HAL
open science

Etude de la précipitation de silicate de magnésium amorphe en présence d'ultrasons

Marie Dietemann, Fabien Baillon, Fabienne Espitalier, Rachel Calvet, Philippe Accart, Mike Greenhill Hooper

To cite this version:

Marie Dietemann, Fabien Baillon, Fabienne Espitalier, Rachel Calvet, Philippe Accart, et al.. Etude de la précipitation de silicate de magnésium amorphe en présence d'ultrasons. CRISTAL 7 -7ème édition du colloque Cristallisation et précipitation industrielles, May 2013, Albi, France. Art. 9-9 p. hal-01768681

HAL Id: hal-01768681

https://hal.science/hal-01768681v1

Submitted on 6 Sep 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.

Étude de la précipitation de silicate de magnésium amorphe en présence d'ultrasons

DIETEMANN Marie [(a)], BAILLON Fabien [(a)], ESPITALIER Fabienne [(a)], CALVET Rachel [(a)], ACCART Philippe [(a)], GREENHILL HOOPER Mike [(b)]

[(a)] Université de Toulouse, Mines Albi, CNRS UMR 5302, Centre RAPSODEE,
Campus Jarlard, 81013 ALBI cedex 9

[(b)] Imerys Talc,
2 place E. Bouillères 31036 TOULOUSE

Résumé

Le silicate de magnésium est formé par précipitation à partir de métasilicate de sodium et de chlorure de magnésium.

Le rapport molaire initial Mg/Si est constant et égal à 0,75. La précipitation est réalisée dans une cuve agitée, équipée de quatre chicanes. Cette étude présente l'addition parallèle des réactifs par l'intermédiaire d'un mélangeur muni d'une sonde ultrasonore. Dans ce travail, ne sont présentés que les résultats en sortie de prémélangeur afin d'étudier l'influence des ultrasons.

La connaissance de la constante d'équilibre du silicate de magnésium amorphe déterminée à l'aide du logiciel PHREEQC a permis de calculer les rapports de sursaturation du silicate de magnésium amorphe et de la silice amorphe en sortie du mélangeur pour les différents essais. Ainsi, il semblerait que seul le silicate de magnésium précipite dans le mélangeur quels que soient les paramètres de l'opération de précipitation.

Les vitesses de nucléation et de croissance, et le noyau d'agglomération, ont pu être calculés dans le mélangeur, en fonction des paramètres opératoires. Pour cela, le mélangeur, qui fonctionne en continu, a été supposé parfaitement agité. Des mesures de distribution de temps de séjour ont été réalisées et ont montré qu'à débit moyen sans ultrasons et à tous débits étudiés avec ultrasons, le pré-mélangeur peut être considéré comme parfaitement agité (résultats non présentés dans ce travail).

La diminution de la taille des particules et agglomérats sous l'effet des ultrasons serait due à une augmentation de la vitesse de nucléation, ainsi qu'à une diminution de la vitesse de croissance et du noyau d'agglomération. L'augmentation de la puissance ultrasonore dissipée dans la suspension permettrait d'accroître ces effets. Cependant, l'augmentation de la vitesse de nucléation serait limitée : à partir d'une certaine puissance ultrasonore, cette vitesse n'augmente plus. De plus, le rapport de sursaturation est modifié par l'utilisation des ultrasons, mais pas par l'augmentation de la puissance ultrasonore.

La taille des particules et agglomérats a également tendance à diminuer à faibles molalités initiales des réactifs. On a pu observer deux effets inverses des molalités initiales des réactifs sur le rapport de sursaturation du silicate de magnésium amorphe, selon que la précipitation est assistée ou non par ultrasons. Dans le cas du recours aux ultrasons, la puissance ultrasonore serait inhibée lorsque la concentration en solide augmente. À faible molalité initiale des réactifs, l'utilisation d'ultrasons provoque une augmentation de la vitesse de nucléation et une diminution de la vitesse de croissance et du noyau d'agglomération qui seraient à l'origine de la diminution de la taille des particules et agglomérats.

Mots-clés : ultrasons, silicate de magnésium, précipitation

1. Introduction

Depuis une vingtaine d'années, une génération de polymères nano-composites s'est considérablement développée. Plusieurs avantages motivent l'utilisation de ces matériaux, notamment un recyclage facilité et une réduction de leur masse. Cependant, les charges utilisées sont généralement hydrophiles. Un

traitement de surface, mettant en jeu des additifs organiques, est donc nécessaire afin de permettre leur dispersion dans le polymère. L'utilisation de charges naturellement hydrophobes, comme le talc naturel, permettrait d'éviter l'étape de traitement de surface. Idéalement, les charges des matrices polymères pourraient donc être des particules de talc nanométriques, naturellement hydrophobes et présentant un haut facteur de forme.

Les propriétés physico-chimiques et la structure lamellaire du talc naturel font qu'il est utilisé dans des applications variées telles que le papier, les cosmétiques, les céramiques, les engrais. Le talc est, notamment, couramment employé dans les industries du caoutchouc, des plastiques et des peintures, en tant que charge minérale des matrices polymères. Son incorporation dans ces matrices permet de contrôler et d'améliorer leurs propriétés, telles que le renforcement mécanique et l'effet barrière.

Cette étude présente une opération de synthèse de particules de silicate de magnésium, de taille nanométrique par précipitation. Cette étape de synthèse constitue l'étape préliminaire à l'étape d'obtention d'un talc synthétique cristallin. La précipitation est réalisée en présence d'ultrasons. Les ultrasons de puissance engendrent dans un liquide la naissance et l'oscillation très violente de milliards de petites bulles de gaz, phénomène appelé cavitation. Le cycle d'une de ces bulles sur une période acoustique consiste en une phase explosive suivie d'une implosion violente. Il a été montré par de nombreuses études que la nucléation, et l'agglomération peuvent être modifiées par leur présence. Notamment les ultrasons permettent généralement de diminuer la taille des particules formées. C'est avec cet objectif que les ultrasons ont été utilisés dans cette étude.

Afin de comprendre l'effet des ultrasons sur les mécanismes mis en jeu, nous avons choisi d'identifier les vitesses de nucléation et de croissance et le noyau d'agglomération en fonction des paramètres opératoires (puissance ultrasonore, molalités initiales et débits).

2. Matériels et Méthodes

2.1 Procédé de synthèse du solide

La réaction de précipitation consiste à faire réagir du métasilicate de sodium pentahydraté, $Na_2SiO_3,5H_2O$, en solution dans de l'eau distillée, et du chlorure de magnésium hexahydraté, $MgCl_2,6H_2O$, mis en solution dans de l'acide chlorhydrique (1 mol/L) à 20 °C. La réaction mise en jeu est la suivante :

$$4\ Na_2SiO_3,\ 5H_2O + 3\ MgCl_2,\ 6H_2O + 2\ HCl \rightarrow Si_4Mg_3O_{11}n(H_2O) + 8\ NaCl + (39\text{-}n)\ H_2O \quad (1)$$

Dans nos expériences, le taux d'hydratation du silicate de magnésium, mesuré par ATG et DVS, est compris entre 4,6 et 5.

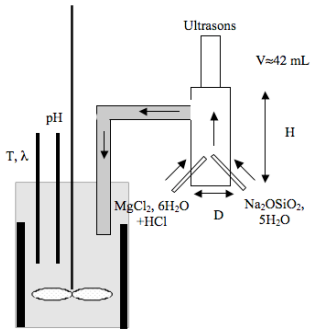


Figure 1. Montage Expérimental

Les deux réactifs sont ajoutés simultanément par l'intermédiaire d'un pré-mélangeur cylindrique (Figure 1). Une sonde ultrasonore peut être fixée au pré-mélangeur pour réaliser la synthèse sous ultrasons (fréquence de 20 kHz). En sortie du pré-mélangeur, la suspension est coulée dans une cuve agitée de 1 L ou 20 L, selon les essais. Des prélèvements de suspension sont effectués en sortie du pré-mélangeur afin de mesurer la distribution de taille des particules (Malvern™ Mastersizer 2000) et le pH.

Pour l'analyse, la suspension est diluée avec de l'eau afin de stopper la précipitation et introduite immédiatement dans la cellule du granulomètre laser. L'indice de réfraction des particules est assimilé à celui du talc naturel, soit 1,589.

Dans ce travail, ne sont présentés que les résultats en sortie de pré-mélangeur afin d'étudier l'influence

des ultrasons.
Des analyses qualitatives effectuées par spectroscopie infra-rouge du solide amorphe et par DRX d'un solide décomposé à 1100 °C pendant 4 h ont montré la présence possible de silice amorphe dans les solides synthétisés (Dietemann, 2012).
La constante d'équilibre du silicate de magnésium a pu être déterminée grâce aux calculs de spéciation effectués avec le logiciel PHREEQC (Charlton et Parkhurst, 2011) et la connaissance du pH mesuré dans la cuve après 210 min. Les modèles utilisés pour le calcul du coefficient d'activité dépendent de l'espèce considérée. Les modèles suivants ont été utilisés : Debye-Hückel, Davies, et Setchenow. Les valeurs de la force ionique calculées pour les différents essais étudiés sont comprises entre 0,7 et 2,7 mol/kg. Ces valeurs sont supérieures aux gammes d'application des modèles utilisés. Des erreurs de calcul en découlent donc probablement. Le système a été supposé à l'équilibre en fin de synthèse dans la cuve agitée, soit à 210 min. Grâce au pH en sortie de pré-mélangeur et dans la cuve, les rapports de sursaturation du silicate de magnésium et de la silice ont pu être calculés ce qui a permis de préciser le processus de précipitation de ces deux solides. Ainsi, dans le pré-mélangeur, seul le silicate de magnésium précipiterait. La solution en sortie de pré-mélangeur est encore sursaturée en silicate de magnésium. La silice, légèrement sursaturée dans certaines conditions, précipiterait dans la cuve, la cinétique de sa formation étant probablement plus lente que celle du silicate de magnésium.

2.2 Détermination des vitesses de nucléation, de croissance et d'agglomération

Les vitesses de nucléation secondaire, r_N, et de croissance, G, et le noyau d'agglomération, β, ont été calculés dans le pré-mélangeur supposé parfaitement mélangé, en fonction des paramètres opératoires. Des mesures de distribution de temps de séjour ont été réalisées et ont montré qu'à débit moyen sans ultrasons et à tous débits étudiés avec ultrasons, le pré-mélangeur peut être considéré comme parfaitement agité (résultats non présentés dans ce travail). Pour cela, le bilan de population sous forme de moments a été résolu. La constante de vitesse d'agglomération a été prise indépendante du volume des particules et du régime d'agglomération, et la vitesse de croissance est supposée indépendante du volume des particules.
Les vitesses de nucléation r_N (nbre/L/s) et de croissance G (m^3/s) exprimées en fonction des moments en volume $m_{v,j}$ (nbre/L/m^j) sont données par :

$$r_N = \frac{m_{v,1} m_{v,0}^2}{2\tau m_{v,1}^2} \qquad (2)$$

$$G = \frac{m_{v,1}}{\tau m_{v,0}} \qquad (3)$$

et le noyau d'agglomération par (L/nbre/s) :

$$\beta = \frac{-2}{\tau m_{v,0}} + \frac{m_{v,1}}{\tau m_{v,1}^2} \qquad (4)$$

Des essais ont été réalisés à trois puissances ultrasonores différentes (0, 34 et 70 W) et à 6 molalités initiales différentes (mol/kg). Trois débits d'injection ont été étudiés : 128, 205 et 328 g/min. Le tableau 1 donne les conditions opératoires.

3. Résultats

Dans la suite, nous allons examiner l'effet de la puissance ultrasonore, des molalités initiales et des débits, sur les vitesses de nucléation et de croissance et sur le noyau d'agglomération et sur les distributions de taille associées.

Table 1. Conditions opératoires des expériences présentées

[$MgCl_2$, 6 H_2O] (mol/kg)	[HCl] (mol/kg)	Ultrasons (W)	Q (g/min)	Log (S)
1,26	0,87	0	330	13,7
0,73	1,00	0	205	8,5
0,52	0,35	0	207	14,5
0,73	0,50	0	207	14,6
1,03	0,72	0	207	11,8
1,26	0,87	0	207	7,3
0,73	1,00	35	205	7,8
0,73	0,50	35	199	3,1
1,47	1,00	35	207	15,5
2,21	1,50	35	199	11,3
2,94	2,00	35	207	16,7
0,73	1,00	70	205	8,8
0,73	1,00	70	128	8,8
0,73	1,00	70	328	6,5

3.1 Effet de la puissance ultrasonore

On peut voir que dans les mêmes conditions de concentration, de température et de temps de passage (τ), la distribution granulométrique des particules obtenues en présence d'ultrasons est déplacée vers les fines particules (Figure 2 (a)). La distribution de taille des particules obtenue à 70 W de puissance ne présente pas de particules supérieures à 20 µm.
Les évolutions des deux vitesses de nucléation et de croissance et du noyau en fonction de la puissance ultrasonore dissipée dans la suspension sont représentées sur la Figure 2 (b) pour trois puissances (0, 34 et 70 W). Les puissances ultrasonores ont été mesurées par calorimétrie à ± 1 W. À rapports de sursaturation ($7,7 < \log S < 8,8$) et densités de suspension ($0,0260 < M_T < 0,0275$ kg/L) équivalents, pour des puissances ultrasonores croissantes, on peut observer que la vitesse de croissance diminue fortement, tandis que la vitesse de nucléation augmente. Au-delà de 34 W, la vitesse de nucléation semble diminuer. La constante d'agglomération semble diminuer au-delà de 34 W. La diminution de la vitesse de croissance et l'augmentation de la vitesse de nucléation sous l'effet des ultrasons sont des résultats qui ont déjà été observés. De plus, la diminution de la vitesse de nucléation observée à partir d'une certaine puissance ultrasonore a également été déjà observée, notamment par Gatumel (1997). L'augmentation de la puissance ultrasonore conduirait donc à une diminution de la taille des particules (r_N augmente et G diminue) et agglomérats (β et G diminuent).

3.2 Effet du rapport de sursaturation

Le rapport de sursaturation a été modifié par le biais des molalités initiales des réactifs en entrée du pré-mélangeur.
À forte sursaturation ($S > 10^6$) les distributions de taille avec et sans ultrasons sont comparables. Les ultrasons n'ont pas d'effets. En revanche, a faible sursaturation, les distributions sont déplacées vers les faibles tailles en présence d'ultrasons (Figure 3 (a) et (b)).
L'effet de la sursaturation sur les vitesses de nucléation, de croissance et sur le noyau d'agglomération a été étudié dans un premier temps sans ultrasons, puis avec une puissance ultrasonore de 34 W (Figure 3 (c)).
Pour des sursaturations supérieures à 10^6, peu d'effet sont constatés sur les vitesses et noyau d'agglomération, comme on pouvait s'y attendre en observant les distributions de taille des particules : les ordres de grandeur sont identiques. Pour des sursaturations inférieures à 10^6, on observe une vitesse de croissance et un noyau d'agglomération plus faible qu'à forte sursaturation et une vitesse de nucléation plus importante. Cela signifie que lorsque le rapport de sursaturation augmente, la vitesse de nucléation augmente légèrement sans ultrasons, alors qu'elle diminue en présence d'ultrasons. Avec et sans ultrasons, la vitesse de croissance et la constante d'agglomération augmentent avec le rapport de sursaturation.

En présence d'ultrasons, la vitesse de nucléation évolue donc de façon inverse à ce qui est classiquement observé. La vitesse de nucléation secondaire s'écrit (Tavare, 1995) :

$$J_{sec}^{ssUS} = k\, m_j^n\, S^b \qquad (5)$$

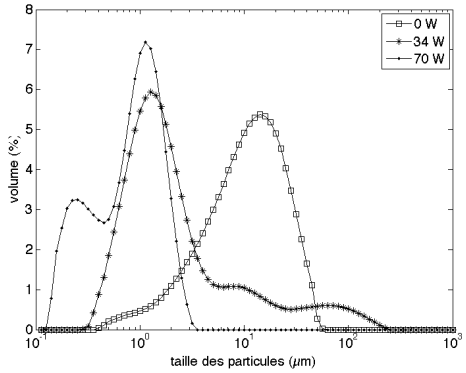
avec k, un coefficient, m_j, le moment d'ordre j en nombre de la distribution granulométrique, et S, le rapport de sursaturation, n et b les coefficients associés respectivement au moment d'ordre j et au rapport de sursaturation.

En présence d'ultrasons, la vitesse de nucléation secondaire J_{sec} peut s'exprimer comme la somme de deux vitesses de nucléation, l'une induite par les ultrasons J_{sec}^{US} et l'autre sans ultrasons J_{sec}^{ssUS} :

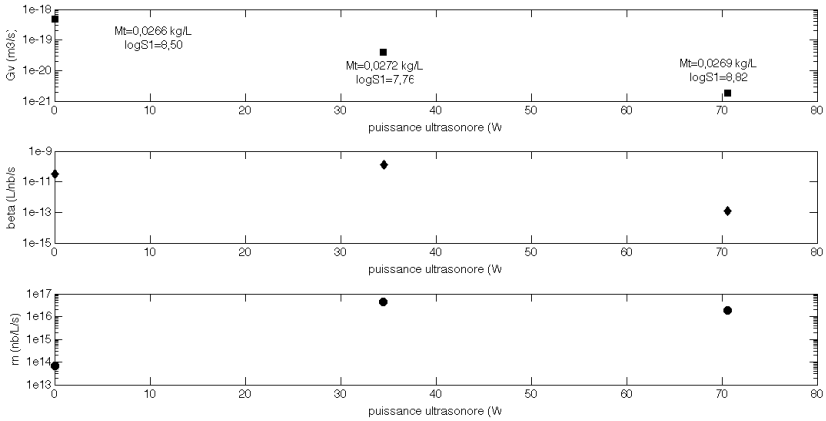
$$J_{sec} = J_{sec}^{ssUS} + J_{sec}^{US} \qquad (6)$$

À fort rapport de sursaturation (log(S) > 6) et à forte concentration en solide (0,0639 < M_T < 0,1145 kg/L), l'onde acoustique est probablement atténuée par le solide. L'efficacité des ultrasons serait donc inhibée par une suspension trop concentrée en solide. La composante de la vitesse de nucléation prépondérante serait alors la vitesse de nucléation secondaire c'est-à-dire sans ultrasons ($J_{sec}^{US} << J_{sec}^{ssUS}$). La vitesse de nucléation induite par les ultrasons serait négligeable.

En revanche, à faible rapport de sursaturation (log(S) ≈ 3,1), la suspension est peu concentrée en solide (M_T = 0,0408 kg/L), par conséquent, l'effet des ultrasons n'est pas inhibé et la vitesse de nucléation induite par les ultrasons serait prépondérante ($J_{sec}^{US} >> J_{sec}^{ssUS}$). Par conséquent, la diminution de taille des particules, observée en présence d'ultrasons quand le rapport de sursaturation diminue, est due à l'augmentation de la vitesse de nucléation secondaire induite par ultrasons et à la diminution de la vitesse de croissance et du noyau d'agglomération.



(a)



(b)

Figure 2. (a) Distributions de taille en fonction de la puissance ultrasonore ; (b) vitesses de nucléation r_N, de croissance G et du noyau d'agglomération en fonction de la puissance ultrasonore dissipée dans la suspension (mode d'addition : pré-mélangeur et ultrasons, [MgCl2;6H2O]=0,73 mol/kg, [HCl]=1,00 mol/kg, T=20°C)

3.3 Effet des débits d'injection des solutions de réactifs

Trois débits ont été testés : 128, 205 et 328 g/min. Sans ultrasons, les distributions de taille pour les deux débits testés sont semblables (Figure 4 (a)). Sans ultrasons, un colmatage du pré-mélangeur est observé à 128 g/min. En présence d'ultrasons (70 W), on observe une forte influence du débit (Figure 4 (b)). Plus le débit diminue, plus les particules sont fines. Ceci peut s'expliquer par un temps d'irradiation plus important.

Les évolutions des deux vitesses et du noyau en fonction du débit total d'injection des solutions de réactifs dans le pré-mélangeur sont représentées sur la Figure 4 (c) sans ultrasons et avec ultrasons à une puissance de 70 W. Dans la gamme des débits étudiés, sans ultrasons, il y a peu d'influence du débit sur les grandeurs calculées.

Avec ultrasons, la vitesse de nucléation diminue et la vitesse de croissance augmente, si on augmente le débit total. L'augmentation du temps de passage de la suspension dans le pré-mélangeur permet donc une augmentation de la vitesse de nucléation et une diminution de la vitesse de croissance qui sont à l'origine de la diminution de la taille des particules observée sur la distribution granulométrique complète. En revanche, il n'y a pas de variation monotone du noyau d'agglomération.

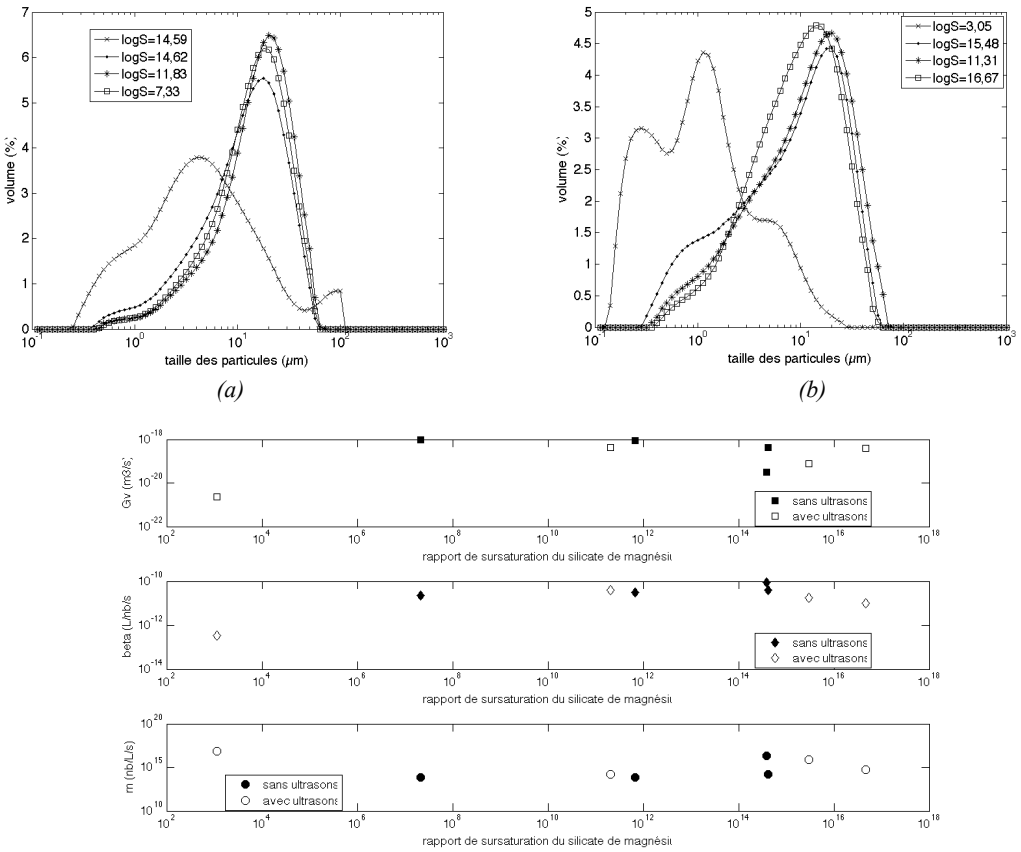


Figure 3. (a) Distributions de taille sans ultrasons ; (b) Distributions de taille avec ultrasons 34 W ; (c) Évolutions des vitesses de nucléation, de croissance et du noyau d'agglomération en fonction du rapport de sursaturation du silicate de magnésium pour différentes rapports de sursaturation avec et sans ultrasons (T=20 °C).

4. Conclusions et perspectives

L'étude expérimentale de l'opération de précipitation du silicate de magnésium a permis de déterminer les effets de différents paramètres opératoires sur les distributions de taille des particules formées. L'utilisation d'un pré-mélangeur équipé d'une sonde ultrasonore pour assurer le mélange des deux solutions de réactifs serait adaptée pour synthétiser les particules et agglomérats les plus fins et pour obtenir une suspension homogène. Ce pré-mélangeur améliore donc le mélange des réactifs. La sursaturation est ainsi plus homogène dans le volume réactionnel du mélangeur, ce qui conduit à une homogénéité des conditions de précipitation. Les vitesses de nucléation et de croissance et le noyau d'agglomération ont pu être calculés dans le pré-mélangeur, en fonction des paramètres opératoires. Le pré-mélangeur fonctionne en continu et a été supposé parfaitement agité. La détermination des deux vitesses et du noyau d'agglomération ont permis de mieux comprendre les effets de certains paramètres opératoires sur la taille des particules et agglomérats. L'utilisation des ultrasons pendant l'opération de précipitation favorise également la diminution de la taille des particules et agglomérats. Cette diminution est d'autant plus élevée que la puissance ultrasonore dissipée dans la suspension augmente. La diminution des molalités initiales des réactifs et des débits d'injection serait également favorable à la réduction de la taille des particules et agglomérats. L'effet des ultrasons pourrait être inhibé par une concentration en solide trop élevée. De plus, les paramètres pourraient ne pas agir de façon indépendante les uns des autres. Des travaux complémentaires seraient nécessaires pour essayer d'établir des lois liant paramètres opératoires (ultrasons) et vitesses de précipitation (nucléation, croissance et agglomération).

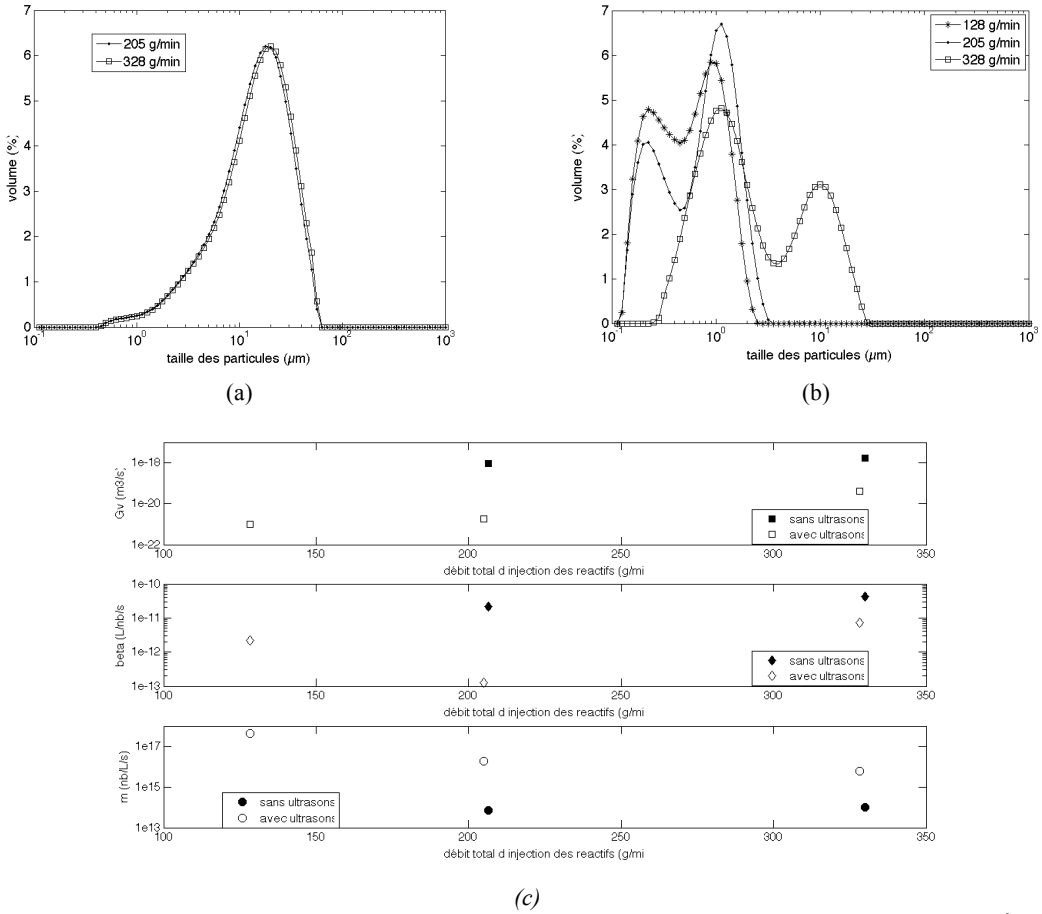


Figure 4. (a) Distributions de taille sans ultrasons ; (b) Distributions de taille avec ultrasons 70 W ; (c) Évolutions des vitesses de nucléation, de croissance et du noyau d'agglomération en fonction du débit total d'injection des solutions de réactifs avec et sans ultrasons (mode d'addition : pré-mélangeur, [$MgCl_2$;$6H_2O$]=0,73 mol/kg, [HCl]=1,00 mol/kg, T=20 °C).

Références

Dietemann, M., 2012, Étude de la précipitation du silicate de magnésium amorphe assistée par ultrasons : synthèse, caractérisation et modélisation, Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Toulouse

Charlton S.R., D. L., Parkhurst , 2011, Modules based on the geochemical model, PHREEQC for use in scripting and programming languages, Computers & Geosciences, 37 (10), 1653–1663

Franke, J. and A. Mersmann, 1995, The influence of the operational conditions on the precipitation process, Chemical Engineering Science 50.11, p. 1737 –1753

Gatumel C., 1997, Précipitation du sulfate de baryum sous ultrasons : effets sur le micromélange et sur la nucléation, Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Toulouse

Zauner, R. and A.G. Jones 2000, Mixing effects on product particle characteristics from semi-batch crystal precipitation, Chemical Engineering Research & Design 78. A6, p. 894–902

Remerciements

Les auteurs remercient l'Agence Nationale de la Recherche pour le financement du projet ANR-09-MAPR-0017.

Precipitation of amorphous magnesium silicate assisted by ultrasound

DIETEMANN Marie [(a)], BAILLON Fabien [(a)], ESPITALIER Fabienne [(a)], CALVET Rachel [(a)], ACCART Philippe [(a)], GREENHILL HOOPER Mike [(b)]

[(a)] Université de Toulouse, Mines Albi, CNRS UMR 5302, Centre RAPSODEE,
Campus Jarlard, 81013 ALBI cedex 9
[(b)] Imerys Talc,
2 place E. Bouillères 31036 TOULOUSE

Abstract

Natural talc is a very interesting filler for plastic and rubber materials and paints because it enables polymer matrix properties to be improved. Nano-sized particles are required to get a good dispersion of the solid in the polymer matrix. However, at the moment the main drawback in the use of natural talc is that, with a conventional milling process, nanometric particle sizes are difficult and expensive to obtain. A process of magnesium silicate synthesis made by ultrasound-assisted precipitation has been developed. Some process parameters (ultrasound power, initial reactants molalities and reactants flow rates) have effects on the particle-size distribution. The population balance is modelled and solved by moments method in the steady state to identify nucleation and growth rates and agglomeration kernel as a function of these process parameters and to understand how these parameters affect the particle-size distribution.

Keywords : population balance, precipitation, magnesium silicate, MSMPR crystallizer, ultrasound