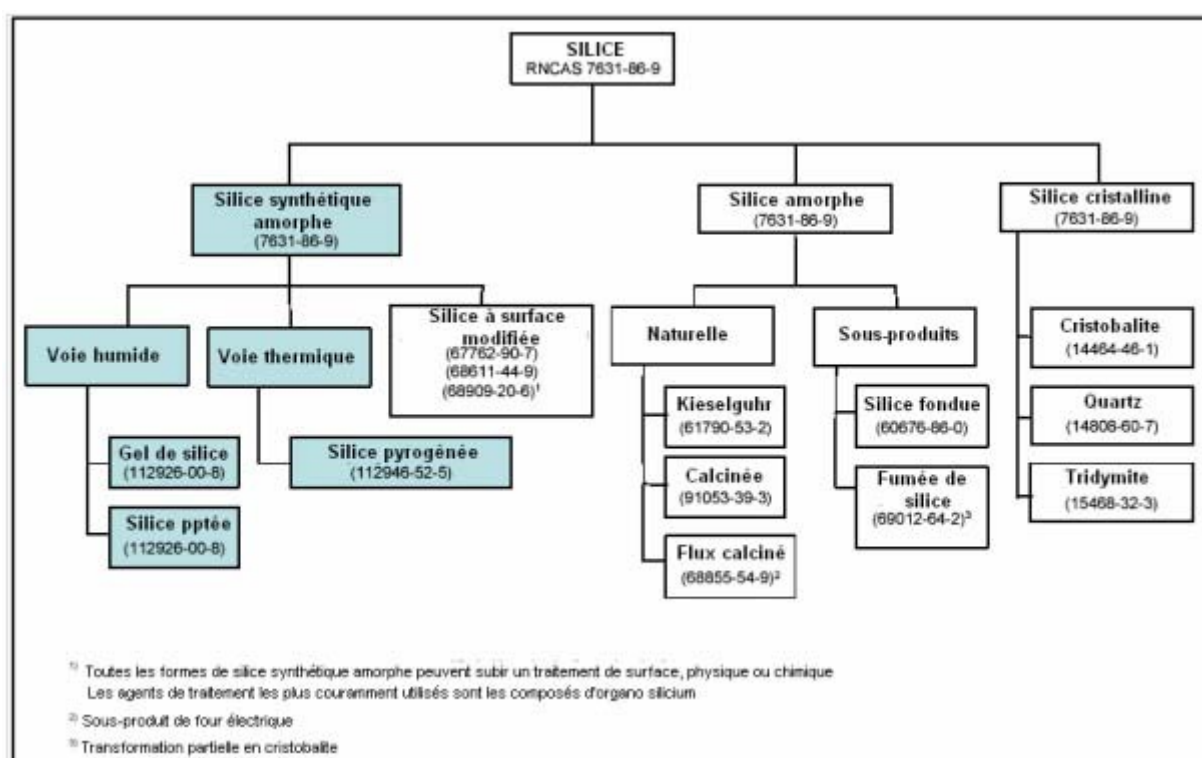


## SILICES SYNTHETIQUES 2006

Les silices synthétiques sont constituées de dioxyde de silicium de grande pureté. Elles se présentent sous forme d'une poudre blanche et leurs propriétés dépendent de leur mode de fabrication. On distingue généralement les procédés par voie humide permettant d'obtenir la silice précipitée, le gel et le sol de silice, des procédés par voie thermique permettant d'obtenir la silice pyrogénée, la silice à l'arc et la microsilice. Ces silices, amorphes, ne présentent pas de risque de silicose comme les silices cristallisées.

Les monocristaux de quartz sont constitués de silice ultrapure cristallisée sous la forme alpha du quartz. Ils sont préparés par croissance hydrothermale, en général, sur des cristaux de quartz naturel.

### Polymorphes de silice



Source : CEFIC-ASASP, 2002

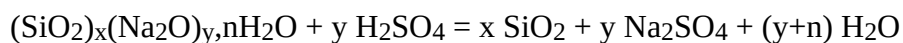
### Unités de production européennes de silice synthétique amorphe

Usines	Produit
Rheinfelden, Allemagne	silice pyrogénée
Barry, Royaume-Uni	silice pyrogénée
Antwerpen, Belgique	silice pyrogénée
Rheinfelden, Allemagne	silice pyrogénée
Wesseling, Allemagne	silice précipitée

Bonn-Beuel, Allemagne	silice précipitée
Zubillaga-Lantaron, Espagne	silice précipitée
Worms, Allemagne	gel de silice
Duren, Allemagne	silice précipitée
Hamina, Finlande	silice précipitée
Ostende, Belgique	silice précipitée
Uddevalla, Suède	silice précipitée
Warrington, Royaume-Uni	silice précipitée et gel de silice
Delfzijl, Pays-Bas	silice précipitée
Collonges au Mont d'Or, France	silice précipitée
Burghausen, Allemagne	silice pyrogénée
Nunchritz, Allemagne	silice pyrogénée

Source : CEFIC-ASASP, 2002

**Silices précipitées** : elles représentent 80 % de la production mondiale des silices amorphes synthétiques. Ces silices sont caractérisées par une grande porosité. Elles sont obtenues par action d'un acide (principalement [H2SO4](#), mais aussi [HCl](#), [CO2...](#)) sur une solution de silicate de sodium (de rapport molaire SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O compris entre 2 et 3,5). Le pH est maintenu supérieur à 7, la concentration de la solution est de 40 à 150 g de SiO<sub>2</sub>/L.



- Le silicate de sodium est préparé soit par fusion alcaline (avec [Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>](#)) à 1050-1100°C du sable naturel, soit par attaque à 180-220°C du sable par la [soude](#). En 2009, la production des Etats-Unis est de 890 000 t. En 2010, la production de l'Union européenne, comptée en silice contenue, est de 1,9 million de t, dont 874 000 t en Allemagne, 183 000 t en Italie, 163 000 t, en Espagne. La production turque est de 204 000 t. Autres utilisations du silicate de sodium : dans les [détergents](#), le collage des cartons, pour la préparation des [zéolithes](#).

- Consommation par t de silice précipitée par H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, le silicate étant préparé par fusion alcaline :

Sable : 1 050 kg

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> : 500 kg

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 430 kg

Propriétés : insolubles dans les acides (sauf [HF](#)) et solubles dans les solutions basiques (de pH > 9). Surface spécifique de 20 à 600 m<sup>2</sup>/g. Les groupes silanols (Si-O-H) présents en surface leur confèrent leur caractère hydrophile. L'eau physisorbée peut être éliminée à 180°C.

Productions : en 2010, la production de l'Union européenne est de 602 000 t dont 235 000 t en Allemagne et 181 000 t en France.

Producteurs : [Rhodia](#), membre du groupe Solvay, produit des silices précipitées dans 8 sites dont Collonges-au-Mont-d'Or, en France, Chicago Heights (Illinois, Etats-Unis) avec 64 000 t/an, Qingdao (province de Shandong, Chine) avec 2 sites de production, Inchéon (Corée du Sud), Paulinia (Brésil), Barquisimeto (Vénézuéla), Livorno (Italie). Au total, Rhodia produit 360 000 t/an. Autre producteur mondial important : [Evonik](#) (Allemagne).

Situation française : production par Rhodia ([Solvay](#)) à Collonges-au-Mont-d'Or (69).

Utilisations : principalement le renforcement des [élastomères](#) des semelles des chaussures de sport, en remplacement des [noirs de carbone](#) qui présentent l'inconvénient de laisser des traces noires sur le sol.

Dans les pneumatiques (pneus verts), en association avec le noir de carbone jusqu'à 50-50, elles diminuent de 30 % leur résistance au roulement et ainsi entraînent une consommation moindre d'essence de 4,5 %. Leur adhérence au caoutchouc est assurée par un organosilane. Des pneus ne contenant que de la silice à la place du noir de carbone peuvent être colorés dans la masse.

Dans les dentifrices elles apportent leur pouvoir polissant et nettoyant et permettent de régler la rhéologie des pâtes.

Pouvant adsorber 2 fois leur masse de liquide, elles sont utilisées comme support de liquides visqueux et hygroscopiques afin de les transformer en poudre sèche (vitamines A et E...). Fixant l'humidité, elles s'opposent à la prise en masse de poudres (antimottage) et ainsi sont utilisées comme fluidifiant du sel de table, de la poudre de café, du sucre glace... Utilisées dans la fabrication de papiers spéciaux : comme couche barrière pour éviter la pénétration du solvant de l'adhésif dans le papier des étiquettes autocollantes.

Elles sont utilisées comme activateur des [bétons](#) projetés à la place de l'aluminate de calcium.

**Gel de silice** (silicagel) : obtenu de la même façon que les silices précipitées mais à pH < 7. La suspension d'hydrogel formé est filtrée, lavée et séchée. Sans frittage on obtient un aérogel, avec frittage, un xérogel. Très poreux (sa surface spécifique est comprise entre 300 et 1000 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, avec un diamètre des pores d'environ 2,5 nm), très hydrophile, il peut adsorber de l'eau jusqu'à plus de 40 % de sa masse.

	% en poids
SiO <sub>2</sub>	>95
Na <sub>2</sub> O	0,2-2,4
Sulfates comptés en SO <sub>3</sub>	0,2-3,0

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0,05
Traces d'oxydes	<0,07

Composition d'une silice précipitée ou d'un gel de silice synthétique amorphe classique [49, CEFIC-ASASP, 2002]

**Production** : les capacités annuelles de production mondiale étaient, en 1996, de 92 000 t et, en 2000, la production européenne était de 34 600 t.

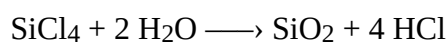
**Utilisations** : comme agent desséchant dans les laboratoires. L'industrie des dentifrices et des cosmétiques utilise du gel de silice comme abrasif et épaississant.

**Sols de silice** (silice colloïdale) : ce sont des suspensions stables, dans l'eau, de particules quasi sphériques (de 10 à 100 nm de diamètre), de concentration en SiO<sub>2</sub> en général inférieure à 50 % en masse. Obtenus par passage d'une solution de silicate de sodium sur des résines échangeuses de cations.

**Production** : les capacités annuelles de production mondiale étaient, en 1996, de 44 000 t.

**Utilisations** : agent de polissage des plaquettes de silicium pour applications en microélectronique. Après coagulation, utilisés comme liant de produits réfractaires, précurseur pour la fabrication de fibres minérales de silice, support de catalyseurs, donnent des propriétés antisalissantes et antistatiques aux revêtements de sols ainsi que dans des textiles, clarifient des boissons et également incorporés comme charges dans les vernis et les peintures.

**Silice pyrogénée ou de pyrohydrolyse** : elle est formée par hydrolyse de SiCl<sub>4</sub> à 1000°C.



- De haute pureté (>99,8 % en silice), elle présente un faible caractère hydrophile (pas de microporosité).

	% en poids
SiO <sub>2</sub>	>99,8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0,05
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,003
HCl	0,025
TiO <sub>2</sub>	<0,03
Na <sub>2</sub> O	0,0009



Source : Composition d'une silice pyrogénée synthétique amorphe classique [49,

CEFIC-ASASP, 2002]

Productions : les capacités annuelles de production mondiale étaient, en 1996, de 115 000 t et, en 2000, la production européenne de 72 000 t.

Producteurs : principaux producteurs, en part de marchés, en 2006.

<u>Evonik</u> (Allemagne)	42 %
<u>Cabot</u> (Etats-Unis)	23 %
<u>Wacker AG</u> (Allemagne)	21 %

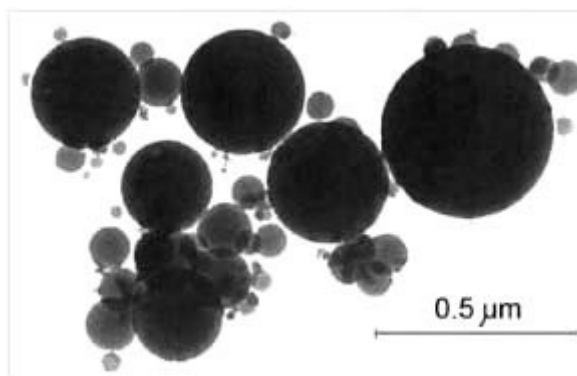
Source : bulletin économique du CIRAC, oct 2007.

- Utilisées pour renforcer les élastomères silicones et les résines PVC ainsi que comme additifs dans les encres et les adhésifs. Elles sont également employées dans les industries agroalimentaire et pharmaceutique pour épaissir les liquides ou faciliter l'écoulement des poudres et empêcher leur prise en masse.

**Silices à l'arc** : elles sont obtenues par fusion, à 1800-2100°C, de sable de grande pureté (pureté en SiO<sub>2</sub> supérieure à 99,8 % en masse), à l'arc électrique, pendant environ 15 h. Le verre de silice obtenu est coulé en lingots qui sont ensuite broyés. Elles présentent une résistance importante aux chocs thermiques et ont une faible conductibilité thermique. Elles sont utilisées pour l'encapsulation de composants électroniques.

Productions : Les capacités mondiales de production étaient, en 1996, de 150 000 t.

**Microsilice** (ou fumée de silice) : sous-produit de la fabrication du silicium, du ferro-silicium et des silico-alliages. Les particules, amorphes, ont des dimensions de 0,01 à 1 μm. Les particules, possédant une surface spécifique de 15 à 25 m<sup>2</sup>/g, sont très réactives.



Source : <http://www.concrete.elkem.com/dav/2c7d946881.pdf>

Jusqu'en 1985, cette silice n'était pas valorisée. Ces "poussières" étaient d'abord rejetées dans l'atmosphère puis, pour protéger l'environnement, récupérées par filtration des fumées et placées en décharge.

Productions : la production mondiale est estimée à 600 000 t/an.

Producteurs : le n°1 mondial est Elkem (Norvège), filiale du groupe chinois Bluestar. Le groupe FerroAtlantica, produit 169 000 t/an, avec 6 usines en France, 5 en Espagne, 2 en Afrique du Sud, 1 au Vénézuéla, 1 en Chine.

Situation française : production par Ferropem, filiale du groupe espagnol FerroAtlantica, de 61 000 t/an de fumée de silice, dans les usines suivantes :

- Angletfort (01) : 13 000 t/an lors de la production de silicium.
  - Château Feuillet (73) : 10 000 t/an lors de production de silicium, ferrosilicium et silico-calcium.
  - Montricher (73) : 12 000 t/an, lors de la production de silicium.
  - Les Clavaux (38) : 12 000 t/an lors de la production de silicium.
  - Laudun (30) : 10 000 t/an, lors de la production de silicium et de ferrosilicium.
  - Pierrefitte (65) : 4 000 t/an, lors de la production de silico et ferroalliages.
- Utilisée dans les bétons hautes performances, à des teneurs d'environ 10 %. Elle augmente la fluidité, la résistance à la compression (qui passe, à 28 jours, de 20-40 MPa à 60-120 MPa) et diminue la perméabilité (voir le chapitre ciments). Les particules de fumée de silice réagissent avec l'hydroxyde de calcium libéré lors de l'hydratation du ciment en donnant un silicate de calcium hydraté faisant prise comme le ciment.

**Cristaux monocristallins de quartz alpha** (de haute pureté) : élaborés, depuis 1955, date de la première mise sur le marché, par croissance hydrothermale à partir d'une solution de SiO<sub>2</sub> dans NaOH, à 360°C et 1,7 kbar. Il faut environ 2 mois pour obtenir un quartz d'un kg par croissance à partir de lames minces orientées de quartz naturel. Des quartz de 7 kg peuvent être ainsi obtenus. Afin de garantir l'approvisionnement du pays en germes de croissance, fin septembre 2011, le stock des Etats-Unis s'élève à 7 134 kg de quartz naturel avec des cristaux de 0,2 à 10 kg.

- La production mondiale est estimée à 4 000 t/an (45 % en Asie, 30 % en Amérique du Nord, 20 % en Russie).
- Producteurs : Sawyer, à Eastlake, Ohio, aux Etats-Unis, Quartz Palitra (groupe Mineral), à Alexandrov, région de Vladimir, Russie.
- En France, Gemma Quartz & Crystal, ex Société Industrielle des Combustibles Nucléaires (SICN, Areva), à Annecy, produit du quartz de très haute qualité avec, en 2012, une production de 2,5 t/an de cristaux de quartz brut, dans 4 autoclaves. La durée de croissance peut atteindre 6 mois.
- Utilisés comme matériau piézo-électrique (dans les filtres de fréquence, l'électromécanique (déplacements du microscope à effet tunnel), montres...).