

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de La Recherche Scientifique

## Ecole Nationale Polytechnique



Département génie chimique

*Projet de fin d'étude*

*Thème*

**Modélisation du broyage fin humide de la  
diatomite d'Algérie dans un broyeur à  
boulets en céramique**

***Réalisé par :***  
Mr. M. ZIDANI

***Proposé par:***  
Pr. O. HADJADJ-AOUL

Année universitaire : 2005/2006

## **REMERCIEMENT**

Mes remerciements s'adressent en premier lieu à notre Dieu pour m'avoir donné l'esprit et les moyennes pour arriver à ce stade de connaissance.

Nous tiens à exprimer toutes mes gratitude à Monsieur le Professeur O.HADJADJ-AOUL, pour m'avoir permis d'entreprendre ce projet. Sa compétence scientifique et ses précieux conseils ont permis de conduire cette étude avec succès qu'il soit ici remercié pour tout ce qu'il m'a apporté.

Je remercie mes parents qui n'ont jamais cessé de sacrifier leurs temps pour me permettre de gagner le mien, mes frères et soeurs qui ont été toujours à mes cotés durant tout mon parcours et mes amis pour leur aide et leurs encouragements.

J'exprime toute mes gratitude aux membres de jury pour avoir accepté de juger ce modeste travail et pour l'honneur qu'il m'a fait en président cette soutenance.

Que tous les enseignants du département du génie chimique et de l'école national polytechnique trouvent ici l'expression de mes sincères gratitude pour les efforts qu'ils n'ont cessé de prodiguer pour notre bonne formation.

Enfin, mes profondes sympathies vont à toutes les personnes qui ont contribué, de prés ou de loin, à la réalisation de ce travail.

HamzaMustapha

## ملخص

الهدف من هذا العمل هو إيجاد عبارة رياضية لتمثيل ، سحق دقيق رطب المشطورات المتواجدة بمستغانم في مسحاق ذو الكرويات . في المرحلة الوالي تطرقنا الي دراسة انواع سليس و استعمالها في الصناعات المختلفة. ثم تطرقنا الي دراسة السحق. في الفصل الاخير توجهنا الي دراسة الاعمال التطبيقية التي تمت من قبل و مثلناهم رياضيا. تم تمثيل المساحة و القطر بدلالة الزمى.

**الكلمات الأساسية: سليس عديم الشكل، المشطورات، سحق دقيق رطب، مسحاق ذو الكرويات**

## Résumé

L'objectif de ce travail est la modélisation du broyage fin humide de la diatomite d'Algérie dans un broyeur à boulets en céramique. Dans une première partie, il a été procédé à l'étude des différents types de la silice ainsi que leurs utilisation dans l'industrie. Ensuite, on a passé en revue tous les aspects théoriques du broyage y compris une étude sur le dimensionnement des broyeurs à boulets. Le dernier chapitre est consacré à l'établissement de deux modèles mathématique de la variation de la surface spécifique en fonction du temps de broyage et le diamètre moyen des particules en fonction du temps de broyage.

**Mots clés: Silice, Diatomite, Broyage fin humide, Broyeur à boulets.**

## Abstract

The objective of this work is the modelling of the fine wet grinding *Diatomaceous earth* of Algeria in a ball mill out of ceramics. In a first part, it was preceded to the study of the various types of silica like their use in industry. Then, one passed in re-examined all the theoretical aspects grinding including a study on the dimensioning of the balls ball mill. The final chapter is devoted to the establishment of two mathematical models of the variation of specific surface according to the time of grinding and the average diameter of the particles according to the time of grinding.

**Key words: silica, Diatomaceous earth, Fine wet grinding, Ball mill.**

## Sommaire

### CHAPITRE PREMIER

<b>I- La silice .....</b>	<b>1</b>
I.1- Les silices synthétiques .....	1
A- Silices précipitées.....	1
B- Gel de silice ou silcagel .....	3
C- Sols de silice ou silice colloïdale.....	3
D- silice de pyrohydrolyse .....	4
E- Silices à l'arc .....	4
F- Microsilice (fumée de silice).....	4
G- Monocristaux du quartz .....	4
I.2- La silice naturelle.....	4
A. La diatomite .....	4
C- la silice pour l'industrie .....	7
I.3- Les silices pyrogénées .....	7
I.3.1- Vaporisation de la silice .....	7
<b>II- Propriétés de la silice .....</b>	<b>12</b>
II.1- Structure de la silice cristalline .....	12
II.2- Propriétés chimiques de la silice .....	13
A- Adsorption et désorption d'eau.....	14
B- Solubilité.....	14
C- Propriétés acide-base .....	15
II.3- Toxicité : .....	16
<b>III- L'état de surface de la silice .....</b>	<b>18</b>
<b>IV- Caractérisations physico-chimique d'une silice pulvérulente .....</b>	<b>19</b>
IV.1- Granulométrie .....	19
IV.2- Surface spécifique.....	20
IV.3- Porosité .....	20
IV.4- Teneur en carbone.....	21

### CHAPITRE DEUXIEME

<b>I- Aspects théoriques du broyage .....</b>	<b>22</b>
I.1- Généralités sur la fissuration et la rupture des matériaux rocheux :.....	22
I.2- Caractérisation de la broyabilité des matériaux.....	23
I.3- Conséquences superficielle et structurales de la fragmentation .....	24
I.3.1- Changements d'état des solides et les réactions mécanico-chimique .....	25
I.3.2- Transformations polymorphes .....	27
I.3.3- la formation des couches amorphes (cas du quartz).....	29
I.3.4- Le taux d'activité .....	33
I.3.5- Réactions mécanico-chimique .....	35
I.3.6- Modification de l'énergétique superficielle.....	37
<b>II- Dimensionnement des broyeurs à barres et à boulets .....</b>	<b>42</b>
II.1- Détermination de la tailles des barres et des boulets.....	47
II.2- Estimation de l'usure des blindages et des corps broyants .....	48

### CHAPITRE TROISIEME

<b>I- Expérimentation .....</b>	<b>50</b>
I.1- Techniques d'analyses .....	50
I.1.1- Caractérisation de la taille .....	50
I.2- Essais préliminaires de broyage dans un broyeur à boulets en céramique .....	52

**CHAPITRE QUATRIEME**

<b>I- Résultats et discussions .....</b>	<b>54</b>
<b>II- Modélisation .....</b>	<b>57</b>
<b>III- Critique des résultats .....</b>	<b>58</b>

## **Introduction :**

La silice amorphe trouve nombre d'applications dans divers domaines des industries pharmaceutiques et notamment cosmétiques. En outre, la silice amorphe est utilisée dans diverses formes galéniques comme excipient ou principe actif. Elle sert pour absorber les liquides, modifier leur viscosité, améliorer l'écoulement, la manipulation et la conservation des poudres.

Les silices utilisées en pharmacie ou en cosmétologie sont des silices pulvérulentes amorphes. Elles ne disposent pas de réseau cristallin, contrairement aux silices cristallines comme le quartz, la tridymite ou la cristobalite, qui elles sont constituées de réseaux cristallins [1]. Des études antérieures sur la diatomite ont montrées que celle-ci constitue une des ressources potentielles de silice amorphe. La diatomite ou kieselguhr est, en effet, un minerai constitué en grande proportion de silice amorphe et de silice cristalline indésirable, comme le quartz qu'il faut absolument éliminer pour l'application envisagée. La présence de la silice sous forme cristalline dans des produits de consommation par voie orale ou autre peut être pathologique et entraîne parfois la silicose.

Pour valoriser la diatomite d'Algérie, il nous paraît intéressant d'éliminer le quartz du contenu de cette diatomite par broyage. Le broyage est l'un des procédés très courant dans l'industrie. Ce recours se justifie dans la réduction de la taille des particules et l'augmentation de la surface spécifique. Pour l'option du broyage fin par voie humide, engendrant une amorphisation de la silice cristalline ou quartz, nous tentons de modéliser ce broyage. Il s'agit du broyage de pulpes de diatomites brutes dans un broyeur à boulets en céramique. Pour cela, il a été établi un modèle simplifié qui reflète le processus réel. Deux corrélations ont été évaluées à savoir l'évolution du diamètre et de la surface spécifique des particules des diatomites étudiées.

# **CHAPITRE PREMIER**

## **La silice**

La silice ( $\text{SiO}_2$ , dioxyde de silice) est l'un des oxydes les plus répandus sur la croûte terrestre. Elle se trouve dans la nature sous les formes amorphe (opale) ou cristalline (quartz, cristobalite et tridymite). Les silices pulvérulentes amorphes sont principalement utilisées en tant que substances auxiliaires pharmaceutiques. La connaissance de leurs propriétés chimiques et physico-chimiques permet de mieux comprendre leur rôle et d'optimiser leur emploi dans une préparation [1].

Le silicium, symbole Si, numéro atomique 14, masse atomique 28, est le second des éléments les plus abondants à la surface de la terre. Constituant 27,5% de la masse de l'écorce terrestre, il se place loin derrière l'élément le plus abondant, l'oxygène, qui représente 49,2%. Le silicium n'existe pas à l'état libre dans la nature, on ne le trouve qu'au degré d'oxydation +4, l'oxydant étant principalement l'oxygène. Les oxydes de silicium, sous forme de silice et de silicates, constituent à eux seuls près des trois-quarts en masse de l'écorce terrestre. Le sable, le granit, l'amiante, l'argile, le mica, le silex sont quelques exemples de minéraux communs constitués de silicates de différents métaux. Le quartz, cristal de roche, l'améthyste, l'agate, le jaspe et l'opale sont quelques exemples de silicates plus rares [2].

De nos jours, les oxydes de silicium sont plus rarement utilisés en tant que principe actif. Pourtant, la silice est considérée en tant que substance auxiliaire pharmaceutique et elle est très utilisée dans l'industrie pharmaceutique pour ses qualités physico-chimiques [2].

### **I- La silice**

Il existe deux types de silices : la silice naturelle et la silice synthétique

#### **I.1- Les silices synthétiques**

Ces silices (sauf les monocristaux du quartz) sont amorphes. En conséquence, elles ne présentent pas de risque de silicose comme les silices cristallisées [3].

#### **A- Silices précipitées**

Elles représentent 80% de la production mondiale des silices amorphes synthétiques. Elles sont obtenues par action d'acide (principalement  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , mais aussi  $\text{HCl}$ ) sur une solution de silicate de sodium le pH étant maintenu au dessus de 7 [1].

La **figure 1**, ci-après, schématise grossièrement le mode industriel de préparation de la silice à partir de silicates alcalins. Chaque étape de fabrication a une influence sur la silice pulvérulente obtenue en produit final.

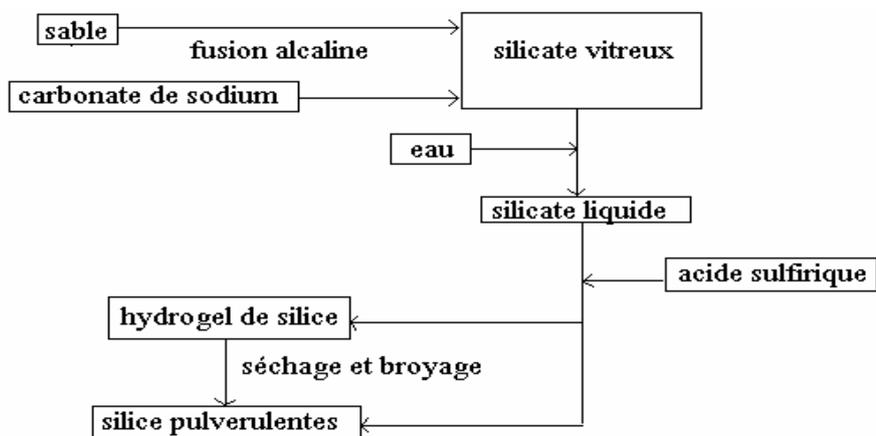


Figure 1 - Préparation industrielle des silices pulvérulentes.

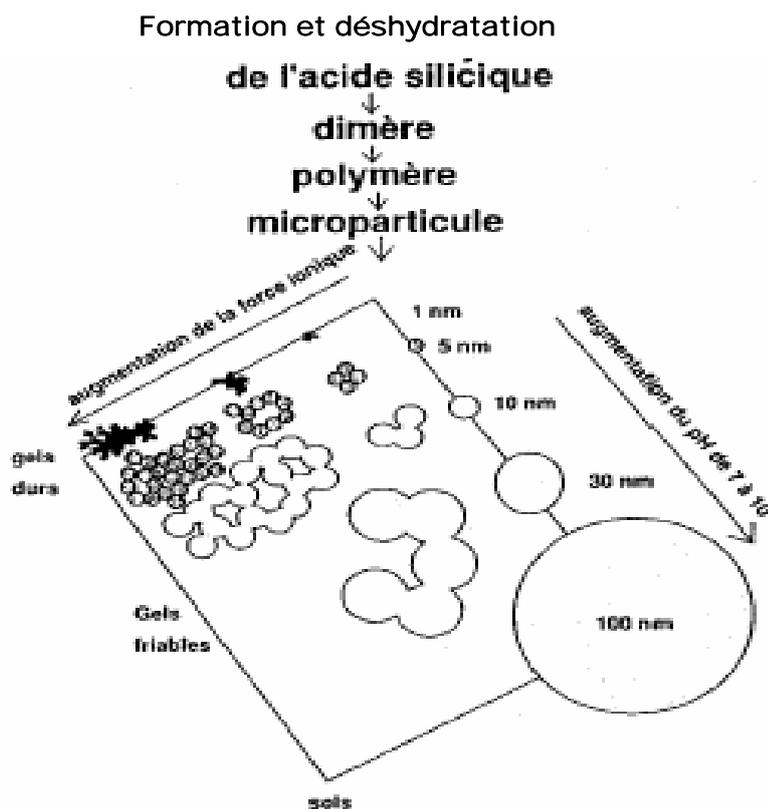
L'acide silicique formé se polymérise plus ou moins rapidement.



Nombre de paramètres interviennent dans cette étape. On peut citer le pH, la température, les concentrations, l'agitation, la force ionique et la durée de la réaction.

Selon que l'acide silicique se déshydrate en silice, on peut obtenir principalement des gels de silice de consistance et dureté variables ou bien des silices pulvérulentes à particules sphériques de granulométrie, porosité et surface variables. La **figure 2** illustre l'effet du pH et de la force ionique sur le produit final obtenu [1].

Lorsque le pH de la solution de silicate est brutalement diminué jusqu'à des valeurs acides (pH < 7), des microparticules de silice de 1 nm s'agglomèrent en un réseau dense ; il y a formation d'un gel de silice dur. Si le pH est très progressivement réduit jusqu'à des valeurs de 7 à 10, de plus grosses particules de silice se forment (de diamètre 10-100 nm). L'effet des sels est de réduire les répulsions électrostatiques entre grains de silice chargés négativement aux valeurs de pH > 8, et donc de favoriser la formation de gels au détriment de l'augmentation de la taille des particules qui conduit plutôt à l'obtention de silices pulvérulentes [1].



**Figure 2 :** Effet du pH de précipitation et de la force ionique sur la taille des particules de base d'une silice pulvérulente [1]

### **B- Gel de silice ou silcagel**

Obtenu de la même façon que les silices précipitées, à  $\text{PH} < 7$ . La suspension d'hyrogel formé est filtrée, lavée et séchée. Sans frittage on obtient un aérogel, avec frittage, un xérogel très poreux et de surface spécifique de  $300\text{-}1000\text{m}^2/\text{g}$ , il peut adsorber de l'eau jusqu'à plus de 40% de masse [3]

### **C- Sols de silice ou silice colloïdale**

Ce sont des suspensions stables dans l'eau de particules quasi-sphériques, de concentration en  $\text{SiO}_2 < 50\%$  en masse. Obtenus par passage d'une solution de silicate de sodium sur des résines échangeuses de cations [3].

### **D- silice de pyrohydrolyse**

Formée par hydrolyse de  $\text{SiCl}_4$  à  $1000^\circ\text{C}$ , selon la réaction (3) de haute pureté (99,7%), présente un faible caractère hydrophile [3].



### **E- Silices à l'arc**

Obtenues par fusion, à  $1800 - 2100^\circ\text{C}$  de sable de grande pureté, à l'arc électrique, pendant environ 15 heures. Le verre de silice est coulé en lingots qui sont ensuite broyés [3].

### **F- Microsilice (fumée de silice)**

C'est un sous-produit de la fabrication du silicium, du ferrosilicium et des silico-alliages. Les particules, amorphes, ont des dimensions de 0,01 à 1 mm. Jusqu'à 1985, cette silice n'était pas encore valorisée, les poussières étaient d'abord rejetées dans l'atmosphère, puis, pour protéger l'environnement, récupérées par filtration des fumées et placées en décharge [3].

### **G- Monocristaux du quartz**

Elaborés par croissance hydrothermale à partir d'une solution de  $\text{SiO}_2$  dans  $\text{NaOH}$  à  $360^\circ\text{C}$  et sous 1,7 Kbar. Il faut environ deux mois pour obtenir un quartz d'un kilogramme par croissance à partir du quartz naturel [3].

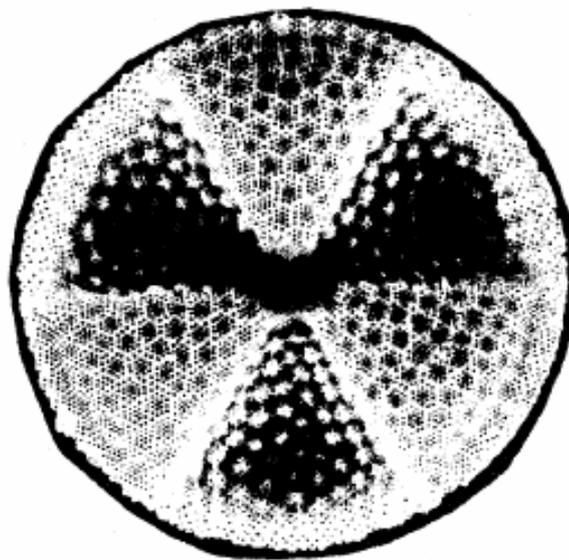
## **I.2- La silice naturelle**

### **A. La diatomite**

La diatomite est une carapace siliceuse dont les dépôts se sont formés il y a quelques milliers d'années. Ces dépôts géologiques sont des squelettes fossilisés d'organismes unicellulaires. La diatomite ou kieselguhr est une roche poreuse très légère et tendre. Elle est constituée de silice hydratée et peut receler, dans quelques cas, une teneur variable d'argile. La silice hydratée est appelée également acide silicique naturel, silice fossile, terre de diatomée ou d'infusoire, tripoli terre à mouler (en raison de certaine provenance). Elle s'est développée il y a environ 3,5 milliards d'années après la formation de la terre. Ces algues étaient toujours associées à des formes de silice soluble ou colloïdale. La silice dissoute est utilisée pour constituer un squelette externe. La **figure (3)** présente le squelette intact d'une diatomée. On notera la géométrie régulière de la structure siliceuse très poreuse. La terre de diatomées est constituée par les squelettes plus ou moins brisés de diatomées déposés au cours des millénaires.

Leur long séjour dans l'eau de mer a provoqué des microcristallisations. Une fois lavée et tamisée, la terre de diatomées est une source de silice pulvérulente naturelle. Le squelette siliceux de cette algue est formé de deux moitiés qui s'emboîtent à la manière d'un pilulier. On note la structure extrêmement poreuse de ce squelette. Le diamètre moyen des macropores disposés géométriquement et visibles au microscope électronique est de l'ordre de 100nm. La structure siliceuse porte en plus des micropores non visibles [4].

On distingue deux types de diatomées, les diatomées des gisements lacustres ou d'eaux douces formées dans un contexte volcanique et les diatomées des gisements marins issues des zones de remontée des courants froids. Quant aux dimensions des diatomées, elles s'évaluent au micron ( $\mu\text{m}$ ). Elles varient entre 5 et 400  $\mu\text{m}$ . A présent, il existe plus de 160 000 espèces, dont 400 environ proviennent de l'eau douce. Chaque espèce est de forme différente et la surface de chacune d'elle se caractérise par une ornementation spéciale [4].



**Figure 3** - Une diatomée intacte

### **A.1- Propriétés de la diatomite**

La diatomite est caractérisée par sa faible masse volumique, comprise entre 0,5 et 0,1  $\text{t/m}^3$  sur produit sec. La faible solidification de la diatomite permet la conservation des frustes de diatomées même après broyage. En outre, la diatomite se distingue par sa pureté chimique. En effet, elle est constituée par une forte teneur en  $\text{SiO}_2$ , soit 70 à 90%. La diatomite est une matière qui ressemble à la craie. Elle est farineuse et peu compacte, de couleur blanche, verdâtre ou rougeâtre [4].

### A.1.1- Densité apparente

La densité apparente constitue un facteur important pour la détermination de la qualité. Pour établir la densité apparente de la diatomite, il faut d'abord réduire cette roche en poudre et la sécher pendant 48 heures dans une étuve à 100-110°C. La densité apparente doit être prise sur le poids d'un litre dans des conditions de tassement bien déterminées. Pour la mesure de la densité apparente, il est nécessaire d'utiliser l'appareil préconisé par la commission des méthodes d'essais (appareil le Châtelier). On arrêtera le remplissage lorsque la diatomite atteindra le bord du litre du récipient préconisé, et on enlèvera l'excès de matière en faisant glisser l'arête d'une règle plate sur ce bord, puis on pèsera. La densité apparente mesurée est la moyenne de cinq essais [4].

### A.1.2- Porosité et Pouvoir absorbant

Pour les diatomites, en général, les propriétés poreuse et d'absorption varient avec la densité apparente. La porosité d'une diatomite de bonne qualité varie entre 70 et 85%. Plus la densité apparente est petite, plus le pouvoir absorbant sera grand. Le pouvoir absorbant d'un bloc de diatomite peut être déterminé en séchant celui-ci à fond, en le pesant et le saturant ensuite d'eau, puis en le pesant de nouveau. La différence correspond à l'eau désorbée et peut être traduit en pourcentage du poids initial ou comme coefficient d'absorption exprimé en centimètres cubes d'eau absorbée par gramme de produit sec [4].

Autres propriétés :

**Tableau1** : Propriétés de la diatomite

Densité absolue	varie entre 1,9 et 2,3
Point de fusion	varie entre 1500 et 1600°C
Chaleur spécifique	0,25 cal/kg °C
l'indice de réfraction	varie entre 1,44 et 1,46.

## **B- Le sable**

Alluvions de rivière utilisée comme charge pour l'élaboration de béton et de macadam, utilisé également comme lits de filtration des eaux et des effluents [3].

## **C- la silice pour l'industrie**

Les alluvions sont plus pures que les sables utilisés comme charge de béton. Les domaines d'utilisation dépendront de la nature et de la teneur en impuretés. Par exemple la coloration d'un verre dépend de la teneur en sable utilisé comme matière première en oxyde métallique et surtout en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , par exemple une silice pour un verre optique doit avoir la composition suivante ( $\text{SiO}_2 > 99,8\%$  ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 < 0,1\%$  ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0,02\%$ ). Une granulométrie homogène est aussi un critère important [3].

### **I.3- Les silices pyrogénées**

D'autres modes de préparation de silice très pure permettent d'obtenir des tailles de particules extrêmement petites, de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Ces procédés utilisent la précipitation de l'oxyde de silicium à haute température et en phase gazeuse [1].

#### **I.3.1- Vaporisation de la silice**

Le point d'ébullition de la silice est très élevé, autour de  $2400^\circ\text{C}$ . Il est pourtant possible de vaporiser de la silice pulvérulente dans un plasma gazeux à haute température et d'obtenir des microparticules de silice d'un diamètre de l'ordre de 2 nm. Si le gaz constituant le plasma est de l'azote ou de l'argon, les microparticules de silice obtenues sont hydrophobes, c'est-à-dire qu'elles ne contiennent pas de groupements silanols. Si le gaz contient des traces d'hydrogène libre ou lié (vapeur d'eau, d'ammoniac ou de méthane), la silice pyrogénée obtenue est hydrophile. L'inconvénient du procédé est son prix de revient très élevé [1].

#### **A- Hydrolyse de $\text{SiCl}_4$**

L'hydrolyse de  $\text{SiCl}_4$  est le seul procédé industriel pour la production de silice pyrogénée. Le tétrachlorure de silicium est préparé par combustion de silicium impur (par comparaison avec le silicium de très haute pureté utilisé pour les composants électroniques) dans le chlore. Il est aisément purifié, son point d'ébullition étant de  $57,6^\circ\text{C}$ . Il est ensuite mélangé à de l'hydrogène ou du méthane et de l'oxygène et, par pyrohydrolyse dans une flamme à plus de  $1000^\circ\text{C}$ , la silice est formée selon les réactions.

avec l'hydrogène



avec le méthane



En agissant sur la vitesse de combustion, il est aisé d'obtenir des diamètres de particules différents. Suivant le dosage des trois gaz, il est possible de produire des silices pyrogénées hydrophobes (dépourvues de silanols) avec des flammes oxydantes riches en oxygène, ou hydrophiles avec des flammes réductrices riches en hydrogène ou en méthane [1].

### B- Les silices hydrophobes modifiées

Les silices hydrophobes par absence de groupements silanols se transforment plus ou moins rapidement en silices hydrophiles, car les groupements siloxanes Si-O-Si peuvent, en présence d'eau, s'ouvrir et se transformer en deux groupements silanols. Il est possible d'obtenir des silices hydrophobes stables en modifiant chimiquement les groupements silanols [1].

### C- Modifications de silices précipitées

Les silices hydrophiles précipitées sont modifiées par greffage d'une fonction organique apolaire R par l'intermédiaire de diméthyl-chlorosilane :



Si des di- ou trichlorosilanes sont utilisés en présence de traces d'eau, une polymérisation peut se produire :

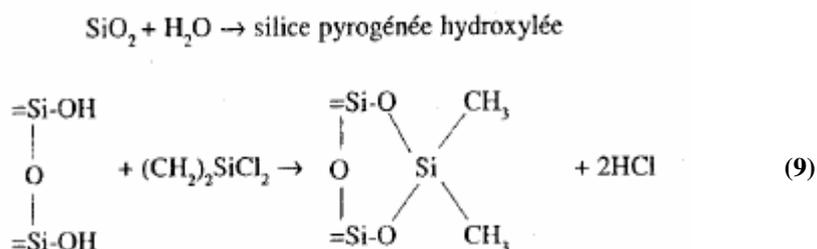


Les traces d'eau hydrolysent les groupes Si-Cl en nouveaux groupes silanols.

Toutes les silices apolaires utilisées comme phases stationnaires dans les colonnes de chromatographie liquide sont préparées de cette manière. Le terme R le plus populaire est le radical octadécyl à 18 carbones [1].

### D- Modifications chimiques de silices pyrogénées

A 400°C et en lit fluidisé mettant en présence la silice pyrogénée juste obtenue par les réactions 2 et 3 d'une part, et de la vapeur d'eau et du diméthylchlorosilane d'autre part, il est possible d'obtenir des silices pyrogénées hydrophobes :



La vapeur d'eau permet la création et la saturation en groupements silanols de la silice pyrogénée. La réaction avec le diméthylchlorosilane est alors du même type que les réactions décrites pour les silices précipitées.

Les silices hydrophobes, obtenues par modification chimique de silices hydroxylées, précipitées ou pyrogénées, sont stables en milieu aqueux à des valeurs de pli inférieures à 10. Au delà de pH =10, les radicaux organiques, bien que liés chimiquement à la surface de la silice, sont libérés par la dissolution de la silice en silicate [1].

### Utilisations

- Verrerie

Le verre contient de 60 à 75% de la silice

- La fonderie

Pour la fabrication de moules, plus le sable est fin, meilleur est l'état de surface des pièces métalliques obtenues après coulée. Le sable utilisé doit être exempt de calcaire (par exemple de fossiles) afin d'éviter le dégagement de dioxyde de carbone CO<sub>2</sub>.

- Principalement pour le renforcement des élastomères (semelles de chaussures de sport) en remplaçant des noirs de carbone qui présentent l'inconvénient de laisser des traces noir sur le sol. Leur adhérence au caoutchouc est assurée par un organosilane. Des pneus ne contenant que de la silice à la place du noir du carbone peuvent être colorés dans la masse.

- Dans les dentifrices, les silices apportent leur pouvoir polissant et nettoyant et permettent de régler la rhéologie des pâtes. Pouvant absorber deux fois leur masse de liquide, elles sont utilisées comme support du liquides visqueux et hygroscopiques afin de les transformer en poudre sèche (vitamine A et E...).

- Utilisée dans la fabrication de papiers spéciaux, telle la couche barrière pour éviter la pénétration du solvant de l'adhésif dans le papier des étiquettes autocollantes [3].
- Agent desséchant
- Abrasifs et épaississant dans l'industrie des dentifrices [3].
- Agent de polissage avec application principale en microélectronique.
- Agent liant de produits réfractaires
- Agent précurseur pour la fabrication de fibres minérales de silice et de supports de catalyseurs.
- Agent antisalissures et antistatiques au revêtement des sols [3].
- Renforcement des élastomères silicones [3].
- Encapsulation de composants électroniques [3].
- Comme matériau piézo-électrique dans les filtres de fréquence, l'électromécanique et les électrophones [3].
- Céramiques, abrasifs, émaux....
- Charge de peintures, colles, plastiques, caoutchoucs, cosmétiques...
- Amendements agricoles.
- Décapage des métaux

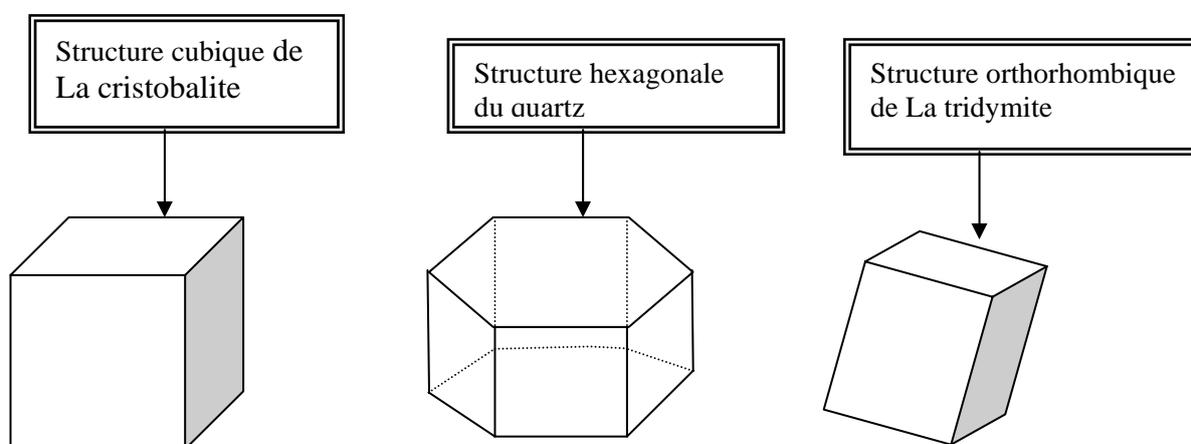
**Tableau 2 :** Domaines d'application de la diatomite

<b>Comme agent d'épuration, de décoloration, de clarification et de filtration</b>	Traitement de l'eau (eau potable, eau industrielle, effluents)	
	Epuraton et Clarification de	Solution de sels organiques
		Solution de combinaisons organique à poids Moléculaire élevé (colle, gélatine, vitamines...)
		Acides minéraux
		Jus de fruits
	Solutions Aqueuses	Produits de l'amidonnerie et de la sucrerie
		Mélanges de l'industrie des denrées alimentaires
	traitement des boissons alcooliques (bières, vins, spiritueux)	
	Traitement de de produits organiques	Produits unitaires
		Mélanges (par exemple laques et résines)
	Traitement d'huiles synthétiques et minérales	
<b>Comme agents porteurs et agent de Magasinage</b>	Comme catalyseurs et supports de catalyseurs de Réactions chimiques	
	Comme support de substances réactionnelles, pour la protection de l'environnement....	
	Pour la lute contre les nuisances	
	Piles galvaniques et batteries	

## II- Propriétés de la silice

### II.1- Structure de la silice cristalline

Dans la silice cristalline, les atomes d'oxygène et de silicium sont ordonnés en systèmes réguliers, à la différence de la silice amorphe. Les différentes variétés de la silice cristalline résultent de réseaux cristallins différents. Le quartz appartient au système hexagonal, la cristobalite aux systèmes cubiques, la trydimite aux systèmes orthorhombiques. Ces variétés sont très rares à l'état naturel. Elles se forment essentiellement par chauffage du quartz à haute température. La silice cristalline est une substance chimiquement très peu réactive, très faiblement soluble dans l'eau et les solution acides [1].



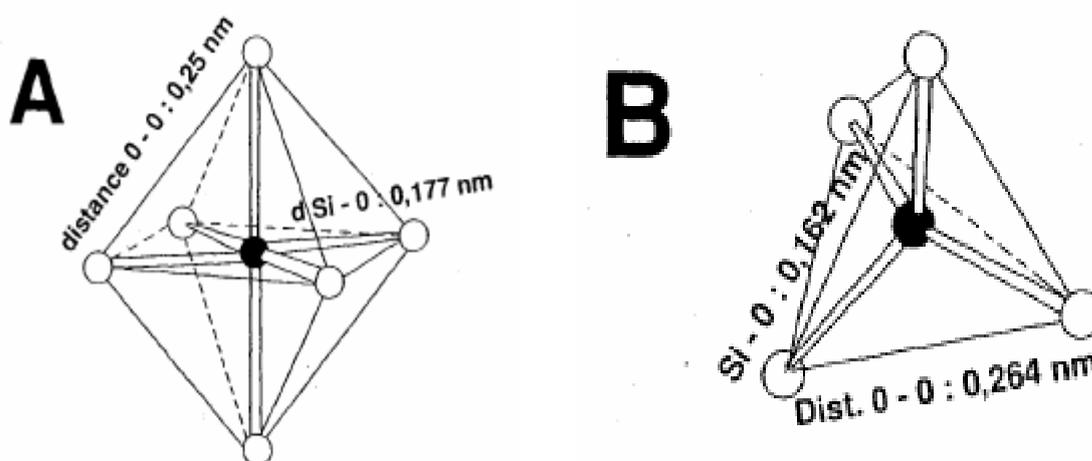
**Figure 4** : structure de la silice cristalline

Dans l'industrie, la silice amorphe résulte principalement de la fusion des espèces cristallines ( quartz, tridymite ou cristobalite avec respectivement des températures de fusion de 1460 °C, 1670 °C, 1713 °C). Au delà de 1700°C, la silice fond en masse vitreuse et amorphe : le verre de silice. Le quartz est la forme la plus courante. Il a été montré que la tridymite pouvait se subdiviser en neuf formes cristallines différentes, et la cristobalite en au moins trois autres formes. Ces formes existent car les atomes d'oxygène et de silicium peuvent s'arranger selon au moins deux motifs de base : le tétraèdre et l'octaèdre **figure (5)**

**A** : forme octaédrique, les liaisons O-Si-O font un angle de 90°.

**B** : forme tétraédrique, les liaisons O-Si-O font un angle de 109°.

La sphère noire symbolise l'atome de silicium central, les sphères blanches celles des atomes d'oxygène [3].



**Figure 5** - Les deux motifs de base des silices cristallines

Les structures des silices les plus stables (quartz, cristobalite) contiennent la structure tétraèdre qui présente une longueur de liaison Si-O plus courte (0,162 nm) et une distance inter atomes d'oxygène plus longue (0,264 nm) par rapport à la structure octaèdre [1].

Il existe de très nombreuses formes cristallines de silices hydratées ( $\text{SiO}_2, n\text{H}_2\text{O}$ ). Ces formes sont obtenues par action de l'acide chlorhydrique sur des silicates métalliques. Les sels formés sont lavés à l'eau qui est elle-même chassée par de l'acétone. Après séchage, on obtient une silice hydratée qui a conservé la structure cristalline du silicate de départ. Par exemple, une silice hydratée de structure fibreuse est obtenue lorsque de l'amiante (chrysotile, silicate de magnésium à structure cristalline fibreuse) est soumise à un tel traitement [1].

Les silices utilisées dans l'industrie pharmaceutique sont toutes des silices amorphes et pulvérulentes, c'est-à-dire qu'elles ne présentent pas de réseau cristallin et ne produisent pas de spectres de rayons X [1].

## II.2- Propriétés chimiques de la silice

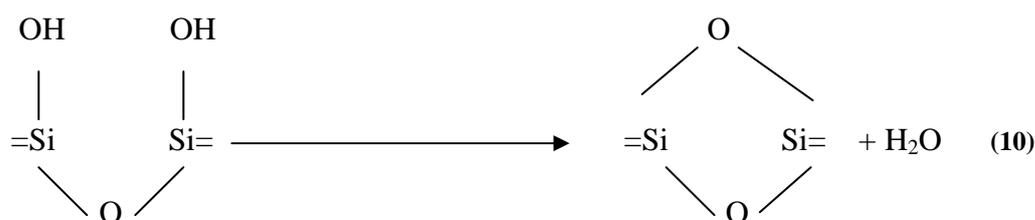
Ce sont les groupements silanols de surface qui peuvent entrer en réaction chimique avec d'autres composés. Par exemple, toutes les réactions de greffage organique sur des silices mettent en jeu les silanols. C'est la raison pour laquelle on ne peut pas parler de propriétés chimiques de la silice, chaque variété de silice ayant un taux de silanols différent ; on parle de propriétés chimiques des silices [1].

### A- Adsorption et désorption d'eau

Les molécules d'eau forment des liaisons hydrogène très fortes avec les silanols. En surface, l'eau possède même la possibilité d'ouvrir certains ponts siloxane Si-O-Si pour les transformer en deux silanols Si-OH. Cette eau est dite adsorbée à la surface de la silice. Une silice complètement anhydre est capable d'adsorber en quelques secondes la vapeur d'eau de l'atmosphère [1].

Sur la monocouche de molécules d'eau adsorbées, d'autres molécules d'eau peuvent se fixer, mais les liaisons hydrogène sont moins fortes, se rapprochant plus des liaisons hydrogène au sein de l'eau liquide. On parle alors d'absorption. La quantité d'eau absorbée par une silice donnée dépend de façon réversible de l'humidité de l'air ambiant [1].

Par chauffage à 100°C sous vide, il est possible d'éliminer les couches d'eau absorbées, non liées aux silanols de surface. La déshydratation complète de la silice n'aura lieu qu'au delà de 150°C, sous vide. La réaction suivante se produit à 200°C :



Si le chauffage est poursuivi jusqu'à une température de 1200°C, l'ensemble des groupements silanols va disparaître. Il faut noter que de tels traitements thermiques, s'ils provoquent la déshydratation complète d'une silice, provoquent aussi des changements de phase cristalline. Quelle que soit la forme de la silice de départ, cristalline ou amorphe, elle se transforme en cristobalite par chauffage au delà de 1200°C [1].

### B- Solubilité

La solubilité de la silice dans l'eau est extrêmement dépendante de la forme cristalline ou amorphe de départ et du pH, mais aussi de la température, de la pression et de la taille des particules de silice. L'équation de solubilisation est schématisée par



Si(OH)<sub>4</sub> est l'acide monosilicique, il ne peut pas être isolé à l'état pur : la réaction étant réversible, toute tentative de concentration de l'acide silicique provoque la précipitation de silice hydratée [1].

Le quartz, les formes cristallines de silice et le verre de silice (amorphe) ont une solubilité très faible aux valeurs de pH égales ou inférieures à 7 et à température et pression ambiantes. La solubilité est de l'ordre du ppm (partie par million ou mg par litre d'eau). La concentration en silice dissoute dans les rivières est de l'ordre de 5 à 20 ppm ; dans l'eau de mer, elle varie de 0,01 ppm dans l'océan pacifique à 10 ppm dans la Méditerranée. La présence de cations alcalins, alcalino-terreux et surtout métalliques diminue beaucoup la solubilité de la silice. Les eaux naturelles et les fluides des organismes vivants contiennent tous quelques ppm de silice dissoute [1].

Les silices amorphes poreuses (non vitreuses) ont une solubilité dans l'eau beaucoup plus élevée, de l'ordre de 100 à 120 ppm (de 0,1 à 0,12g/l).

La solubilité de SiO<sub>2</sub> augmente linéairement avec la température et la pression : 245 ppm de silice se dissolvent dans l'eau à 170°C sous 10 kg/cm' de pression. De telles conditions existent pour certaines eaux souterraines : les fontaines pétifiantes sont constituées d'eaux sursaturées en silice qui précipitent à la pression et à la température ambiante [1].

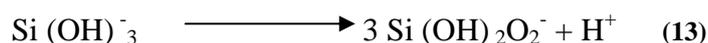
La silice peut être entraînée à la vapeur d'eau, c'est-à-dire que l'acide silicique Si(OH)<sub>4</sub> a une certaine volatilité en présence de vapeur d'eau. A 300 kg/cm<sup>2</sup> et à 400°C, la vapeur d'eau peut contenir jusqu'à 100 mg de silice par kg de vapeur. Cette propriété peut être très gênante car la silice entraînée se redépose sur les parois froides des réacteurs industriels [1].

### C- Propriétés acide-base

La solubilité de SiO<sub>2</sub> est extrêmement dépendante du pH, parce que l'hydrogène de la fonction silanol SiOH est mobile. La silice dissoute sous forme d'acide monosilicique se transforme en ion silicate en milieu alcalin. L'acide monosilicique est un acide très faible : la constante de dissociation de la réaction [1]



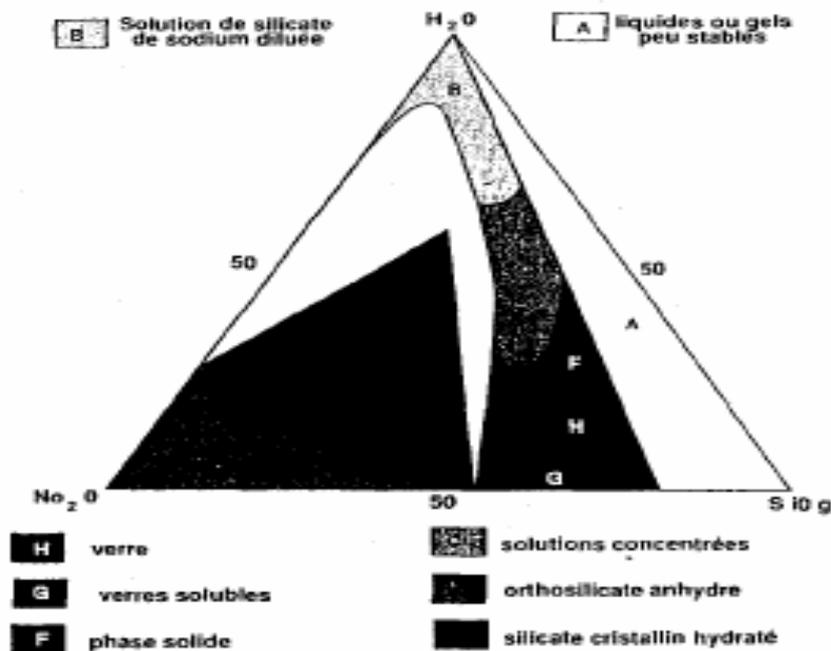
n'est que  $1,6 \cdot 10^{-10}$ , soit une valeur de pK<sub>a</sub> de 9,8. Le pK<sub>a</sub> de la seconde ionisation :



est de l'ordre de 11,7. A cette valeur de pH, toutes les fonctions silanols s'ionisent simultanément et toutes les formes de silice se dissolvent plus ou moins rapidement en silicates. C'est la raison pour laquelle il faut veiller à ne pas laisser de solutions très alcalines en contact avec les électrodes de verre sensibles au pH ; la membrane est souvent en verre de

silice et, bien que la dissolution de cette forme de silice amorphe soit très lente, la membrane de l'électrode est si fine qu'elle peut être endommagée en moins de cinq minutes dans une solution à pH 14. Les verres contiennent tous de la silice et des silicates. Ils peuvent être modifiés par des solutions très alcalines [1].

**La figure (6)** présente le diagramme ternaire eau-silice-oxyde de sodium avec la zone d'existence des verres alcalins. La zone intermédiaire en blanc correspond à des mélanges liquide-solide ou solide-solide. On rappelle qu'une mole d'oxyde disodique (62g) réagit chimiquement avec une mole d'eau (18 g) pour produire deux moles de soude solide et anhydre (40 g chacune). Ceci correspond à un rapport massique 77,5% Na<sub>2</sub>O - 22,5% H<sub>2</sub>O, et explique la présence d'« eau » dans le verre (zone noire).



**Figure 6** - Diagramme de phase du système eau-silice-oxyde disodique à 25°C

### II.3- Toxicité :

La silice amorphe, terre de diatomée naturelle, est habituellement considérée comme ayant une basse toxicité; cependant, la silice amorphe pure est rarement rencontrée comme tel. Selon la source, elle peut contenir un bas pourcentage de quartz, rarement supérieur à 2% ; caractéristiquement, la diatomite normale ne contient aucune cristobalite mesurable [5].

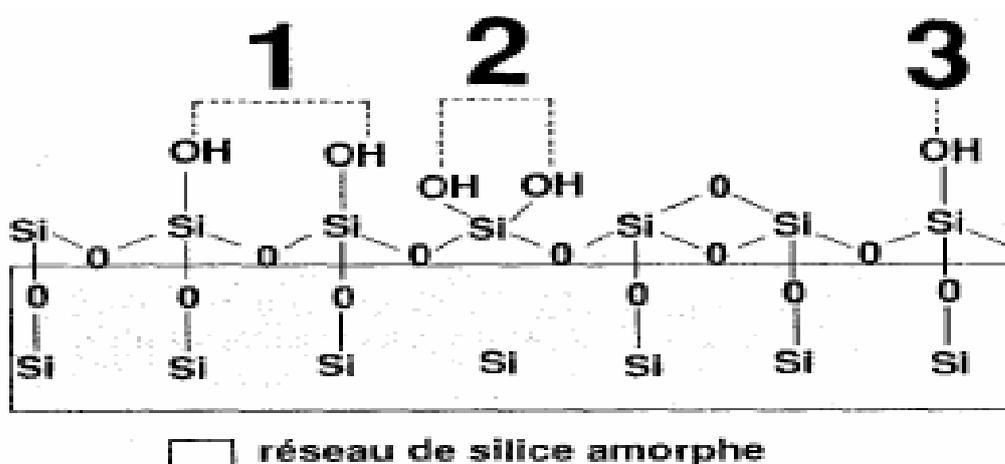
Le traitement de la silice amorphe par calcination à hautes températures, avec ou sans l'utilisation concomitante de fondants, change la silice de la forme amorphe bénigne à la forme cristalline pathogène (cristobalite), qui cause de la fibrose des poumons [5].

La diatomite calcinée sans l'aide de fondants peut contenir de 20% à 30% de cristobalite, la diatomite calcinée à l'aide de fondants peut en contenir jusqu'à du 60%. La diatomite calcinée peut produire une pneumoconiose grave et incapacitante, qui est attribuée à son contenu en cristobalite. Quoiqu'il s'agisse d'une forme de silicose, elle est caractérisée par des changements pathologiques et radiographiques qui sont différents de la silicose classique due au quartz. Les changements sont plutôt diffus que nodulaires. Il n'y a aucune preuve permettant d'associer quelque forme que soit de terre de diatomée avec le cancer chez l'humain.

### III- L'état de surface de la silice

La surface de la plupart des silices est recouverte de groupements silanols (Si-OH). **La figure (7)** montre les différents types de silanols : vicinaux (portés par deux atomes de silicium voisins (1)), géminaux (portés par le même atome de silicium (2)), ou isolés (3).

Ces groupements sont responsables du caractère hydrophile de la surface de la silice parce qu'ils peuvent interagir avec l'eau par liaison hydrogène. Un grand nombre de groupements silanols produira une surface très hydrophile et inversement. Il est donc très important de connaître le taux de silanols de surface pour une silice donnée [1].



**Figure7** : surface de la silice et groupements silanols.

Par action du méthyle lithium, il est possible de déterminer la concentration en silanols selon la réaction :



Le taux de silanols de surface dépend beaucoup de la forme cristalline ou, dans le cas des silices amorphes, du mode d'obtention de l'échantillon de silice étudié. Il peut être donné en nombre de mole de groupements silanols par mètre carré de surface spécifique de la silice étudiée [1].

## IV- Caractérisations physico-chimique d'une silice pulvérulente

Les trois caractéristiques physico-chimiques principales d'une silice pulvérulente sont :

- 1) sa granulométrie
- 2) sa surface spécifique
- 3) sa porosité.

Pour les silices modifiées chimiquement, il faut rajouter le taux de carbone [2].

### IV.1- Granulométrie

Déterminer la granulométrie d'une silice pulvérulente, c'est mesurer le diamètre moyen, le degré de polydispersité et la forme des particules qui la constituent. Le microscope électronique est l'outil qui permet le mieux d'obtenir toutes ces informations. L'utilisation de tamis calibrés et d'un microscope optique permet de déterminer la granulométrie de silices dont les particules sont plus grosses qu'une dizaine de micromètres. Pour les silices plus fines, à défaut de microscope électronique, on utilisera des appareils automatiques. Ces appareils mesurent la diffraction par les poudres, en suspension dans un liquide, de la lumière cohérente d'un faisceau laser. Ils donnent le diamètre moyen en masse de la poudre étudiée et un indice de polydispersité ; ils ne donnent aucune information sur la forme des particules [2].

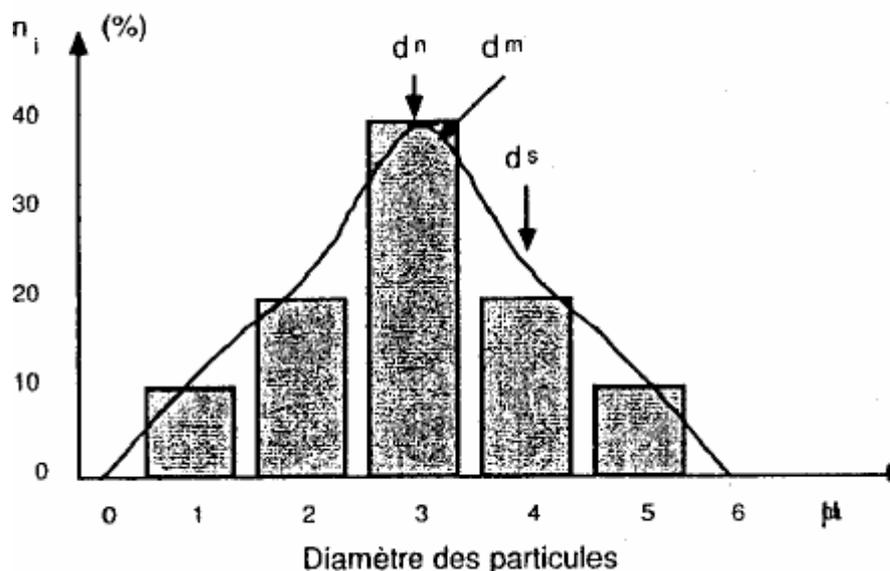
On définit les grandeurs utilisées pour caractériser les poudres. Si l'on appelle  $d$  le diamètre de la  $i^{\text{ème}}$  classe de particules, et  $n$ , le nombre de particules ayant ce diamètre, on définit:

$$d_m = \sqrt[3]{\sum \frac{n_i d_i^3}{N}} \quad \text{diamètre moyen en masse}$$

$$d_n = \sum \frac{n_i d_i}{N} \quad \text{diamètre moyen en nombre}$$

$$d_s = \pi \sum \frac{n_i d_i^3}{S} \quad \text{diamètre moyen en surface}$$

$N$  est le nombre total de particules et  $S$  est la surface des  $N$  particules. Si les particules sont monodispersées, il est évident que les trois diamètres ont la même valeur. Ces trois diamètres sont d'autant plus différents que la polydispersité est importante. Prenons l'exemple d'une silice qui serait constituée de cinq classes granulométriques différentes : 1  $\mu\text{m}$  (10% en nombre de particules), 2  $\mu\text{m}$  (20%), 3  $\mu\text{m}$  (40%), 4  $\mu\text{m}$  (20%) et 5  $\mu\text{m}$  (10%). La **figure (8)** représente l'histogramme de la distribution particulaire correspondant à cette silice hypothétique. Le diamètre moyen en nombre est 3  $\mu\text{m}$ . Le diamètre moyen en masse est de 3,36  $\mu\text{m}$  et celui en surface est 3,71  $\mu\text{m}$  [1].



**Figure 8** - Histogramme représentant la granulométrie de la silice hypothétique

#### IV.2- Surface spécifique

La surface spécifique d'une silice pulvérulente correspond à l'aire de la surface de l'interface solide-air. Si la silice est poreuse, la surface interne des pores est prise en compte. La méthode de Brunauer, Emmett et Teller (BET) est la plus couramment utilisée pour déterminer les surfaces spécifiques de n'importe quel solide. Cette méthode utilise la propriété des surfaces solides à catalyser la condensation d'un gaz en liquide. Au point d'ébullition de l'azote liquide ( $-196^{\circ}\text{C}$ ), l'azote gazeux se condense, s'adsorbe en une couche monomoléculaire sur les surfaces présentes. En désorbant par élévation de température et en mesurant avec un chromatographe en phase gazeuse la quantité d'azote désorbée, on peut calculer l'aire de l'interface solide-gaz, sachant qu'une molécule d'azote occupe  $0,163 \text{ nm}^2$ . Pratiquement, on travaille à différentes pressions partielles d'azote, la quantité d'azote adsorbée est proportionnelle à la pression partielle. La pente de la droite BET est liée à l'énergie de l'interaction surface-azote. Une constante  $C_{\text{BET}}$ , liée à cette énergie d'interaction, a été définie ; elle donne une idée de la polarité de la surface étudiée [1,2].

#### IV.3- Porosité

Les silices précipitées sont formées par l'agglomération de microparticules. Elles ont toutes une structure très poreuse. La porosité d'une silice est définie par deux paramètres : le volume poreux et le diamètre moyen des pores. Ces deux paramètres sont obtenus à l'aide d'un porosimètre au mercure. La pression nécessaire à forcer du mercure liquide à remplir les pores est mesurée. Cette

pression étant d'autant plus grande que le diamètre des pores est petit, la courbe  $V = f(P)$ , Volume de mercure entré dans l'échantillon en fonction de la Pression du mercure, permet d'obtenir le volume poreux et la distribution des diamètres de pores [2].

#### **IV.4- Teneur en carbone**

La teneur massique en carbone permet de connaître le taux de remplacement des silanols de surface par des groupements organiques. Le taux de carbone est déterminé par calcination d'une masse connue de silice modifiée et par dosage du dioxyde de carbone formé. Si la masse molaire du radical organique fixé chimiquement sur la silice est connue, le taux de carbone permet de calculer le taux de greffage en  $\mu\text{mole}/\text{m}^2$  [2].

## **CHAPITRE DEUXIEME**

### **Le BROYAGE : Aspect théorique et Pratique**

Le broyage est un processus dans lequel des particules solides sont réduites en fragments en vue de la réduction de la taille, augmentation de surface spécifique, et libération des minerais contenus dans ces solides. Il est réalisé par la mise en jeu de sollicitations mécaniques qui accroissent l'énergie libre des matériaux. Celle-ci est convertie sous forme

- d'énergie élastique, mettant en jeu les défauts de réseaux qui donnent naissance à la fissuration ;
- d'énergie de surface, qui engendre la progression des fissures et la fracturation ;
- d'autres formes d'énergie entraînant diverses manifestations telles que l'amorphisation massive ou superficielle des solides cristallins, l'agglomération, les transitions polymorphiques, les décompositions ou la synthèse mécanico-chimique [6].

### I- Aspects théoriques du broyage [7]

#### I.1- Généralités sur la fissuration et la rupture des matériaux rocheux :

Lorsque l'on soumet un grain à une contrainte créée par des forces de contacts, il prend naissance un champ de contraintes tridimensionnels non homogène, variable avec le nombre et la direction des forces, la vitesse de mise en charge, la forme du grain et son comportement à la déformation. Les discontinuités préalables d'origine structurale et texturale (défauts, impuretés, clivages, arêtes des cristaux, etc.) créent une amorce des fissures. La distribution des fissures préexistantes détermine, en partie, la dimension et la forme des fragments, et la forme des surfaces, créée par l'application du champ de contraintes. Pour qu'une fissure progresse, il est nécessaire qu'elle arrive à vaincre la cohésion, représentée par l'énergie superficielle de fissuration.

Le déclenchement de la progression des fissures doit faire appel à une énergie supplémentaire, qui est d'ailleurs largement inférieure à l'énergie existante résultante des liaisons entre atomes. La rupture est induite par la fissuration. Elle consomme une énergie qui est la différence entre l'état énergétique des atomes situés sur le chemin de la fissure. L'énergie  $dW_F$  consommée par la fracture faisant passer la surface de la fissure d'une aire  $A$  à une aire  $A+dA$  est donnée par la loi de Griffith :

$$dW_F = 2\gamma_F dA \quad (16)$$

avec  $\gamma_F$  l'énergie spécifique de rupture. Pour les roches naturelles, elle varie de quelques  $J/m^2$  à quelques dizaines de  $J/m^2$ .

## Chapitre deuxième : LE BROYAGE

La vitesse de progression de la fissure étant de l'ordre de 1000 à 2000m/s, l'énergie supplémentaire est fournie dans un temps très court (0,1 à 10ms). Si la fissure s'arrête de progresser et qu'à un état instable succède un état stable, elle doit restituer une énergie  $G$  ;

$G$  étant le taux de restitution d'énergie correspondant à une déformation élastique. Griffith donne comme condition de progression de la fissure la relation  $G = 2\gamma_F$ .

Enfin selon Griffith, l'instabilité de la progression de la fissure conduisant à la rupture est liée non seulement à la dimension de la microfissure mais à sa dimension par rapport à la dimension du grain, c'est ainsi que, pour la fragmentation des blocs grossiers, la taille des microfissures est faible par rapport à la dimension des grains, la propagation d'une fissure est instable et au bout de deux ou trois sollicitations extérieures le bloc se fend. Par contre, un broyage fin, lorsque le rapport « volume de grain/surface de la fissure » est suffisamment petit, la fissure s'arrête de progresser. Les sollicitations appliquées ultérieurement le sont en pure perte, car l'énergie est dissipée par frottement.

### **I.2- Caractérisation de la broyalité des matériaux**

Sur le plan pratique, on a tenté de caractériser la broyalité comme l'aptitude d'un matériau à se laisser fragmenter. Les paramètres susceptibles de la décrire sont (la dureté, la compacité, la résistance à la compression, au choc, etc.). Il n'existe pas de définition physico-mathématique de ce terme. Par contre, l'aptitude à la fragmentation a été quantifiée par des indices qui sont déterminés à partir d'échantillons moyens. Ils permettent d'orienter le choix et les caractéristiques de l'appareil du broyage.

➤ L'indice de Hardgrove : caractérise la friabilité de substances fragiles telles que le charbon, les phosphates. Le test est réalisé dans un broyeur vertical à billes, à piste fixe, et l'indice de friabilité s'exprime en fonction de la masse du passant à une maille de 200 mesh.

➤ L'indice de Bond : est défini comme étant l'énergie consommée pour réduire un matériau de dimension initiale théoriquement infinie à un produit final dont 80% en masse passe au travers d'un tamis pourvu de mailles carrées de 100mm de côté. Il existe deux protocoles d'essais définis par Bond, l'un en broyeur à boulets et l'autre en broyeur à barres.

➤ L'indice d'abrasion : est défini par l'usure de matériau de référence SAE 4325 (acier Cr-Ni-Mo), en présence d'un échantillon de matière à broyer. L'appareillage est constitué par un tambour rotatif (632 tours/min) à l'intérieur duquel un barreau témoin perpendiculaire à l'axe de rotation tourne dans le même sens (74 tours/min) que le tambour. L'essai est régi par un protocole rigoureux.

## Chapitre deuxième : LE BROYAGE

➤ L'indice de Papadakis : est défini comme étant le coefficient d'aptitude à l'agglomération qui représente la fraction de surface perdue à la suite de l'agglomération des particules, mesurées selon un protocole d'essai basé sur la variation de la surface spécifique en fonction du temps de broyage (l'agglomération explique que la surface spécifique croît moins vite que l'énergie dépensée).

### **I.3- Conséquences superficielle et structurales de la fragmentation**

Certains solides minéraux peuvent être obtenus dans un état de finesse et d'agrégation contrôlée, d'autres doivent être fragmentés. La fragmentation comprend l'ensemble des procédés par lesquels on cherche à réduire la taille ou à augmenter la surface spécifique de particules solides, or les techniques mises en oeuvre pour y parvenir provoquent, le plus souvent, l'altération significative des autres propriétés physico-chimiques, et peuvent même engendrer une élévation de taille et une chute de surface spécifique dans certains processus. La fragmentation par broyage provoque des phénomènes secondaires dont les plus célèbres sont les effets mécanico-chimiques qui engendrent l'apparition de nouvelles phases ou des transitions polymorphiques.

Le broyage des minéraux est mis en oeuvre soit pour libérer les constituants des minerais, soit pour améliorer la régularité ou l'homogénéité des produits, soit encore pour conférer à ceux-ci des spécifications de taille, de forme ou de distribution; il s'agit donc toujours de satisfaire des exigences relatives à des utilisations ultérieures. Les phénomènes secondaires apparaîtront donc tantôt pénalisants en ce qu'ils engendrent des comportements indésirables, tantôt valorisants puisqu'on pourra en tirer parti pour améliorer leurs propriétés d'usage.

Les opérations de broyage ont un rendement notoirement dérisoire puisqu'au mieux, le centième de l'énergie dépensée dans les installations classiques sert effectivement à la création de nouvelles surfaces, le reste étant principalement transformé en nuisances diverses. Les professionnels de la fragmentation qui très tôt ont voulu maîtriser cette opération, se sont donc légitimement plus intéressés aux conditions de conduite qu'aux mécanismes de la rupture. Cependant l'analyse des mécanismes de la rupture, dont l'objectif premier était d'évaluer la quantité d'énergie nécessaire à la fragmentation a donné naissance à des lois célèbres, fondées sur des considérations théoriques [3] ou empiriques. Mais les problèmes liés aux effets de la fragmentation loin de se limiter au fonctionnement des installations de broyage se révèlent principalement lors de l'utilisation des substances broyées. L'obligation de traiter les fines et la nécessité actuelle de recourir à des minerais où la taille des minéraux dépasse rarement la dizaine de micromètres impose de résoudre le compromis entre une bonne libération et les

## **Chapitre deuxième : LE BROYAGE**

---

effets secondaires d'un broyage prolongé. Parmi les problèmes posés par les fines en traitement des minerais, on peut évoquer [3] le ralentissement des cinétiques de flottation, la surconsommation de réactifs (liée à la finesse, mais aussi à la mauvaise collection), la pollution par les corps broyants, ou encore le recouvrement des minéraux grossiers par les particules fines généralement responsable d'une chute de sélectivité mais exploité dans les procédés de flottation par minéraux porteurs.

### **I.3.1- Changements d'état des solides et les réactions mécanico-chimique**

Le broyage est souvent employé dans les laboratoires pour préparer des échantillons pour la détermination de leurs propriétés physiques et chimiques. Fréquemment, les caractéristiques chimiques de ces matériaux doivent subir les changements cruciaux pendant le broyage sec et humide prolongé. La réduction de la taille est un procédé mécanique très actif. Il comporte une combinaison du broyage à travers l'impact, compression, et usure, où l'énergie de contrainte, l'énergie de cisaillement, l'énergie thermique et l'énergie cinétique induisent des changements de l'état de solides.

Il est intéressant de noter qu'il y a 300 ans, Francis Bacon s'est référé à quatre traitements qui, essentiellement, sont toujours parmi les procédures les plus importantes pour préparer les solides actifs : l'un de ces procédés est le broyage. Gaudin était le premier pour identifier que la fragmentation peut être considérée comme une réaction chimique puisque la réduction de la taille implique essentiellement la rupture des liaisons chimiques (covalentes ou électrovalent) pour créer de nouvelles surfaces. La révision est basée sur la littérature disponible et l'approche spécifique de chaque discipline est suivie soigneusement, utilisant pleinement les propres concepts et les limites de la discipline. Aucune tentative n'a été faite pour apporter les concepts sous un dénominateur commun ou de les critiquer. Les auteurs se sont penchés à proposer leur propre point de vue sur la matière en général ou les concepts spécifiques.

L'aspect pratique de la mécanico-chimie couvre un rang large de la technologie. Les procédés mécanico-chimique se produisent dans les domaines suivants :

- Intensification de la dissolution et des procédés de lixiviation.
- Augmentation du taux de la décomposition et de synthèse.
- Activation des catalyseurs.
- Préparation des substances avec de nouvelles propriétés.
- amélioration des processus technologiques existants tels que l'agglomération.

Une étude complète du procédé de broyage exige l'emploi simultané de plusieurs

## Chapitre deuxième : LE BROYAGE

méthodes. Afin de déterminer la contribution des changements mécano-chimique dans les modifications structurales globales des matériaux, pour trouver la relation entre l'intensité de ces changements et les paramètres de fonctionnement, et pour déterminer les réactions mécano-chimique de l'état solide, les méthodes suivantes peuvent être employées.

- Les analyses par diffraction des rayons X, pour suivre quantitativement et qualitativement les changements dans la cristallinité, et pour étudier ainsi la cinétique des transitions polymorphes et pour suivre la formation de nouveaux produits.
- la fluorescence Rayons X, pour l'analyse chimique des surfaces.
- Analyse thermique différentielle (DTA), pour suivre les changements de la température de décomposition des carbonates, le dégagement de l'eau de la cristallisation en hydrates, etc.
- Analyse thermogravimétrie (TGA), pour suivre les jets en l'air dans  $\text{CO}_2$  provoquée par la décomposition des carbonates, et pour détecter des réactions de l'état solide.
- Analyse chimique, pour définir les produits de broyage ; méthodes gravimétrique, volumétriques.
- Mesures de densité, pour suivre des transitions polymorphes.
- Techniques Métallographique, pour suivre des changements des propriétés matérielles.
- Équilibre magnétique ou méthodes magnétohydrostatique, pour suivre des changements des propriétés magnétiques des matériaux dû au morcellement ou pour suivre des transformations telles que  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  - à  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .
- Spectroscopie de Mössbauer, pour suivre des changements de l'environnement de niveau atomique dans le grillage, des réactions dans l'état solide, etc.
- Inspections visuelles, pour suivre des réactions chimiques et des changements physiques en observent les changements de couleurs.
- microscopie électronique, pour observer la nouvelle structure cristalline, pour montrer la nucléation, la croissance de la morphologie cristalline, les dislocations du cristal et les impuretés.
- spectroscopie d'absorption infrarouge, pour étudier la cristallinité, etc.

Dans les traitements mécaniques beaucoup de phénomènes peuvent se produire :

## **Chapitre deuxième : LE BROYAGE**

---

1. morcellement - comprenant indisposer les processus dans lesquels des particules pleines sont réduites en fragments : réduction de la taille, augmentation de superficie et de libération spécifiques des minerais verrouillés.
2. Changements de la forme des particules, créant un nouveau système de fonte laissant des efforts résiduels, changeant la densité de population de dislocation, et le changement dans les propriétés mécaniques.
3. activation extérieure - comprenant la formation des surfaces et de l'augmentation réactives de l'activité catalytique de la phase extérieure
4. Transformation polymorphe – changement de la structure cristallographique d'une phase polymorphique à une autre.
5. réactions mécanico-chimique, comprenant des changements de surface ou de la phase en bloc, formation de nouveaux composés, libération de phases gazeuses, accélération des réactions.

Les conditions pour un broyage plus fin ont surgi en raison du développement de nouveaux processus et de produits dans les industries chimiques, minerais, céramique, colorants et les métaux. Les limitations dans la finesse du produit possible par le broyage et limitations dans le taux et le coût du broyage à de telles tailles fines ont été les objectifs principaux des ingénieurs dans ces industries.

### **I.3.2- Transformations polymorphes**

Burns et Breiding ont étudié la transformation partielle de la calcite à l'aragonite par le broyage sec dans un mortier de laboratoire. La calcite est la phase stable à la température et la pression normale, tandis que le l'aragonite est la phase métastable. L'aragonite est connue d'être thermodynamiquement stable pour des pressions élevées, et puisque le changement est un changement de structure, Ce qui ne peut pas résulter de la seule compression de la maille, ils ont conclu que la transformation est provoquée par une combinaison du cisaillement et la pression hydrostatique [8].

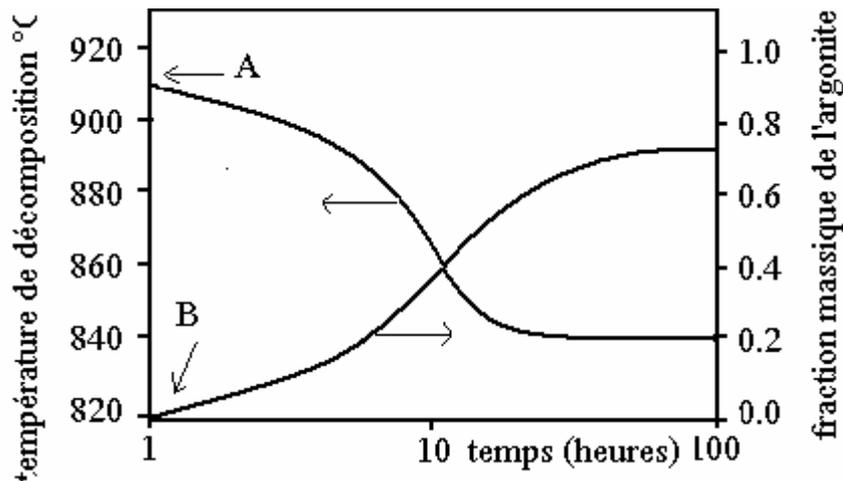
Schrader et Hoffmann ont rapporté que la calcite et l'aragonite quand ils sont fondés séparément dans le même type de moulin de vibration ont été transformées dans une certaine mesure en l'autre polymorphe, amenant à l'établissement du même équilibre dynamique mécanico-chimique avec une proportion de 30% de calcite [8].

En étudiant les changements de la taille de cristallite et de la déformation de treillis en calcite pendant la vibration du moule, la transformation devait en rond procéder à deux étapes successives : le morcellement, dans lequel la taille de cristallite diminue

## Chapitre deuxième : LE BROYAGE

avec l'augmentation de la déformation de treillis, et la transformation polymorphe, avec l'énergie de tension stockée, entraînant une diminution de déformation de treillis tandis que la taille de cristallite demeure constante [8].

Les résultats obtenus pour les transitions polymorphiques de la calcite à l'aragonite à cause du broyage sec prolongé sont reportés dans la **figure (9)**, ou A et B température de décomposition respectivement de la calcite et l'aragonite



**Figure (9)** : décomposition de la calcite et la fraction massique de l'aragonite

Les températures de décomposition des échantillons après le broyage pour différentes périodes sont portées dans cette figure. Les quantités d'aragonite qui se sont avérées pour être formées, comme mesuré par analyse de diffraction de rayon X, sont aussi montrées. Après 10 heures de broyage, 26 pour cent de la calcite ont été transformées en aragonite, alors qu'après encore 90 heures la transformation était de presque à 70 pour cent complète. Il s'avère que les perturbations de treillis pendant le broyage sont suffisamment graves pour produire la transformation à la forme plus dense qui est l'aragonite.

Le vaterite métastable, le polymorphe  $\text{CaCO}_3$ , a été aisément transformé en calcite stable par le broyage dans un broyeur à boulets, davantage de broyage a produit une certaine aragonite métastable. Northwood et Lewis ont étudié la cinétique de la transformation vaterite-calcite à plusieurs températures. Comme le montre la **figure (10)**, diminuer la température implique une diminution du taux de transformation [8].

d'autres transformations polymorphiques causées par broyage ont été étudiées et résumées : Daschilled et Roy ont d'essayer d'évaluer l'importance de la pression hydrostatique ; Naeser et Fiedler dans une étude de signification technique sur l'activation mécanique des

## Chapitre deuxième : LE BROYAGE

solides dans le domaine des catalyseurs, la métallurgie de poudre, les réactions chimiques, etc. ; Ocepek qui a décrit la transition dans les phases manganite avec des marges constantes de compositions, et également les déformation mécaniques du quartz et de la calcite [8].

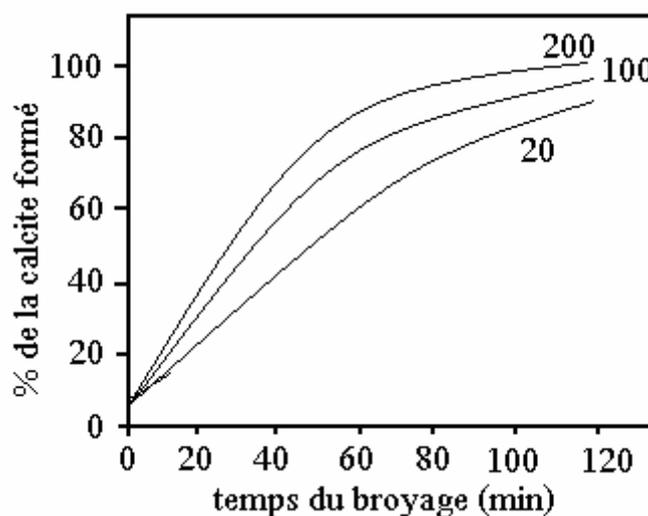


Figure (10) : effet de la température de broyage sur le taux de transformation de vaterite à la calcite

Finalement, des transformations polymorphiques dans un processus de broyage ordinaire ont été reportées pour d'autres matériaux comme  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnF}_2$ ,  $\text{HgI}_2$ ,  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

Au terme des applications pratiques, les résultats mentionnés au dessus indiquent qu'un soin doit être pris en préparant un échantillon de matériaux polymorphe pour l'identification de phase par diffraction de rayon X. La préparation d'une poudre ou d'une surface pour la diffraction de rayon X obtenue par un broyage peut donner les résultats qui ne représentent pas la composition vraie du volume de l'échantillon.

Les auteurs souhaitent souligner que, actuellement, il n'y a aucune règle générale qui régit les diverses transformations polymorphes et récapitulent la masse des détails et rationalisent les observations. Ce secteur exige toujours davantage de travail de recherches [8].

### I.3.3- la formation des couches amorphes (cas du quartz)

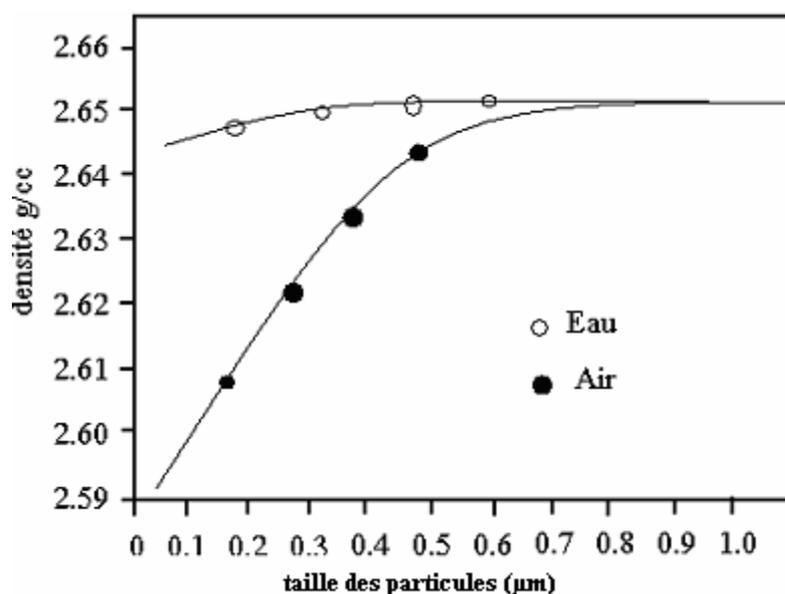
Dans le broyage du quartz et des silicates cristallins, les couches amorphes dont l'épaisseur dépassent  $0,2\mu\text{m}$  dépendant de la taille de  $\text{SiO}_2$ , le temps du broyage et la méthode de broyage

## Chapitre deuxième : LE BROYAGE

sont formées sur les particules. Ces couches ont été étudiées par diverses méthodes microscopiques et leurs épaisseurs ont été déterminées par diffraction de rayons X, les mesures de densité, DTA, différence de solubilité. Une grande proportion de l'énergie peut être stockée dans les couches amorphes produites par le broyage [8].

Des changements comprenant des transformations amorphes ou la diminution de la densité totale pour le quartz ont été rapportés par Ray, Martin et al., durant un broyage sec. Les transitions polymorphes ont été ramenées pour se produire durant un broyage sec. Les études d'intensité de diffraction de rayons X du quartz sec indiquent que le broyage sec induit une déformation de treillis avec des déviations statistiques des atomes de leurs emplacements idéaux et la formation de  $\text{SiO}_2$  amorphe [8].

La densité de diverses fractions de taille de quartz dans l'air et dans l'eau est indiquée sur la **figure (11)**.



**Figure (11)** : variation de la densité en fonction de la taille des particules (cas du quartz)

Il est remarquable que les petites particules obtenues par le broyage en air ont eu une densité sensiblement plus faible et par conséquent une quantité considérable de matière amorphe. Les particules obtenues par un broyage avec de l'eau sont trouvées souvent cristallines. Cette observation, ne doit pas inciter à penser qu'il n'y avait pas d'amorphisation du quartz durant le broyage en eau. Au contraire, il est fortement possible que l'amorphisation se soit produite sur une égale ou même sur une plus grande échelle dans

## Chapitre deuxième : LE BROYAGE

l'eau qu'en air, mais également que la matière amorphe s'est dissoute dans le milieu pendant ce changement, de ce fait évitant une réduction de la taille des particules.

La formation de la silice amorphe pendant le broyage augmente la solubilité du  $\text{SiO}_2$ , comme montré sur la **figure (12)**. On rapporte que la solubilité du quartz pur à la température ambiante est de l'ordre de 7 ppm, et celle de la silice amorphe est de l'ordre de 100 à 140 ppm, Szulakowski a étudié l'effet du broyage fin de  $\text{SiO}_2$  sur ses changements cristallographiques en dissolvant la silice amorphe dans  $\text{H}_3\text{PO}_4$  et par DTA. En raison du broyage, le quartz a perdu la capacité de subir le changement polymorphe de la forme  $\alpha$  à la forme  $\beta$  à  $575^\circ\text{C}$  [8].

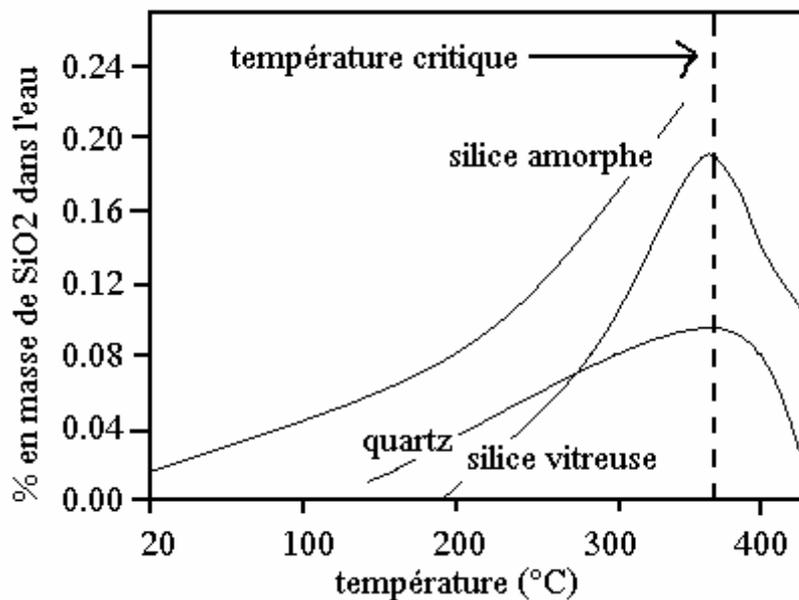


Figure (12) : solubilité relative des différents types de la silice

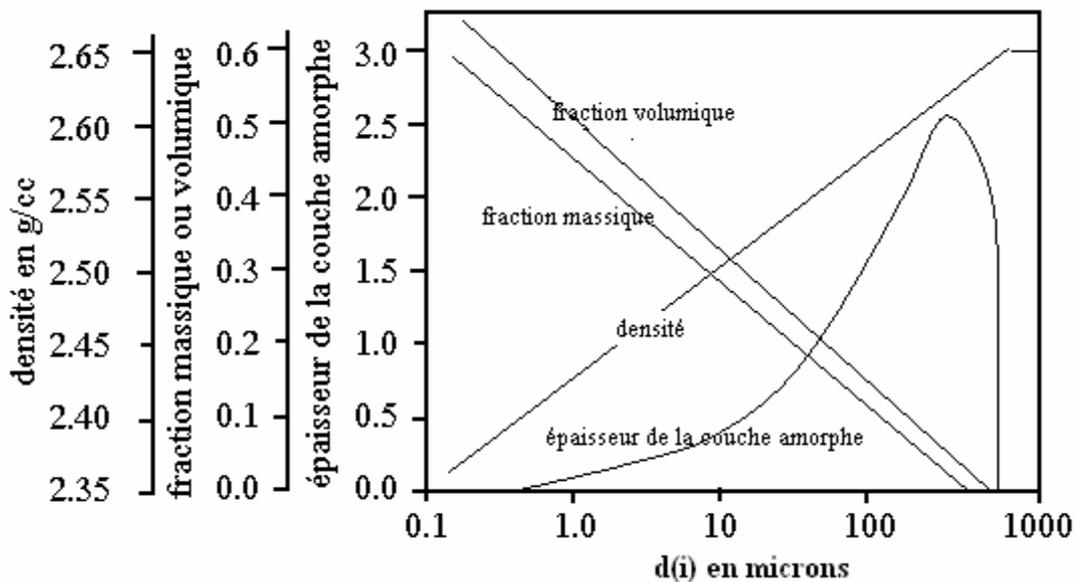
Les données sur des densités de particules données sur la **figure (11)** dans un broyage en air sont une ligne droite quand elles sont tracées en fonction logarithmique de la taille des particules voir la **figure (13)**. La ligne résultante, pour des  $d_i < 800\mu\text{m}$  est donnée par la relation :

$$\rho_i = 0,032 \ln d_i + 2,150 \quad (17)$$

Où  $\rho_i$  est la densité pour n'importe quelle fraction en gr/cc et  $d_i$  et le diamètre moyen des

## Chapitre deuxième : LE BROYAGE

particules en angströms. . Les quantités de la matière amorphe dans diverses fractions de taille ont été calculées par Lin et Somasundaran, et sont montrées sur la **figure (13)**.



**Figure (13)** : les paramètres d'amorphisation en fonction de la taille des particules

La quantité du quartz amorphe formée dépend de la quantité du travail mécanique que le matériau subit durant le processus de la réduction de la taille ainsi elle est proportionnelle à l'énergie donnée au système du broyage. La **figure (14)** montre la variation de la quantité du quartz amorphe en fonction de l'énergie donné au système [8].

L'attache de l'eau au quartz a été étudiée par Lidström, et les résultats prouvent que le grillage du quartz quand il est perturbé s'entoure avec une zone de l'eau stabilisée par interface d'une épaisseur supérieur à  $2\mu\text{m}$ , au moment où les surfaces amorphes blanches rassemblent des enveloppes beaucoup plus minces de l'eau [8].

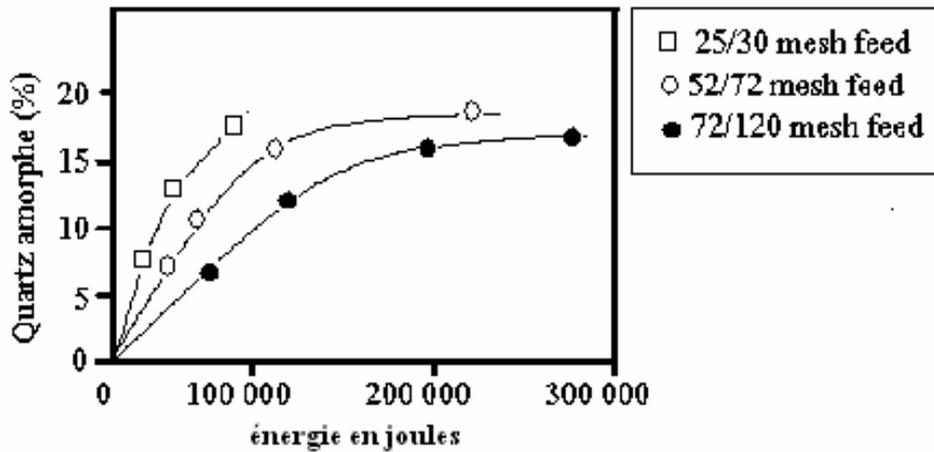


Figure (14) : la relation entre l'énergie fournie et le pourcentage du quartz amorphe

### I.3.4- Le taux d'activité

En 1939, Murphy a constaté que le broyage de la kaolinite ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) augmente son activité chimique, En utilisant la spectroscopie d'absorption, IR. Miller et Oulton ont découvert qu'un transfert de proton d'une phase à une autre est remarquablement rapide dans la structure de kaolinite quand cette substance est soumise au broyage sec par percussion [8].

La figure (15) montre l'augmentation de l'activation du kaolin par un broyage humide.

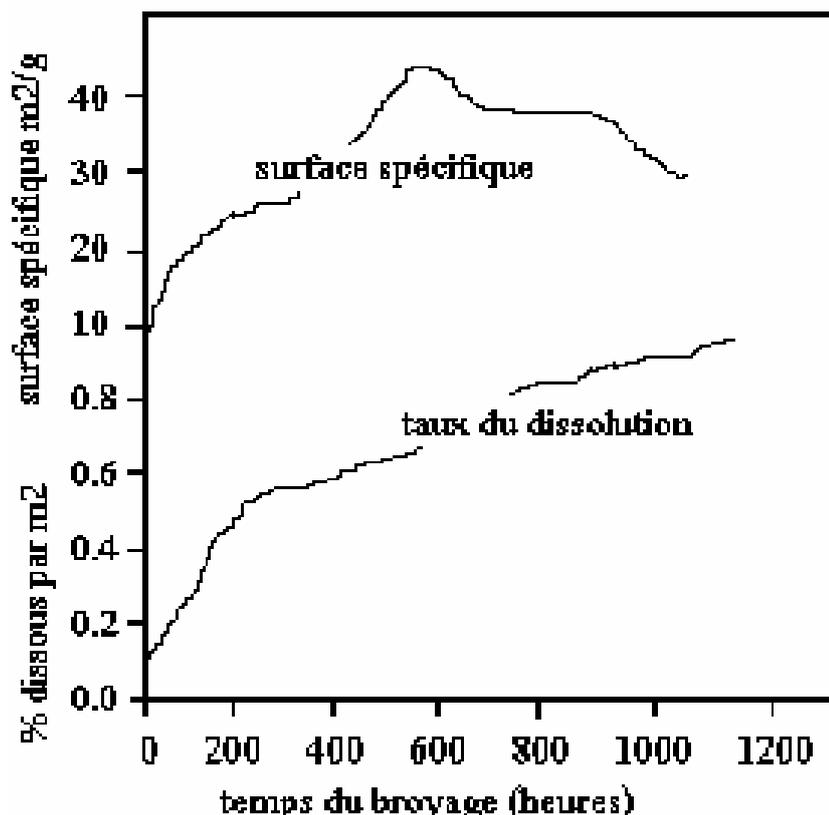


Figure (15) : activation du kaoline par broyage

En général, la réactivité des matériaux s'avère pour être augmentée par broyage, comme dans le cas du sulfure de molybdène, qui devient particulièrement réactif envers l'oxygène quand il est broyé en air. Dans le procédé du broyage, la surface du sulfure de molybdène a été couverte presque totalement avec une couche monomoléculaire de produit oxydé qui se décompose par chauffage pour donner le dioxyde de soufre, le trioxyde de soufre [8].

Le broyage affecte les propriétés électroluminescentes des poudres de sulfure de zinc, et Dvorak et al utilisaient cet effet pour isoler le comportement des centres de luminescence sur les frontières des grains. L'activation affecte également les propriétés magnétiques. Uehara a présenté un autre rapport sur la transformation en ferrite de cuivre par broyage. Le broyage a été également montré pour augmenter la force coercitive intrinsèque de la magnétite et la ferrite de baryum. Cette force est proportionnelle à la racine carrée de la densité de dislocation, et, ainsi, pour le broyage en vibration, la densité de dislocation est proportionnelle au temps de broyage. Les propriétés magnétiques des minerais, des ferrites, et d'autres matériaux sont influencées fortement par le procédé de broyage, dépendant du type de broyage, la durée, et d'autres conditions de fonctionnement.

Novikov et Satsyuk ont étudié la structure de la couche extérieure de ferrite soumise à une contrainte de broyage. Une variation forte a été observée dans les propriétés magnétiques de la poudre de sulfure de plomb. Les données expérimentales montrent la cause principale de cet effet pour être des variations de l'état d'impuretés paramagnétiques et de leur transition dans la phase ferromagnétique [8].

### **I.3.5- Réactions mécanico-chimique**

Le déclenchement mécanique des réactions chimiques est d'importance technologique dans des processus tel que le broyage qui facilite souvent la formation d'un composé de produit chimique à l'interface travaillée. Des revues récentes sur le sujet dans les domaines de la science des matériaux, le génie chimique, et le dressage de minerai ont été édités par Fox, et Boldyrev et Avakumov. Les réactions chimiques sur des surfaces incluent l'oxydation, l'hydrogénation, la décomposition, la double décomposition, les réactions catalytique, l'adsorption gazeuse sur des surfaces, etc. Une étude détaillée de ce type de réaction induite mécaniquement était éditée par Heinicke [8].

Comme mentionné, le broyage peut dans certains cas causer des changements des propriétés en cristal des matériaux, et ceux-ci alternativement peuvent changer les taux de réactions chimiques et mener à quelques réactions qui sont les plus en avant dans le broyage des carbonates. Par exemple, carbonate de zinc et carbonate de cadmium, qui ont de basses températures de décomposition, produisent le dioxyde de carbone par simple broyage à une température ambiante. Dans le cas des carbonates tels que le magnésium, qui ont des hautes températures de décomposition, le broyage sec prolongé abaisse leurs températures de décomposition de manière significative. Le carbonate de manganèse a été broyé par Jamieson dans un mortier mécanique pour trois jours et ils ont obtenu  $Mn_3O_4$  et  $Mn_2O_3$  après avoir perdu le dioxyde de carbone. Bowden *et al* a observé la décomposition thermique produite par la rupture dans les solides cristallins fragile; leur méthode impliquée mesurant la quantité de gaz a évolué pendant la décomposition se produisant dans la rupture de la calcite, la magnésite et le cerussite, qui réagissent selon l'arrangement  $A(s) = B(s) + C(g)$ . L'influence du broyage fin sur la structure et la composition chimique des carbonates a été également étudiée par Tkacova, qui a étudié la relation entre les changements structuraux et leur dissociation mécanico-chimique dans le broyage de vibration. L'analyse de la diffraction

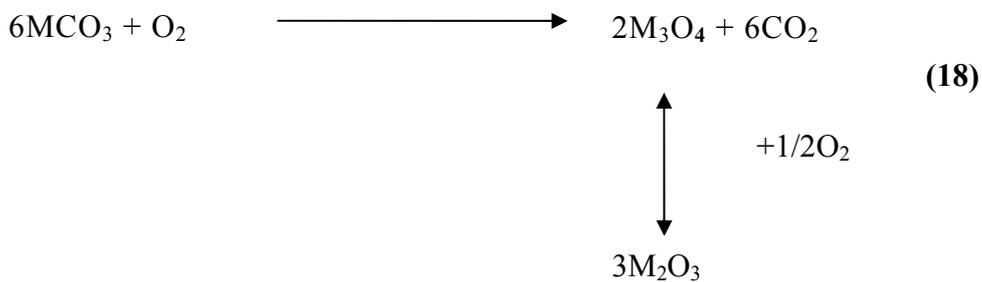
## Chapitre deuxième : LE BROUYAGE

des rayons X des produits de broyage de tri-carbonates a montré une augmentation des changements structurels globaux dans l'ordre : calcite < magnésite < sidérite.

En général, deux types de réaction s'avèrent pour avoir lieu.

Le premier type  $MCO_3 = MO + CO_2$ , l'oxygène est fourni par le carbonate lui-même, et par conséquent la réaction est essentiellement indépendante de la pression partielle de l'oxygène et seulement de la pression partielle de dioxyde de carbone dans le moulin. Un exemple de ce type est la décomposition de la smithsonite ( $ZnCO_3$ ).

Le deuxième type de décomposition est de la forme



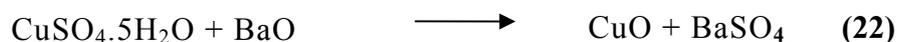
Dans ce cas-ci, l'offre de l'oxygène est de l'atmosphère de moulin et par conséquent l'ampleur des changements chimiques dépend de la composition de l'environnement dans lequel le broyage est fait [8].

Quelques autres exemples des réactions mécaniquement induites sont les suivants :

- Sigrist et Heinicke ont décrit les réactions suivantes comme ayant lieu, avec la réduction de dimension des particules, d'un moulin vibratoire de caillou :



- Juhasz (88) décrit des réactions chimiques hétérogènes lancées par le broyage intensif des matériaux en céramique. Il décrit des réactions hétérogènes comme



- Realo *et Al* ont employé le spectre de Mössbauer du fer métallique pour suivre la réaction des composés de fer supplémentaires pendant le broyage du quartz du sable
  - Grunberg a rapporté la formation du peroxyde d'hydrogène de l'interaction de l'oxygène et de l'eau en contact avec les surfaces fraîchement déformées en métal.
- Le concept de l'activation mécanique et de son influence sur des réactions chimiques suivantes a été démontré par plusieurs exemples [8].

### **I.3.6- Modification de l'énergétique superficielle**

On vient d'envisager des broyages de longue durée qui confèrent aux substances des états de division qu'on peut rencontrer dans la préparation de charges et de pigments mais qui sont peu habituels dans les traitements de séparation. Or les traitements de fragmentation, même quand ils semblent légers, influencent fortement l'énergétique superficielle des minéraux telle qu'elle peut être décrite par l'adsorption de molécules sonde ayant pour le solide une forte affinité, ce qui est le cas des ions alkylammonium sur les surfaces négatives [9].

Selon Cases *et al.* (1968), l'adsorption des ions alkylammonium possédant plus de huit groupements méthylène dans la chaîne aliphatique s'opère par condensation bidimensionnelle de l'adsorbat sur l'adsorbant, cette condensation a pour seule origine les fortes liaisons latérales dans la couche adsorbée. On peut représenter l'isotherme d'adsorption dans le plan  $(\Delta\mu, \theta)$  où  $\theta$  désigne le degré de recouvrement et  $\Delta\mu$  la sous-saturation par rapport à une phase de référence convenablement choisie. On monte alors, si la surface est hétérogène, que pour un couple adsorbat/adsorbant donné, les valeurs de  $\Delta\mu$  pour lesquelles on observe une adsorption ne dépendent que de l'énergie d'interaction normale adsorbat/adsorbant sur les sites considérés ; les domaines énergétiques correspondants aux interactions les plus fortes étant remplis pour les concentrations d'équilibre les plus faibles, l'axe des abscisses est une échelle des énergies d'interaction normale. A tout intervalle sur l'échelle des énergies correspond donc un intervalle sur l'échelle des recouvrements dont la taille mesure, en nombre de sites, l'étendue du domaine énergétique considéré. Tout domaine homogène, quelle que soit son extension, se manifestera sur l'isotherme par un segment vertical [9].

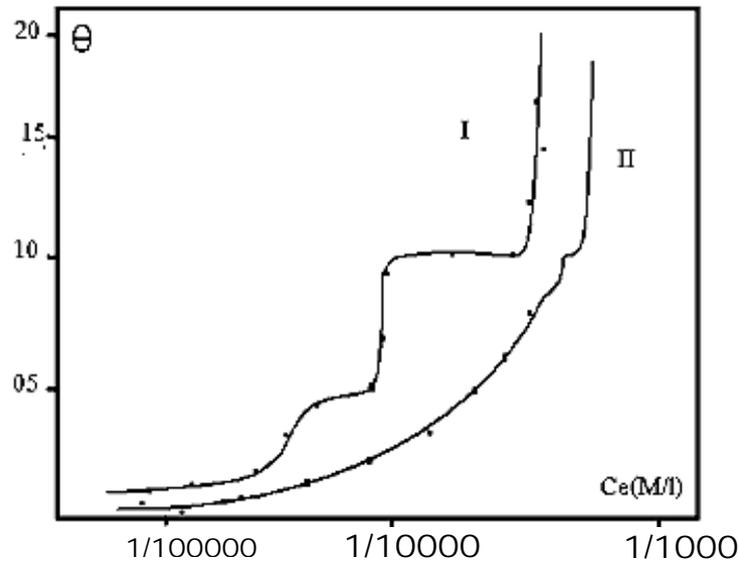
## Chapitre deuxième : LE BROYAGE

**Tableau 3:** caractéristiques des divers minéraux ayant fait l'objet d'une étude par adsorption des ions alkyldecylammonium

Minéral	Origine	Code	Surface	Référence	Traitement
Cassitérite	St-Renan	I	0,03	Degoul, 1973	Broy. cylindre
		II	0,8		Broy. Planétaire+ élutriation
calcite	synthétique	I	0,4	Goujon, 1975	Brut
		II	2,2		Broy. choc.
Biotite	Razes	B <sub>REF</sub>	1,1	Doerler, 1982	Conc. Greblin, broy. Morritz
		B <sub>BS</sub>	14,4		BREF + Broy. Boulets secs
		B <sub>BH</sub>	12,6		BREF + Broy. Boulets humides
Quartz	Madagascar	Q <sub>REF</sub>	0,003	Doerler, 1982	Conc. Greblin, broy. Morritz
		Q <sub>BS</sub>	2,73		BREF + Broy. Boulets secs
		Q <sub>BH</sub>	17,6		BREF + Broy. Boulets humides

On présent ici des résultats établis à l'aide de supports divers à propos desquels le **tableau (3)** donne les indications de provenance, de préparation, les surfaces spécifiques et la référence des travaux originaux. Compte tenu du sujet abordé les discussions seront limitées aux recouvrements inférieurs ou égaux à la monocouche [9].

Les isothermes d'adsorption des ions alkylammonium sur la calcite sont présentées en **figure (16)**. Sur le produit non broyé (I) la surface est hétérogène et peut être décomposée en trois parties.



**Figure (16)** : Isotherme d'adsorption des ions alkyldodecylammonium sur la calcite

1. Pour les concentrations d'équilibre inférieures à  $2,5 \cdot 10^{-5}$  M/l, un domaine hétérogène où la distribution d'énergie est continue et qui occupe environ 15% de la surface.
2. Un premier domaine homogène révélé par une marche sub-verticale pour une concentration d'équilibre voisine de  $3,75 \cdot 10^{-5}$  M/l et qui occupe 30 % de la surface.
3. Un second domaine homogène observé pour une concentration d'équilibre voisine de  $2,8 \cdot 10^{-4}$  M/l et qui occupe 55 % de la surface. Sur le produit broyé (II), on observe que l'isotherme est déplacée vers les faibles énergies et que les domaines homogènes n'apparaissent plus comme tels. Le broyage engendre donc une chute de réactivité et une augmentation de l'hétérogénéité énergétique [9].

### **Remarque 1**

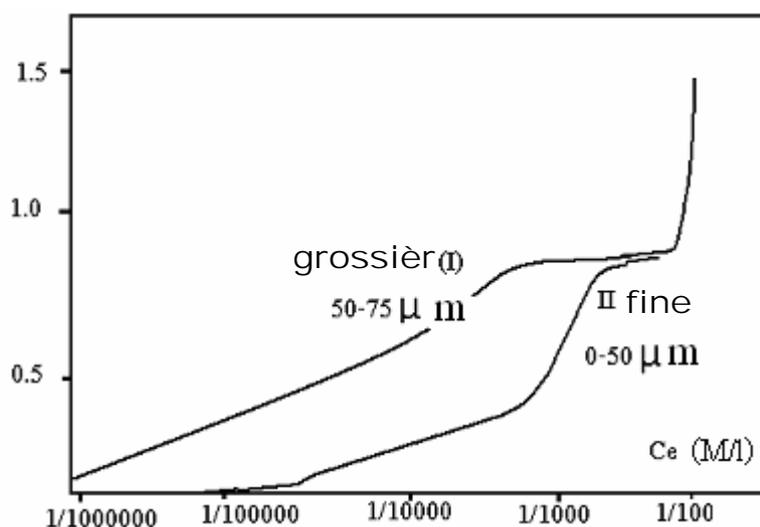
Dans le cas présent, le degré de recouvrement est calculé à l'aide de l'encombrement moléculaire et de la surface spécifique BET ce qui explique l'écart entre la valeur 1 de 8 et la complétion effective de la monocouche.

### **Remarque 2**

Sur la cassitérite figure (17) on ne s'attend pas à trouver de domaines homogènes de grande étendue, cependant, l'observation des isothermes conduit aux mêmes conclusions que sur la calcite, la courbe relative au produit fin (II) étant déformée et encore plus déplacée vers les faibles énergies que dans le cas précédent (Cases et al., 1975). D'un point de vue pratique, ces deux exemples décrivent bien une des origines de la difficulté de flotter les fines. Un calcul

## Chapitre deuxième : LE BROYAGE

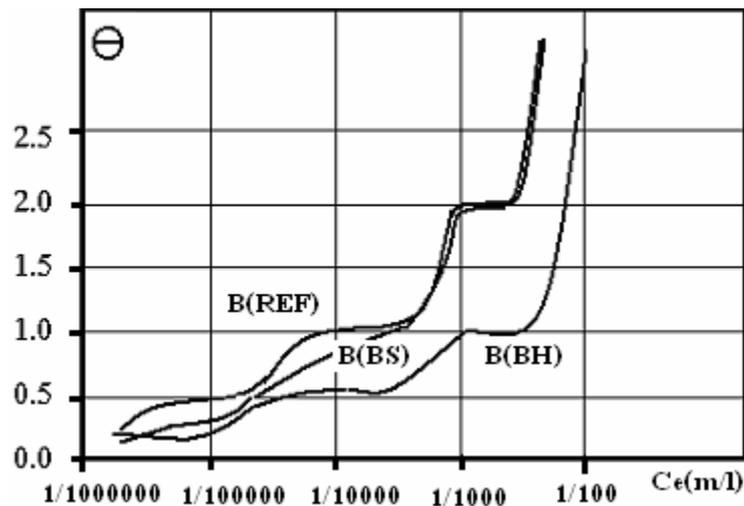
élémentaire montre en effet, si on estime à 70 % le recouvrement nécessaire à la flottation, que les fines ne peuvent être récupérées qu'à des concentrations jusqu'à dix fois supérieures à celles utilisées pour flotter les grossiers ; à ce phénomène s'ajoute la surconsommation due à leur surface spécifique plus élevée [9].



**Figure (17)** : isotherme d'adsorption des ions alkylodécylammonium sur la calssitérite

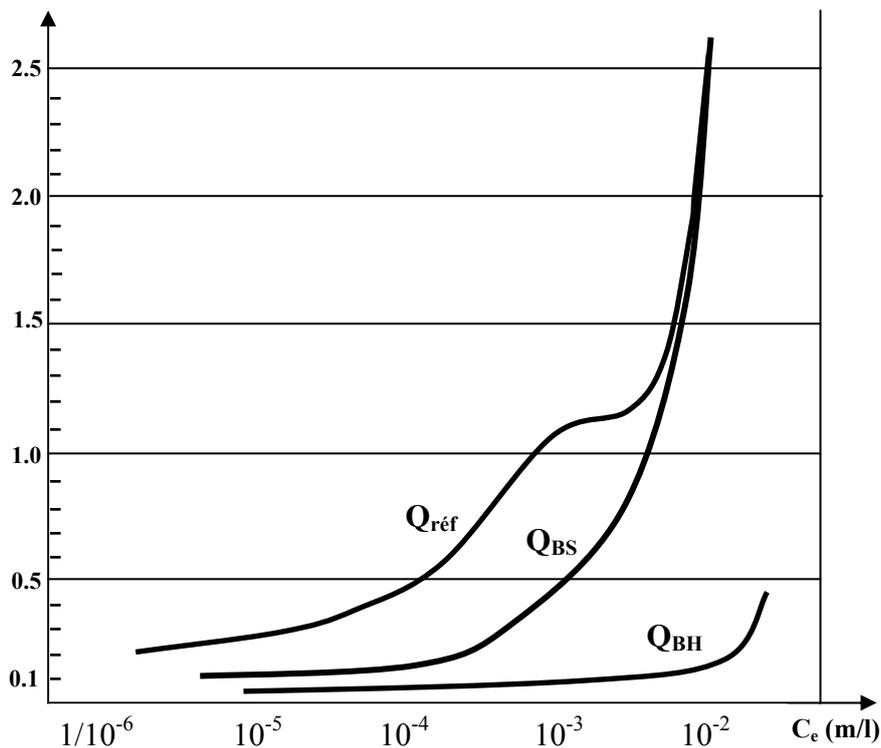
Doerler (1982) a proposé une étude détaillée des divers modes de fragmentation sur la biotite et le quartz respectivement choisis comme minéraux clivable et non clivable, les surfaces sont ici aussi analysées par adsorption des ions alkylodécylammonium [9].

Sur la biotite (**figure 18**) on montre (Cases et al. 1988) que, par rapport à une fraction 104-250  $\mu\text{m}$ ) utilisée comme référence ( $B_{\text{REF}}$ ), le passage dans un broyeur à boulets engendre à sec un développement de domaines homogènes correspondant aux plans basaux. Le même traitement effectué en voie humide ( $B_{\text{BH}}$ ) engendre une chute de réactivité due pour partie à la pollution par les corps broyants ; dans ce cas, les domaines révélés par le broyage à sec se retrouvent, bien qu'ils ne soient pas homogènes. De même, le point isoélectrique est déplacé vers les pH basiques dans le cas du seul broyage à sec, les mesures donnant respectivement 1,5 ; 3,7 et 1,5. Enfin, les deux modes de broyage engendrent l'apparition pour un recouvrement de  $\Theta = 0,5$  d'un plateau qui, sur le produit de référence, se trouvait au voisinage de  $\Theta = 0,3$  ; si, par analogie avec les résultats établis dans le cas du kaolin (Cases et al. 1986a), on considère que ce plateau marque la fin du remplissage des faces latérales [9].



**Figure (18)** : Isotherme d'adsorption des ions alkylodécylammonium sur la biolite

Sur le quartz (**figure 19**) (Cases et Al., 1986 b), les choses sont sensiblement différentes. On prend comme référence la fraction 104-250  $\mu\text{m}$  d'un produit concassé grossièrement  $Q_{\text{REF}}$ , on ne s'attend pas à y trouver de grands domaines homogènes car le minéral n'admet pas de division structurale net. Les deux modes de broyage engendrent une chute de la réactivité surtout spectaculaire dans le cas du traitement humide ( $Q_{\text{BH}}$ ) où la pollution par les corps broyants inhibe l'adsorption des ions alkylodécylammonium. Les essais de régénération de la surface par attaques chimiques ne restituent jamais la réactivité du produit de référence. Le concassage grossier confère aux surfaces une forte énergie interfaciale qu'on peut mettre en évidence par microcalorimétrie d'immersion dans l'eau ( $0,4 \cdot 10^{-18} \text{J/site}$ ) et qui est responsable de la situation de l'isotherme d'adsorption de tensioactif dans un domaine de fortes énergies pour le produit  $Q_{\text{REF}}$  (Cases et Al., 1986 b). On doit donc considérer que, sur un minéral non clivable, le concassage grossier rompt en surface des liaisons chimiques qui sont partiellement saturées par la vapeur d'eau atmosphérique, mais les essais de dissolution mettent en évidence, après broyage fin, des couches superficielles très perturbées dont les propriétés sont proches de celles des gels de silice et qui saturent le champ de surface créé au concassage [9].



**Figure (19)** Isotherme d'adsorption des ions alkylododecylammonium sur le quartz (Cases et al. 1986 b)

## II- Dimensionnement des broyeurs à barres et à boulets

Les broyeurs à barres et à boulets est un broyeurs contenant des corps broyants. Ces broyeurs fonctionnent par effet de choc. C'est la chute des boulets qui produit le concassage par chocs. Le roulement de ces mêmes boulets induit le broyage par attrition.

L'application du broyage dans un broyeur à boulets impose la définition de quatre paramètres. Il s'agit de la vitesse de rotation, de la charge en boulets, de l'additif de broyage et de la concentration en solide dans le cas d'un broyage par voie humide.

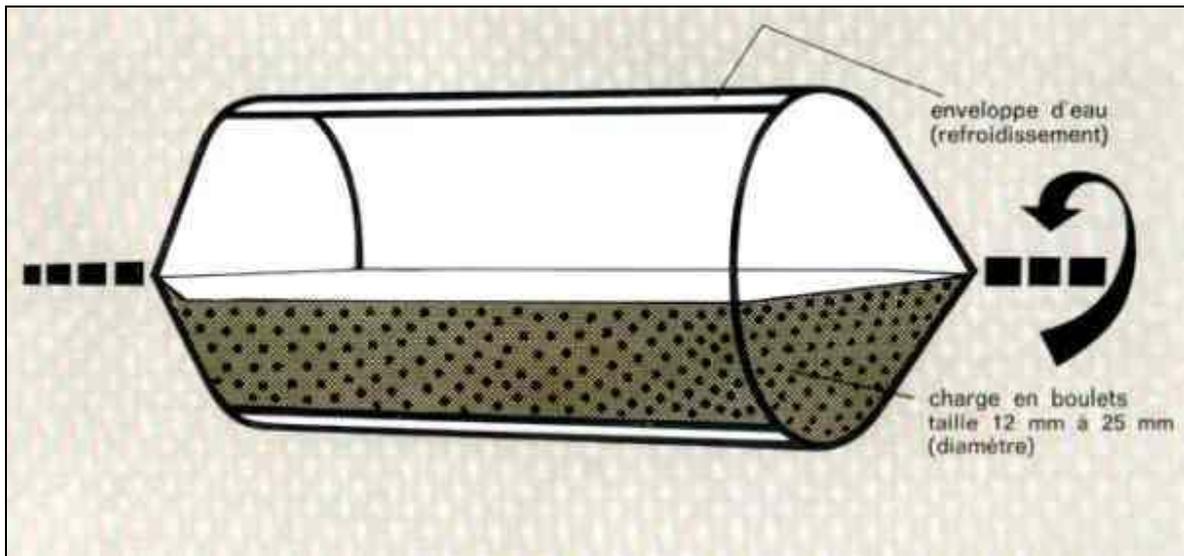
La vitesse de rotation des broyeurs à corps broyant est un paramètre important, aussi bien pour la détermination de la puissance du moteur à installer que pour l'usure des corps broyant et du blindage. Cette vitesse est une fraction de la vitesse critique  $N_c$  (tr/mn).

$$N_c = 42.3\varnothing^{-1/2} \quad (23)$$

$\varnothing$  (m) diamètre interblindage du broyeur (diamètre intérieur de la virole blindé) [6].

La figure suivant illustre un broyeur à boulets

## Chapitre deuxième : LE BROYAGE



**Figure (20) :** broyeur à boulets

l'énergie en kWh nécessaire à l'arbre du moteur pour entraîner l'appareil à vide est calculée par tonne de corps broyants respectivement pour les broyeurs à boulets ( $W_b$ ) et pour les broyeurs à barres ( $W_f$ ) à partir des relations, avec  $\phi$  en mètres : [6]

$$W_b = 4,879\phi^{0,3} (3,2 - 3V_p) f (1 - 0,1 / 2^{(9-1f)}) + Z \quad (24)$$

$$W_f = 1,752\phi^{1,3} (6,3 - 5,4V_p) f \quad (25)$$

$V_p$  : taux du remplissage du broyeur (fraction du volume du broyeur occupée par les corps broyants), variant entre 0,35 et 0,45 pour les broyeurs à barres et entre 0,40 et 0,50 pour les broyeurs à boulets.

$F$  : fraction de la vitesse critique  $N_c$  à laquelle tourne le broyeur, fraction interblindage du broyeur (0,64 à 0,76 pour les broyeurs à barres et 0,66 à 0,80 pour les broyeurs à boulets).

$Z$  : un facteur tenant compte de la taille des boulets pour les broyeurs de diamètre interblindage supérieur à 3.3m, déterminé par la relation :

$$Z = 1,102[(B - 12,5\phi) / 50,8] \quad (26)$$

Avec  $B$  (mm) diamètre des boulets.

Cette énergie par tonne de corps broyants doit être corrigée par un facteur multiplicatif de :

- 1,16 pour les broyeurs à boulets travaillant en voie humide, à décharge par grille à niveau bas.
- 1,08 pour les broyeurs à boulets travaillant en voie sèche, à décharge par grille par débordement.
- 1,06 si le blindage n'est pas neuf.

## Chapitre deuxième : LE BROYAGE

Les tableaux suivants donnent, respectivement pour les broyeurs à boulets et à barres, les caractéristiques des appareils usuels : dimension, vitesse de rotation, charge en corps bruyants et puissance à l'arbre du moteur [6].

**Tableau (4) : guide de dimensionnement des broyeurs à boulets**

Dia- mètre du broyeur (m)	Dia- mètre des boulet (mm)	vitesse de rotation		charge en boulets			puissance moteur kW						diam- ètre intérbli- ndage (m)
				degré de remplissage			décharge par débordement degré de remplissage			décharge par grille degré de remplissage			
		tr/min	100f	35%	40%	45%	35%	40%	45%	35%	40%	45%	
0,91	50	38,7	79,9	0,68	0,8	0,87	5,0	5,0	5,0	6,0	6,0	7,0	0,76
1,22	50	32,4	79,1	1,77	2,0	2,28	14,0	15,0	15,5	16,0	18,0	18,5	1,07
1,52	50	28,2	78,1	3,66	4,2	4,71	31,0	33,0	34,5	36,0	38,0	40,0	1,37
1,83	50	25,5	78,0	6,56	7,5	8,44	59,0	62,5	65,5	68,0	73,0	76,0	1,68
2,13	50	23,2	77,2	11	12,3	13,80	101	17,0	111	116	123,5	129,0	1,98
2,44	50	21,3	76,1	16	18,6	21,00	158	168	174	183	195,0	202,0	2,29
2,59	50	20,4	75,3	19	21,1	23,80	184	188	204	213	226,5	236,0	2,44
2,74	50	19,7	75,0	24	26,9	30,20	237	252	262	274	292,0	304,0	2,55
2,89	50	19,2	75,0	26	30,1	33,90	270	287	299	313	333,0	346,5	2,74
3,05	50	18,7	75,0	33	37,3	42,00	340	361	377	394	419,0	436,0	2,89
3,20	50	18,2	75,0	36	41,4	46,50	382	406	423	433	471,0	490,5	3,05
3,35	50	17,3	72,8	43	49,2	55,40	449	477	497	521	554,0	577,0	3,17
3,51	50	16,8	72,2	49	54,0	60,80	496	528	550	575	612,0	638,0	3,32
3,66	50	16,3	71,8	56	64,4	72,50	597	636	662	693	738,0	768,0	3,47
3,81	50	16,0	71,8	61	70,2	79,00	659	702	730	765	813,5	847,0	3,63
3,96	50	15,6	71,7	72	82,7	92,60	782	831	866	907	964,0	1004	3,78
4,12	64	15,3	71,7	78	89,4	99,80	875	931	972	1014	1081	1127	3,94
4,27	64	14,8	70,7	91	104	117	1011	1077	1123	1173	1250	1303	4,08
4,42	64	14,6	70,8	98	112	126	1097	1168	1218	1272	1355	1413	4,24
4,57	64	14,1	69,8	113	129	144	1256	1336	1392	1456	1550	1615	4,39
4,72	64	13,9	69,8	121	138	155	1352	1439	1498	1568	1665	1738	4,54
4,88	64	13,5	68,9	137	157	179	1533	1631	1698	1778	1891	1970	4,69
5,03	64	13,2	68,7	146	167	188	1639	1743	1815	1901	2023	2106	4,85
5,18	75	13,0	68,7	165	189	212	1909	2033	2121	2214	2358	2460	5,00
5,30	75	12,7	68,1	176	201	226	2023	2154	2246	2346	2499	2605	5,15
5,49	75	12,4	67,5	197	225	253	2263	2410	2511	2625	2795	2913	5,30

## Chapitre deuxième : LE BROYAGE

**Tableau (5):** Guide de dimensionnement des broyeurs à barres

Diamètre du broyeur (m)	longueur du broyeur (m)	longueur des barres L (m)	Rapport L/φ	vitesse de rotation		masse volumique en vrac des barres kg/m <sup>3</sup>	charges en barres t			puissance moteur kW			diamètre interblindage φ (m)
				tr/mn	100f		degré de remplissage			degré de remplissage			
							35%	40%	45%	35%	40%	45%	
0,91	1,22	1,07	1,40	36,1	74,5	5 847	1,00	1,13	1,3	5	6	6	0,76
1,22	1,83	1,68	1,57	30,6	74,7	5 847	2,25	2,58	2,9	17	18	19	1,07
1,52	2,44	2,29	1,67	25,7	71,2	5 847	6,91	7,95	8,9	42	45	47	1,37
1,83	3,05	2,90	1,73	23,1	70,7	5 847	13,1	15,0	16,8	84	90	94	1,68
2,13	3,35	3,20	1,62	21,0	69,9	5 766	20,0	22,8	25,6	133	143	150	1,98
2,44	3,66	3,51	1,53	19,4	69,3	5 766	29,0	33,2	37,4	202	217	228	2,29
2,59	3,66	3,51	1,44	18,7	69,0	5 766	33,0	37,7	42,5	234	251	264	2,44
2,74	3,66	3,51	1,38	17,9	67,5	5 766	36,0	41,1	45,5	253	271	285	2,55
2,89	3,96	3,81	1,41	17,4	67,7	5 606	42,7	48,8	54,9	306	328	346	2,70
3,05	4,27	4,11	1,44	16,8	67,0	5 606	51,5	59,0	63,8	373	400	421	2,85
3,20	4,57	4,42	1,47	16,2	66,4	5 606	61,4	70,1	78,9	448	480	505	3,00
3,35	4,88	4,72	1,50	15,9	66,8	5 606	72,5	82,8	93,5	540,5	598	610	3,15
3,51	4,88	4,72	1,43	15,5	66,6	5 606	79,7	90,7	103	602	646	680	3,31
3,66	4,88	4,72	1,37	15,1	66,4	5 606	82,7	99,8	112	666	715	752	3,46
3,81	5,49	5,34	1,48	14,7	66,0	5 446	104	119	134	804	863	908	3,61
3,96	5,79	5,64	1,50	14,3	65,6	5 446	120	137	154	930	997	1 049	3,76
4,12	5,79	5,64	1,44	14,0	65,5	5 446	130	148	166	1019	1 093	1 149	3,92
4,27	6,10	5,94	1,46	13,6	64,9	5 446	147	169	190	1162	1 247	1 311	4,07
4,42	6,10	5,94	1,41	13,3	64,6	5 446	159	181	204	1261	1 353	1 423	4,22
4,57	6,10	5,94	1,36	13,0	64,3	5 446	171	194	219	1363	1 462	1 538	4,37

L'énergie nécessaire à la fragmentation du matériau de matériau est déterminée à partir de la formule de Bond, moyennement quelques corrections comme il sera indiqué ci-après. Le dimensionnement des broyeurs se fait alors en confrontant l'énergie consommée corrigée  $W_c$  avec les énergies  $W_b$  ou  $W_r$  des tableaux ci-dessus et en ajustant la longueur du broyeur, si nécessaire, puisque l'énergie consommée est proportionnelle à cette longueur.

La formule de Bond s'écrit : [6]

$$W = 10W_i \left( d_{80}^{-1/2} - D_{80}^{-1/2} \right) \quad (27)$$

$D_{80}$  et  $d_{80}$  sont couramment pris en kilowattheures par short ton de minerai (kWh/shot).

Compte tenu des conditions de détermination de l'indice énergétique et des résultats expérimentaux industriellement, il ressort que l'énergie calculée par la formule de bonde n'est valable que dans les conditions spécifiques suivantes :

- broyeurs à barres, 2,44m de diamètre interblindage, voie humide, circuit ouvert ;
- broyeurs à boulets, 2,44m de diamètre interblindage, voie humide, circuit fermé.

## Chapitre deuxième : LE BROYAGE

Pour généraliser cette formule (27) avec  $W$  en kWh/sht, des facteurs correctifs sont nécessaires. Ils sont au nombres de huit ( $f_1$  à  $f_8$ ) et l'énergie, consommée par tonne de minerai, corrigée  $w_c$  en kWh/t est :

$$W_c = 1.102Wf_1f_2f_3f_4f_5f_6f_7f_8 \quad (28)$$

1. **le facteur  $f_1$**  intervient pour le broyage à sec qui nécessite 1,3 fois plus d'énergie que le broyage humide, il est donc égal à 1,3.
2. **le facteur  $f_2$**  intervient pour le broyeur à boulets travaillant en circuit ouvert ; il est fonction du degré de contrôle requis sur le produit obtenu.
3. **le facteur  $f_3$**  d'efficacité est lié au diamètre du broyeur, il est obtenu par la relation :

$$f_3 = (2,44 / \phi)^{0.2} \quad (29)$$

Avec  $\Phi$  (m) diamètre interblindage.

4. **le facteur  $f_4$**  intervient pour une alimentation de la granulométrie supérieure à la granulométrie optimale utilisée pour la détermination du *Work Index* (13200 $\mu$ m pour les broyeurs à barres et 3350  $\mu$ m pour les broyeurs à boulets). Elle est donnée par la relation, avec  $W_i$  en kWh/sht :

$$f_4 = [R + (W_i - 7)(D - D_0) / D_0] / R \quad (30)$$

Avec  $D$  dimension de l'alimentation ( $D_0$  dimension optimale).

$R$  rapport de réduction (égal à  $D_{80}/d_{80}$ ).

$D_0$  est déterminé par les relations, avec  $W_i$  en kWh/sht :

$$D_0 = 16000(13 / W_i)^{1/2} \quad \text{pour les broyeurs à barres} \quad (31)$$

$$D_0 = 4000(13 / W_i)^{1/2} \quad \text{pour les broyeurs à boulets} \quad (32)$$

Pour la valeur de  $W_i$ , il faut utiliser ;

- dans la relation (30), celle des tests de broyabilité réalisés dans des broyeurs à boulets à la dimension désirée ;
- dans la relation (31), celles obtenue par des tests réalisés soit dans un broyeur à impact, soit dans un broyeur à barres ;
- dans la relation (32), celle donnée par les tests en broyeur à barres ou, à défaut en broyeurs à boulets.

5. **le facteur  $f_5$**  de finesse est valable pour le broyage fin lorsque la dimension  $d_{80}$  est inférieure à 75  $\mu$ m. Il est donné par la relation :

$$f_5 = (d_{80} + 10,3) / 1,145d_{80} \quad (33)$$

## Chapitre deuxième : LE BROYAGE

6. le facteur  $f_6$  est relatif au rapport de réduction R pour le broyeur à barres, si R ne vérifie pas l'inégalité  $R_0 - 2 \leq R \leq R_0 + 2$  avec

$$R_0 = 8 + 5L / \phi \quad (34)$$

Où L désigne la longueur des barres.

Le facteur  $f_6$  est alors donné par la relation :

$$f_6 = 1 + \left[ (R - R_0)^2 / 150 \right] \quad (35)$$

Il s'applique toujours lorsque les rapports de réduction sont petits, mais son utilisation pour des valeurs élevées de R n'est pas forcément nécessaire ; néanmoins, il doit être appliqué chaque fois que  $W_i$  est supérieur à 7 kWh/sht.

7. le facteur  $f_7$  intervient pour des rapports de réduction inférieur à 6 dans le cas des broyeurs à boulets, comme cela est le cas du rebroyage des concentrés ou des mixtes minéralogique ; il est déterminé à partir de la relation :

$$f_7 = [2(R - 1,35) + 0,26] / (R - 1,35) \quad (36)$$

8. le facteur  $f_8$  intervient pour les broyeurs à barres dont la performance est affectée par la nature de la préparation de l'alimentation, notamment en ce qui concerne l'uniformité de la granulométrie, et par le maintien de la charge en barres pour compenser l'usure. Il est pris égal à 1,4 si l'alimentation est issue d'un concassage d'un circuit ouvert et à 1,2 si le concassage est effectué en circuit fermé ou si le circuit de broyage comprend un broyeur à barres suivi d'un broyeur à boulets, avec une alimentation du premier broyeur à barres non uniforme ou ne provenant pas d'un concassage en circuit fermé. Les facteurs  $f_3$ ,  $f_4$ ,  $f_6$  et  $f_8$  doivent être appliqués[6].

### II.1- Détermination de la tailles des barres et des boulets

les plus gros diamètres des corps broyants, en millimètre, sont déterminés à partir des relations (37) et (38), respectivement pour barres  $B_r$ , et boulets  $B_b$ . Les diamètres donnés par ces relations ne correspondent pas toujours à des fabrications industrielles et l'on choisit alors les tailles les plus proches des valeurs calculées. On a, avec  $D_{80}$  en  $\mu\text{m}$ ,  $W_i$  en kWh/sht et  $\Phi$  en m [6] :

$$B_r = 0,16 D_{80}^{0,75} \left[ W_i \rho / 100 f (3,281 \phi)^{1/2} \right]^{1/2} \quad (37)$$

$$B_b = 25,4 (D_{80} / K)^{1/2} \left[ W_i \rho / 100 f (3,281 \phi)^{1/2} \right]^{1/2} \quad (38)$$

Avec :

$f$  : fraction de vitesse critique ;

## Chapitre deuxième : LE BROYAGE

$\rho$  (g/m<sup>3</sup>) masse volumique du corps broyant ;

**K** facteur égal :

- 350 pour un broyeur à décharge par débordement, travaillant en humide,
- 330 pour un broyeur à décharge par diaphragme, travaillant en humide,
- 335 pour un broyeur à décharge en diaphragme, travaillant en sec.

Dans certain cas, il est possible d'utiliser une seule taille du corps broyants mais il est préférable que la charge broyante soit composée de corps broyants de différents diamètres, bien que cela soit souvent difficile du point de vue pratique. Le tableau suivant donne la composition d'une charge broyante neuve.

Par exemple, si la taille des barres déterminée par la relation(37) est de 100 mm, on choisit le tableau suivant où une charge broyante composée de 20% de barres de 100 mm, 27% de barres de 90 mm, 21% de barres de 75 mm, etc [6].

**Tableau (6) :** composition, en pourcentage massique, de la charge broyante des broyeurs à boulets et à barres

<b>B(mm)</b>	125	115	100	90	75	65	50	40
	<b>Barres</b>							
125	18							
115	22	20						
100	19	23	20					
90	14	20	27	20				
75	11	15	21	33	31			
65	7	10	15	21	39	34		
50	9	12	17	26	30	66		
<b>Total</b>	100	100	100	100	100	100		
	<b>boulets</b>							
115		23,0						
100		31,0	23,0					
90		18,0	34,0	24,0				
75		15,0	21,0	38,0	31,0			
65		7,0	12,0	20,5	39,0	34,0		
50		3,8	6,5	11,5	19,0	43,0	40,0	
40		1,7	2,5	4,5	8,0	17,0	45,0	51,0
25		0,5	1,0	1,5	3,0	6,0	15,0	49,0
<b>Total</b>		100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
	<b>B diamètre des barres(B<sub>r</sub>)ou des boulets (B<sub>b</sub>)</b>							

### II.2- Estimation de l'usure des blindages et des corps broyants

L'extrapolation à l'échelle industrielle des résultats des tests d'abrasion déterminés au laboratoire est difficile. La meilleure estimation de la consommation des corps broyants et des blindages découle de l'expérience à partir d'installation industrielle similaire. Toutefois, la combinaison des données industrielles et des résultats obtenus par les tests de détermination

## Chapitre deuxième : LE BROYAGE

de l'indice d'abrasion **A**, permet d'estimer l'usure **U** (en kg/kWh) dans le cas d'un broyage en humide [6] :

$$U = k(A_i - p)^n \quad (39)$$

**p** : constante égale à 0,020 pour les barres et à 0,015 pour les boules et les blindages,

**k** : facteur égal à 0,175 pour les boules, le blindage des broyeurs à barres et les boulets et à 0,013 pour le blindage des broyeurs à barres,

**n** : constante égale à 0,2 pour les barres, à 1/3 pour les boules et à 0,3 pour les blindages

# **CHAPITRE TROISIEME**

## **Essais de broyage et caractérisation**

## **I- Expérimentation**

Pour l'amorphisation du quartz dispersé en phase solide dans chaque échantillon de diatomite, le broyage dans un broyeur à boulets a été mis en œuvre. En effet, le broyage prolongé d'un produit engendre souvent une amorphisation et donc l'augmentation de l'hétérogénéité énergétique. Dans notre cas, le broyage par voie humide favorise un rendement nettement plus important que celui de la voie sèche. De plus, il n'induit pas de nuisances liées aux poussières. Les essais sont réalisés dans un broyeur à boulets en céramique. Rappelons que le broyeur à boulets fonctionne par effet de choc. C'est la chute des boulets qui produit le concassage par chocs. Le roulement de ces mêmes boulets induit le broyage par attrition. Le broyage dans un broyeur à boulets en céramique impose la définition de quatre paramètres. Il s'agit de la vitesse de rotation du broyeur, de la charge en boulets, de l'additif de broyage et de la teneur en solide dans le cas d'un broyage par voie humide. L'amorphisation de la silice cristalline du contenu de nos diatomites a été opérée sur la base de ces paramètres de broyage prédéfinis et optimisés. Enfin, l'identification de ces paramètres est indispensable pour l'amorphisation de cette silice cristalline présente en forme finement dispersée dans ces diatomites [10].

### **I.1- Techniques d'analyses**

#### **I.1.1- Caractérisation de la taille**

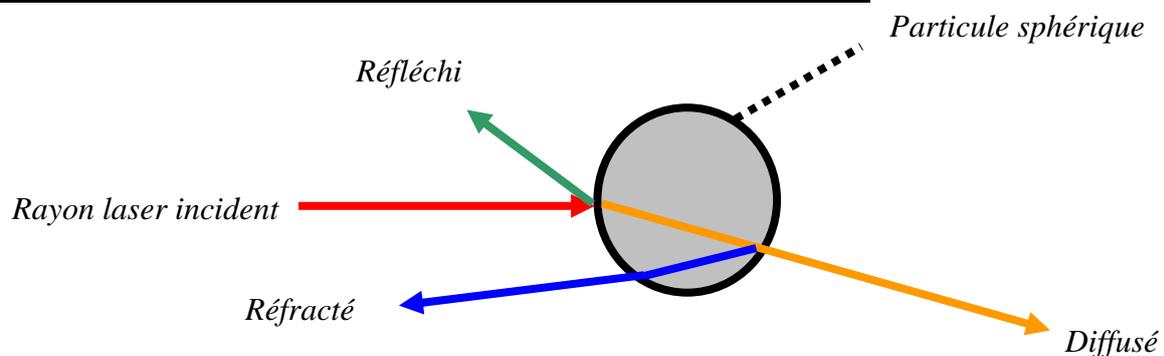
Les paramètres clés qui entrent en jeu lors des processus de broyage sont la taille et la morphologie des particules. Il existe différentes techniques de mesure de la taille des particules et d'obtention des distributions granulométriques. Nous présenterons dans le paragraphe suivant le granulométrie laser utilisé [10].

De la morphologie initiale des particules dépendront les mécanismes de fragmentation. L'utilisation d'images des particules est donc nécessaire pour comprendre et identifier les mécanismes de fragmentation et d'agglomération. Pour ce travail, deux types de microscopie ont été utilisés. La première est basée sur l'interaction d'un faisceau d'électrons avec l'échantillon à analyser (le microscope électronique à balayage). La seconde est basée sur l'utilisation d'une caméra CCD reliée à un objectif de microscope optique (le PVS 830). Ces deux techniques seront présentées par la suite [10].

### Le granulomètre Laser

Cette technique permet de mesurer la distribution de taille des particules. Le granulomètre est de type MALVERN MATERSIZER 2000 utilisant le SCIROCCO comme accessoire de dispersion. Les mesures effectuées sont basées sur le principe de la diffusion simple et de la diffraction laser (Figure 21).

Un faisceau laser de 18 mm de diamètre est obtenu en collimatant un faisceau issu d'un tube à gaz Hélium-Néon. Ce faisceau est envoyé sur une cellule de mesure à travers laquelle circulent les particules en suspension dans l'air. Les particules sont acheminées à partir du Scirocco composé d'une trémie vibrante sur laquelle sont disposées les particules. Un système de type venturi alimenté en air comprimé est placé à la sortie de la trémie d'alimentation et permet de créer une dépression permettant au flux de particules de s'écouler vers la cellule de mesure. En fin de circuit, les particules sont récupérées par un aspirateur.



**Figure 21** : Schéma de principe de la diffraction laser.

---

Les particules diffractent la lumière suivant un angle particulier. L'image résultante d'un faisceau lumineux par des particules est un ensemble d'anneaux concentriques. La quantité de lumière déviée et l'importance de l'angle de déviation permettent de mesurer la taille des particules. Ainsi les particules de grosses tailles dévient des quantités importantes de lumière sur des angles faibles par rapport à l'axe de propagation et les petites particules au contraire dévient des quantités infimes de lumière mais sur des angles beaucoup plus larges. La mesure de la distribution angulaire de l'intensité diffractée permet de remonter à la répartition granulométrique. L'analyse de cette image est faite par un détecteur multiéléments comprenant 64 photodiodes en silicium représentant 100 classes granulométriques. La localisation du compteur éclairé donne des informations sur l'angle de diffraction. A partir de celle-ci le calculateur, par un traitement mathématique, déduit la surface projetée des particules, donc leur dimension et le pourcentage volumique de particules dans chaque classe granulométrique. La gamme de taille accessible s'étend de 0,05 à 2000  $\mu\text{m}$ .

Classiquement, les résultats d'une analyse granulométrique se présentent sous la forme d'un histogramme différentiel en portant en abscisse les limites des classes de taille et en ordonnée la fréquence de chaque classe. Nous avons principalement utilisé une caractéristique de cette distribution : le diamètre médian ( $d_{50}$ ). Il correspond au diamètre de la fréquence cumulée de 50% qui divise l'histogramme en deux parties de même aire. Ce paramètre permet de suivre de manière globale l'évolution de la granulométrie au cours du broyage [11].

La qualité des résultats obtenus dépend très fortement des conditions opératoires fixées pour l'analyse. En fonctionnement idéal, le flux de particule doit être homogène et doit permettre le passage de toute la poudre dans le temps de mesure imposé. Le second paramètre permet de contrôler la vitesse de passage des particules devant le faisceau laser. Pour une vitesse de passage lente (pression faible), les agglomérats éphémères créés par électrostaticité ne vont pas pouvoir être détruits. La réponse obtenue en terme de distribution de taille va être majorée du fait de la présence d'agglomérats non réellement présents dans l'échantillon. L'application d'une forte pression va entraîner un passage rapide des particules devant le faisceau laser et permettre dans la plupart des cas de dissocier les particules d'agglomérats éphémères. Néanmoins, on ne peut pas déterminer de conditions standard de fonctionnement. Chaque poudre ou mélange de poudre possède son propre comportement vis-à-vis de la pression. Ainsi, si l'application d'une forte pression peut dissocier les agglomérats éphémères créés par électrostaticité, elle peut avoir l'effet inverse et favoriser la promiscuité des particules en les obligeant à s'agglomérer. Un autre effet peut être observé : les particules fragiles peuvent être fragmentées sous l'effet de la pression. Ainsi la distribution granulométrique obtenue sera minorée [10].

## **I.2- Essais préliminaires de broyage dans un broyeur à boulets en céramique**

Des essais préliminaires de broyage continu à durées limitées par voie humide ont été initiés sur l'échantillon de diatomite **GS<sub>B</sub>** car il contient le plus de quartz. Il faut préciser, que cet échantillon de qualité litée provient des gisements de Sig. Pour cela, il a été utilisé un broyeur à jarre en céramique de capacité 1L, de diamètre intérieur  $D = 10cm$  et des boulets de diamètre  $d_b = 10mm$ . Les essais préliminaires de broyage ont été menés à la vitesse critique de rotation du broyeur de **141 tr.min<sup>-1</sup>**. Ce résultat a été obtenu à l'aide de la relation [11, 12] :

$$V_c = \frac{42,3}{\sqrt{D - d_b}} \quad (40)$$

Où  $D$  : est le diamètre intérieur du broyeur en  $m$

$d_b$  : est le diamètre des billes en  $m$

La vitesse pratique  $V$  à laquelle tourne ce broyeur est  $V = 75\% V_c$ , soit **106 tr.min<sup>-1</sup>**. Il faut rappeler que l'effet maximum du broyage n'est atteint qu'avec une charge de boulets d'environ 30% du volume de la jarre [13,14]. Pour un broyeur en céramique de 1000mL, le volume des boulets nécessaire est de 300mL. La charge totale effective des boulets nécessaires est de 1110g dont la densité de chacun des boulets en céramique est 3,7. Il est bien connu que les broyeurs à boulets fonctionnent bien avec une pulpe à 30% de dilution [13,14]. Au-delà de cette dilution, le broyage devient ardu. Rappelons que pour les pulpes épaisses, tous les boulets s'enveloppent d'une couche de minéral. Ce qui provoque un effet de pulvérisation. Par contre, une pulpe trop épaisse n'autorise pas de broyage très fin [13,15]. De même notons que dans le cas des pulpes diluées, les boulets ne se recouvrent pas de particules solides et le broyage est moins effectif [13,15]. L'additif de broyage utilisé pour former la pulpe sodique dans la premier cas est une solution d'hydroxyde de sodium NaOH et dans le deuxième cas un additif mixte d'hydroxyde de sodium (NaOH) et de Carbonate de sodium (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) a été utilisé. Rappelons que l'hydroxyde de sodium sert à fragiliser les grains de quartz et permet à l'état bouillant une dissolution aisée de la silice SiO<sub>2</sub> [16]. Ainsi, il est bien établi qu'un temps de contact de 24h avec l'échantillon dans une solution de soude à 10% est nécessaire pour une fragilisation utile du quartz [15,16]. Le broyage prolongé de la pulpe sodique de diatomite devrait entraîner une amorphisation des formes de silice cristalline ou  $\alpha$ -quartz [9,11].

Par ailleurs et pour obtenir une fragilisation maximale, un temps de contact de 48h a été considéré. Durant 02 h, la pulpe a été préparée par addition graduelle de 90 g de diatomite dans des solutions agitées de soude et de soude plus les additifs à l'aide d'un agitateur en verre à ailettes. Après mise au repos de 48h, cette pulpe est à nouveau agitée pour être enfin placée dans une jarre en céramique. Le broyeur pré réglé à la vitesse de rotation fixée est mis en route pour la durée limitée étudiée en vue de l'amorphisation du quartz de cette diatomite. Rappelons que lors de ces essais préliminaires, les durées fixées de broyage considérées sont **8, 11, 30, 50, 120 et 200 heures** [10].

Le choix des conditions opératoires réside donc dans une connaissance parfaite du système de particules à analyser. Différents essais à différentes pressions et différentes amplitudes de vibration ont été réalisés et les conditions de fonctionnement déterminées à partir des différentes réponses du système [11].

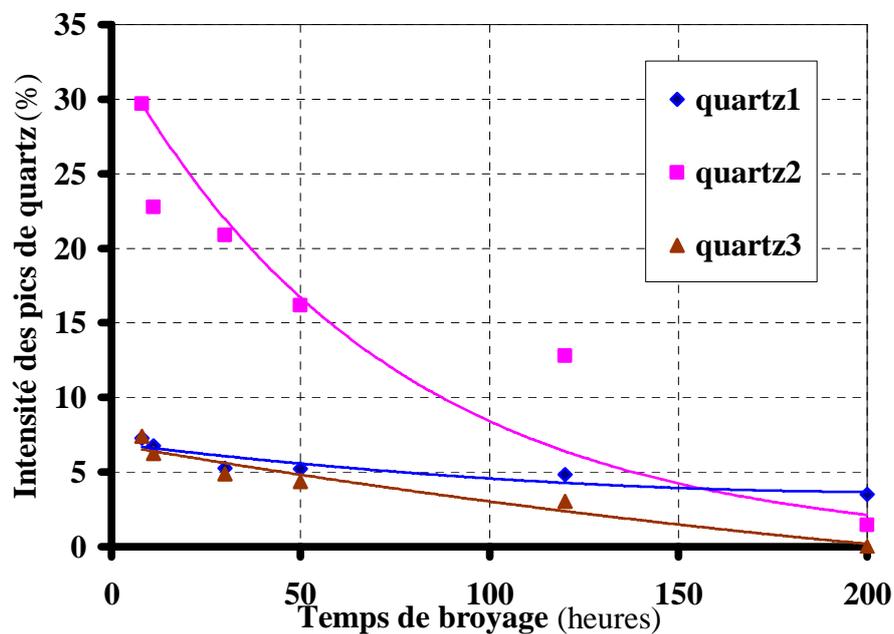
# **CHAPITRE QUATRIEME**

## **Modélisation**

## I- Résultats et discussions

A l'issue de chaque essai, les silicates de sodium et le résidu de diatomite, principaux constituants de la pulpe broyée, sont séparés par filtration et caractérisés. Le résidu est ensuite séché dans une étuve à une température de 100°C puis contrôlé par granulométrie laser et diffraction-RX.

Les résultats obtenus sont rapportés par les **figures (22,23,24,25)**.



**Figure 22** : Influence du broyage de la pulpe sodique séchée de diatomite  $GS_B$  sur l'intensité des pics  $\alpha$ -quartz en présence de l'additif NaOH.

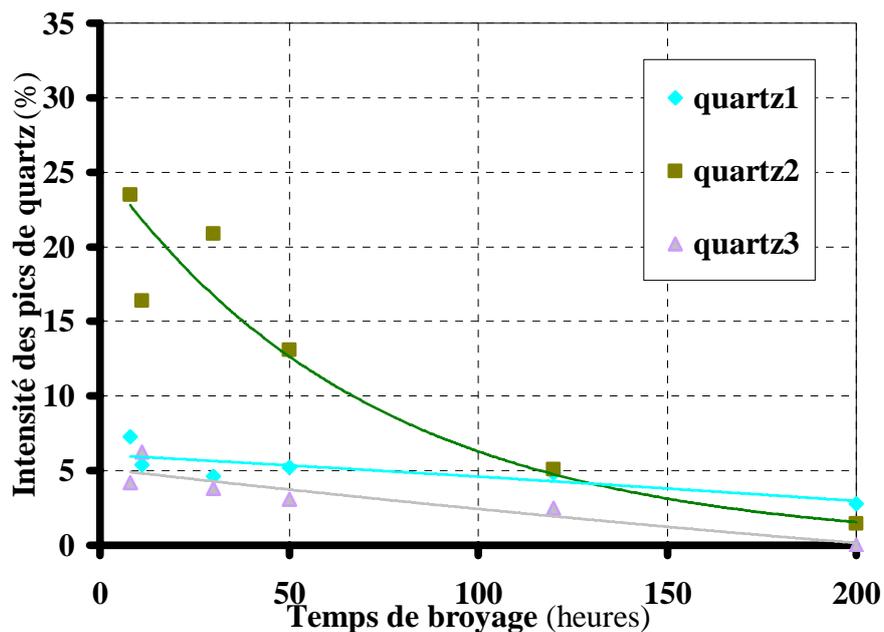


Figure 23 : Influence du broyage de la pulpe sodique séchée de diatomite  $GS_B$  sur l'intensité des pics  $\alpha$ -quartz en présence de l'additif mixte ( $NaOH+Na_2CO_3$ )

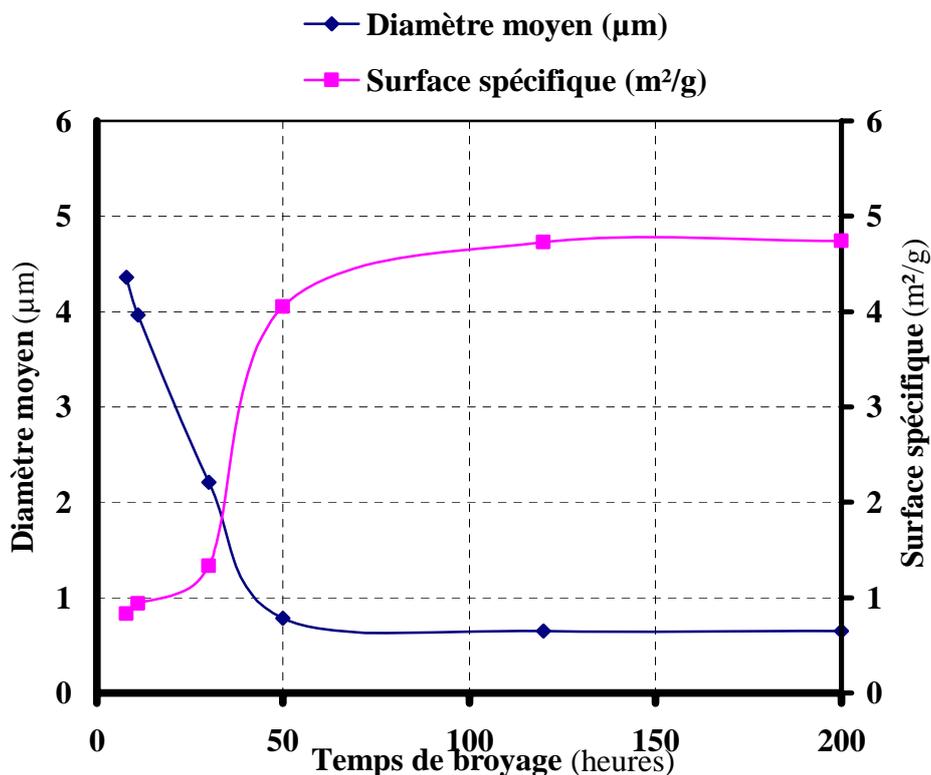
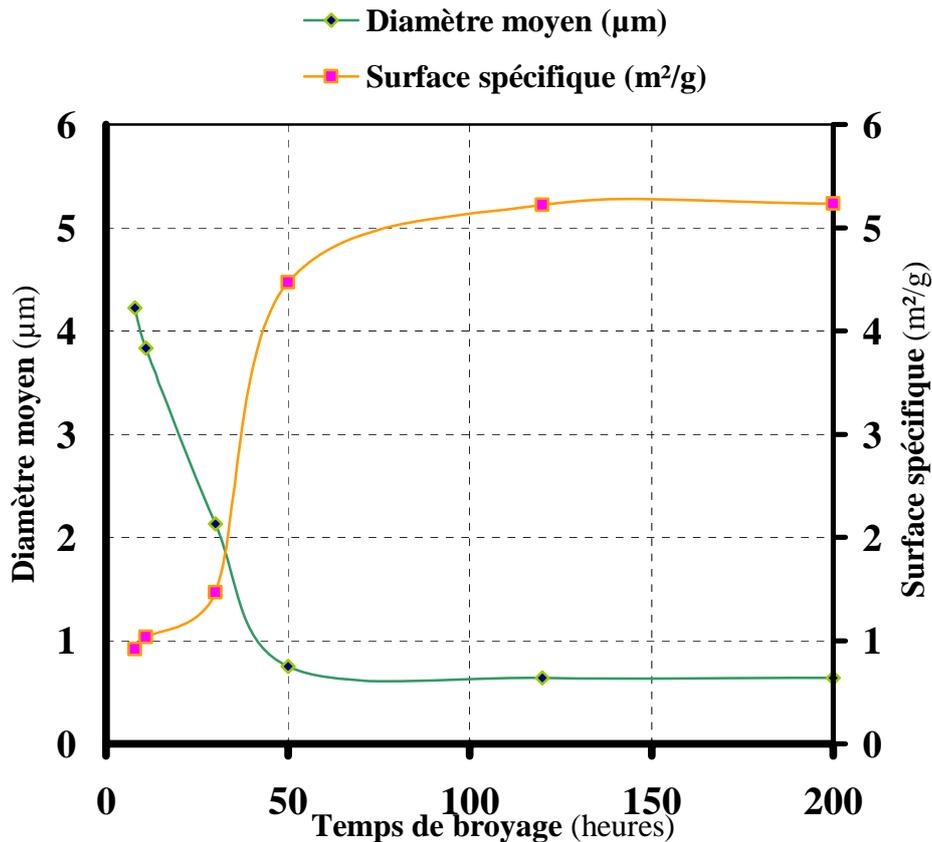


Figure 24 : Evolution de la surface spécifique et du diamètre moyen des particules de silice des différents résidus secs de diatomite broyée  $GS_B$  en fonction du temps de broyage en présence de l'additif  $NaOH$ .



**Figure 25** : Evolution de la surface spécifique et du diamètre moyen des particules de silice des différents résidus secs de diatomite broyée  $GS_B$  en fonction du temps de broyage et de l'additif de broyage ( $NaOH+Na_2CO_3$ ).

Globalement et à différents temps de broyage, les **figures (22 et 23)** montrent une nette diminution de l'intensité des pics  $\alpha$ -quartz :  $4,27$ ;  $3,35$  et  $1,82\text{\AA}$ . Au terme de 200heures de broyage, il y a disparition quasi-totale du pic  $\alpha$ -quartz  $1,82\text{\AA}$ . Quant aux pics  $\alpha$ -quartz  $4,27\text{\AA}$  et  $3,35\text{\AA}$ , ils apparaissent aux intensités infimes  $3,5$  et  $1,45\%$ . Enfin les **figures (24 et 25)** met en évidence l'influence du temps de broyage sur la surface spécifique et le diamètre moyen des particules de silice de la diatomite de Sig dans les deux cas.

## II- Modélisation

Des équations pour la variation de la surface spécifique et le diamètre moyen en fonction du temps du broyage de diatomite broyée GS<sub>B</sub> pour les deux cas ont été établis en utilisant le logiciel de calcul Tablecurve2D.

- **Premier cas** : l'additif du broyage est la soude (NaOH) :

Pour la variation de la surface spécifique en fonction du temps de broyage on a :

$$S = \frac{I}{0,187611639 + \frac{0,244942088}{\sqrt{t}} + \frac{76,00451703}{t^2}} \quad (41)$$

Pour la variation du diamètre moyen en fonction du temps de broyage :

$$d = 2,18754180 - 0,12720829 \sqrt{t} + 87,15443198 \frac{\ln t}{t^2} \quad (42)$$

- **Deuxième cas** : l'additif du broyage et le NaOH+Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

Pour la variation de la surface spécifique en fonction du temps de broyage on a :

$$S = \frac{I}{0,210087888 - 0,00084970(\ln t)^2 + \frac{73,72642004}{t^2}} \quad (43)$$

Pour la variation du diamètre moyen en fonction du temps de broyage :

$$d = 1,630121525 - 0,01657156\sqrt{t} \ln t + \frac{67,80890676}{t^{1,5}} \quad (44)$$

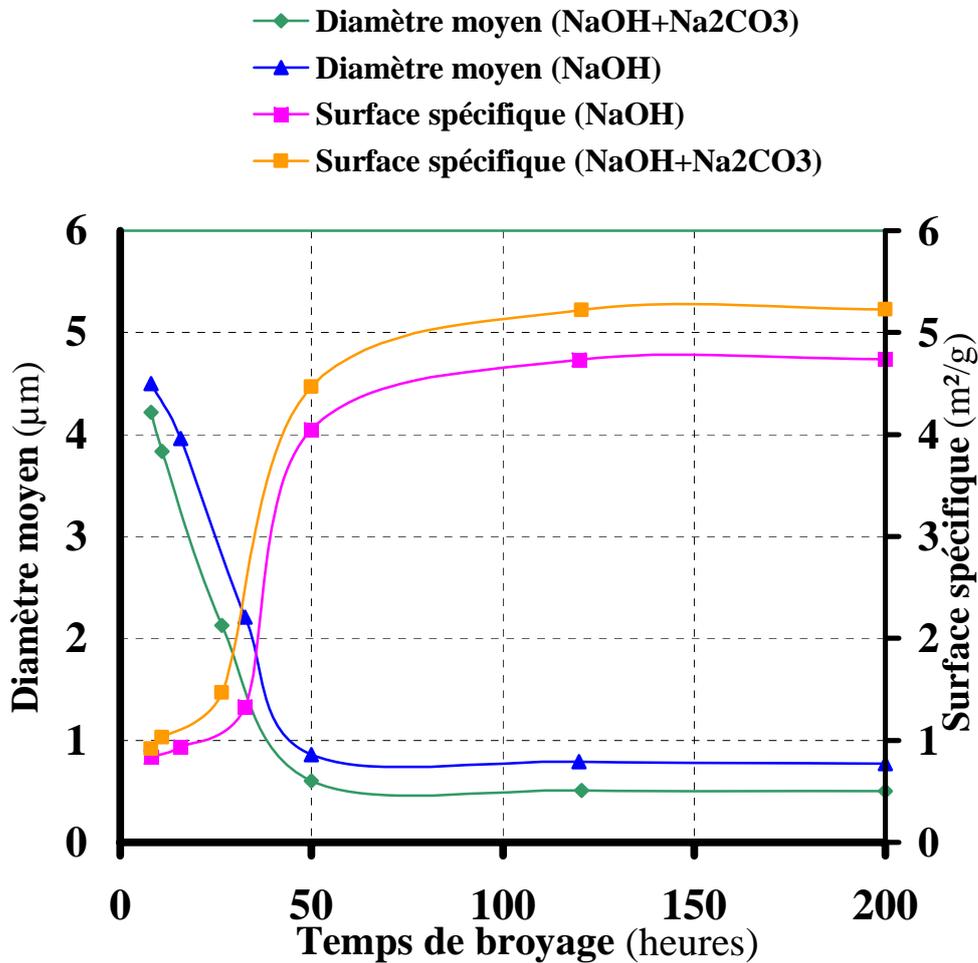
Où la surface spécifique **S** est en **m<sup>2</sup>/g**

le temps **t** est en **heures**.

Et le diamètre **d** est en (**µm**).

### III- Critique des résultats

- Les équations sont obtenues en utilisant le logiciel Tablecurve2D, on doit toujours s'attendre à ce qu'il y ait une marge d'erreur. Dans nos résultats l'erreur est de  $10^{-5}$  qui est la moyenne. Ces erreurs restent toujours un inconvénient du logiciel.



**Figure 26 :** Evolution de la surface spécifique et du diamètre moyen des particules de silice des différents résidus secs de diatomite broyée  $\text{GS}_B$  en fonction du temps de broyage et des l'additifs de broyage (NaOH) et (NaOH+Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>).

- En comparant les résultats obtenus par le modèle numérique, nous avons constaté que le broyage utilisant la soude avec le carbonate de calcium comme additif mixte donne des résultats plus satisfaisants par rapport aux résultats obtenus avec la soude.

## Conclusion

La modélisation du broyage fin humide de la diatomite d'Algérie en milieu humide dans un broyeur à boulets en céramique à l'aide d'un additif de broyage simple tel la soude (NaOH) et d'un autre additif mixte de broyage tel le carbonate de sodium et la soude ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$ ) permet de prévoir et d'étudier l'évolution du broyage mis en oeuvre. Aussi, cela permet de comparer l'efficacité des additifs de broyage utilisés. Les silices amorphes et leurs utilisations dans l'industrie, ainsi que les effets chimique, physico-chimiques et mécanico-chimiques du broyage ont été également étudiés.

Dans le cas du broyage de ces diatomites, les modèles mathématiques établis par rapport aux variations de la surface spécifique et du diamètre moyen des particules en fonction du temps de broyage permettent une approche dont les valeurs des résultats se révèlent pratiquement voisines de celles obtenues expérimentalement avec une erreur de  $10^{-5}$ . Toutefois, plusieurs améliorations pourraient être incluses au niveau de l'influence de la vitesse de rotation de la jarre sur le broyage, comme celui de l'évolution des teneurs en silice à l'issue du broyage ou leur enrichissement.

## Références bibliographiques

- [1] **A. BERTHOD, M.ROLLET et N.FARAH**, Les silices. I. Propriétés chimiques et physico- chimiques, Science Pharma Revue, S.T.P. PHARMA 5 (3), 176-186, (1989).
- [2] **H. LE CHATELIER**, « la silice et les silicates », Hermann et fils d'editeurs, 1914.
- [3] **S.KORABI**, DEA, "Précipitation de la silice à partir de microémulsions " ENSCIACET, Toulouse, Juin 2004
- [4] **J. Vanden BROECK**, La diatomite, les diatomée et leur emploi dans l'industrie Société des Silices fossiles de France, Paris (1948).
- [5] [www.inrs.fr/htm/silice\\_cristalline.html](http://www.inrs.fr/htm/silice_cristalline.html).
- [6] P.Blazy, El-Aid jdid, Aspects théoriques du broyage / Les techniques III –IV /96 revue de la Société de l'industrie minérale, Numéro double
- [7] **J.LIN, S.NADIV**, Changes in the states of solides and mechano-chemical reactions in prolonged communiton process
- [8] **J. YVON, J.M. CAS, E. PAPIRER, L.Michot, P. de DONATO, M. KONGOLO** , *Fragmentation des minéraux Conséquences superficielles et structurales*, Industrie Minérale, Mines et Carrières, les Techniques, Juin-Juillet (1990).
- [9] **P. BLAZY, E.A. JDID**, *Le broyage*, les Techniques III-IV/96, revue de la Société de l'Industrie Minérale. (Supplément nov. 1996).
- [10] **A. BAGHOUS-KHALI**, Contribution à l'élaboration d'une silice amorphe à base de diatomites d'Algérie par amorphisation du quartz, thèse de Magister soutenue Avril 2006.
- [11] **M. Yekeler, A. Ozkan**, L.G. Austin, *Kinetics of fine wet grinding in a laboratory ball mill*, Powder Technology **114** (2001) 224-228.
- [12] **LUDMILLA OPOCZKY**, *Fine Grinding and Agglomeration of silicates*, Powder Technology **17** (1977) 1-7.
- [13] **W. SZULAKOWSKI**, *Processes occurring during the fine grinding of silica*. Szklo Ceram., vol.19, n°.2, 1968, pp.49-51.
- [14] **PIERRE BLAZY**, *La valorisation des mineraiss*, première édition, Presses universitaires de France, Paris (1970).
- [15] **Y. MATSUMURA, A. HAMADA**, *Change of surface properties of quartz particles by grinding*, Ind. Health, vol. **6**, n°.4, 1968, pp.221-224.
- [16] **C. Frances, C. Laguerie, B. Mazzarotta, T. Veccia**, *On the analysis of fine wet grinding in a batch ball mill*, The Chemical engineering Journal **63** (1996) 141-147.