad (A-2)$$

$$\Omega_C = \Phi_\Omega L^2$$

où  $\Phi_S$  et  $\Phi_\Omega$  sont des facteurs de forme surfacique,

$$L_1 = \Phi_{L1} L$$

$$L_2 = \Phi_{L2} L$$

$$L_3 = \Phi_{L3} L$$

(A-3)

où  $\Phi_{L1}, \Phi_{L2}$  et  $\Phi_{L3}$  sont des facteurs sur les trois dimensions de la particule.

Il suffit alors de se fixer un seul des facteurs de forme pour définir  $L$ . Par exemple, si  $L$  est le diamètre  $D$  de la sphère de même volume que la particule,  $\Phi_V = \pi/6$ . Si, par contre,  $L$  est le diamètre  $L_p$  de la sphère ayant même surface projetée que la particule,  $\Phi_\Omega = \pi/4$ . Les autres facteurs de forme se déduisent à partir de  $L$  et des grandeurs expérimentales mesurées sur les particules à partir des relations (A-1) à (A-3).

Dans toute cette étude, les particules, de formes globalement sphériques comme l'attestent les clichés présentés en annexe D, seront assimilées à des sphères. On aura donc :

$$\begin{aligned}\Phi_V &= \pi/6 \\ \Phi_S &= \pi/4 \\ \Phi_{L1} &= \Phi_{L2} = \Phi_{L3} = 1\end{aligned}\tag{A-4}$$

## 2. VARIABLES ET FONCTIONS DE DISTRIBUTION UTILISÉES EN GRANULOMÉTRIE

On utilise en général deux sortes de distributions : soit en nombre, soit en masse ou en volume (ce qui revient au même si la masse volumique des particules reste constante). Ces distributions sont associées à deux variables distribuées : la taille  $L$  de la particule ou son volume  $V_P$ .

Soit  $n(L) dL$  le nombre de cristaux par unité de volume de suspension dont la taille correspond à l'intervalle  $[L ; L+dL]$ .  $n(L)$  est une distribution non normée. On peut alors construire quatre fonctions normées de densité de probabilité de la façon suivante :

- 1-  $f(L) dL$  est la fraction du nombre total de particules dont la taille est comprise entre  $L$  et  $L+dL$ ,
- 2-  $g(L) dL$  est la fraction du volume total (ou de la masse totale) de particules dont la taille est comprise entre  $L$  et  $L+dL$ ,
- 3-  $h_N(V_P) dV_P$  est la fraction du nombre total de particules dont le volume est compris entre  $V_P$  et  $V_P+dV_P$ . Cette densité est parfois écrite  $n'(V_P)$ .
- 4-  $h_V(V_P) dV_P$  est la fraction du volume total (ou de la masse totale) de particules dont le volume est compris entre  $V_P$  et  $V_P+dV_P$ .

Les distributions (ou densités de probabilités) définies ci-dessus sont normées : leur intégrale sur toutes les tailles ou tous les volumes vaut 1. La distribution normée s'obtient à partir de la distribution brute en divisant cette dernière par le nombre (ou le volume) total de particules considérées par unité de volume de suspension. Par exemple :

$$f(L) = \frac{n(L)}{\int_0^{\infty} n(L) dL} = \frac{n(L)}{N_P}\tag{A-5}$$

où  $N_P$  est le nombre total de particules par unité de volume de suspension.

Au cours de ce travail, seules les distributions en nombre  $n(L)$  et  $f(L)$  ou en masse  $g(L)$  seront utilisées.

### 3. RELATIONS ENTRE LES DIVERSES DISTRIBUTIONS NORMÉES

Il s'agit ici de relier entre elles les diverses distributions présentées au paragraphe précédent.

D'après les définitions ci-dessus, on a :

$$h_N(V_P) dV_P = f(L) dL \quad (\text{A-6})$$

et

$$h_V(V_P) dV_P = g(L) dL \quad (\text{A-7})$$

De plus, le volume et la taille étant reliés par la relation :

$$dV_P = d(\Phi_V L^3) = 3 \Phi_V L^2 dL \quad (\text{A-8})$$

On en déduit :

$$\boxed{h_N(V_P) = \frac{f(L)}{3 \Phi_V L^2}} \quad (\text{A-9})$$

et

$$\boxed{h_V(V_P) = \frac{g(L)}{3 \Phi_V L^2}} \quad (\text{A-10})$$

Par ailleurs, le volume de particules de taille comprise entre  $L$  et  $L+dL$ , par unité de volume de suspension est égal à :

$$\Phi_V L^3 f(L) dL \quad (\text{A-11})$$

Par conséquent :

$$g(L) dL = \frac{\Phi_V L^3 f(L) dL}{\int_0^{\infty} \Phi_V L^3 f(L) dL} \quad (\text{A-12})$$

d'où, les distributions étant normées :

$$\boxed{n(L) = m_{3,f} \frac{g(L)}{L^3}} \quad (\text{A-13})$$

où  $m_{3,f}$  est le moment d'ordre 3 (voir ci-après) de la distribution en nombre  $f(L)$ .

#### 4. MOMENTS DES DISTRIBUTIONS

Nous définissons pour finir les grandeurs mathématiques associées aux distributions, et que nous utiliserons.

On appelle généralement moment d'ordre  $k$  de la fonction normée de distribution  $f$  par rapport à la variable  $L$  la quantité :

$$m_{k,f} = \int_0^{\infty} L^k f(L) dL \quad (\text{A-14})$$

On pourra donc théoriquement exprimer des moments d'ordre quelconque pour chacune des distributions introduites au paragraphe 2. Dans la pratique, nous nous limiterons généralement aux moments de la distribution en nombre  $f(L)$ , pour un ordre inférieur ou égal à 6.

##### 4.1. MOMENTS DE LA DISTRIBUTION EN NOMBRE

Le moment d'ordre 1 de la distribution en nombre représente la taille moyenne en nombre.

$$m_{1,f} = \int_0^{\infty} L f(L) dL \quad (\text{A-15})$$

Il sera généralement noté  $L_{1,0}$ .

Le moment d'ordre 3 de la distribution en nombre correspond au volume total de particules par unité de volume de suspension. La taille moyenne en masse (ou en volume) est égale au rapport  $m_{4,f}/m_{3,f}$ . Elle est généralement notée  $L_{4,3}$ .

L'écart-type réduit de la distribution en nombre est :



$$\sigma_{r,f} = \sqrt{\frac{m_{2,f}}{m_{1,f}^2} - 1} \quad (\text{A-16})$$

Il représente la largeur rapportée à la valeur moyenne de la distribution en nombre.

Explicitons les différentes relations entre les moments des distributions.

#### 4.2. RELATIONS ENTRE LES MOMENTS DES DISTRIBUTIONS

Les moments des distributions  $f(L)$  et  $g(L)$  sont liés par :

$$m_{k,g} = \int_0^{\infty} L^k g(L) dL = \frac{\int_0^{\infty} L^{k+3} f(L) dL}{m_{3,f}} = \frac{m_{k+3,f}}{m_{3,f}} \quad (\text{A-17})$$

On vérifie alors,  $m_{1,g}$  étant la taille moyenne en masse,

$$m_{1,g} = \frac{m_{4,f}}{m_{3,f}} = L_{4,3}$$

$$m_{2,g} = \frac{m_{5,f}}{m_{3,f}} \quad (\text{A-18})$$

$$\sigma_{r,g} = \sqrt{\frac{m_{3,f} m_{5,f}}{m_{4,f}^2} - 1}$$

où  $\sigma_{r,g}$  représente l'écart-type réduit de la distribution  $g$ .

On peut aussi relier les moments de  $h_N(V_P)$  à ceux de  $f(L)$  :

$$m_{k,hN} = \int_0^{\infty} V_P^k h_N(V_P) dV_P = \int_0^{\infty} \Phi_V L^{3k} f(L) dL = \Phi_V^k m_{3k,f} \quad (\text{A-19})$$

d'où :

$$m_{1,hN} = m_{3,f}$$

$$m_{2,hN} = m_{6,f} \quad (\text{A-20})$$

$$\sigma_{r,hN} = \sqrt{\frac{m_{6,f}}{m_{3,f}^2} - 1}$$

où  $\sigma_{r,hN}$  représente l'écart-type réduit de la distribution  $h_N$ .

On a enfin, reliant les moments de  $h_V(V_P)$  à ceux de  $f(L)$  :

$$m_{k,hV} = \int_0^{\infty} V_P^k h_V(V_P) dV_P = \frac{\int_0^{\infty} \Phi_V^k L^{3k+3} f(L) dL}{\int_0^{\infty} L^3 f(L) dL} = \Phi_V^k \frac{m_{3k+3,f}}{m_{3,f}} \quad (\text{A-21})$$

d'où :

$$m_{1,hV} = \Phi_V \frac{m_{6,f}}{m_{3,f}}$$

$$m_{2,hV} = \Phi_V^2 \frac{m_{9,f}}{m_{3,f}} \quad (\text{A-22})$$

$$\sigma_{r,hV} = \sqrt{\frac{m_{9,f} m_{3,f}}{m_{6,f}^2} - 1}$$

où  $\sigma_{r,hV}$  est l'écart-type réduit de la distribution  $h_V$ .

En milieu industriel, on utilise souvent la notion de coefficient de variance en masse C.V. pour caractériser la largeur de la distribution :

$$\text{C.V.} = \frac{\sigma_{r,g}}{L_{4,3}} \quad (\text{A-23})$$

En définissant  $L_{x\%}$  par la relation :

$$L_x \int_0^{\infty} f(L) dL = x\% \int_0^{\infty} f(L) dL \quad (\text{A-24})$$

On a, dans le cas d'une distribution gaussienne :

$$\text{C.V.} = 50 \frac{(L_{84\%} - L_{16\%})}{L_{4,3}} \quad (\text{A-25})$$

Dans le cas général, cette relation est une approximation. Nous l'avons toutefois utilisée pour caractériser la largeur des distributions obtenues.



## ANNEXE A-2

## EXPRESSION DE LA VITESSE D'AGRÉGATION EN FONCTION DE LA TAILLE DES PARTICULES

Nous avons vu au chapitre I que la vitesse d'agrégation s'exprime généralement en fonction du volume des particules, selon les relations :

$$r'_A(V_P) = B'_A(V_P) - D'_A(V_P) \quad (I-22)$$

où :

$$B'_A(V_P) = \frac{1}{2} \int_0^{V_P} \beta'(V_P - u, u) n'(V_P - u) n'(u) du \quad (I-23)$$

$$D'_A(V_P) = \int_0^{\infty} \beta'(V_P, u) n'(V_P) n'(u) du \quad (I-24)$$

- B' et D' sont les fonctions d'apparition et de disparition exprimées en fonction du volume,
- $\beta'(u, V_P)$  est le noyau d'agglomération exprimé en fonction du volume,
- $n'(u)$  est la fonction de distribution en nombre exprimé en fonction du volume (voir Annexe A-1, pages précédentes).

Il n'est pas possible d'exprimer directement la vitesse d'agrégation des particules en fonction de leur taille, car cette dernière quantité, contrairement au volume, n'est pas conservée lors des phénomènes d'agrégation-agglomération. Toutefois, la facilité avec laquelle les distributions ou la vitesse de croissance peuvent être décrites selon la taille des particules nous a poussés à chercher une expression de la vitesse d'agrégation des particules en fonction de leur taille.

La transformation se fait selon une méthode décrite par Hounslow (1990).

On fait correspondre aux volumes  $V_P$  et  $u$  les tailles  $L$  et  $\lambda$ , par les relations :

$$\begin{aligned} V_P &= \Phi_V L^3 \\ u &= \Phi_V \lambda^3 \end{aligned} \quad (A-26)$$

Par ailleurs, le nombre de particules par unité de volume et de temps créées par agrégation dans la classe  $[V_P; V_P+dV_P]$  est le même que celui correspondant aux particules présentes dans la classe  $[L; L+dL]$ . On a donc :

$$r'_A(V_P) dV_P = r_A(L) dL \quad (\text{A-27})$$

De plus, les définitions des distributions (voir pages précédentes) imposent :

$$n'(V_P) dV_P = n(L) dL \quad (\text{A-28})$$

d'où, par substitution dans les relations (I-20) et (I-21) :

$$r_A(L) = B_A(L) - D_A(L) \quad (\text{I-25})$$

où :

$$B_A(L) = \frac{3 \Phi_V L^2}{2} \left( \int_0^L \beta((L^3 - \lambda^3)^{1/3}, \lambda) \frac{n((L^3 - \lambda^3)^{1/3})}{3 \Phi_V (L^3 - \lambda^3)^{2/3}} \cdot \frac{n(\lambda)}{3 \Phi_V \lambda^2} 3 \Phi_V \lambda^2 d\lambda \right) \quad (\text{A-29})$$

$$D_A(L) = 3 \Phi_V L^2 \left( \int_0^\infty \beta(L, \lambda) \frac{n(L)}{3 \Phi_V L^2} \cdot \frac{n(\lambda)}{3 \Phi_V \lambda^2} 3 \Phi_V \lambda^2 d\lambda \right)$$

d'où, finalement, les relations proposées au chapitre I :

$$B_A(L) = \frac{L^2}{2} \left( \int_0^L \frac{\beta((L^3 - \lambda^3)^{1/3}, \lambda) \cdot n((L^3 - \lambda^3)^{1/3}) n(\lambda)}{(L^3 - \lambda^3)^{2/3}} d\lambda \right) \quad (\text{I-26})$$

$$D_A(L) = n(L) \left( \int_0^\infty \beta(L, \lambda) n(\lambda) d\lambda \right) \quad (\text{I-27})$$

Les notations restant les mêmes que celles présentées au chapitre I

## ANNEXE A-3

## RÉSOLUTION DE L'ÉQUATION DIFFÉRENTIELLE (III-5)

$$\frac{d(CV)}{dt} = q C_s r_m - k(C - C_x)V \quad (\text{III-5})$$

## 1. RÉSOLUTION NUMÉRIQUE PAR LE LOGICIEL MAPLE

Nous présentons ci-dessous le fichier résultat obtenu à l'aide du logiciel Maple, et exprimant les variations de la concentration en monomère  $\text{Si}(\text{OH})_4$  en fonction du temps pour l'expérience C1. Pour effectuer cette résolution, la "constante"  $k$  a été approchée par un polynôme de degré 3.

```
Maple V Release 2 (Centre National De la Recherche Scient.)
Copyright (c) 1981-1992 by the University of Waterloo.
All rights reserved. Maple is a registered trademark of
Waterloo Maple Software.
Type ? for help.
```

```
> V:=300*t+12800;
                                V := 300 t + 12800
> k:=10+8.4*t-0.35313*t^2+7.0313E-3*t^3;
                                k := 10 + 8.4 t - .35313 t^2 + .0070313 t^3
> eq:=diff(C(t)*V,t)-170*3.47E-3+k*V*(C(t)-7.57E-6);
                                / d      \
                                eq := |---- C(t) | (300 t + 12800) + 300 C(t) -.58990
                                \ dt      /

+ (10 + 8.4 t - .35313 t^2 + .0070313 t^3) (300 t + 12800) (C(t) - .757*10^-5)

> F:=dsolve ({eq, C(0)=29.88e-6}, C(t), numeric);
bytes used=227840, alloc=196572, time=0.45
bytes used=234776, alloc=196572, time=0.53
```

```

F := proc(t) 'dsolve/numeric/result2' (t,845016, [1]) end

> for p from 0 to 16 do
>     F(p);
> od;

```

```

      {t = 0, C(t) = .00002988}
      {t = 1., C(t) = .00001011847484}
      {t = 2., C(t) = .9312989627*10-5}
      {t = 3., C(t) = .8910013405*10-5}
      {t = 4., C(t) = .8667471401*10-5}
      {t = 5., C(t) = .8505455741*10-5}
      {t = 6., C(t) = .8389621508*10-5}
      {t = 7., C(t) = .8307123642*10-5}
      {t = 8., C(t) = .8235709649*10-5}
      {t = 9., C(t) = .8174462450*10-5}
      {t = 10., C(t) = .8132397490*10-5}
      {t = 11., C(t) = .8100813495*10-5}
      {t = 12., C(t) = .8072838658*10-5}
      {t = 13., C(t) = .8041312440*10-5}
      {t = 14., C(t) = .8008764747*10-5}
      {t = 15., C(t) = .7979667075*10-5}
      {t = 16., C(t) = .7973389274*10-5}

```

```
> quit
```

```
bytes used=1445604, alloc=982860, time=6,42
```

## 2. RÉOLUTION ANALYTIQUE

$$\frac{d(CV)}{dt} = q C_s r_m - k(C - C_x) V \quad (\text{III-5})$$

Le volume varie en fonction des débits d'alimentation, selon la relation:



$$V = Q.t + V_0 \quad (A-29)$$

d'où, après transformation :

$$(III-5) \Leftrightarrow \frac{dC}{dt} (Q.t + V_0) + C (Q + k.Q.t + V_0.k) = k.C_x (Q.t + V_0) + q.C_s.r_m \quad (A-30)$$

dont la solution est une solution de l'équation générale (A-31) plus une solution de l'équation particulière (A-30).

$$\frac{dC}{dt} (Q.t + V_0) + C (Q + k.Q.t + V_0.k) = 0 \quad (A-31)$$

$$(A-31) \Leftrightarrow \frac{dC}{C} = - \frac{k.Q.t + k.V_0}{Q.t + V_0} - \frac{Q}{Q.t + V_0}$$

$$\Leftrightarrow \ln(C) = -k.t - \ln(Q.t + V_0) + h$$

$$\Leftrightarrow C = h \cdot \frac{\exp(-k.t)}{Q.t + V_0} \quad (A-32)$$

où h est une constante.

Une solution particulière de l'équation (A-30) est obtenue par la méthode de la variation de la constante :

$$(A-32) \Leftrightarrow \frac{dC}{dt} = \frac{dh}{dt} \frac{\exp(-k.t)}{Q.t + V_0} + h \frac{-k \exp(-k.t) (Q.t + V_0) - Q \exp(-k.t)}{(Q.t + V_0)^2}$$

et, après simplification,

$$(A-30) \Leftrightarrow \frac{dh}{dt} = [k.C_x (Q.t + V_0) + q.C_s.r_m] \exp(-k.t)$$

$$\Leftrightarrow h = h_0 + [C_x.Q (t - \frac{1}{k}) + C_x.V_0 + \frac{q.C_s.r_m}{k}] \exp(k.t)$$

Finalement,

$$C(t) = \frac{C_x.Q (t - \frac{1}{k}) + C_x.V_0 + \frac{q.C_s.r_m}{k}}{Q.t + V_0} + h_0 \frac{\exp(-k.t)}{Q.t + V_0} \quad (A-33)$$

La condition  $C(t=0) = \frac{n_0}{V_0}$  (où  $n_0$  est la quantité de matière présente dans le pied de cuve) impose alors :

$$h_0 = n_0 - C_X \left( V_0 - \frac{Q}{k} \right) - \frac{q \cdot C_S \cdot r_m}{k} \quad (\text{A-34})$$

La solution générale de l'équation (III-5) prend donc la forme :

$$C(t) = \frac{C_X \cdot Q \left( t - \frac{1}{k} \right) + C_X \cdot V_0 + \frac{q \cdot C_S \cdot r_m}{k}}{Q \cdot t + V_0} + \frac{\left[ n_0 - C_X \left( V_0 - \frac{Q}{k} \right) - \frac{q \cdot C_S \cdot r_m}{k} \right]}{Q \cdot t + V_0} \exp(-k \cdot t)$$

Les valeurs des concentrations et sursaturations, pour une constante  $k$  égale à  $60 \text{ min}^{-1}$  sont présentées ci dessous. A titre de comparaison, nous présentons aussi dans le tableau A-1 les valeurs issues de la résolution numérique, et déjà présentées au chapitre III.

temps (mn)	4	8	12	16
$C \text{ (mol/l)}$ <i>analytique</i>	0,00830	0,00824	0,00819	0,00815
$S = \frac{C}{C^*}$ <i>analytique</i>	1,28	1,27	1,27	1,26
$S = \frac{C}{C^*}$ <i>numérique</i>	1,34	1,27	1,25	1,23

Tableau A-1 : Comparaison des résultats pour une résolution numérique ou analytique de l'équation (III-5).

On remarque que les deux méthodes conduisent sensiblement aux mêmes résultats.

## **ANNEXES B**

## **ANNEXE B-1**

### **FICHER RÉSULTAT DE L'ENSEMBLE DES EXPÉRIENCES RÉALISÉES EN MODE SEMI-FERMÉ**

Essai	Mode d'alimentation	Mobile d'agitation	Vitesse d'agitation (trs/mn)	Température de réaction (°C)	Concentrations des réactifs (mol/l)	Concentration SiO <sub>2</sub> (g/l) dans le pied de cuve	Concentration Na <sup>+</sup> (mol/l) dans le pied de cuve	Concentration SiO <sub>2</sub> (g/l) pendant le mûrissement	Temps (min) d'addition simultanée
S20	jets d'impact	4 pales inclinées	500	80	0,5	1,74	0,017	39,9	20,66
S21	jets d'impact	4 pales inclinées	500	80	0,5	1,74	0,017	39,9	20,66
S22	jets d'impact	4 pales inclinées	500	80	0,5	1,74	0,017	39,9	20,66
S24	jets d'impact	4 pales inclinées	500	80	0,5	1,74	0,017	39,9	20,66
S29	jets d'impact	Rushton	400	80	0,6	1,74	0,017	39,9	17,2
S30	paral. class.	Rushton	400	80	0,6	1,74	0,017	39,9	17,2
S35	jets d'impact	Rushton	400	80	1	1,74	0,017	39,9	10,33 puis 5
S36	jets d'impact	Rushton	400	80	1	1,74	0,017	39,9	10,33 puis 5
S43	jets d'impact	Rushton	variable	60	1	1,74	0,017	39,9	variable
à			variable	à	1	1,74	0,017	39,9	variable
S50	jets d'impact	Rushton	variable	70	1	1,74	0,017	39,9	variable
S53	jets d'impact	Rushton	400	80	1	1,87	0,018	39,7	10,33
S54	jets d'impact	Rushton	400	80	1	2,15	0,021	39,9	10,33
S55	jets d'impact	Rushton	400	80	1	1,73	0,017	39,9	10,33
S56	jets d'impact	Rushton	500	80	1	1,73	0,017	40,4	10,33
S57	paral. class.	Rushton	400	80	1	1,73	0,017	39,9	10,33
S59	jets d'impact	Rushton	400	80	1	1,73	0,017	39,9	10,33
S60	jets d'impact	Rushton	400	80	1	1,71	0,016	38,8	10,33
S61	jets d'impact	Rushton	400	80	1	1,74	0,016	39,7	10,33
S62	jets d'impact	Rushton	300	80	1	1,75	0,017	40,3	10,33
S63	jets d'impact	Rushton	500	80	1	1,75	0,017	41,4	10,33
S64	jets d'impact	4 pales inclinées	600	80	1	1,74	0,017	41,7	10,33
S65	jets d'impact	Rushton	500	80	1	2,84	0,027	42,3	10,33
S66	jets d'impact	Rushton	500	80	1	4,09	0,039	41,7	10,33
S67	jets d'impact	Rushton	500	80	1	0	0,01	39,1	10,33
S68	jets d'impact	Rushton	500	80	1	1,46	0,0291	41,9	10,33
S69	jets d'impact	Rushton	400	80	0,5	1,75	0,017	39,7	20,67
S71	jets d'impact	Rushton	500	80	1	1,73	0,017	36,6	9
S72	jets d'impact	Rushton	400	80	1	1,73	0,017	43,1	12

Essai	Temps (min) de mûrissement	Taux de neutralisation (%)	pH à l'instant initial	pH à la fin de l'addition simultanée	t100 (min)	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Taille moyenne en masse du gâteau final (L4,3, en µm)		Commentaires
S20	10	75,2	8,7	9,2	22	269	248		Influence du vieillissement des solutions de silicate
S21	10	75,6	8,7	9,2	21	350	251		
S22	10	76,6	8,8	9,2	22	351	249		
S24	10	76,6	8,7	9,2	22	377	258		
S29	15	75,1	8,9	9,24	-	412	189		Influence de la concentration en réactifs
S30	15	76,2	8,8	9,28	-	404	194		
S35	15 puis 10	77,1	8,8	9,19	17	450	171		Seconde étape d'addition simultanée
S36	15 puis 10	75,9	8,9	9,28	19	457	186		
S43	variable	75	8,8	9,2	supérieur à la durée de l'expérience				Influence de la température
S50	à variable	75	8,8	9,2					
S50	variable	75	8,8	9,2					
S53	6	76,5	9	9,55	21	456	172		Influence des paramètres de procédé
S54	15,67	76,5	9	9,5	24	424	179		
S55	15,67	75,8	8,9	9,35	22	421	180		
S56	15,67	74,9	8,9	9,42	23	423	147		
S57	15,67	76,5	8,9	9,35	26	401	182		
S59	15,67	76,5	8,7	9,25	21	440	230		
S60	15,67	79,1	8,6	9,15	18	519	200		
S61	15,67	79,5	8,6	9,07	14	442	215		
S62	15,67	80,8	8,7	9,04	14	493	203		
S63	15,67	74,4	8,6	9,17	16	423	148		
S64	15,67	73,7	8,7	9,23	16	470	257		
S65	15,67	78,1	9	9,35	16	458	163		
S66	15,67	79	9	9,09	15	477	173		
S67	15,67	77,5	9,8	9,02	15	489	176		
S68	15,67	74,7	9	9,1	15	480	162		
S69	15,33	79,9	8,4	8,75	21	351	156		
S71	17	75,1	8,78	9,24	-	431	168		
S72	6	76,8	8,9	9,22	-	440	172		



## **ANNEXE B-2**

### **EXEMPLE DE FICHIER EXCEL DE TRAITEMENT DES DONNÉES**



### SILICE 61

Caractéristiques de la solution de silicate de sodium (Na<sub>2</sub>O.SiO<sub>2</sub>) reçue par RP

Rapp. massique SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O	rp =	3,36	
	PM (SiO <sub>2</sub> ) =	60,08	g/mol
	PM (Na <sub>2</sub> O) =	61,98	g/mol
Rapp. molaire SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O	rm =	3,47	
Densité	d =	1,308	g/ml
Formule RP pour le calcul de la concentration en silice (g/l)			
	c =	312,41	g/l

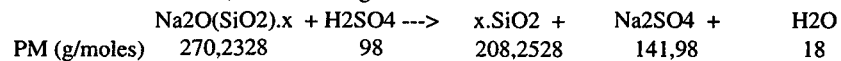
Agitation	400	t/mn		
Agitateur	Rushton 6 pales cisailante			
Np	5,75			
Nq	0,94			
D	8,2	cm		
Viscosité	1	cP	=	0,001 Pa*s
Q	0,0035	m <sup>3</sup> /s		

#### Conditions de l'essai

	Initial (g)	Final (g)	Temps (min)
Poids acide 1ère. addition	3304,2	1853	10,33
Poids acide neutralisation	1853	1300	8
Poids silicate	4301,7	2170,3	10,33

Composition du pied de cuve	6336	ml d'eau +	64	g de silicate 1 M
Volume initial	6389	ml		
Teneur en silice du pied de cuve	1,74	g/l		
Débit de silicate	170,95	ml/min		
Densité du silicate	1,207	g/ml		
Conc. en silice du silicate	209,96	g/l		
Débit acide 1ère. addition	132,16	ml/min		
Débit acide neutralisation	65,03	ml/min		
Densité de l'acide	1,063	g/ml		
Conc. acide	101,60	g/l		

Densité	%	g/l
1,0522	8	84,18
d		c
1,0661	10	106,6



Taux de Neutralisation	79,50%		
Température	80		
Solubilité	336,01	ppm	Limité: 0 a 200 'C - 1 atm

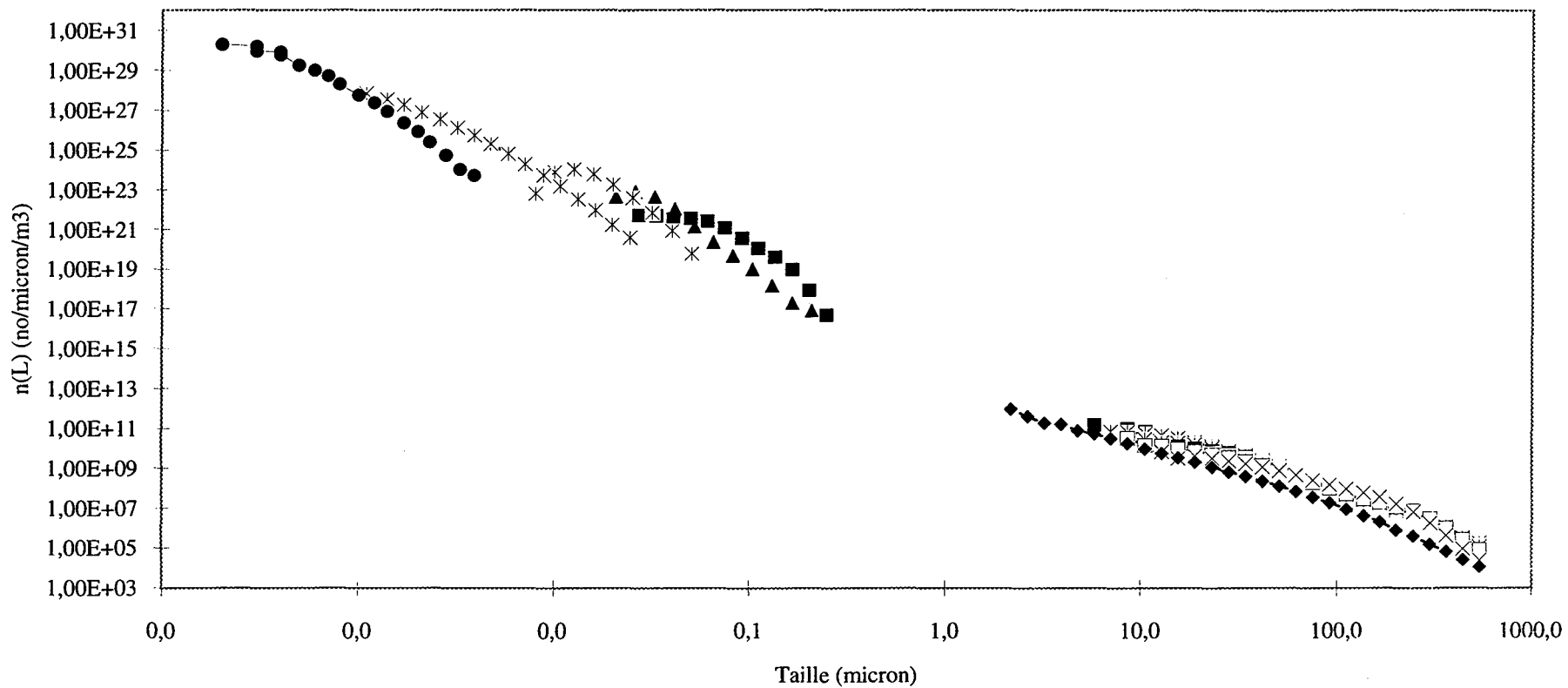
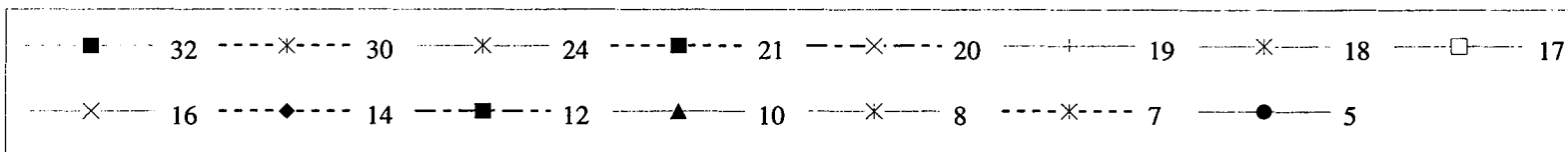
Temps (mn)	Volume (ml)	Densité Réac g/ml	Conc. SiO <sub>2</sub> (t) (mole/l)	Conc. SiO <sub>2</sub> (s) (g/l)	Conc. Na+ (moles/l)	pH	Solubilité f(pH) - ppm	Température (°C)	Solubilité f(T) - ppm
0	6389,02	1,0017	0,0290	1,40	0,0167	8,63	338,42	86	367,01
1	6692,13	1,0082	0,1170	6,68	0,0675	8,69	340,67	83	
2	6995,23	1,0141	0,1973	11,50	0,1138	8,81	345,19	81	341,06
3	7298,33	1,0195	0,2710	15,92	0,1563	8,88	347,86	80	336,01
4	7601,44	1,0244	0,3387	19,99	0,1955	8,93	349,78	79	331,01
5	7904,54	1,0290	0,4013	23,75	0,2316	8,96	350,93	78	326,06
6	8207,64	1,0333	0,4593	27,23	0,2650	8,98	351,71	78	326,06
7	8510,75	1,0372	0,5131	30,46	0,2961	9	352,48	78	326,06
8	8813,85	1,0409	0,5633	33,47	0,3250	9,02	353,26	77	321,15
9	9116,96	1,0444	0,6101	36,28	0,3520	9,03	353,65	76	316,29
10	9420,06	1,0476	0,6539	38,91	0,3773	9,04	354,04	78	326,06
11	9520,08	1,0487	0,6677	39,74	0,3853	9,07	355,21	78	326,06
12	9520,08	1,0487	0,6677	39,74	0,3853	9,07	355,21	79	331,01
13	9520,08	1,0487	0,6677	39,74	0,3853	9,07	355,21	80	336,01
14	9520,08	1,0487	0,6677	39,74	0,3853	9,07	355,21	80	336,01
15	9520,08	1,0487	0,6677	39,74	0,3853	9,06	354,82	81	341,06
16	9520,08	1,0487	0,6677	39,74	0,3853	9,04	354,04	81	341,06
17	9520,08	1,0487	0,6677	39,74	0,3853	9,05	354,43	81	341,06
18	9520,08	1,0487	0,6677	39,74	0,3853	9,05	354,43	81	341,06
19	9520,08	1,0487	0,6677	39,74	0,3853	9,05	354,43	81	341,06
20	9520,08	1,0487	0,6677	39,74	0,3853	9,05	354,43	81	341,06
21	9520,08	1,0487	0,6677	39,74	0,3853	9,05	354,43	81	341,06
22	9520,08	1,0487	0,6677	39,74	0,3853	9,04	354,04	82	346,16
23	9520,08	1,0487	0,6677	39,74	0,3853	9,04	354,04	82	346,16
24	9520,08	1,0487	0,6677	39,74	0,3853	9,03	353,65	83	351,30
25	9520,08	1,0487	0,6677	39,74	0,3853	9,03	353,65	83	351,30
26	9520,08	1,0487	0,6677	39,74	0,3853	9,02	353,26	83	351,30
28	9650,14	1,0489	0,6587	39,22	0,3801	8,6	337,31	83	351,30
29	9715,17	1,0490	0,6543	38,97	0,3775	8,22	323,50	82	346,16
30	9780,20	1,0491	0,6499	38,73	0,3750	7,56	300,85	82	346,16
31	9845,22	1,0492	0,6456	38,50	0,3725	6,74	274,90	81	341,06
32	9910,25	1,0493	0,6414	38,34	0,3701	3,1	184,20	82	346,16

Exemple de traitement des données pour deux prélèvements

Prélèvement à 32 minutes							Prélèvement à 30 minutes						
Poids fiole avec sol. pH 2	83,73	g					Poids fiole avec sol. pH 2	83,54	g				
Poids fiole après add. sol	93,03	g					Poids fiole après add. sol	92,82	g				
Poids après add. Malvern	89,91	g	L[4,3] =	214,68	microns		Poids après add. Malvern	89,68	g	L[4,3] =	231,04	microns	
Poids picette avant add.	241,2	g					Poids picette avant add.	314,05	g	Variance =	27508,48		
Poids picette après add.	155,39	g	C.V. =	77,257	%		Poids picette après add.	225,34	g	C.V. =	0,718		
Densité do SiO2	2,25	g/cm3					Densité do SiO2	2,25	g/cm3				
Conc. Sol analyse	0,000238	g/cm3 =	0,0106	% v/v			Conc. Sol analyse	0,000234	g/cm3 =	0,0104	% v/v		
Conc. Sol. Vol. Malvern	0,1683	% =	0,003787	g/cm3			Conc. Sol. Vol. Malvern	0,1584	% =	0,003564	g/cm3		
Moment d'ordre 0	1,01658E+12						Moment d'ordre 0	7,5446E+11					
Moment d'ordre 1	14715586,04						Moment d'ordre 1	1,2755E+13					
Moment d'ordre 3	0,032481297						Moment d'ordre 3	3,2746E+16					
Moment d'ordre 6	8,70848E-13						Moment d'ordre 6	1,097E+24					
Moment n =	6	8,70848E-13					Moment n =	6	1,097E+24				
upper	in (%)	lower	Li	g(L) - micron-1	n(L) micron-1	L[4,3]	upper	in (%)	lower	Variance	g(L) - micron-1	n(L) micron-1*m-3	L[4,3]
600	5,7	492	543,3	5,28E-04	1,07E+05	30,97	600	9	492	8776,7	8,33E-04	1,71E+05	48,90
492	7,4	404	445,8	8,41E-04	3,09E+05	32,99	492	9,5	404	4382,9	1,08E-03	4,01E+05	42,35
404	10,4	332	366,2	1,44E-03	9,57E+05	38,09	404	10,9	332	1992,2	1,51E-03	1,01E+06	39,92
332	11,8	272	300,5	1,97E-03	2,36E+06	35,46	332	10,5	272	506,6	1,75E-03	2,12E+06	31,55
272	10,8	224	246,8	2,25E-03	4,87E+06	26,66	272	8,8	224	22,0	1,83E-03	4,01E+06	21,72
224	7,7	183	202,5	1,88E-03	7,36E+06	15,59	224	6,4	183	52,3	1,56E-03	6,18E+06	12,96
183	5,6	151	166,2	1,75E-03	1,24E+07	9,31	183	5	151	210,0	1,56E-03	1,12E+07	8,31
151	4,2	124	136,8	1,56E-03	1,98E+07	5,75	151	4,1	124	363,9	1,52E-03	1,95E+07	5,61
124	3,8	101	111,9	1,65E-03	3,84E+07	4,25	124	3,8	101	539,3	1,65E-03	3,88E+07	4,25
101	3,6	83,3	91,7	2,03E-03	8,58E+07	3,30	101	3,7	83,3	718,2	2,09E-03	8,91E+07	3,39
83,3	3,9	68,3	75,4	2,60E-03	1,97E+08	2,94	83,3	3,9	68,3	944,4	2,60E-03	1,99E+08	2,94
68,3	4,1	56,1	61,9	3,36E-03	4,61E+08	2,54	68,3	4	56,1	1144,4	3,28E-03	4,54E+08	2,48
56,1	4,2	46	50,8	4,16E-03	1,03E+09	2,13	56,1	4,1	46	1332,0	4,06E-03	1,02E+09	2,08
46	3,9	37,8	41,7	4,76E-03	2,13E+09	1,63	46	3,8	37,8	1362,3	4,63E-03	2,10E+09	1,58
37,8	3,4	31	34,2	5,00E-03	4,06E+09	1,16	37,8	3,3	31	1278,2	4,85E-03	3,98E+09	1,13
31	2,7	25,5	28,1	4,91E-03	7,19E+09	0,76	31	2,7	25,5	1111,8	4,91E-03	7,26E+09	0,76
25,5	2,1	20,9	23,1	4,57E-03	1,21E+10	0,48	25,5	2,1	20,9	908,2	4,57E-03	1,22E+10	0,48
20,9	1,6	17,1	18,9	4,21E-03	2,03E+10	0,30	20,9	1,5	17,1	675,0	3,95E-03	1,92E+10	0,28
17,1	1,1	14,1	15,5	3,67E-03	3,19E+10	0,17	17,1	1,1	14,1	510,9	3,67E-03	3,22E+10	0,17
14,1	0,8	11,6	12,8	3,20E-03	4,98E+10	0,10	14,1	0,7	11,6	333,4	2,80E-03	4,40E+10	0,09
11,6	0,5	9,48	10,5	2,36E-03	6,66E+10	0,05	11,6	0,4	9,48	194,6	1,89E-03	5,38E+10	0,04
9,48	0,3	7,78	8,6	1,76E-03	9,07E+10	0,03	9,48	0,2	7,78	99,0	1,18E-03	6,11E+10	0,02
7,78	0,1	6,39	7,1	7,19E-04	6,68E+10	0,01	7,78	0,1	6,39	50,2	7,19E-04	6,75E+10	0,01
6,39	0,1	5,24	5,8	8,70E-04	1,46E+11	0,01	6,39	0	5,24	0,0	0,00E+00	0,00E+00	0,00
5,24	0	4,3	4,7	0,00E+00	0,00E+00	0,00	5,24	0	4,3	0,0	0,00E+00	0,00E+00	0,00
4,3	0	3,53	3,9	0,00E+00	0,00E+00	0,00	4,3	0	3,53	0,0	0,00E+00	0,00E+00	0,00
3,53	0	2,9	3,2	0,00E+00	0,00E+00	0,00	3,53	0	2,9	0,0	0,00E+00	0,00E+00	0,00
2,9	0	2,38	2,6	0,00E+00	0,00E+00	0,00	2,9	0	2,38	0,0	0,00E+00	0,00E+00	0,00
2,38	0	1,95	2,2	0,00E+00	0,00E+00	0,00	2,38	0	1,95	0,0	0,00E+00	0,00E+00	0,00
1,95	0	1,6	1,8	0,00E+00	0,00E+00	0,00	1,95	0	1,6	0,0	0,00E+00	0,00E+00	0,00
1,6	0	1,32	1,5	0,00E+00	0,00E+00	0,00	1,6	0	1,32	0,0	0,00E+00	0,00E+00	0,00
1,32	0	0,5	0,8	0,00E+00	0,00E+00	0,00	1,32	0	0,5	0,0	0,00E+00	0,00E+00	0,00



Distributions de tailles en nombre

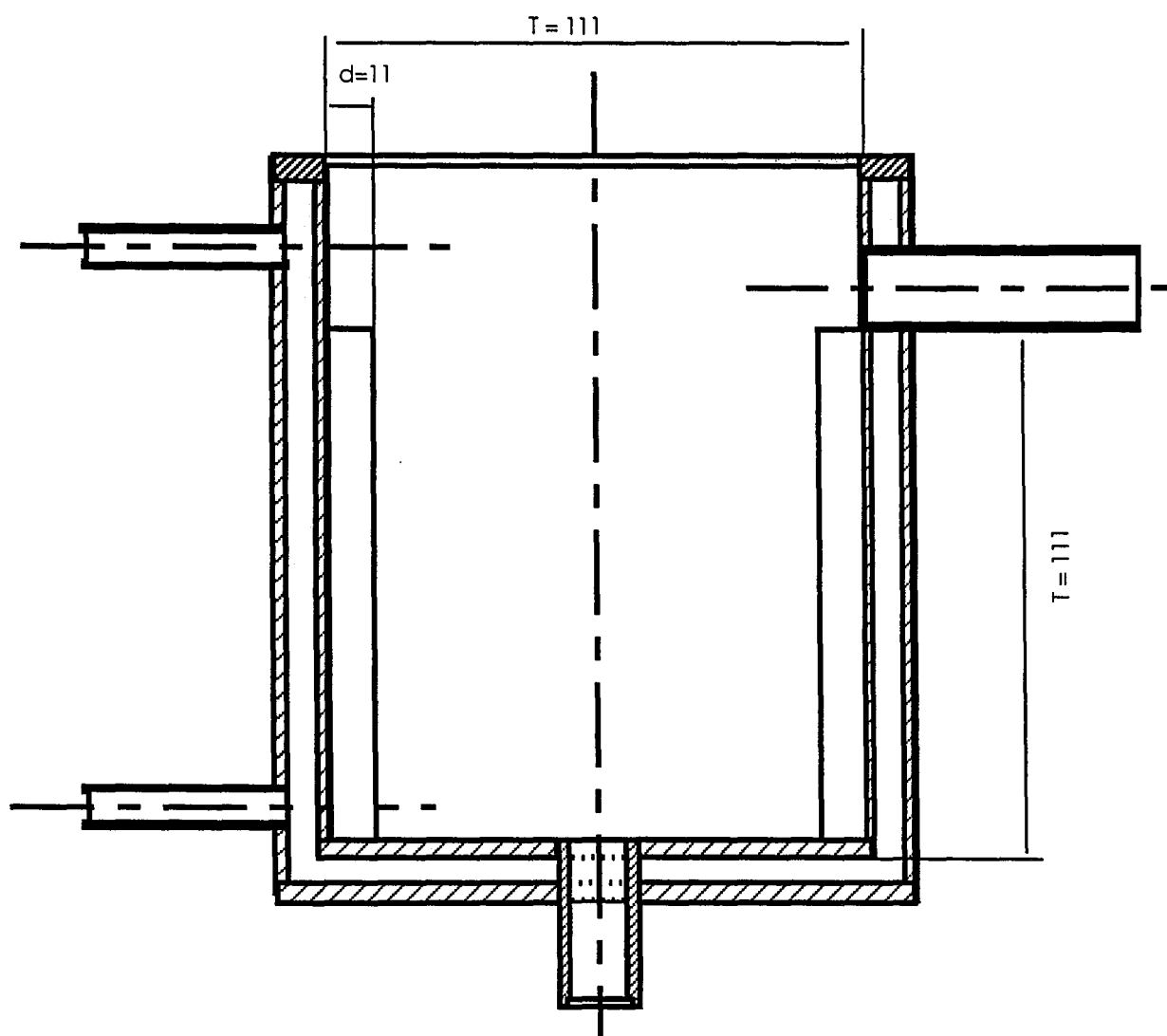


## **ANNEXES C**

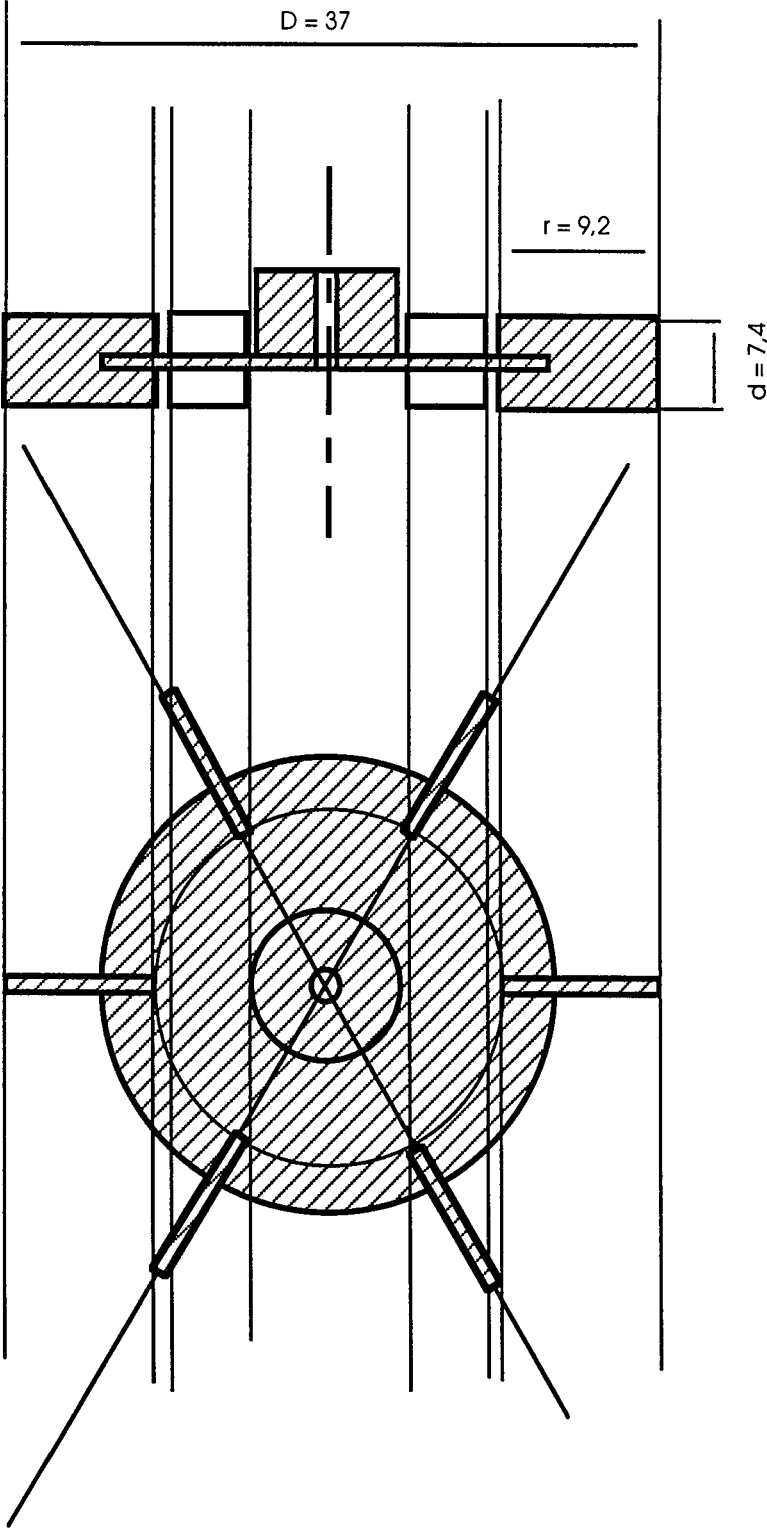
## ANNEXE C-1

**SCHÉMAS DU RÉACTEUR ET DE L'AGITATEUR UTILISÉS  
POUR LES EXPÉRIENCES EN MODE FERMÉ  
(MESURE DE LA VITESSE D'AGRÉGATION)**

Schéma du réacteur



### Schéma de la turbine Rushton

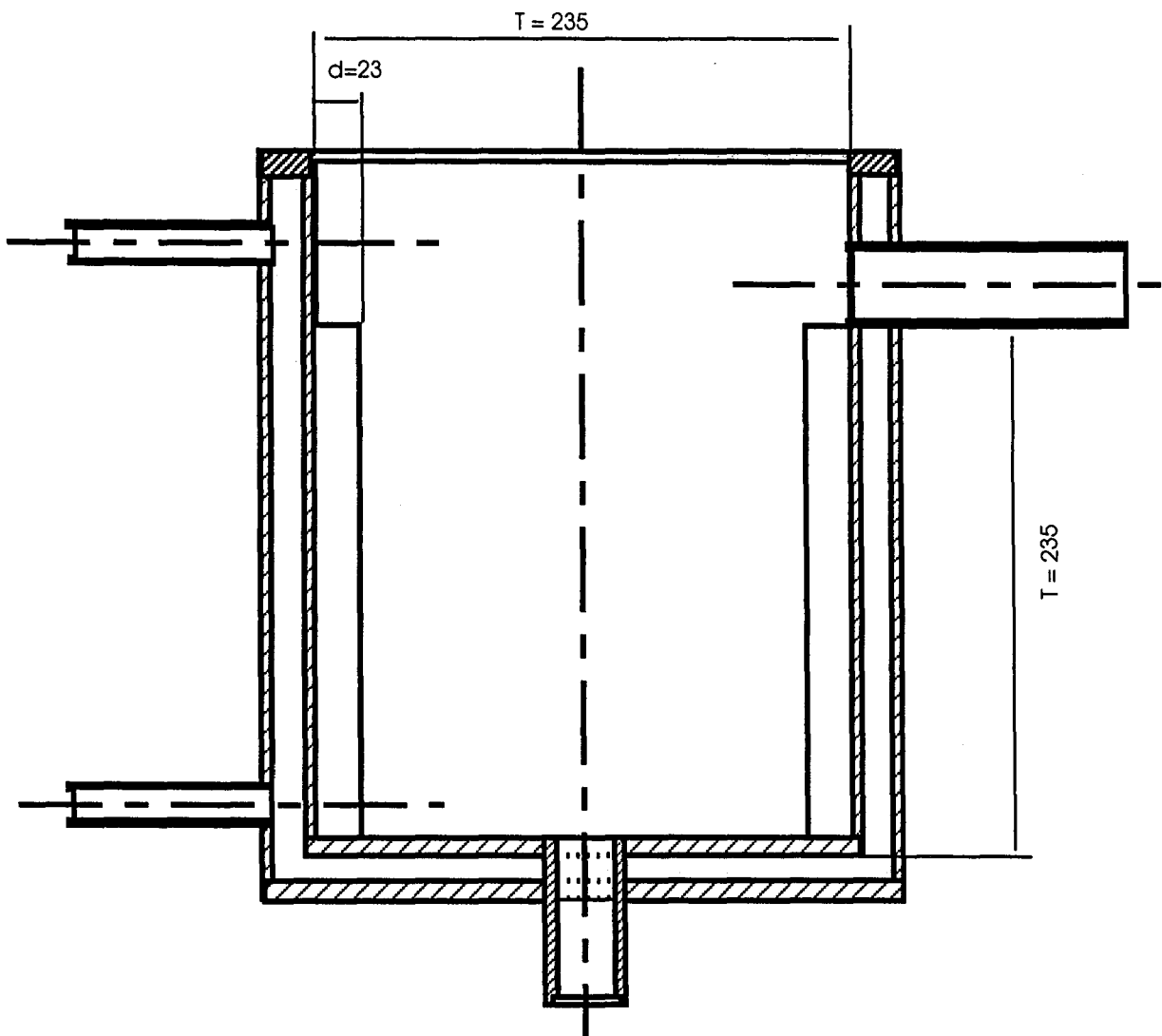




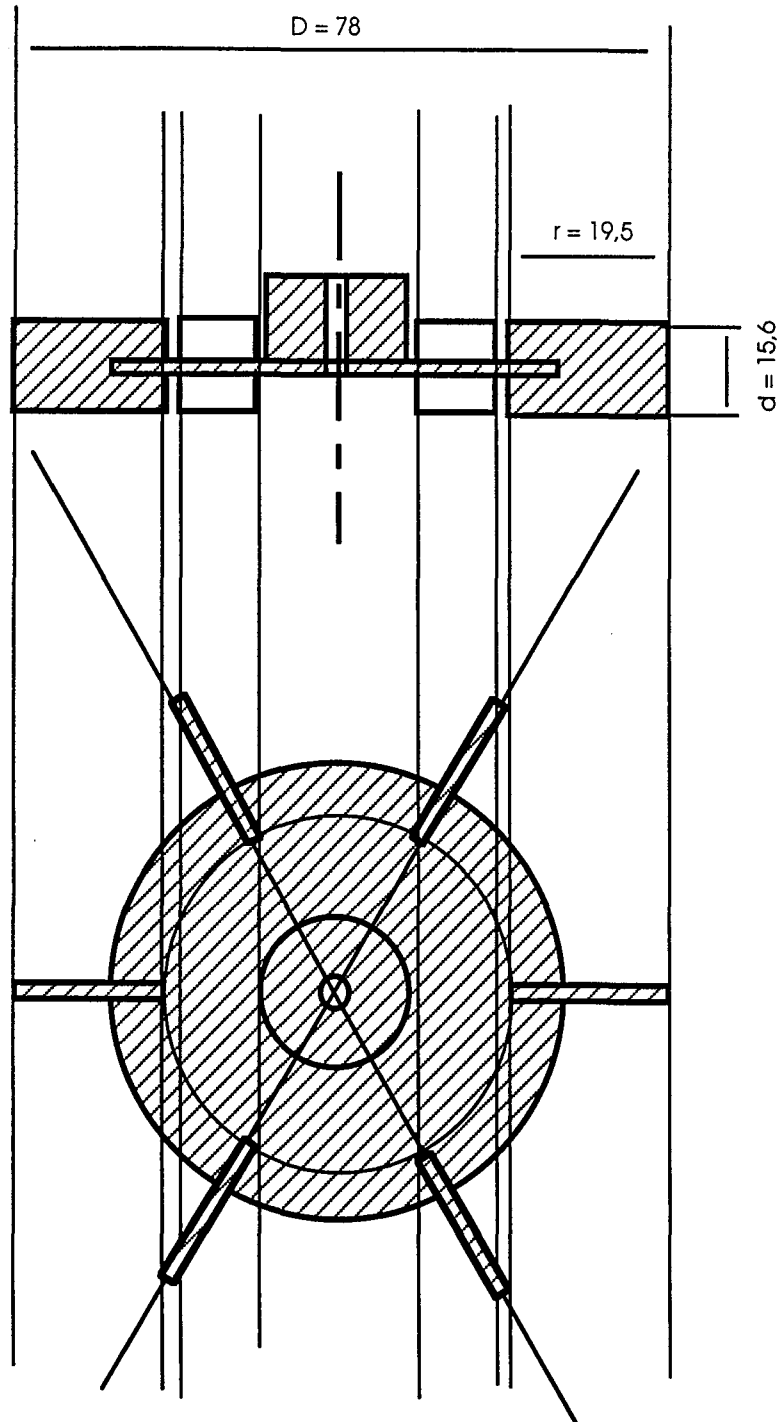
## ANNEXE C-2

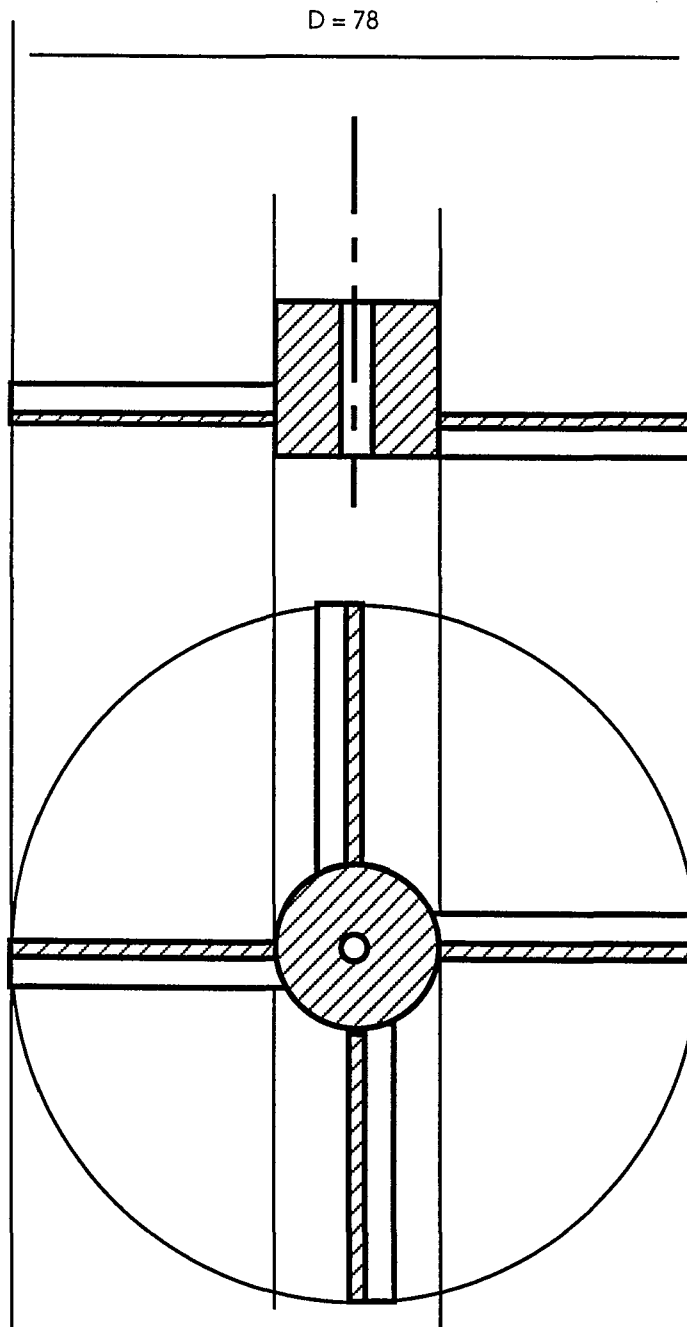
SCHÉMAS DU RÉACTEUR ET DES AGITATEURS UTILISÉS  
POUR LES EXPÉRIENCES EN MODE SEMI-FERMÉ

## Schéma du réacteur



### Schéma de la turbine Rushton



**Schéma de la turbine à 4 pales inclinées à 45 °**



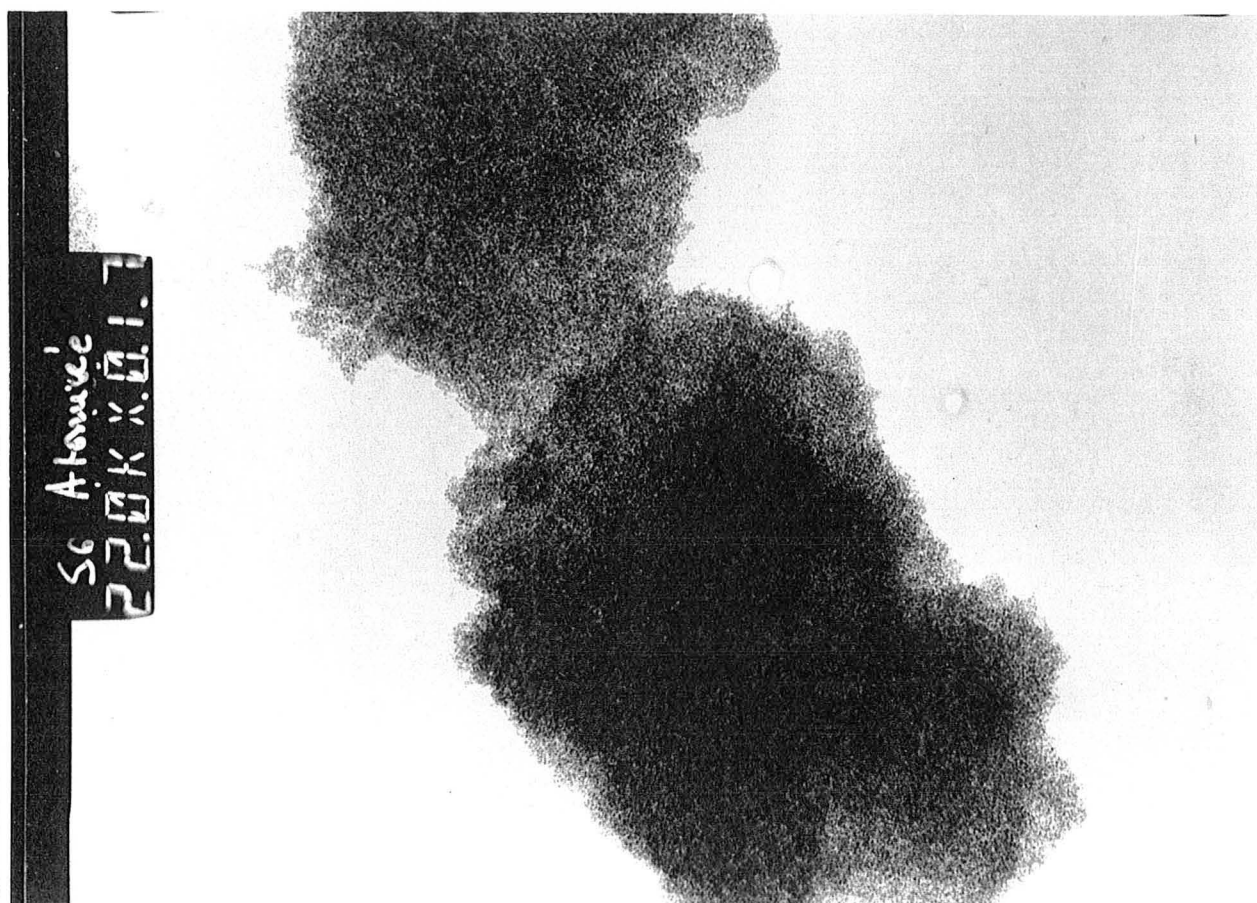
**ANNEXES D**

## ANNEXE D-1

## CLICHÉS MET

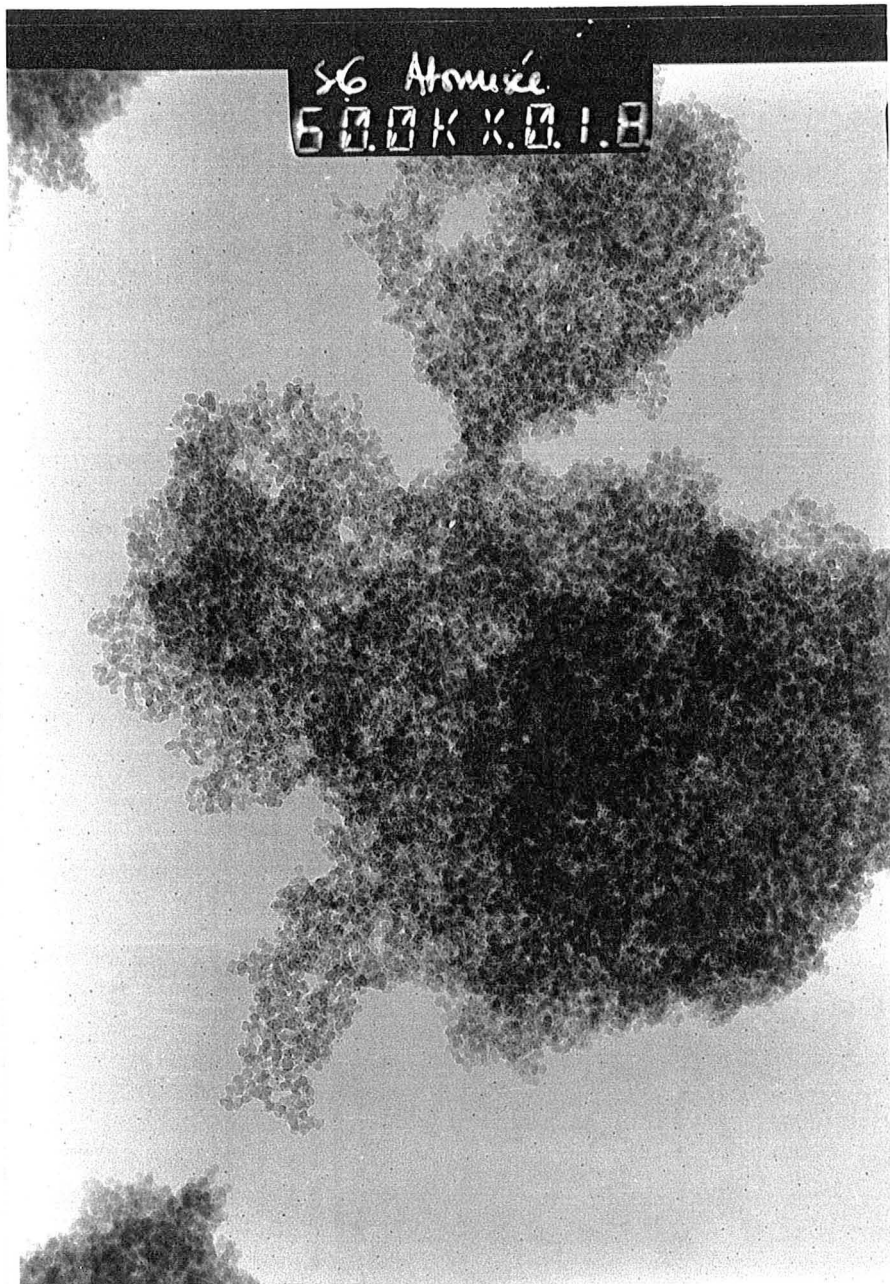
Nous présentons ci-après quatre clichés de particules de silice précipitée, réalisés par Microscopie Électronique à Transmission.

Les trois premières photos ont été réalisées au CRA sur un produit filtré, lavé et atomisé. La dernière photo est l'une de celles réalisées au cours des expériences N<sub>1</sub> et N<sub>2</sub>, (chapitre III) et correspond à l'observation des particules en suspension avant leur agrégation.



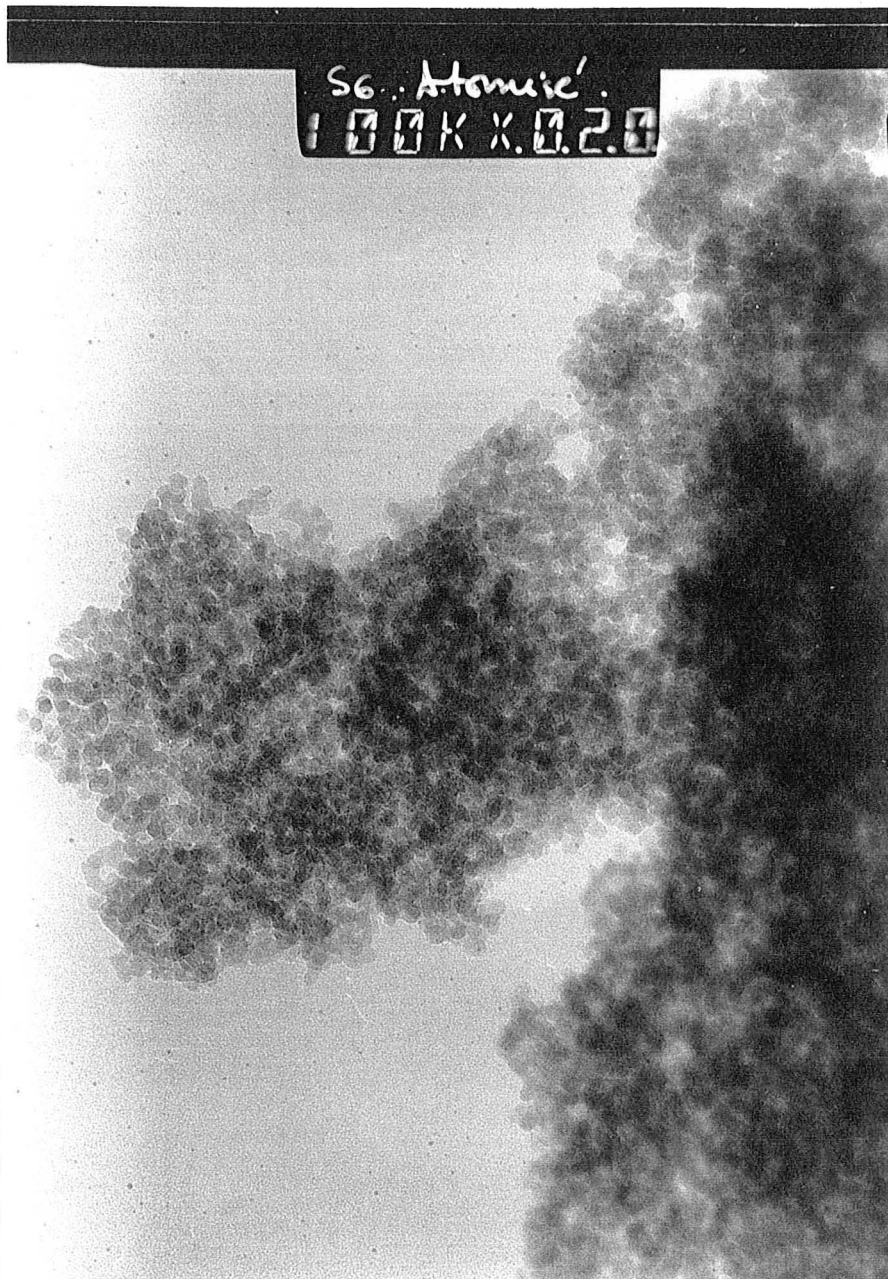
**Cliché D-1** : Cliché MET d'un produit atomisé. Grossissement 44 000 (1 cm ~ 226 nm).

On observe distinctement les agglomérats, de l'ordre de quelques microns. On remarque aussi une liaison entre deux agglomérats, qui doit être assez sensible aux ultrasons. On distingue par ailleurs les particules élémentaires constituant les agglomérats.



**Cliché D-2** : Cliché MET d'un produit atomisé. Grossissement 120 000 (1 cm ~ 83 nm).

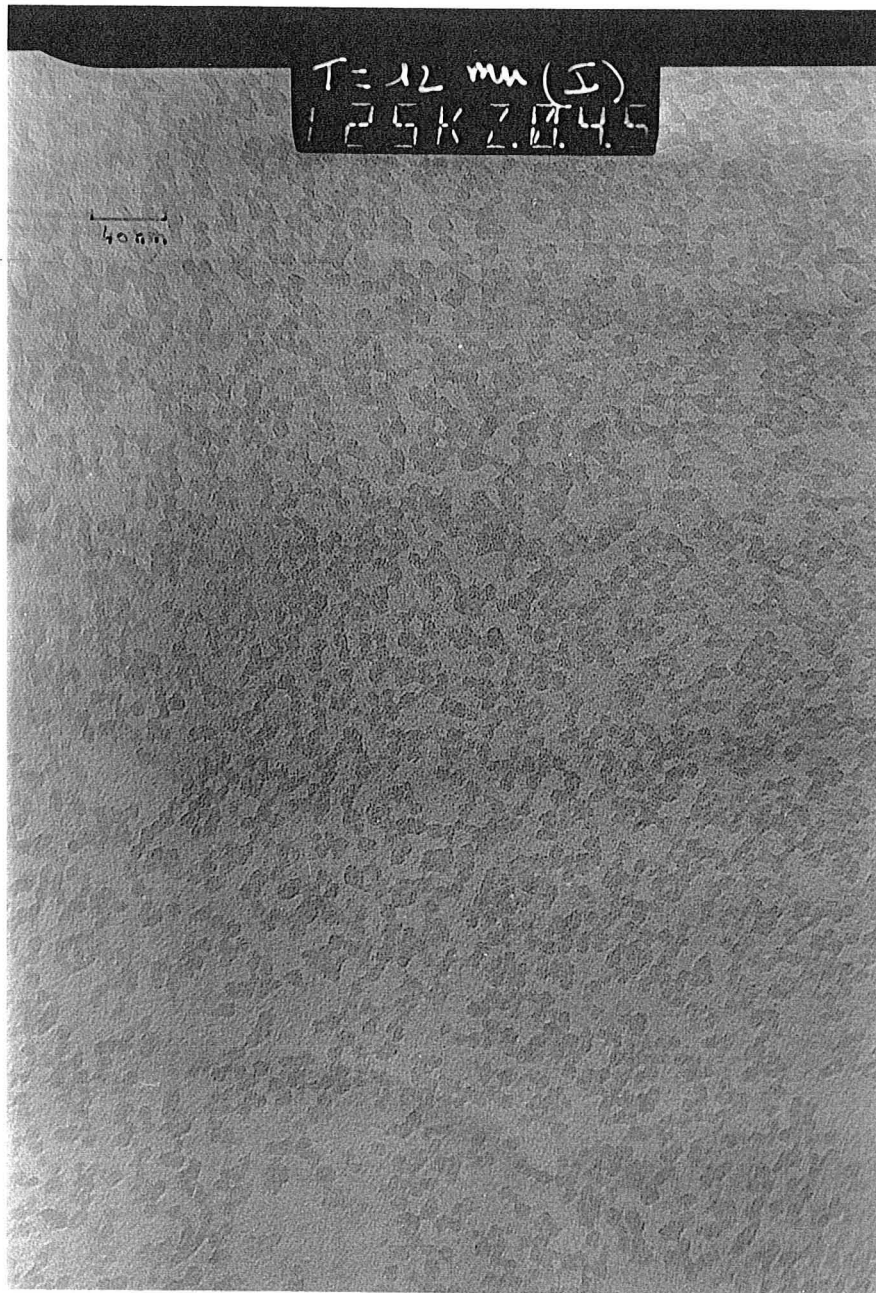
Il est ici possible d'estimer la taille des particules élémentaires. On distingue, sur les cotés des particules (où le contraste est le meilleur) des agrégats ou agglomérats, plus petits (environ 1 cm sur la photo), qui pourraient correspondre aux agrégats issus de l'étape d'agrégation péricinétique.



**Cliché D-3** : Cliché MET d'un produit atomisé. Grossissement 200 000 (1 cm ~ 50 nm).

On confirme ici la taille des particules élémentaires. On remarque de plus que celles ci sont de formes sphériques, et sensiblement monodispersées.





**Cliché D-4** : Cliché MET d'une suspension de particules de silice.  
Grossissement 400 000 (1 cm ~ 25 nm).

En dépit du manque de contraste du cliché, on observe les particules élémentaires de silice avant leur agrégation. Remarque que ces particules sont de formes sphériques, et ont toutes sensiblement la même taille.

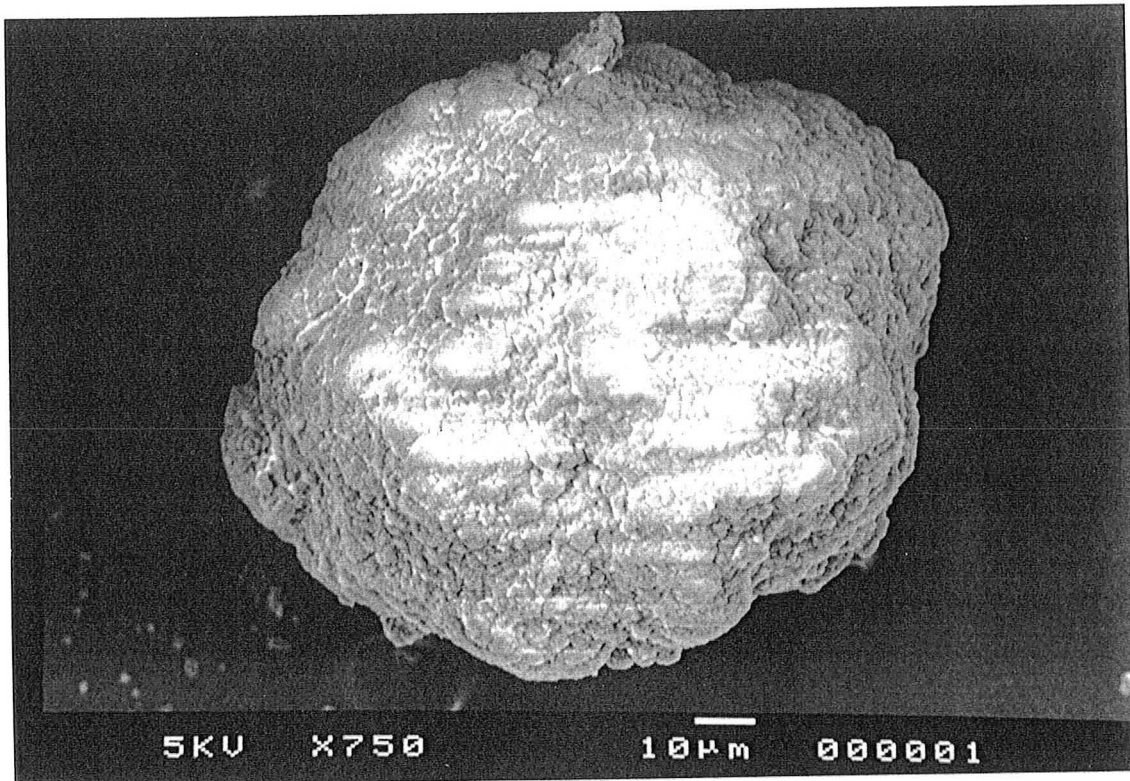
## ANNEXE D-2

### CLICHÉS MEB

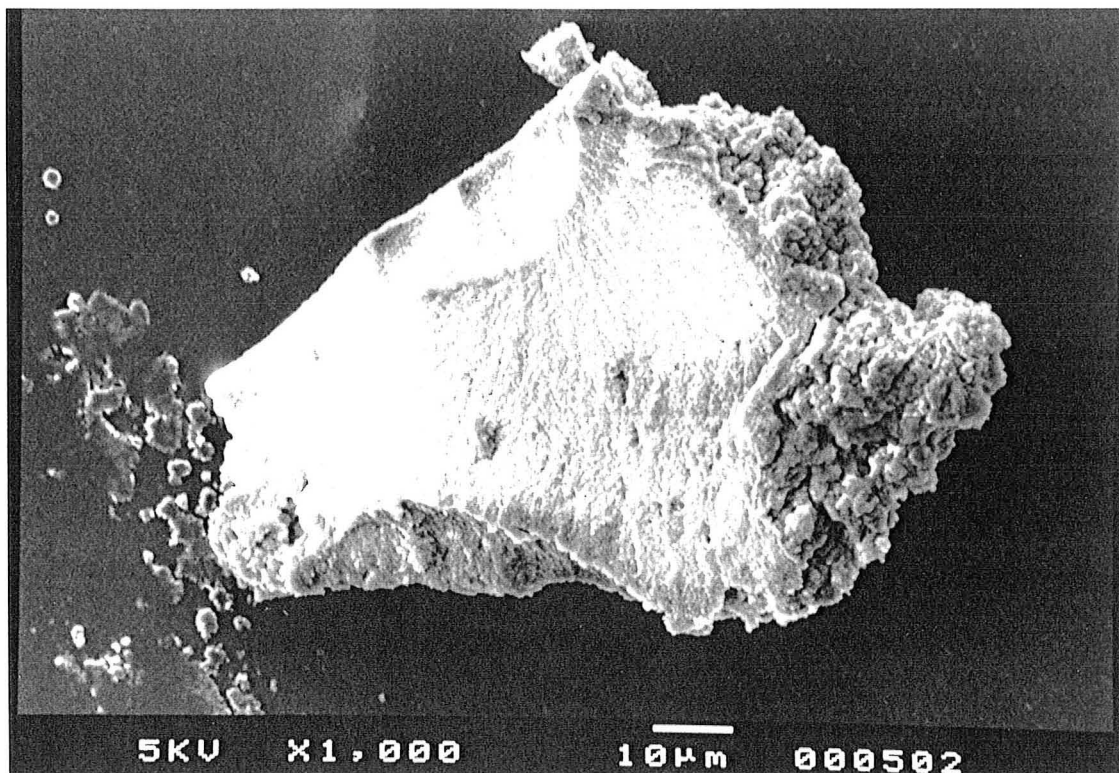
Nous présentons dans cette annexe six clichés d'un gâteau (produit filtré et lavé) de silice, au cours de sa redispersion sous ultrasons, réalisés par Microscopie Électronique à Balayage. Précisons qu'il s'agit des ultrasons associés au Mastersizer, de faible puissance. Les temps d'exposition sont donc relativement élevés, et largement supérieurs à ceux du test de désagglomération mis en oeuvre au cours de cette étude.

On observe donc sur ces clichés tout d'abord des agglomérats de tailles supérieures à 100  $\mu\text{m}$  caractéristiques du produit final en solution. Ces grosses particules se fragmentent peu à peu sous l'influence des ultrasons, pour donner des structures de moins en moins compactes. On obtient finalement, après 50 minutes d'ultrasons, des particules de quelques microns.

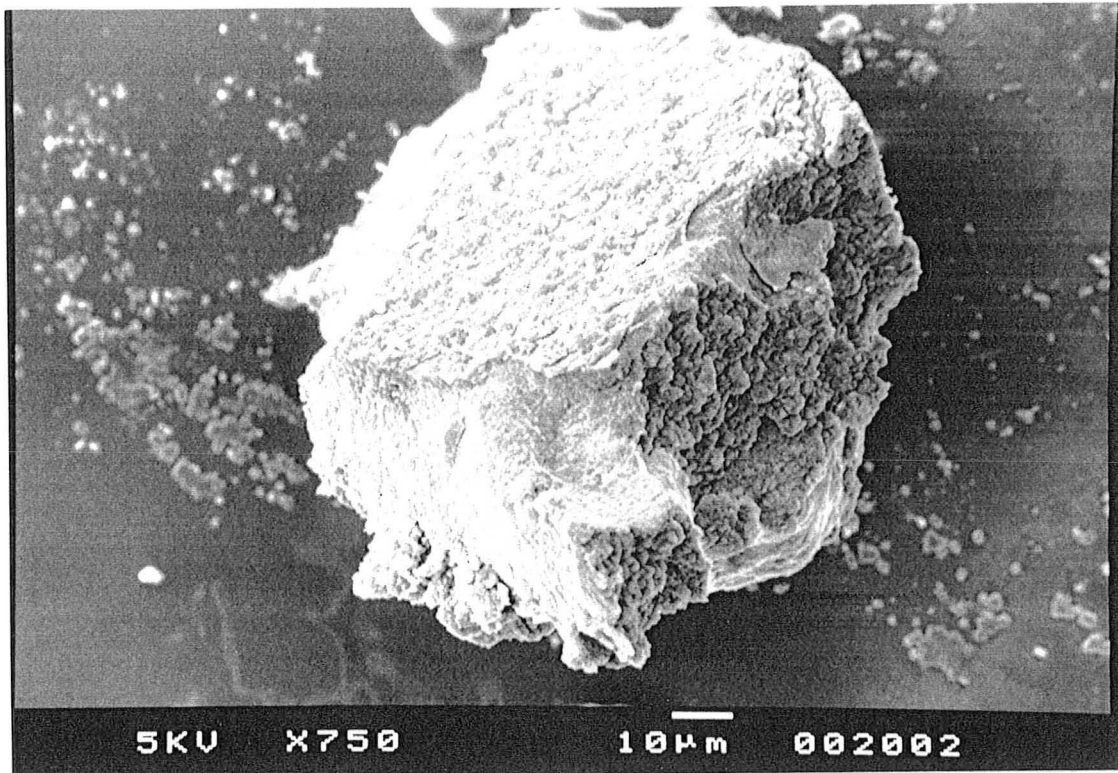
Ces photos nous ont permis d'observer la forme des agrégats en solution, et d'étudier leur redispersion en fonction du temps. Toutefois, en raison du principe du Microscope Électronique à Balayage, nous n'avons pas eu accès à la structure des particules.



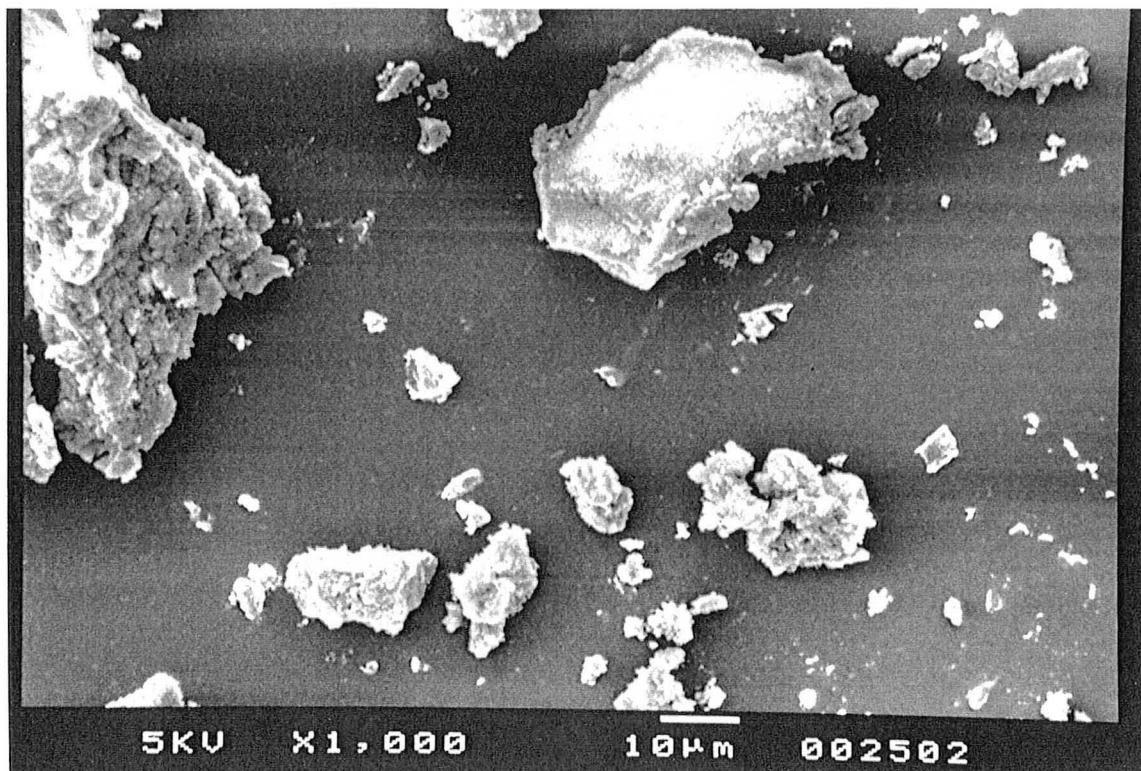
Cliché D-5 : Agglomérats avant redispersion.



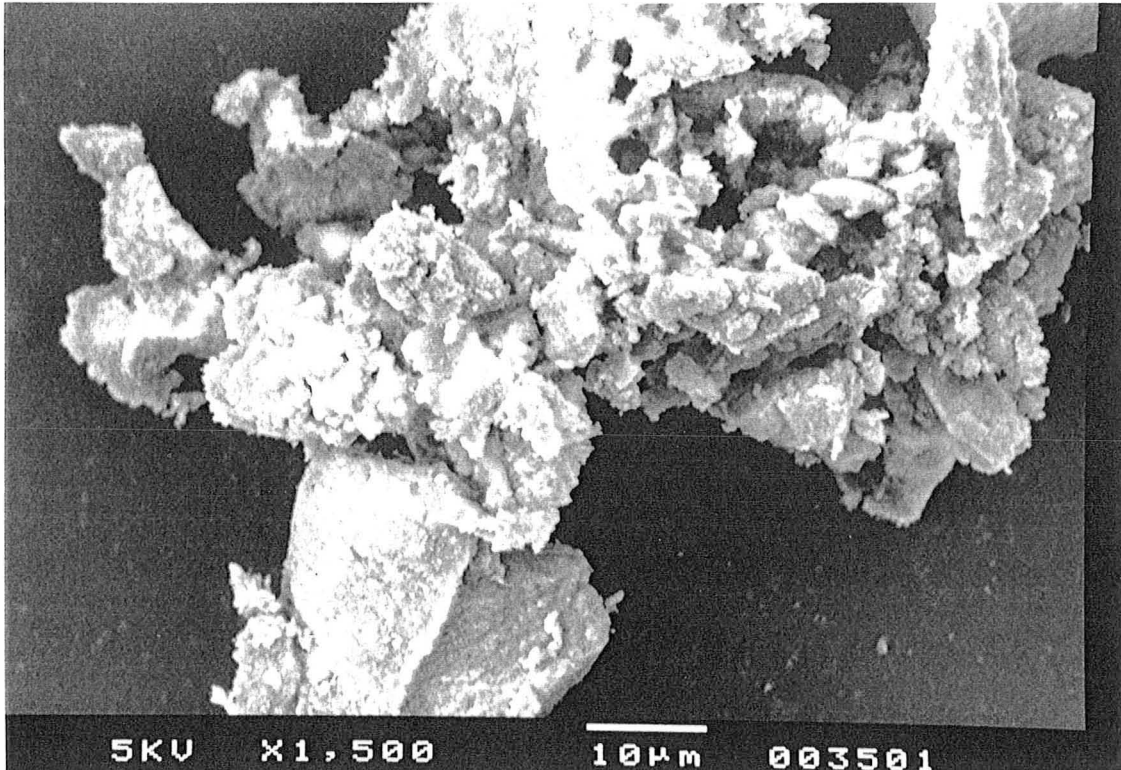
Cliché D-6 : Fragment de particule, après 5 minutes d'ultrasons.  
On observe nettement le plan de brisure.



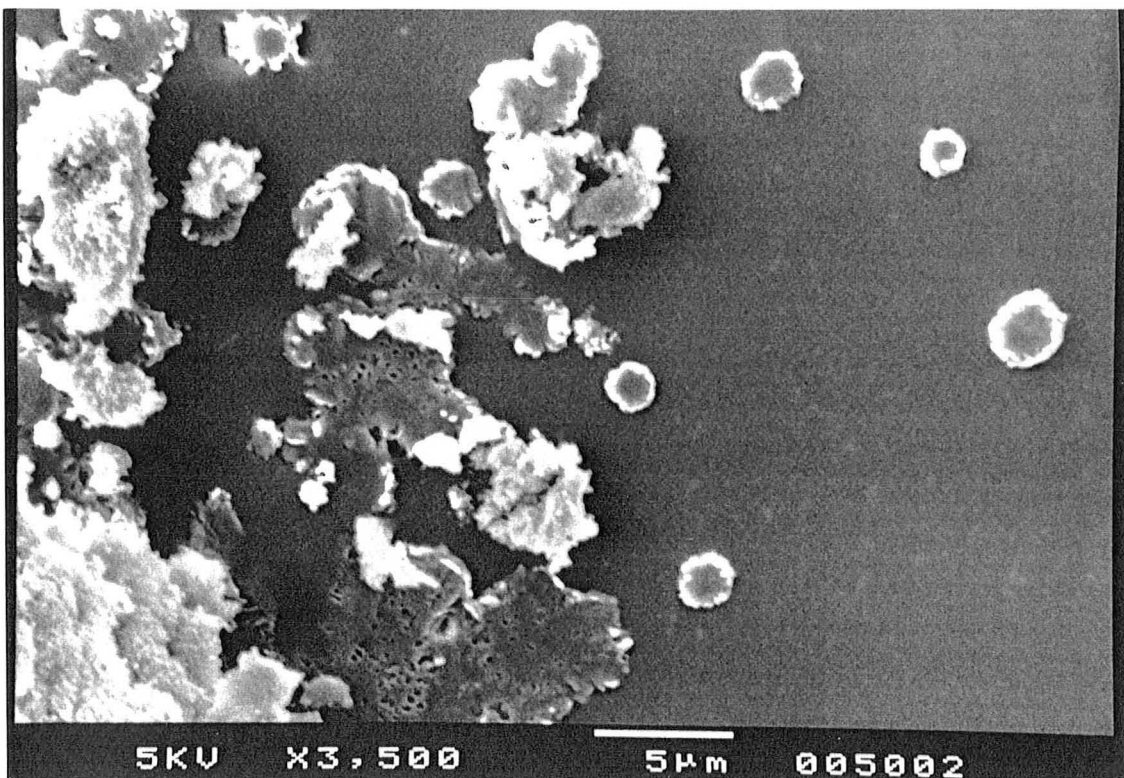
Cliché D-7 : Particule érodée après 20 minutes d'ultrasons.



Cliché D-8 : Fragments de particule, après 25 minutes d'ultrasons.



Cliché D-9 : Structure très ouverte, après 35 minutes d'ultrasons.



Cliché D-10 : Particules redispersées (à droite) après 50 minutes d'ultrasons.

## **RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

**RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

ANGERHÖFER, M. 1994. "Untersuchungen zur Kinetik der Fällungskristallisation von Bariumsulfat." Thèse. Tech. Univ. Munich.

AMICHE, F. 1996. Communication personnelle. Centre de Recherches d'Aubervilliers.

ARMENANTE, P. M. et D. J. KIRWAN. 1989. "Mass transfer to microparticules in agitated systems." *Chem. Engng. Sci.* **44**. 2781-2796.

BALDYGA, J. et J. R. BOURNE. 1990. *Chem. Engng. Journal.* **45**. 25-31.

BARRET, P. 1973. "Cinétique Hétérogène." © Gauthier-Villard Editeur. Paris.

BARRETT, E. P., L. G. JOYNER et P. P. HALENDA. 1951. *J. Am. Chem. Soc.* **73**. 373-380.

BARTHELEMY, A. 1996. "Dosage du titane et de la silice en solution." Rapport de stage PROGEPI - LSGC

BECKER, R. R. et W. DÖRING. 1935. *Analytische Physik.* **24**. 719

BERGNA, H. E., 1994, "The colloid chemistry of silica." *Advances in Chemistry Series 234*. Published by The American Chemical Society.

BIRD, P. G. 1941. US Patent 2,244,325.

BOURNE, J. R. 1982. "The characterisation of micromixing using fast multiple reactions." *Chem. Eng. Commun.* **16**. 79.

BRANDON, D. B. 1959. *I.S.A. Journal.* **6**. N° 7.

CAMP, T. R. et P. C. STEIN. 1943. "Velocity gradients and internal work in fluid motion." *J. Boston Soc. Civ. Eng.* **30**. 219.

CHANG, C-L. et H. S. FOGLER. 1996. "Kinetics of silica particle formation in nonionic W/O microemulsions from TEOS." *AIChE Journal.* **42**. 11. 3153-3163.

CHARLOT, G. 1961. "Les méthodes de la chimie analytique." Quatrième édition © Masson et C<sup>ie</sup>. Paris.

COSTES, J. et J. P. COUDERC. 1988. "Study by laser doppler anemometrie of the turbulent flow induced by a Rushton turbine in a stirred tank. Influence of the size of the mean flow and turbulence (unit I), the spectral analysis and scales of turbulence (unit II)." Chem. Engng. Sci. **43**. 10. 2751-2772.

DAVID, R. 1996. "Génie de la cristallisation et de la précipitation en solution." Cours DEA. ENSIC-INPL-NANCY.

DESCHARMES, C. "Silicates de sodium." Techniques de l'Ingénieur. **J 6020**. 2223-2226.

DIRKSEN, J. A. et T. A. RING. 1991. "Fundamentals of crystallization : kinetic effects on particle size distributions and morphology." Chem. Engng. Sci. **45**. 2389-2427.

ELIMELECH M., J. GREGORY, X. JIA, R. A. WILLIAMS. 1995. "Particle deposition and agregation : Measurement, modeling and simulation." © Butterworth-Heinemann. London.

EVERETT, D. H. 1988. "Basic Principles of Colloid Science." © Royal Society of Chemistry. London.

FLEMING, B. A. 1981. "Polymerisation kinetics and ionization equilibria in aqueous silica solutions." PhD. Thesis. Princeton University.

FORNEY, L. J. et G. E. GRAY. 1990. "Optimum design of a tee mixer for fast reactions." AIChE Journal. **36**. 11. 1773-1776.

FOURNIER, M-C. 1994. "Caractérisation de l'efficacité de micromélange par une nouvelle réaction chimique test." Thèse INPL - NANCY.

FOURNIER, R. O. et J. J. ROWE. 1977. Am. Mineral. **62**. 1052.

GARSDIE, J. 1985. "Industrial crystallization from solution." Chem. Engng. Sci. **40**. 3-26.

GEISLER, R., R. KREBS et P. FORSCHNER. 1991. "Local turbulent shear stess in stirred vessels and its significance for different mixing tasks." ICHEME Symposium Series. **136**. 243.



GIACOMELLO, N. 1993. "Mode opératoire de préparation des solutions d'acide et de silicate utilisées pour la synthèse." Document interne RP-CRA. Référence 131 CA 001.

GREENBERG, S. A. et E. W. PRICE. 1957. J. Phys. Chem. **61**. 1539.

GUICHARDON, P. 1996. "Caractérisation chimique du micromélange par la réaction iodure-iodate. Application aux milieux visqueux et aux suspensions liquide solide." Thèse INPL - NANCY.

GUICHARDON, P, L. FALK et J. VILLERMAUX. 1995. "Méthode chimique de détermination des temps de micromélange." V<sup>ème</sup> Congrès Français de Génie des Procédés.

Handbook of Chemistry and Physics. 70<sup>th</sup> edition. 1989-90. CRC Press.

HERNDL, G. et A. MERSMANN. 1981. "Fluid dynamics and mass transfer in stirred suspensions." Chem. Engng. Comm. **13**. 23-37.

HOLLAND, F. A. et F. S. CHAPMAN. 1966. "Liquid mixing and processing in stirred tanks." New-York.

HOUNSLOW, M. J., R. L. RYALL et V. R. MARCHAL. 1988. "A discretized population balance for nucleation, growth and aggregation." AIChE J. **34**. 11. 1821-1832

HOUNSLOW, M. J. 1990. "A discretized population balance for continuous systems at steady state." AIChE Journal. **36**. 1. 106-116.

HULBURT H. M. et S. KATZ. 1964. "Some problems in particle technology : A statistical mechanical formulation." Chem. Engng. Sci. **19**. 555.

HUMBERT, B. 1991. "Développements expérimentaux et théoriques en spectroscopie infrarouge et raman - Application à l'étude de silices divisées." Thèse de l'Université de Nancy I.

HURLE, D. T. J. 1994. "Bulk crystal growth. Volume 2B : Growth mechanics and dynamics." © North-Holland. Netherlands.

ILER, R. K. 1976. US Patent 3,969,266.

ILER, R. K. 1979. "The chemistry of silica." © John Wiley & Sons. New-York.

JANSIC, S. J. et P. A. M. GROOTSCHOLTEN. 1984. "Industrial crystallization." © Delft University Press, Delft, Holland.

JAWORSKI, Z. et I. FORT. 1991. "Energy dissipation rate in a baffled vessel with pitched blade turbine impeller." *Collect. Czech. Chem. Commun.* Vol. 56.

JULIEN, R. et R. BOTET. 1984. *Aggregation and fractal aggregates.* World Scientific, Singapore.

KIND, M. et A. MERSMANN. 1983. "Methoden zur Berechnung der homogen Keimbildung aus wässrigen Lösungen." *Chem. Ing. Techn.* **55**, 270.

KIRK-OTHMER. 1985. "Encyclopedia of chemical technology." Second edition. **18**, 46-72.

LAMER, V. K. et R. H. J. DINEGAR. 1950. *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 4847.

LAMEY, M. D. et T. A. RING. 1986. "The effects of agglomeration in a continuous stirred tank crystallizer." *Chem. Engng. Sci.* **41**, 5, 1213-1219.

LAUFHÜTTE, H. D. et A. MERSMANN. 1987. "Local energy dissipation in agitated turbulent fluids and its significance for the design of stirring equipment." *Chem. Eng. Technol.* **10**, 56-63.

LAURENT, A. 1992. "Introduction à l'étude des échangeurs de chaleur." Cours ENSIC.

LEVINS, D. M. et J. R. GLASTONBURY. 1972. "Particle-liquid hydrodynamics and mass transfer in a stirred vessel. Part. II Mass Transfer." *Transactions of the Institution of Chemical Engineers.* **50**, 132-146.

LISTER, J. D., D. J. SMIT et M. J. HOUNSLOW. 1995. "Adjustable discretized population balance for growth and aggregation." *AIChE J.* **41**, 3, 591-603.

LIU, P. D., M. FUTRAN, M. MIDLER et E. L. PAUL. 1990. "Particle size design of pharmaceuticals by continuously impinging jets precipitation." *AIChE Meeting.* Chicago.

MAHAJAN, A. J. et D. J. KIRWAN. 1996. "Micromixing effects in a two-impinging jets precipitator." *AIChE J.* **42**, 7, 1801-1814.

- MARCANT, B. 1992. "Méthodologie d'analyse d'un système de précipitation soumis à l'influence des conditions de mélange : cas de l'oxalate de calcium." Thèse INPL - NANCY.
- MARCHAL, P. 1989. "Génie de la cristallisation : application à la l'acide adipique." Thèse INPL - NANCY.
- MAKRIDES, A. C., M. TURNER et J. SLAUGHTER. 1980. "Condensation of silica from supersaturated silicic acid solutions." *J. of Colloid and Interface Science.* **73.** 345.
- MERSMANN, A. 1988. *Chemical Engineering and Processing.* **23.** 213-228
- MERSMANN, A and M. KIND. 1988. *Chem. Eng. Technol.* **11.** 264-276.
- MERSMANN, A. 1995. "Crystallization technology handbook." © Marcel Dekker, Inc.
- MIDLER, M., E. L. PAUL et E. F. WHITTINGTON. 1989. "Production of high purity, high surface area crystalline solids by turbulent contacting and controlled secondary nucleation." *Engineering Foundation Conf. on Mixing.* Potosi. MO.
- MIDOUX, N. 1990. *Opérations Unitaires Mécaniques.* Cours ENSIC-Nancy.
- MUHR, H. 1993. "Précipitation du bromure d'argent : Etude des effets de mélange." Thèse INPL - NANCY.
- MULLIN, J. W. 1993. "Crystallization." Third edition. © Butterworth - Heinemann.
- NIELSEN, A. E. 1964. "Kinetics of precipitation." © Pergamon Press. Oxford.
- NYVLT, J., O. SÖHNEL, M. MATUCHOVA et M. BROUL. 1985. "The kinetics of industrial crystallization." © Elsevier. Amsterdam.
- OKAMOTO, Y., N. NISHIKAWA et K. HASHIMOTO. 1981. "Energy dissipation rate in mixing vessels and its effects on liquid-liquid dispersion and solid-liquid mass transfer." *Int. Chem. Eng.* **21.** 88.
- ONTIVEROS, C. 1983. "Polymerisation and deposition of silica in aqueous solutions." PhD. Thesis. Princeton University.
- PERRIN, R. et J. P. SCHARFF. 1993. "Chimie industrielle." © Masson. Paris.

- PERRY, R. H. et C. H. CHILTON. Chemical Engineer's Handbook. Fifth edition.
- PIC, N. 1994. "Etudes sur la possibilité de contrôle de la distribution de taille des cristaux par jets d'impact au cours d'une précipitation." DEA ENSIC-INPL.
- PRAT, E. 1994. Communication personnelle. Centre de Recherches d'Aubervilliers.
- QUILIS, J. M. 1994. Communication personnelle. Centre de Recherches d'Aubervilliers.
- RANDOLPH, A. D. et M. A. LARSON. 1988. "Theory of particulate processes." Second edition. © Academic Press. New-York.
- RÖHL, S. 1996. "Étude de la cinétique d'agrégation de la silice en mode continu." Stage "Studienarbeit". ENSIC-LSGC. Nancy.
- ROTHBAUM, H. P. et R. D. WILSON. 1977. "Effect of temperature and concentration on the rate of polymerisation of silica in geothermal waters." *Geochemistry*. **218**, 37.
- ROTHBAUM, H. P. et A. G. RODE. 1979. "Kinetics of silica polymerisation and deposition from dilute solution between 5 and 180°C." *J. of Colloid and Interface Science*. **71**. 533.
- SANCHEZ, M. G. 1959. Canadian Patent 586,261.
- SCHUBERT et A. MERSMANN. 1996. "Determination of heterogeneous nucleation rates." *Chem. Engng. Res. & Des.* **74**. A7. 821-827.
- SEARS, G. W. Jr. 1956. "Determination of specific surface area of colloidal silica by titration with sodium hydroxide." *Analytical Chemistry*. **28**. 1981-1983.
- SMIT, D. J., M. J. HOUNSLOW et W. R. PATERSON. 1994. "Aggregation and gelation I : Analytical solutions for CST and batch operations." *Chem Engng. Sci.* **49**. 18. 1025-1035.
- SMOLUCHOWSKI, M. von. 1917. "Versuch eine mathematischen Theorie der Koagulationskinetik kolloider Lösungen." *Zeitschrift für physikalische Chemie*. **92**. 129-168.
- SÖHNEL, O. et J. GARSIDE. 1992. "Precipitation. Basic principles and industrial applications." © Butterworth-Heinemann Ltd.

- STOBER, W., A. FINK et E. J. BOHN. 1968. *J. Colloid Interface Sci.* **26**. 62.
- TAMIR, A. et A. KITRON. 1987. "Application of impinging-streams in chemical engineering processes. Review." *Chem. Eng. Commun.* **50**. 241.
- TAVARE, N. S. et J. GARSIDE. 1987. "Reactive precipitation in a semi-batch crystallizer." Presented at ICREC-2. Pune, India.
- TAVARE, N. S. et J. GARSIDE. 1993. "Silica precipitation in a semi-batch crystallizer." *Chem. Eng. Sci.* **48**. 475-488.
- TAVARE, N. S. et A. V. PATWARDHAN. 1992. "Agglomeration in a continuous MSMPR crystallizer." *AIChE J.* **38**. 377-384.
- TEST de désagglomération Cilas. 1993. Document interne RP-CRA.
- Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 1992. **A 23**. 600-647.
- VACHER, A. 1994. Communication personnelle. Centre de Recherches d'Aubervilliers.
- VAN DER PLAATS, G et H. HERPS. 1984. "A study on the sizing process of an instrument based on the electrical sensing zone principle. Part 2. The influence of particle porosity." *Powder Technol.* **38**. 73.
- VIDIL, R., C. GRILLOT et C. MARVILLET. 1990. "Les échangeurs à plaques : description et éléments de dimensionnement." © Tec & Doc - Lavoisier.
- VILLERMAUX, J. 1992. "Mélange et Micromélange." Cours ENSIC.
- VILLERMAUX, J. 1993. "Génie de la réaction chimique - Conception et fonctionnement des réacteurs." Seconde édition. © Tec & Doc - Lavoisier.
- VILLERMAUX, J. 1996. "Technologie des solides divisés : Comment fabriquer des solides divisés ?" Cours CPIC - ENSIC. Nancy.
- VILLERMAUX, J. et R. DAVID. 1988. "Effet du mélange sur la précipitation." *J. de Chimie Physique.* **85**. 2. 273-279.

VILLERMAUX, J., L. FALK et M. C. FOURNIER. 1993. AIChE SYMPOSIUM SERIES. 299. 90.

VOLMER, M. et A. WEBER. 1926. "Keimbildung in übersättigten Gebilden." Zeitschrift für physikalische Chemie. **119**. 277-301.

WASHBURN, E. W. 1921. Phys. Rev. **17**. 273.

WERES, O., A. YEE et L. TSAO. 1981. "Kinetics of silica polymerisation." J. of Colloid and Interface Science. **84**. 379.

WHITE, J. F. 1945. U.S. Patent 2,375.

WU, H. et G. PATERSON. 1989. "Laser doppler measurements of turbulent flow parameters in a stirred mixer." Chem. Engng. Sci. **44**. 10.

YOTSUMOTO, H. et R. H. YOON. 1993. "Application of extended DLVO theory I : Stability of rutile suspensions." J. of Colloid and Interface Science. **157**. 426.

YOTSUMOTO, H. et R. H. YOON. 1993. "Application of extended DLVO theory II : Stability of silica suspensions." J. of Colloid and Interface Science. **157**. 434.

ZUKOSKI, C. F., M. K. CHOW, G. H. BOGUSH et J. L. LOOK. 1990. "Precipitation of uniform particles : The role of aggregation." Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **180**. © Materials Research Society.

ou : BOGUSH, G. H. et C. F. ZUKOSKI. 1991. "Studies of the kinetics of the precipitation of uniform silica particles through the hydrolysis and condensation of silicon alkoxydes." J. Colloid & Interface Sci. **142**. 1.

ZWIETERING, Th. N. 1958. "Suspending of solid particles in liquid by agitators." Chem. Engng. Sci. **8**. 244-253



**AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE  
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE  
DE LORRAINE**

o o o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Monsieur MERSMANN, Professeur, Université de Munich (Allemagne),  
Monsieur KLEIN, Professeur, IUT A/Université Claude Bernard Lyon I**

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

**Monsieur SCHAER Eric**

à soutenir devant l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,  
une thèse intitulée :

**"Conception d'un procédé pour la production de microparticules  
filtrables et redispersables."**

en vue de l'obtention du titre de :

**DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE  
LORRAINE**

Spécialité : **"GÉNIE DES PROCÉDÉS"**

Fait à Vandoeuvre le, **11 Avril 1997**

Le Président de l'I.N.P.L.,

  
J. HARDY



NANCY BRABOIS  
2, AVENUE DE LA  
FORET-DE-HAYE  
BOITE POSTALE 3  
F - 5 4 5 0 1  
VANDŒUVRE CEDEX





Ce travail concerne la précipitation de la silice, et plus précisément, la production d'un précipité de haute surface spécifique, filtrable et redispersable. Plusieurs processus sont alors à maîtriser pour aboutir à ces caractéristiques : les vitesses de nucléation et de croissance modifient le nombre et la taille des nanoparticules constituant la silice précipitée. Elles auront donc une influence directe sur la surface spécifique. Les conditions d'agrégation et d'agglomération modifient quant à elles la taille et la cohésion finale du précipité. Elles auront alors une influence sur la filtrabilité et la redispersibilité du produit final.

En vue de comprendre le déroulement de ces différentes étapes, nous les avons étudiées séparément. En mode semi-fermé, les mécanismes de nucléation et de croissance ont été analysés. La vitesse de nucléation a pu être estimée ; la vitesse de croissance a été mesurée, et une loi de croissance a été établie. En mode fermé, les phénomènes d'agrégation ont été étudiés, et les mécanismes d'agrégation ont pu être décrits par une cinétique en deux étapes. Les paramètres hydrodynamiques et physico-chimiques modifiant ce processus ont de plus été mis en évidence.

Afin de maîtriser les conditions de mélange des réactifs, un système original de mise en contact des réactifs par jets d'impact a été développé. Il permet de contrôler le déroulement des vitesses de nucléation et de croissance au cours de la précipitation, et constitue un critère de choix pour l'extrapolation du procédé à plus grande échelle. En mode semi-fermé, les jets d'impact ont permis l'optimisation de la surface spécifique et de la structure des agglomérats de silice, ainsi que l'obtention d'un produit aisément filtrable.

La transposition du mode opératoire en continu nous a permis de nous affranchir du renforcement des agrégats observé en mode semi-fermé et nous a conduit à l'obtention d'un précipité de haute surface spécifique, filtrable et redispersable.