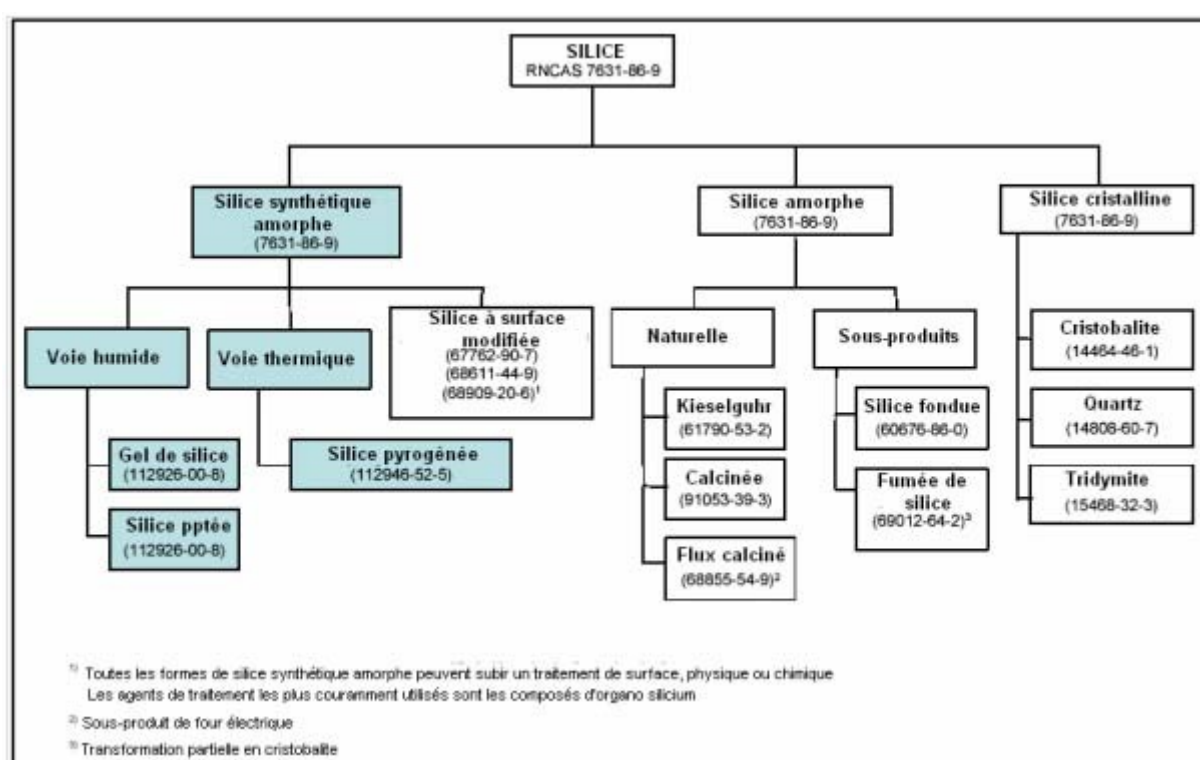


SILICES SYNTHETIQUES 2015

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 élevé 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

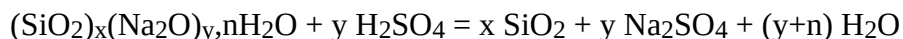
Usines	Produit
Rheinfelden, Allemagne	silice pyrogénée
Wesseling, Allemagne	silice précipitée
Bonn-Beuel, Allemagne	silice précipitée
Worms, Allemagne	gel de silice
Duren, Allemagne	silice précipitée

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

Source : CEFIC-ASASP, 2002

En 2014, la production mondiale de silices synthétiques (précipitées, pyrogénées, gels et sols) est de 2,7 millions de t. En 2015, la production de l'Union européenne est de 628 303 t dont 224 572 t en Allemagne, 220 661 t en France, 69 968 t en Espagne, 31 152 t en Italie, 25 691 t en Belgique.

Silices précipitées : elles représentent, avec 2,1 millions de t, 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 SiO₂/Na₂O 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 SiO₂/L.



- Le silicate de sodium est préparé soit par fusion alcaline (avec [Na₂CO₃](#)), à 1050-1100°C, du sable naturel, soit par attaque à 180-220°C du sable par la [soude](#). En 2015, la production de l'Union européenne, comptée en silice contenue, est de 1,668 million de t, dont 857 172 t en Allemagne, 326 172 t en Espagne, 91 832 t en Italie, 31 181 t en France. 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 H₂SO₄, le silicate étant préparé par fusion alcaline :

Sable : 1 050 kg

Na₂CO₃ : 500 kg

H₂SO₄ : 430 kg

Propriétés : insolubles dans les acides (sauf [HF](#)) et solubles dans les solutions basiques (de pH > 9). Surface spécifique de 20 à 600 m²/g. Les groupes silanols (Si-O-H) présents en surface leur confèrent leur caractère hydrophile. L'eau physisorbée peut être éliminée à 180°C.

Principaux producteurs :

- [Solvay](#), produit des silices précipitées dans 9 sites dont Collonges-au-Mont-d'Or, en France, Chicago Heights (Illinois, Etats-Unis), Qingdao (province de Shandong, Chine) avec 2 sites de production et 112 000 t/an, Inchéon (Corée du Sud), dont une partie de la production devrait, en 2017, être transférée à Gunsan, qui produira 80 000 t/an, Paulinia (Brésil), Barquisimeto (Venezuela), Livorno (Italie) et Wloclawek (Pologne) avec 85 000 t/an. Au total, Solvay produit près de 500 000 t/an.

Autres producteurs mondiaux importants :

- [Evonik](#) (Allemagne), dans 9 sites, aux Etats-Unis à Chester, en Pennsylvanie, en Thaïlande à Map Ta Phut, en Allemagne à Wesseling, en Espagne à Zubillaga-Lantaran, en Turquie à Adapazari, en Inde à Gajraula, au Japon à Akoh, à Taïwan à Ta Yuan, en Chine dans une joint venture à Nanping et au Brésil à São Paulo. Fin 2016, Evonik a annoncé l'acquisition des activités dans la silice de [J.M. Huber Corporation](#) (Etats-Unis), qui possède des unités de production aux Etats-Unis à Etowa, dans le Tennessee et Havre de Grace dans le Maryland, en Chine à Qingdao, avec 40 000 t/an, en Belgique à Ostende, en Finlande à Hamine, en Inde à Jhagadia.

- [PPG](#) (Etats-Unis), aux Etats-Unis à Lake Charles, en Louisiane et Barberton, dans l'Ohio et aux Pays Bas à Delfzijl.

Situation française : production par [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 m².g⁻¹, 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 ₂	> 95
Na ₂ O	0,2-2,4
Sulfates comptés en SO ₃	0,2-3,0
Fe ₂ O ₃	< 0,05
Traces d'oxydes	< 0,07

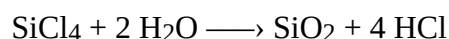
Composition d'une silice précipitée ou d'un gel de silice synthétique amorphe classique [49, CEFIC-ASASP, 2002]

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 SiO₂ en général inférieure à 50 % en masse. Obtenus par passage d'une solution de silicate de sodium sur des résines échangeuses de cations.

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 anti salissantes 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](#).

Silices pyrogénées ou de pyrohydrolyse : elle sont formées par hydrolyse de SiCl₄ à 1000°C.



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

	% en poids
SiO ₂	> 99,8
Al ₂ O ₃	< 0,05
Fe ₂ O ₃	0,003

HCl	0,025
TiO ₂	< 0,03
Na ₂ O	0,0009

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

CEFIC-ASASP, 2002]

Production : en 2015, la capacité de production chinoise a atteint 100 000 t/an.

Producteurs :

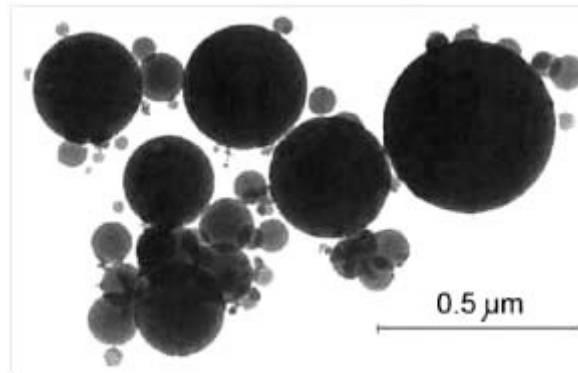
- **Evonik** (Allemagne) exploite 8 usines, en Allemagne à Rheinfelden et Leverkusen, aux Etats-Unis à Mobile et Waterford, en Belgique à Anvers, en France à Roussillon, au Japon à Yokkaichi, en Thaïlande à Map Ta Phut.
- **Cabot** (Etats-Unis), aux Etats-Unis à Tuscola, dans l'Illinois, à Midland, dans le Michigan et à Billerica, au Massachusetts, en Chine dans la province de Jiangxi, au Royaume Uni à Barry, en Allemagne à Rheinfelden, en Inde avec 50 % d'une usine à Mettur Dam.
- **Wacker** (Allemagne), en Allemagne à Burghausen et Nünchritz et en Chine à Zhangjiagang, dans une joint venture avec Dow Corning.

Situation française : production par **Evonik**, à Roussillon (38), avec une capacité de production de 8 000 t/an.

Utilisations : afin de renforcer les élastomères silicones et les résines PVC ainsi que comme additif 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 SiO₂ 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.

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 m²/g, sont très réactives.



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

La production d'une tonne de silicium génère de 400 à 500 kg de fumée de silice. Une tonne de ferrosilicium (à 75%), de 200 à 250 kg.

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 1,5 million de t/an.

Producteurs :

Le groupe FerroGlobe, possède des capacités de production de 186 500 t/an, avec des usines en France, en Espagne à Cee avec 3 500 t/an, Dumbría avec 14 500 t/an et Sabón avec 17 000 t/an, en Afrique du Sud à Polokwane avec 25 000 t/an et Rand Carbide avec 16 500 t/an, au Venezuela avec 22 000 t/an. En 2015, les ventes ont été de 154 683 t. Produit également de la fumée de silice, aux Etat-Unis, au travers de sa filiale, Norchem, dans l'Ohio, à Beverly, dans l'Alabama, à Selma et Bridgeport, en Virginie Occidentale à Alloy, dans l'état de New York à Niagara Falls.

Situation française : production par Ferropem, filiale du groupe espagnol FerroGlobe, de 76 000 t/an de fumée de silice, dans les usines suivantes :

- Angletfort (01) : 18 500 t/an lors de la production de silicium.
- Château Feuillet (73) : 12 000 t/an lors de production de silicium, ferrosilicium et silico-calcium.
- Montricher (73) : 13 500 t/an, lors de la production de silicium.
- Les Clavaux (38) : 15 000 t/an lors de la production de silicium.
- Laudun (30) : 13 000 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.

Elkem (Norvège), filiale du groupe chinois Bluestar, produit de la microsiline en Norvège, à Bremanger, Salten et Thamshavn, et commercialise 250 000 t/an dont 100 000 t/an provenant d'autres producteurs.

- 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 SiO₂ 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 2015, le stock des Etats-Unis s'élève à 7 148 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, 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.
- La consommation des Etats-Unis, en 2014, est de 1 600 kg.
- Utilisés comme matériau piézo-électrique (dans les filtres de fréquence, l'électromécanique (déplacements du microscope à effet tunnel), montres...).