

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
UNIVERSITE d'ADRAR
FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIERE



**MEMOIRE DE FIN D'ETUDE EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE
MASTER CHIMIE DE L'ENVIRONNEMENT**

Thème

**Augmentation de la teneur en silice dans le sable de deux régions de la wilaya
d'Adrar**

Soutenu le : 25/05/2017

Présenté par :

M^r DJEDID Walid

Encadreur :

M^{me} DJEDID Kheira, Univ D'Adrar

Jury composé de

M^r DAHOU Mohamed El Amine, Univ Adrar

Président

M^r RAHMOUNI Mostafa, Univ Adrar

Examineur

Année Universitaire 2016/2017



DEDICACE

*Au nom de l'amour et de respect, j'ai le grand plaisir
de dédier ce mémoire à mon très chère chouchou Mohamed qui porte
le nom de mon très chère père qui nous a quitté il ya 14 ans
A ma mère et pense à moi toujours en ma présence et en mon
absence.*

*A mon très chère frère Hicham qui ma donné la force pour continuer
maes études.*

A mes très chères tantes Malika, Kheira, Fatima, Fatiha et Fatima.

Walid

REMERCIEMENTS

Je tiens à présenter mes remerciements à mon promoteur, madame DJEDID.K qui ma suivi et dirigé tout au long de la réalisation de ce travail, et qui a été d'une aide très précieuse sur le plan scientifique et moral.

Je tiens à remercier également, les membres du jury pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de juger et d'évaluer mon travail Mr DAHOU et Mr RAHMOUNI.

Je remercie aussi, tout les gens de l'Unité de Recherche en Energie Renouvelable de recherche et Institue Nationale des Sols et de Développement qui m'ont aidée, ainsi pour les efforts qu'ils ont fournis pour finaliser cette étude.

Je tiens à présenter mes vifs remerciements à ma grand-mère et ma mère, pour leurs aides et les efforts qu'elles ont fourni tout au long de mon cursus d'études.

Résumé :

Le Sahara couvre la majorité du territoire Algérien, il couvre une réserve naturelle importante en silice. Dans notre travail on a purifié le sable des deux régions de la wilaya d'Adrar tels que Fom el Khang et Timimoune. Les analyses préliminaires de granulométrie et fluorescence X du sable des deux régions ont découvert que le sable des deux régions est de taille fine et qui comporte une teneur importante en silice qui atteint 93,66% et 95,45% pour le sable de Fom el Khang et Timimoune respectivement. On a élaboré deux méthodes de purifications ; la fusion alcaline en utilisant le fondant Na_2CO_3 et l'attaque chimique par les acides comme ; $\text{HNO}_3/\text{HF}/\text{HCl}$.

Les deux techniques ont donné de bons résultats mais l'attaque chimique par les acides est performante on a obtenu un taux élevé en silice : que la fusion alcaline ainsi un temps plus court. Pour l'attaque chimique le taux de silice a touché 98,53% et 98,73% pour Fom el Khang et Timimoune respectivement. Alors que pour la fusion alcaline on a abouti à 98,45% pour Fom el Khang et 98,34% pour la région de Timimoune après deux traitements par fusion alcaline.

Mots clés : Sable, purification, fusion alcaline, attaque chimique, silice.

Abstract

The Sahara covers the majority of the Algerian territory; it covers an important natural reserve of silica. In our work we have purified the sand from two regions of the Adrar wilaya such as Fom el Khang and Timimoune. Preliminary analyzes of particle size and X-ray fluorescence of the sand in the two regions revealed that the sand of the two regions is fine-sized and has a high silica content of 93.66% and 95.45% for the sand of Fom el Khang and Timimoune respectively. Two methods of purification have been developed; alkaline fusion using the Na_2CO_3 flux and acid etching such as; $\text{HNO}_3 / \text{HF} / \text{HCl}$.

Both techniques have given good results, but the chemical attack by the acids is efficient. A high silica content is obtained: that the alkaline melting thus a shorter time. For chemical attack, the silica level reached 98.53% and 98.73% for Fom el Khang and Timimoune respectively. Whereas for alkaline fusion 98.45% was obtained for Fom el Khang and 98.34% for the Timimoune region after two alkaline melting treatments.

Key words: sand, purification, alkaline fusion, chemical attack, silica.

Remerciements**Résumé****Liste des tableaux****Liste des figures****Liste des photos****Liste des principales notations et indices**

Table des matières

Introduction Générale.....	I
Chapitre I : Généralités sur le Sable	
I. Introduction.....	1
I.1. Définition du sable	1
I.2. L'origine du sable	1
I.2.1. Sables naturels.....	1
I.2.2. Sables artificiels	1
I.3. La composition du sable	2
I.3.1. Les minéraux sableux	2
I.4. Les caractéristiques du sable	4
I.4.1. La courbe granulométrique	4
I.4.2. La rondeur du grain	5
I.4.3. Autres caractéristiques techniques	5
I.5. Quelques propriétés des sables.....	5
I.5.1. Propriétés physiques du sable	6
I.5.2. Propriétés chimiques du sable	6
I.6. Autre informations	6
I.7. Les différents types de sable	6
I.8. Le sable siliceux	7
I.8.1. Exploitation, traitement et valorisation des sables siliceux	7
I.8.2. Les principales applications du sable siliceux	8

I.8.2.1. Les céramiques	8
I.8.2.2. Le verre	8
I.8.2.3. Les peintures et plastiques, polymères, caoutchouc, mastics et colles	8
I.8.2.4. Pièces de fonderie	8
I.8.2.5. La filtration	8
I.8.2.6. Les produits de construction et matières premières	9
I.8.2.7. Sports et loisirs	9
I.8.2.8. Application dans l'exploitation pétrolière	9
I.8.2.9. Secteur chimique	9
I.8.2.10. Industrie métallurgique	9
I.9. Le sable siliceux dans le monde	9
I.9.1. Production et réserves mondiales	9
I.9.2. Marché et acteurs mondiaux	10
I.9.3. Prix	10
I.10. Le sable siliceux en Algérie	10
I.10.1. Des réserves géologiques importantes	11
I.10.2. Une ressource géologique potentielle et des réserves probables très élevées...	11
I.10.3. La production Algérienne	11
I.10.4. Domaine minier	11
I.10.5. Potentiel et perspectives de développement de la production de sable siliceux en Algérie.....	11

Chapitre II : Généralités sur le silicium

II. Introduction	13
II.1. Présentation du silicium	13
II.2. Les formes de silicium	13
II.2.1. Le silicium organique	13
II.2.2. Le silicium ionisé	13
II.3. Caractéristiques du silicium	14
II.4. Propriétés du silicium	14
II.4.1. Propriétés physiques	14
II.4.2. Propriétés chimiques	15
II.4.3. Propriétés atomiques du silicium	15
II.5. Les structures de silicium	15
II.5.1. Les structures cristallines	15

II.5.2. La structure diamant	16
II.6. Différents types de silicium	17
II.6.1. Le silicium monocristallin	17
II.6.2. Le silicium polycristallin	17
II.6.3. Le silicium amorphe	17
II.7. Les impuretés dans le silicium	18
II.8. Nettoyage.....	18
II.9. Utilisations et applications	18
II.9.1. Les cellules solaires	18
II.9.2. Les puces électroniques	19
II.9.3. Composants mécaniques	20
II.9.4. Alliages aluminium-silicium	20
II.9.5. Micro et nanostructure	20
II.10. Dans la nature	20
II.10.1. Minéraux	20
II.10.2. Molécules organiques	21
II.10.3. Biologie du silicium	21
II.10.4. Biochimie du silicium	21
II.11. Production industrielle du silicium	22
II.11.1. Raffinage du silicium	22
II.11.1.1. De la silice au silicium métallurgique	23
II.11.1.2. Elaboration du silicium métallurgique	23
II.11.2. Composition chimique du silicium métallurgique	25
II.11.3. Purification du Si	26
II.11.3.1. Voie chimique (procédé Siemens).....	26
II.11.3.1.1. Détail du procédé Siemens	26
II.11.3.2. Autres procédés chimiques	29
II.11.3.3. Voie métallurgique (procédé Elkem).....	29
II.11.3.3.1. Détail du procédé Elkem	30
 Chapitre III : Etude thermodynamique de la métallurgie du silicium	
III. Introduction	32
III.1. Diagrammes d'équilibre de phases	32
III.2. Solubilité de la silice en fonction du pH	32
III.3. Solubilité dans le silicium	33
III.3.1. Le bore	33

III.3.2. Le phosphore	33
III.3.3. L'oxygène	34
III.3.4. Les scories	34
III.3.5. Les carbures	34
III.3.6. Précipités inter-granulaires	34
III.4. Le silicium	35
III.5. Le silicium en présence de carbone	35
III.5.1. Diagramme de phase Si-C	35
III.5.2. Effet des impuretés sur la solubilité	36
III.6. Le silicium en présence d'azote	36
III.6.1. Diagramme de phase Si-N	36
III.7. Le silicium en présence d'oxygène	37
III.7.1. Diagramme de phase Si-O	37
III.8. Etat de l'art du système $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3$	38
III.8.1. Diagramme de phase $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$	38
III.8.2. Réactivité du mélange $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3$	41
III.8.3. Energie d'activation	43
III.8.4. Viscosité des liquides	43

Chapitre IV : Purification du sable

IV. Introduction	44
IV.1. La wilaya d'Adrar	44
IV.2. Les différentes analyses du sable	44
IV.2.1. Etude granulométrie du sable brut	44
IV.2.1.1. Discussions	46
IV.2.2. Résultats de stéréoscopie optique du sable	46
IV.2.3. La matière organique	48
IV.2.3.1. Pour le sable de Fom el Khang	49
IV.2.3.2. Pour le sable de Timimoune	50
IV.2.4. Analyse par fluorescence X du sable brut	50
IV.2.4.1. Les résultats du sable de Fom el Khang	50
IV.2.4.2. Interprétation des résultats	51
IV.2.4.3. Les résultats du sable de Timimoune	51
IV.2.4.4. Interprétation des résultats	52
IV.2.5. Analyse par rayons X	52
IV.2.5.1. Résultat	52

IV.2.5.2. Interprétation	54
IV.3. Purification du sable par la fusion alcaline	54
IV.3.1. Traitement physique	54
IV.3.2. Traitement chimique.....	54
IV.4. Protocole expérimental de la fusion alcaline	54
IV.5. Les expériences réalisées dans notre laboratoire	55
IV.6. Analyse par fluorescence X du sable purifié une fois	59
IV.6.1. Les résultats du sable de Fom el Khang	59
IV.6.2. Interprétation des résultats	60
IV.6.3. Les résultats du sable de Timimoune	60
IV.6.4. Interprétation des résultats	61
IV.7. Purification du sable pour la deuxième fois	61
IV.7. Analyse par fluorescence X du sable purifié pour la deuxième fois.....	62
IV.7.1. Les résultats du sable de Fom el Khang	62
IV.7.2. Interprétation des résultats	63
IV.7.3. Les résultats du sable de Timimoune	63
IV.7.4. Interprétation des résultats	64
IV.8. Les réactions chimiques de l'expérience.....	64
IV.9. Les réactions chimiques probables de l'expérience	64
IV.10. Purification du sable par l'attaque chimique	65
IV.10.1. Réactifs utilisés	65
IV.10.2. Mode opératoire	65
IV.10.3. Résultats de l'analyse par fluorescence X	67
IV.10.3.1. Les résultats du sable de Fom el Khang	67
IV.10.3.2. Interprétation des résultats	68
IV.10.3.3. Les résultats du sable de Timimoune	68
IV.10.3.4. Interprétation des résultats	69
IV.11. Conclusion	69
Conclusion générale	II
Prespectives	III

Références bibliographiques

Liste des tableaux

Chapitre I : Généralités sur le Sable

Tableau I.1 : Les principaux constituants du sable.....	3
Tableau I.1 : Les principaux constituants du sable.....	4
Tableau I.2 : Propriétés physiques générales du sable.....	6
Tableau I.3 : La température moyenne de fusion pour le sable	6
Tableau I.4 : Classes granulaires du sable.....	6

Chapitre II : Généralités sur le silicium

Tableau II.1 : Propriétés physiques du silicium	14
Tableau II.2 : Propriétés atomiques du silicium	15
Tableau II.3 : Consommation pour la production d'un kilo de silicium.....	29

Chapitre III : Etude thermodynamique de la métallurgie du silicium

Chapitre IV : Purification du sable

Tableau IV.1 : Les masses cumulées pour chaque ouverture de tamis de la région de Fom el Khang.....	45
Tableau IV.2 : Les masses cumulées pour chaque ouverture de tamis de la région de Timimoune.....	46
Tableau IV.3 : Analyse chimique du sable brut de Fom el Khang au niveau de LAFARGE de Oggaz.....	50
Tableau IV.4 : Analyse chimique du sable brut sans PAF de Fom el Khang au niveau de LAFARGE de Oggaz.....	51
Tableau IV.5 : Analyse chimique du sable brut sans PAF de Timimoune au niveau de LAFARGE de Oggaz.....	51
Tableau IV.6 : Analyse chimique du sable brut de Timimoune au niveau de LAFARGE de Ogga.....	52
Tableau IV.7 : Analyse chimique du sable purifié une fois de Fom el Khang au niveau de LAFARGE de Oggaz.....	59
Tableau IV.8 : Analyse chimique du sable purifié une fois sans PAF de Fom el Khang au niveau de LAFARGE de Oggaz.....	60
Tableau IV.9 : Analyse chimique du sable purifié une fois sans PAF de Timimoune au niveau de LAFARGE de Oggaz.....	60
Tableau IV.10 : Analyse chimique du sable purifié une fois de Timimoune au niveau de LAFARGE de Oggaz.....	61

Tableau IV.11 : Analyse chimique du sable purifié pour la deuxième fois de Fom el Khang au niveau de LAFARGE de Oggaz.....	62
Tableau IV.12 : Analyse chimique du sable purifié pour la deuxième fois sans PAF de Fom el Khang au niveau de LAFARGE de Oggaz.....	63
Tableau IV.13 : Analyse chimique du sable purifié pour la deuxième fois de Timimoune au niveau de LAFARGE de Ogga.....	63
Tableau IV.14 : Analyse chimique du sable purifié pour la deuxième fois sans PAF de Timimoune au niveau de LAFARGE de Oggaz.....	64
Tableau IV.15 : Analyse chimique du sable purifié de Fom el Khang au niveau de LAFARGE de Oggaz.....	67
Tableau IV.16 : Analyse chimique du sable purifié sans PAF de Fom el Khang au niveau de LAFARGE de Oggaz.....	68
Tableau IV.17 : Analyse chimique du sable purifié de Timimoune au niveau de LAFARGE de Oggaz.....	68
Tableau IV.18 : Analyse chimique du sable purifié sans PAF de Timimoune au niveau de LAFARGE de Oggaz.....	69

Liste des figures

Chapitre I : Généralités sur le Sable

Figure I.1 : Carte d'Algérie montrant les régions du sable siliceux10

Chapitre II : Généralités sur le silicium

Figure II.1 : Microphotographie du réseau cristallin du silicium prise par TEM.....16

Figure II.2 : Maille élémentaire de type diamant du silicium16

Figure II.3 : Production du silicium solaire22

Figure II.4 : Four a arc24

Figure II.5 : Four de production de silicium métallurgique24

Figure II.6 : Procédé Siemens27

Figure II.7 : Cycle de distillation du composé de silicium chloré28

Figure II.8 : Schéma d'un réacteur CVD (Chemical Vapor Deposition) pour la production de silicium de qualité électronique à partir de SiHCl_3 28

Chapitre III : Etude thermodynamique de la métallurgie du silicium

Figure III.1 : Solubilité de la silice en fonction du pH33

Figure III.2 : Diagramme de Clapeyron du silicium en fonction de la pression et de la température, Si-I a une structure cristallographique de type diamant et Si-II a une structure de type B-Sn35

Figure III.3 : Grossissement du diagramme de phase Si-C. Variation de la température du silicium à très faible concentration en carbone36

Figure III.4 : Grossissement du diagramme de phase Si-N. Variation de la température du silicium à très faible concentration en azote37

Figure III.5 : Diagramme de phase Si-O calculé37

Figure III.6 : Grossissement du diagramme de phase Si-O. Variation de la température du silicium à très faible concentration en oxygène38

Figure III.7 : Diagramme de phase $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ établi en 1930 par F.C. Kracek.....40

Chapitre IV : Purification du sable

Figure IV.1 : La carte d'Algérie montre la région d'Adrar44

Figure IV.2 : Histogramme exprimant le refus partiel en fonction de la taille des grains45

Figure IV.3 : Histogramme exprimant le refus partiel en fonction de la taille des grains.....46

Figure IV.4 : Diffractogramme de rayon X du sable de Fom el Kahng.....53

Liste des photos

Chapitre I : Généralités sur le Sable

Chapitre II : Généralités sur le silicium

Photo II.1 : Cellule solaire	19
Photo II.2 : Polissage chimique des puces électroniques	20
Photo II.3 : Matière première de la silice	23
Photo II.4 : Silicium métallurgique en fusion	25
Photo II.5 : Silicium métallurgique	25
Photo II.6 : Procédé Elkem	30

Chapitre III : Etude thermodynamique de la métallurgie du silicium

Chapitre IV : Purification du sable

Photo IV.1 : La série des tamis	45
Photo IV.2 : (A) Observation du sable brut par stéréoscopie optique Ken-a-vision avec un objectif 4 X. (B) Observation de la taille des grains du sable brut par stéréoscopie optique Ken-a-vision avec un objectif 4 X.....	46
Photo IV.3 : (A) Observation du sable (broyé à 30 minutes) par stéréoscopie optique Ken-a-vision avec un objectif 4 X. (B) Observation de la taille des grains du sable brut par stéréoscopie optique Ken-a-vision avec un objectif 4 X	47
Photo IV.4 : (A) Observation du sable brut par stéréoscopie optique Ken-a-vision avec un objectif 4 X. (B) Observation de la taille des grains du sable brut par stéréoscopie optique Ken-a-vision avec un objectif 4 X.....	47
Photo IV.5 : (A) Observation du sable (broyé à 30 minutes) par stéréoscopie optique Ken-a-vision avec un objectif 4 X. (B) Observation de la taille des grains du sable brut par stéréoscopie optique Ken-a-vision avec un objectif 4 X.....	48
Photo IV.6 : (A) Creuset contient 50g de sable de Fom el Khang. (B) Creuset contient 50g de sable de Timimoune	48
Photo IV.7 : Montrant les creusets dans le four à moufle	49
Photo IV.8 : Sable brut tamier	55
Photo IV.9 : Broyage du sable brut par un broyeur en porcelaine.....	55
Photo IV.10 : (A) Lavage du sable par l'eau distillée. (B) Filtration du sable	55
Photo IV.11 : Sable séché	56
Photo IV.12 : Le mélange (sable + fondant) dans un creuset en alumine	56
Photo IV.13 : Le creuset dans un four à moufle	56
Photo IV.14 : Masse solide avec une couleur verte	57

Photo IV.15 : Désagrégation de la masse solide	57
Photo IV.16 : Mesure du pH	58
Photo IV.17 : (A) Filtration de la poudre blanche (B) Vérification de l'eau de lavage par AgNO_3 après 4 filtrations. (C) Vérification de l'eau de lavage par AgNO_3 après 8 filtrations	58
Photo IV.18 : (A) Séchage de la poudre. (B) Poudre broyé (l'obtention de la silice)...59	
Photo IV.19 : Mélange de sable et de solution d'acides dans un bécher en plastique..65	
Photo IV.20 : Solution des acides + sable dans un bain marie et sous agitation.....66	
Photo IV.21 : Filtration de la solution.....66	
Photo IV.22 : La poudre obtenue.....66	

Liste des principales notations et indices

Symbole	Définition
mm	Millimètre.
kg/m ³	Kilogramme par mètre cube.
°C	Degré Celsius.
kN/m ³	Kilonuton par mètre cube.
γ ou γ_h	Poids volumique humide.
γ_d	Poids volumique sec.
γ_{sat}	Poids volumique saturé.
γ'	Poids volumique déjaugé.
G_s	Densité relative.
N	Porosité.
E	Indice des vides.
W	Teneur en eau.
%	Pourcentage.
TV	Télévision.
Mt/an	Million tonne par ans.
USA	United States of America (États-Unis d'Amérique).
GB	Grande Bretagne.
Euros/t	Euros par tonne.
Euros/kg ou €/kg	Euros par kilogramme.
Mt	Million tonne.
eV	Électronvolt.
β^+ , β^-	Radiation beta de charge (positif, négatif).
CFC	Cubique Faces Centrées.
nm	Nanomètre.
kJ/mol	Kilojoule par mole.
m ³ /mol	Mètre cube par mole.
Pa	Pascale.
m/s	Mètre par seconde
J/kg.K	Joule /(kilogramme * kelvin).
w/m.k	Watt / (mètre * kelvin).
g/cm ³	Gramme par centimètre cube.
pm	Pico mètre.
TEM	Transmission Electron Microscopie.
μm	Micromètre.
% m	Pourcentage en masse.
RIE	Reactive Ionic Etching (Gravure Ionique Réactive).
ADN	L'acide désoxyribonucléique.
MG-Si	Silicium de grade métallurgique.
SoG-Si	Silicium de grade solaire.
poly-Si	Silicium polycristallin.
kg	Kilogramme.
kWh	Kilowatt heure.
ppm	partie par million.
Å	Angström.

Liste des principales notations et indices

CVD	Chemical Vapor Deposition (dépôt chimique en phase vapeur).
cm	Centimètre.
kWh/kg	Kilowatt heure par kilogramme.
pH	Potentiel hydrogène.
K	Kelvin.
µg/g	Microgramme par gramme.
ATD	Analyse Thermique Différentielle.
Pa	Pascal.
T	Température.
C	Concentration.
Atome/ cm ³	Atome par centimètre cube.
mbar	Millibar.
liq	Liquide.
Pa.s	Pascal * seconde.
K.min ⁻¹	Kelvin *(minute) ⁻¹ .
kJ.mol ⁻¹ ou kJ/mol	(Kelvin * joule)/mole.
km ²	Kilomètre carrée.
g	Gramme.
h	Heur.
mi	Masse initiale du sable.
m ₁	Masse du creuset avant calcination.
m ₂	Masse du creuset après calcination.
MO	Matière organique.
PAF	Perte au feu.
FRX	Fluorescence X.
θ	Angle de diffraction
d	Distance interarticulaire
min	Minute.
ml	Millilitre.

Introduction Générale

Introduction générale

Le Sahara couvre la majorité du territoire Algérien. Ce n'est pas qu'une mer de dunes de sable comme on a tendance à l'imaginer. Le grand sud Algérien alterne entre paysages volcaniques (massif du Hoggar) et lunaires (Tassili N'Ajjer), plaines des pierres et (les Regs) et plaines de sable (les Ergs) d'où jaillissent parfois de superbes oasis.

Ces dunes de sable contiennent des teneurs importantes en silice, qui est utilisée dans différents domaines industriels tels que l'industrie du verre, des peintures, des micros électroniques et l'industrie photovoltaïque ... etc.

De nombreuses méthodes de purification ont été élaborées pour la purification de la silice. Vu l'importance de ce produit l'Algérie s'est engagé, en collaboration avec le Japon, dans un grand projet de fabrication de silicium.

Dans notre travail, on va définir deux méthodes de purification du sable de deux régions de la wilaya d'Adrar : Fom el Khang et Timimoune, des analyses préliminaires du sable tels que la granulométrie, le stéréoscope optique, les rayons X et la fluorescence X, vont être élaborées.

L'extraction de la silice va se réaliser selon deux méthodes : la fusion alcaline et l'attaque chimique par les acides, le degré de purification va être témoigné par des analyses de fluorescence X.

Ce manuscrit comporte quatre chapitres dont trois sont théoriques :

- ✚ Le premier définit des généralités sur le sable ;
- ✚ le deuxième donne des clichés sur la silice ;
- ✚ le troisième diffuse une thermodynamique de la silice ;
- ✚ le quatrième une partie pratique attribut des méthodes de purification du sable de deux régions de la wilaya d'Adrar Fom el Khang et Timimoune ;
- ✚ Il commence par une introduction générale et finira par une conclusion générale.

Le choix des deux régions de la wilaya d'Adrar a été effectué après l'analyse par fluorescence X de quatre régions tels que : Bouda, Tamantit, Timimoun et Fom el Khang. La teneur en silice était meilleur dans le sable de Timimoun et de Fom el Khang.

Chapitre I:

Généralités sur le sable

I. Introduction

Les sables proviennent des sources différentes. Ils n'ont pas les mêmes dimensions, la même apparence.

Il existe au moins huit couleurs de sable : blanc, blond, noir, gris, brun, rouge, rose, et vert, ces différentes couleurs de sable se trouvent en Algérie.

La couleur du sable dépend aussi des minéraux qui le composent (quartz, mica, feldspath...), le sable le plus répandu en Algérie est le sable siliceux.

✚ D'où vient le sable, quelle est sa nature, quelles sont ses caractéristiques ?

✚ Les réponses se trouvent dans ce chapitre.

I.1. Définition du sable

Le sable est un matériau granulaire constitué des petits éléments (provenant de la désagrégation d'autres roches) dont la dimension est comprise entre 0,062 et 5 mm, du point de vue géologique. Un élément individuel est appelé grain de sable. La composition du sable peut révéler jusqu'à 180 minéraux différents. Les principaux sont le quartz, les micas et les feldspaths, ainsi que des débris calcaires de coquillage et de corail [1].

I.2. L'origine du sable

On distingue les sables naturels des sables artificiels.

I.2.1. Sables naturels

Les sables naturels peuvent être issus des rivières. Également appelé « sable des rivières » ou « sable alluvionnaire », il se caractérise par sa forme arrondie et sa dureté, et il provient de l'action de l'eau sur les rochers.

Il y a aussi sable de carrière, extrait des sablonnières et à la forme angulaire. Le sable de carrière est soit retiré du sol en masse, soit fabriqué à partir des roches extraites en carrière.

Quant au sable de mer, qui provient des roches sous-marines, il est particulièrement chargé en sel. L'utilisation de ce type de sable nécessite un rinçage minutieux et peut être à l'origine d'éventuelles efflorescences.

Enfin, le sable des feuilles est un sable fin, comportant des nombreux vides d'air qui imposent lors de son utilisation une association avec d'autres sables. Ce sable est récupéré sur les reliefs montagneux [2].

I.2.2. Sables artificiels

Les sables artificiels comprennent les sables résultant du concassage des blocs de laitier des hauts-fourneaux, le sable concassé obtenu de façon identique mais sans filler, le laitier granulé ayant subi un refroidissement rapide, et le laitier broyé obtenu à partir du concassage du laitier granulé [2].

I.3. La composition du sable

Le sable est souvent le produit de la décomposition du granite du fait de l'érosion. Ainsi, le plus fréquent de ses composants est le quartz, constituant le moins altérable du granite, ainsi que des micas et feldspaths. Un sable issu d'une roche volcanique est plutôt noir, tandis qu'un sable marin s'enrichit des débris des coquillages; ainsi, le sable peut avoir plusieurs couleurs en fonction de sa nature [1].

I.3.1. Les minéraux sableux

✚ **Le quartz** : Est une espèce minérale du groupe des silicates, sous-groupe des tectosilicates composé de dioxyde de silicium de formule SiO_2 (silice), avec des traces de (Al, Li, B, Fe, Mg, Ca, Ti, Rb, Na et OH). Il se présente soit sous la forme des grands cristaux incolores, colorés ou fumés, soit sous la forme des cristaux microscopiques d'aspect translucide. Constituant 12% (en masse) de la lithosphère, le quartz est un composant important du granite, dont il remplit les espaces résiduels, et des roches métamorphiques granitiques (gneiss, quartzite) et sédimentaires (sable, grés) [1].

✚ **Le mica** : Est le nom d'une famille des minéraux du groupe des silicates, sous-groupe des phyllosilicates formé principalement de silicate d'aluminium et de potassium. Avec le quartz et le feldspath, il est l'un des constituants du granite. Il est caractérisé par sa structure feuilletée (phyllosilicates), son éclat métallique et sa grande résistance à la chaleur. Les propriétés des micas, leur transparence, leur hétérogénéité, leurs propriétés d'isolant thermique, font qu'on les retrouve dans des nombreuses utilisations. Les micas sont classés en deux séries :

✓ **Les micas blancs** : Dioctaédriques $\text{XY}^{3+}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2]^{7-}$ sont des silicates riches en aluminium et en potassium. Le mica blanc le plus fréquent est la muscovite $\text{K}^+\text{Al}^{3+}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2]^{7-}$;

✓ **Les micas noirs** : Trioctaédriques $\text{XY}^{2+}_3[\text{Al}_{1+x}\text{Si}_{3-x}\text{O}_{10}(\text{OH})_2]^{7-}$ sont des silicates contenant surtout du magnésium avec du potassium et du fer. De couleur brun à noir, les micas noirs font partie des principaux composants des granites, des gneiss et des micaschistes. Leur altération les transforme en chlorites. Le mica noir le plus fréquent est la biotite $\text{K}^+(\text{Mg},\text{Fe},\text{Ti})^{2+}_3[\text{Al}_{1+x}\text{Si}_{3-x}\text{O}_{10}(\text{OH})_2]^{7-}$ [1].

✚ **Le feldspath** : Est un minéral à base de silicate double d'aluminium, de potassium, de sodium ou de calcium. Les feldspaths sont de la famille des tectosilicates. Il existe des nombreux feldspaths, dont les principaux sont l'orthoclase (potassique), l'albite (sodique) et l'anorthite (calcique). Le mélange de ces deux derniers donne la série des plagioclases. Il est à distinguer les feldspaths alcalins, souvent translucides, blanchâtres ou roses et riches en alcalins (Na^+ , K^+), des plagioclases qui diffèrent des précédents par la présence de calcium (Ca^{2+}) et l'absence de

potassium (K^+). Les feldspaths forment le plus important groupe des minéraux de la croûte terrestre. Ils sont hautement cristallisés et ont la propriété de former des macles et de rayer le verre [1].

Tableau I.1 : Les principaux constituants du sable [3].

Constituant	Couleur	Transparence	Densité
Quartz (Groupe de tectosilicate)	Incolore, blanc, brun, rose.	Transparent à translucide.	2,65
Feldspaths (Groupe de tectosilicates)	Blanc, rose, gris jaunâtre, brunâtre.	Translucide à opaque.	[2,5 - 2,7]
Muscovite (Mica blanc), (Phyllosilicate)	Incolore, brun à reflet bronzé lorsque altéré.	Transparent à translucide.	[2,8 - 2,9]
Calcite (Groupe de carbonate)	Blanc, jaunâtre.	Translucide.	2,7
Amphiboles (Groupe d'inosilicates)	Noir, brun foncé.	Opaque à translucide.	[3,1 – 3,3]
Biotite (Mica noir), (Phyllosilicate)	Noir, brun.	Translucide à opaque.	[2,8 - 3,2]
Grenat (Groupe de néosilicates)	Rouge, rose, orangé, incolore.	Transparent à translucide.	[3,5 – 4,3]
Magnétite (Groupe d'oxyde)	Noir, éclat submétallique.	Opaque.	5,2
Ilménite (Groupe d'oxyde)	Noir, éclat submétallique.	Opaque.	4,7
Pyroxènes (Groupe d'inosilicates)	Noir, gris, blanc verdâtre.	Opaque à translucide.	[3,2 - 3,4]
Olivine (Groupe de néosilicate)	Vert.	Transparent à translucide.	[3,3 - 3,4]
Hématite (Groupe d'oxyde)	Brun, rouge, noir à éclat submétallique.	Opaque.	5,3
Rutile (Groupe d'oxyde)	Rouge, noir métallique.	Rouge transparent noir opaque.	[4,2 - 4,3]
Apatite (Groupe de phosphate)	Vert, bleu.	Translucide à opaque.	3,2
Chlorite (Groupe de phyllosilicate)	Vert.	Translucide à opaque.	[2,6 - 3,3]

<u>Corindon</u> (Groupe d'oxyde)	Brun, incolore.	Translucide à opaque.	4
<u>Épidote</u> (Groupe de sorosilicate)	Vert, noir.	Translucide à opaque.	[3,3 - 3,5]
<u>Tourmaline</u> (Groupe de cyclosilicate)	Noir.	Opaque.	[3,0 - 3,3]
<u>Pyrite</u> (Groupe de sulfure)	Jaune doré à éclat métallique.	Opaque.	5
<u>Andalousite</u> (Groupe de néosilicate)	Brun.	Opaque.	[3,1 - 3,2]
<u>Kyanite</u> (Groupe de néosilicate)	Bleu, blanc.	Translucide.	[3,6 - 3,7]
<u>Titanite</u> (Groupe de néosilicate)	Brun-rouge, noir.	Opaque.	[3,5 - 3,6]
<u>Spinelle</u> (Groupe d'oxyde)	Brun-rouge, noir.	Opaque.	[3,5 - 4,1]
<u>Zircon</u> (Groupe de néosilicate)	Incolore, jaune, brun.	Transparent à translucide.	4,7

I.4. Les caractéristiques du sable

Les principaux critères utilisés pour caractériser un sable sont sa courbe granulométrique et sa rondeur. D'autres caractéristiques sont la teneur en matières argileuses, en coquillages et chlorures [4].

I.4.1. La courbe granulométrique

La granulométrie mesure la dispersion de la taille des grains. Elle est décrite par un intervalle $0/X$ où X donne la valeur en millimètre pour laquelle 85% des grains ont un diamètre inférieur ou égal à X . Plus X est petit plus le sable est considéré comme fin.

La teneur en « fines » d'un sable est aussi prise en compte. Il s'agit de la proportion des grains dont la taille est inférieure à 0,062 mm. La teneur en fines affecte la manière dont le sable absorbe l'eau par capillarité. Les sables de concassage, à moins d'être, ont une teneur en fines élevée. À l'inverse, les sables extraits de la mer ou des rivières ou les sables lavés en général ont une teneur en fines plus faible car les fines sont entraînées avec l'eau [4].

I.4.2. La rondeur du grain

Suivant l'origine du sable, la forme du grain est différente. Ainsi, un grain rond améliore la fluidité du sable et des mélanges auxquels il participe. À l'inverse, un grain anguleux favorise la résistance du matériau dont il fait partie. Les sables marins ou naturels sont plus ronds. Suivant leur origine les sables de rivière sont plus ou moins ronds. Les sables de concassage sont anguleux [4].

I.4.3. Autres caractéristiques techniques

Outre la granularité et la forme des grains, le taux des chlorures, les teneurs en argile et en coquillages sont d'autres paramètres importants de la qualité du sable.

Une teneur en chlorure trop élevée n'est pas souhaitable dans des applications liées au fer telles que les bétons armés puisqu'ils oxydent le fer et provoquent la rouille de la structure métallique. La présence des sels dans les mortiers ou les matériaux de construction provoque des phénomènes d'efflorescence.

L'argile étant rétentrice d'eau, une présence importante dans le sable affecte les dosages d'eau dans des applications comme le béton ou le mortier. L'argile apporte aussi un composant « gras » qui affecte, par exemple, la plasticité du sable.

Une teneur en coquillage trop élevée dans le sable (plus de 20%) diminue la résistance des bétons. La forme concave des fragments facilite la création des poches d'air qui rendent le matériau moins compact et plus fragile [4].

I.5. Quelques propriétés des sables

Les sables sont identifiés grâce à la granulométrie (la grosseur des grains) [8]. Le sable se caractérise par sa capacité à s'écouler. Plus les grains sont ronds, plus le sable s'écoule facilement. Le sable artificiel, obtenu par découpage ou broyage mécanique des roches, est principalement composé des grains aux aspérités marquées.

Il peut être également différencié un sable transporté par le vent d'un sable transporté par l'eau. Le premier est de forme plus rond (sphérique), alors que le deuxième est plus ovoïde. De plus, le sable éolien présente une diaphanéité plus mate que le sable fluviatile ou marin qui est dit «émoussé-luisant». L'aspect de la surface du grain de sable éolien est dû aux multiples impacts que subit le sable lors de son déplacement.

La masse volumique du sable sec varie selon sa granulométrie et sa composition, de 1700 à 1900 kg/m³, en moyenne 1850 kg/m³. Le sable forme naturellement des pentes stables jusqu'à environ 30°C, au-delà de cet angle, il s'écoule par avalanches successives pour retrouver une pente stable [1].

I.5.1. Propriétés physiques du sable

Tableau I.2 : Propriétés physiques générales du sable [1].

Propriétés physique	Notation	Valeur moyenne	Unité
Poids volumique humide	γ ou γ_h	17 à 20	kN/m ³
Poids volumique sec	γ_d	14 à 18	kN/m ³
Poids volumique saturé	γ_{sat}	19 à 22	kN/m ³
Poids volumique déjaugé	γ'	9 à 12	kN/m ³
Densité relative	G_s	2,65 à 2,67	/
Porosité	N	0,25 à 0,50	/
Indice des vides	E	0,50 à 1	/
Teneur en eau	W	1 à 15	%

I.5.2. Propriétés chimiques du sable

Les sables peuvent contenir des quantités adéquates des différents matériaux qui se trouvent généralement à l'état naturel sous forme d'oxydes comme par exemple Fe₂O₃, K₂O₃, CaO, Al₂O₂, MnO, TiO₂, MgO, Zn et autres matériaux [9].

I.6. Autre informations

Tableau I.3 : La température moyenne de fusion pour le sable [5].

Température de fusion	1 600° C - 1700° C
-----------------------	--------------------

I.7. Les différents types de sable

Selon la taille des grains, il est à distinguer trois types de sable.

Tableau I.4 : Classes granulaires du sable [1].

Type de sable	Dimension des grains
Sable grossier	2,00 à 5,00 mm
Sable moyen	0,465 à 2,00 mm
Sable fin	0.062 à 0,465 mm

I.8. Le sable siliceux

L'industrie du verre et de la fonderie à besoin des gisements de sable qui possède une très haute teneur en silice dépassant 98 %, un bon classement, et des grains arrondis ou subarrondis; ces sables peuvent être lavés, traités, tamisés et purifiés pour répondre aux exigences des consommateurs.

La verrerie et la fonderie utilisent plus de 80 % de sable siliceux extraits à travers le monde [6].

I.8.1. Exploitation, traitement et valorisation des sables siliceux

Le sable siliceux est exploité dans des carrières à ciel ouvert ou dans des sablières. Le produit extrait doit subir, avant sa commercialisation et son utilisation finale, un important traitement dont l'objectif est d'augmenter sa teneur en silice, de réduire toutes les impuretés et d'obtenir une granulométrie optimale requise pour une utilisation finale.

A la fin du traitement, le sable peut être commercialisé à l'état humide ou être séché. Suivant les applications et les exigences des utilisateurs, il est fait appel à différents moyens de traitement. Ces traitements dépendent de la nature des produits bruts et de la qualité du produit recherché. Pour sa valorisation, le sable siliceux extrait de la carrière ; après l'homogénéisation, subira un important traitement qui comprendra l'un ou plusieurs des procédés suivants :

✚ **Prétraitement (débouage et lavage primaire)**

Élimination de la fraction argileuse.

✚ **Criblage**

Triage mécanique du sable par grosseur des grains.

✚ **Attrition**

Action de deux corps durs qui s'usent par frottement. Elle se fait par voie humide et permet de séparer toutes les incrustations ferreuses ou argileuses des grains de quartz.

✚ **Lavage secondaire suivi de classification granulométrique**

Cette phase permet d'éliminer toutes les impuretés restantes de la phase précédente.

✚ **Flottation**

Elle se fait par voie humide dans des cellules de flottation, et permet de séparer et d'éliminer tous les oxydes de fer libérés restants.

✚ **Essorage et séchage**

Se fait par voie thermique et permet d'éliminer toute l'eau.

✚ Traitements supplémentaires

Se fait par voie sèche et permet d'éliminer certains minéraux lourds contenant du fer. A la fin de ce traitement, on obtient un produit marchand: Pour la verrerie, les spécifications dépendent de la qualité du sable (produit marchand) :

- ✓ Verres blancs ($\text{SiO}_2 > 99\%$ et $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0,03\%$) ;
- ✓ Verres colorés ($\text{SiO}_2 > 98,5\%$ et $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0,2\%$) ;
- ✓ Laine de verre ($\text{SiO}_2 > 98\%$ et $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0,3\%$) [6].

I.8.2. Les principales applications du sable siliceux

I.8.2.1. Les céramiques

Les produits de la vie quotidienne tels que la vaisselle, les sanitaires, les objets décoratifs, les carrelages, les céramiques à haute technologie contiennent de la poudre de silice finement broyée. Cette poudre est un constituant important des émaux céramiques mais également des briques réfractaires, des revêtements de creuset et des flux [7].

I.8.2.2. Le verre

La silice est le composant principal de presque tous les types des verres pour les récipients (bouteilles et pots), le verre plat (vitres, miroirs, pare-brise), la vaisselle (verres, récipients, carafes), le verre d'éclairage (ampoules, tubes fluorescents), les écrans de TV et d'ordinateurs (y compris les écrans plats), le verre de décoration, le verre optique, etc. Les fibres de verre, utilisées surtout pour renforcer les matériaux composites ou dans les tissus décoratifs sont fabriqués à partir de poudre finement broyée. Quant à la laine de verre, elle est utilisée pour l'isolation [7].

I.8.2.3. Les peintures et plastiques, polymères, caoutchouc, mastics et colles

La silice cristalline, sous forme de quartz, est utilisée à l'état le plus finement divisé comme charge de renforcement dans tous ces produits. La poudre de silice apporte une résistance à l'abrasion et à l'attaque chimique [7].

I.8.2.4. Pièces de fonderie

La silice cristalline possède un point de fusion supérieur à celui du fer, du cuivre et de l'aluminium. Cette propriété permet de réaliser des pièces moulées par coulage de métal en fusion dans des moules constitués de sable de silice et d'un liant. Les pièces coulées sont utilisées dans les industries mécaniques et les industries de fabrication [7].

I.8.2.5. La filtration

Le sable de silice préparé avec un faible écart granulométrique est utilisé comme filtre dans le traitement des eaux usées pour séparer les matières solides [7].

I.8.2.6. Les produits de construction et matières premières

Le sable siliceux et les poudres de silice sont les matériaux de base du secteur de la construction. Parmi les nombreuses applications on peut citer la fabrication du ciment, les enduits, les produits de ragréage, les blocs de silice et de béton cellulaire, les colles pour les revêtements de toiture et de sol, les mortiers pour la pose de carrelage et des gobetis, les marquages routiers, le carton bitumé et les systèmes d'injection de ciment et des résines [7].

I.8.2.7. Sports et loisirs

Le sable de silice est utilisé pour les terrains d'équitation, ainsi que pour l'aménagement des champs des courses résistant aux conditions climatiques. Il est également utilisé pour la réalisation des couches d'enracinement et comme matériau de drainage pour les terrains des sports professionnels (football, rugby ...) et pour les terrains de golf. Sans oublier son utilisation dans les bacs à sable [7].

I.8.2.8. Application dans l'exploitation pétrolière

Le sable de silice à granularité élevée et à grains sphériques est injecté dans les puits de pétrole pour améliorer la perméabilité et la récupération du pétrole dans les champs pétrolifères [7].

I.8.2.9. Secteur chimique

Le quartz de pureté élevée est utilisé pour fabriquer des produits chimiques à base de silicium, comme le silicate de sodium, le gel de silice, les silicones, le tétrachlorure de silicium, les silanes et le silicium pur. Le silicium pur est utilisé pour les puces électroniques qui constituent le cœur de l'informatique. Les produits à base de silicium sont employés dans la production des détergents, des produits pharmaceutiques et de cosmétiques [7].

I.8.2.10. Industrie métallurgique

Le quartz est utilisé comme matière première dans la production de silicium métal et de ferrosilicium. Le silicium métal sert à fabriquer des alliages à base d'aluminium, de cuivre et de nickel. Le ferrosilicium est l'un des composants des alliages de fer et d'acier [7].

I.9. Le sable siliceux dans le monde

I.9.1. Production et réserves mondiales

La production mondiale de sable siliceux pour l'industrie, de l'ordre de 120 Mt/an, est dominée par les USA (24%), les Pays-Bas (20%), la France, l'Allemagne et l'Autriche produisant environ 5% chacun.

Une trentaine de pays ont une production supérieure à 1 Mt/ an.

Les réserves mondiales sont importantes et représentent plus d'un siècle au rythme de production actuelle [6].

I.9.2. Marché et acteurs mondiaux

Les matériaux siliceux, à l'exception du quartz ultra-pur, sont des produits pondéreux qui voyagent peu et sont surtout destinés à être transformés près de leur lieu d'extraction. Les produits manufacturés au contraire peuvent être envoyés loin de leur lieu de fabrication.

Les marchés mondiaux des produits siliceux sont très variés et complexes. En ce qui concerne celui du verre, il est dominé par Saint Gobain (France), Pilkington (GB), Sibelco et Glaverbel (Belgique), Guardian (USA) [6].

I.9.3. Prix

Le prix de sable siliceux varie en fonction de ses caractéristiques, tels que la granulométrie et la pureté, par exemple le sable siliceux destinées pour les charges minérales peut être quatre à cinq fois supérieur par rapport au sable siliceux destiné pour la fonderie.

Sur le marché mondial, les sables siliceux ne dépassent pas 25 Euros/t sortie carrière, alors que le quartz ultra-pur peut valoir 30 Euros/kg.

Les produits dérivés ont une forte valeur ajoutée : silicium métal 850 à 1200 Euros/t, carbure de silicium 1300 à 1700 Euros/t, silice précipitée 1200 Euros/t, colloïdale 3000 à 7500 Euros/t [6].

I.10. Le sable siliceux en Algérie

On trouve en Algérie des gisements importants des matériaux siliceux, notamment dans l'Ouest du pays, où ils sont liés aux dépôts des sables éoliens. Ce sont surtout ces gisements qui sont exploités pour la production du verre [6].

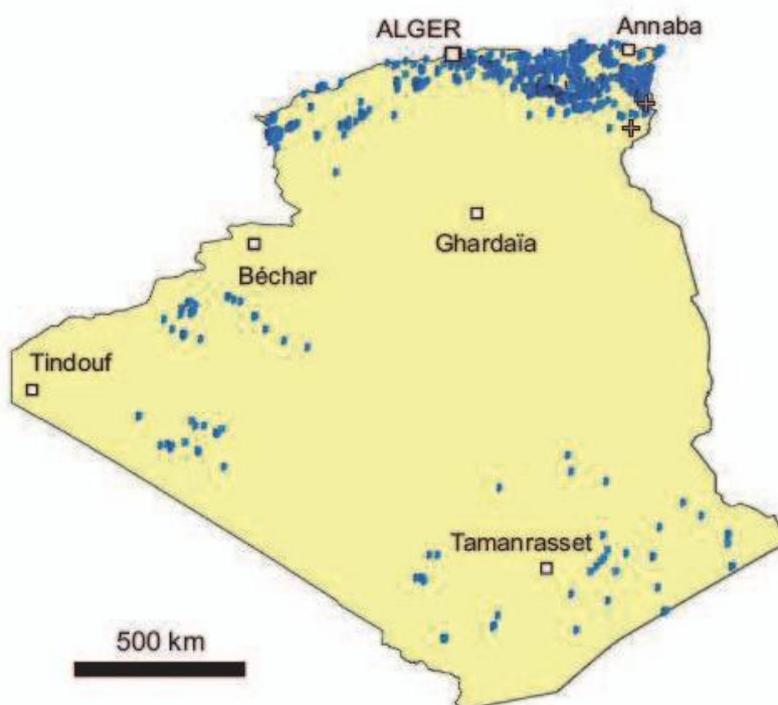


Figure I.1 : Carte d'Algérie montrant les régions du sable siliceux [6].

Les gisements Algériens des silices sont surtout représentés par les dépôts des sables quaternaires, mais aussi par des matériaux variés : grès quartzeux, quartzites, quartz filoniens, etc [6].

I.10.1. Des réserves géologiques importantes

Dans la partie Nord du pays, les réserves géologiques connues sont de plus de 150 Mt des roches siliceuses pures à teneur en silice élevée ($> 97 \% \text{SiO}_2$) et plus de 100 Mt des roches siliceuses industrielles à plus de 90 % de SiO_2 [6].

I.10.2. Une ressource géologique potentielle et des réserves probables très élevées

Les ressources potentielles en matériaux siliceux est très importante grâce à leur répartition, leur extension et à la diversité des gisements des roches siliceuses sous forme de sable, grès quartziques, filons de quartz et en contextes des bassins sédimentaires et des zones de socle [6].

I.10.3. La production Algérienne

La production de sable siliceux, en Algérie, est assurée par 12 sablières, dont 6 relèvent du secteur privé, réparties sur 08 wilayas.

En 2008, la production a atteint 498 035 tonnes. Le secteur privé domine cette activité avec 341 048 tonnes, soit un taux de 68,4%.

Depuis l'année 2000, la tendance de la production de sable siliceux est à la hausse ; de 230 013 tonnes produites en 2000, a plus que doublée en 2008 en atteignant 498 035 tonnes [6].

I.10.4. Domaine minier

A ce jour, au niveau du cadastre minier, 53 titres miniers en vigueur sont enregistrés pour le sable siliceux, 51 titres miniers concernent l'exploitation et deux pour la prospection, répartis sur 22 wilayas. Les substances concernées par ces titres miniers sont destinées, en majorité, pour la verrerie et pour ciment, et d'autres pour la céramique, la fonderie, ajout comme dégraissant et abrasif [6].

I.10.5. Potentiel et perspectives de développement de la production de sable siliceux en Algérie

Parmi les nombreux domaines d'utilisation industrielle de la silice en Algérie, ce sont ceux du verre plat ou coulé (bâtiment et automobile) et du verre creux qui présentent actuellement un fort potentiel de développement.

Pour assurer un potentiel de production adapté et la qualité des produits, les développements de production des matériaux siliceux concernent :

L'optimisation des méthodes d'exploitation et/ou l'augmentation de la production des gisements des sables siliceux actuellement exploités ;

La modernisation ou l'installation d'unités des traitements adaptées ;
La reconnaissance géologique des gisements et indices situés à proximité des centres de consommation [6].

Chapitre II:

Généralités sur la silice

II. Introduction

Le silicium est l'élément le plus abondant dans la croûte terrestre après l'oxygène, soit 27,6 % de sa masse. Il n'existe pas dans la nature à l'état de corps simple, mais sous forme de composés : sous forme de dioxyde de silicium (SiO_2) [11].

Le silicium est utilisé dans l'industrie des semi-conducteurs suite à ses propriétés physiques. Ce chapitre est consacré pour donner des généralités sur cet élément.

II.1. Présentation du silicium

Le silicium est un élément chimique de la famille des cristallogènes, se classe dans la colonne IV de la classification périodique de Mendeleïev, de symbole Si et de numéro atomique 14, il comporte 4 électrons de valence. Il s'agit d'un semi-conducteur d'un gap 1,12 eV [10].

Il n'existe pas à l'état libre mais sous forme de composés : sous forme de dioxyde, la silice (dans le sable, le quartz, la cristobalite, etc...) ou de silicates. Le réseau cristallin du Si est celui du diamant. Il cristallise selon la maille diamant constituée de la superposition de deux sous réseaux cubiques à face centrée décalés d'un quart de la diagonale principale. Le nom dérive du latin silex, ce qui signifie cailloux ou silex. C'est en 1823 qu'il fut séparé de ses composés par le chimiste suédois Jöns Jakob Berzelius [11].

II.2. Les formes de silicium

II.2.1. Le silicium organique

Le silicium organique est un composé à base de silicium qui se nomme monométhylsilanetriol.

Il s'agit d'une molécule artificielle obtenue par synthèse et qui n'existe pas à l'état naturel. Le terme organique vient du fait que le silicium est lié à plusieurs atomes de carbone [12].

II.2.2. Le silicium ionisé

Le silicium ionisé est une forme de silice dissoute dans l'eau pure qui porte une charge électrique positive. Ce sont des ions libres appelés cations; c'est la seule forme active du métal pour agir comme catalyseur enzymatique. Les métaux à l'état d'ions sont l'aliment type du terrain, ou plus précisément la « nourriture » des diverses enzymes. Les avantages du silicium ionisé sont :

- ✚ Taille minimale : Plus la taille est petite, plus l'absorption est maximale. Le silicium ionisé est d'une taille infime, son assimilation est totale ;
- ✚ Forme ionisée : Forme mobile, réactive. Les ions libres sont protégés par des molécules d'eau pure ; ils possèdent une charge électrique à haut pouvoir catalytique. Ils ne présentent aucune barrière énergétique à franchir pour agir [12].

II.3. Caractéristiques du silicium

Les cristaux de silicium sont gris à noirs, en forme d'aiguille ou d'hexaèdres (forme cubique). La phase amorphe est une poudre marron foncée.

Le silicium est un semi-conducteur, sa conductivité électrique est très inférieure à celle des métaux.

Il est insoluble dans l'eau (sauf à haute température). Il est attaqué par l'acide fluorhydrique (HF) ou un mélange acide fluorhydrique/acide nitrique (HNO₃) en fonction de la phase.

Le silicium présente des reflets métalliques bleutés, mais n'est pas du tout aussi ductile que les métaux.

Il existe trois isotopes naturels du silicium : ²⁸Si (92,18%), ²⁹Si (4,71%) et ³⁰Si (3,12%). Il existe également des isotopes artificiels instables : ²⁵Si, ²⁶Si et ²⁷Si qui sont émetteurs β⁺, ainsi que ³¹Si à ³⁴Si qui sont émetteurs β⁻.

Le silicium, comme le germanium et la forme diamant du carbone, a une structure de type « diamant », forme dérivée de la structure Cubique Faces Centrées (CFC), avec un paramètre de maille de 0,5430710 nm [9].

II.4. Propriétés du silicium

II.4.1. Propriétés physiques

Tableau II.1 : Propriétés physiques du silicium [13].

Nom	Silicium
Etat	Solide
Point de fusion	1414°C
Point d'ébullition	2223°C
Energie de fusion	50.55kJ/mol
Energie d'évaporation	384.22 kJ/mol
Volume molaire	12.06*10 ⁻⁸ m ³ /mol
Pression de vapeur	4.77 Pa
Vitesse de son	8.433 m/s à 20°C
Chaleur massique	700 j/kg.K
Conductivité électrique	2.52*10 ⁻⁴ m/s
Conductivité thermique	148w/m.k
Densité	2.328g/cm ³
Constante diélectrique	11.9
Affinité d'électron	4.05
Energie de gap	1.12eV
Indice de réfraction	3.44

II.4.2. Propriétés chimiques

La silice est un matériel extrêmement peu réactif. A température ambiante, on peut considérer qu'elle est insoluble. Elle n'est pas non plus attaquée par des acides à l'exception de l'acide fluorhydrique avec lequel elle forme l'acide fluo silicique.

Elle peut être attaquée par des bases anhydres et les carbonates alcalins et alcalino-terreux, plus facilement à l'état fondu qu'en solution, pour donner des silicates [14].

II.4.3. Propriétés atomiques du silicium

Tableau II.2 : Propriétés atomiques du silicium [13].

Masse atomique	28.0855 ± 0.00034
Rayon atomique	110 pm
Rayon de covalence	1.11Å°
Rayon de Van der waals	210
Structure cristalline	Diamant
Configuration électrique	3s ² 3p ²

II.5. Les structures de silicium

II.5.1. Les structures cristallines

La matière condensée peut prendre deux états solides différents, suivant les conditions dans lesquelles elle s'est formée : un état dit amorphe, dans lequel la disposition des atomes est aléatoire, ou un état cristallisé, caractérisé par un arrangement périodique des atomes.

Les solides amorphes sont généralement appelés des verres et considérés comme des liquides de haute viscosité. Les solides cristallisés peuvent former des monocristaux, si la périodicité est ininterrompue dans tout le volume, ou des poly-cristaux, s'il existe une périodicité locale et que le solide est composé d'un ensemble de grains cristallins de taille à peu près uniforme.

Dans la microphotographie de (figure II.1), prise par TEM (Transmission Electron Microscopie), une vue de coupe du réseau cristallin du silicium permet d'observer sa périodicité.

Le résultat est un ensemble ordonné, ou localement ordonné, des noyaux d'atomes et d'électrons liés entre eux par des forces principalement coulombiennes. Ces forces sont plus ou moins importantes suivant l'électronégativité des éléments intervenant dans les liaisons, ce qui confère aussi des propriétés mécaniques et électriques au solide cristallisé résultant. On distingue quatre familles de solides cristallins : les cristaux ioniques, les cristaux covalents, les métaux et les cristaux moléculaires [15].

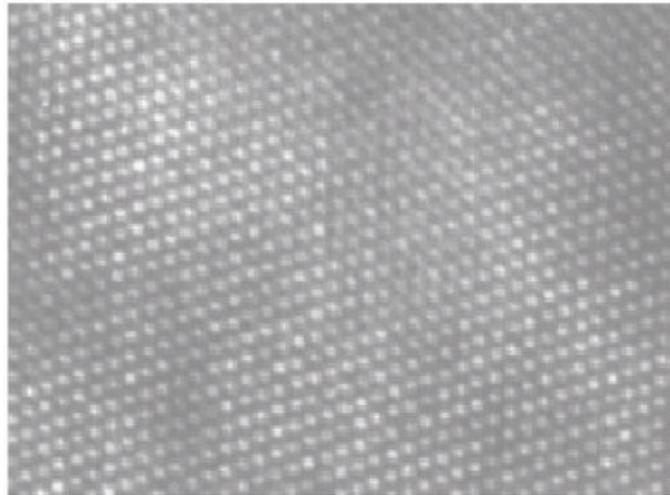


Figure II.1 : Microphotographie du réseau cristallin du silicium prise par TEM.

II.5.2. La structure diamant

Dans la structure diamant chaque atome est entouré de 4 plus proches voisins, ce qui permet de former des liaisons covalentes. Elle peut être décrite comme étant formée de 2 structures (CFC). Déplacées l'une par rapport à l'autre le long de la diagonale principale.

La position de l'origine de la seconde structure (CFC), par rapport à l'origine de la première est $(1/4, 1/4, 1/4)$. Le diamant cristallise dans cette structure, mais aussi le silicium et le germanium.

Cette structure est typique des éléments de la colonne IV du tableau périodique, mais aussi des composés III – V dans lesquels les sites $(0, 0, 0)$ et $(1/4, 1/4, 1/4)$ sont occupés par différents types d'atomes. On parle dans ce cas de structure Zinc blende [16].

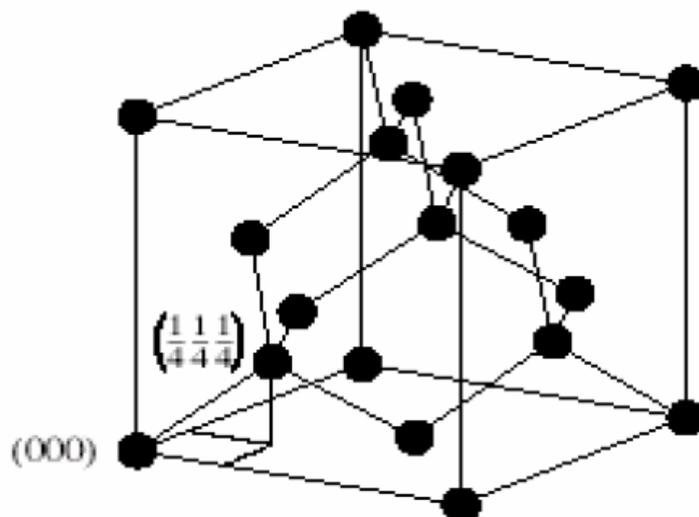


Figure II.2 : Maille élémentaire de type diamant du silicium [17].

II.6. Différents types de silicium

Le silicium utilisé pour les cellules photovoltaïques doit être d'une grande pureté, quelque soit sa forme. Comme beaucoup d'autres éléments, le silicium peut exister à température ambiante sous différentes structures, dont les deux extrêmes sont respectivement l'état amorphe et l'état cristallin (monocristallin ou multicristallin).

II.6.1. Le silicium monocristallin

La réalisation de nombreux dispositifs commence par la production d'une matière monocristalline de grande pureté. En particulier la fabrication des puces microélectroniques nécessite des substrats monocristallins semi-conducteurs, par exemple du silicium, du germanium ou de l'arséniure de gallium.

Dans le cas du silicium, la fusion de zone et le tirage en creuset (méthode de Czochralski) sont les deux méthodes utilisées couramment pour obtenir des lingots monocristallins de grande pureté longs des plusieurs mètres et d'un diamètre allant jusqu'à 300mm. On a des rendements photovoltaïques élevés, supérieurs à 15% [18] [19].

II.6.2. Le silicium polycristallin

On peut réaliser d'un seul coup un lingot des grandes dimensions par refroidissement directionnel d'une masse de silicium en fusion. Le lingot obtenu est composé de plusieurs gros cristaux, séparés par des joints de grain. Ce matériau, moins homogène que le silicium monocristallin, a de ce fait un rendement énergétique légèrement moins bon (13%) dans le commerce, mais sa fabrication est plus facile. Ces lingots de silicium multicristallin doivent être eux aussi coupés en tranches de 200 à 400mm, grâce cette fois-ci à une scie à fil [9].

II.6.3. Le silicium amorphe

Le silicium amorphe a une structure atomique désordonnée, non cristallisée, vitreuse, mais il possède un coefficient d'absorption de la lumière environ 1000 fois supérieur au silicium cristallin.

Une fine couche de 0,3mm est donc suffisante pour absorber l'essentiel du spectre visible.

Dans cette technologie, le silicium est produit directement sur une plaque de verre à partir du gaz silane SiH_4 . En fait, les plaques de verre sont placées dans une enceinte chauffée où l'on fait le vide, puis du silane est injecté et décomposé par une décharge radiofréquence; le silicium libéré se dépose alors sur les plaques. La présence d'hydrogène est également nécessaire pour la qualité du matériau (il limite le nombre des défauts en saturant les liaisons pendantes de silicium présentes à cause de la structure désordonnée).

L'adjonction des dopants est réalisée par ajout de gaz PH_3 ou B_2H_6 au silane. Avec ce type de matériau peu coûteux par rapport aux autres formes de silicium, on a des faibles rendements: 5 à 6 % et des problèmes de stabilité apparaissent rapidement quand on l'expose au soleil et aux intempéries (quelques centaines d'heures) [20].

II.7. Les impuretés dans le silicium

Les impuretés peuvent occuper différents sites dans le réseau du silicium, des sites interstitiels (généralement pour des impuretés métalliques), des sites substitutionnels (pour les dopants B, P, Al...). Ainsi les impuretés peuvent s'associer entre elle pour former des complexes ou des précipités si leur concentration est supérieure à la limite de solubilité. On distingue :

- ✚ Les dopants (B, P, Al,...);
- ✚ Les diffuseurs rapides (Fe, Cr, Cu,...);
- ✚ Les diffuseurs lents (Al, Ti, Au,...);
- ✚ Les éléments légers (O, C, N,...) [10].

II.8. Nettoyage

Pour éviter toute mauvaise adhérence des couches minces sur le substrat de Si, il doit être nettoyé pour éliminer toutes traces d'impuretés (poussière, humidité...). On utilise un bain à ultrasons afin d'éliminer les dernières traces d'impuretés accrochées sur les surfaces des substrats de silicium. On trempe ensuite les substrats dans des bains contenant chacun l'acétone, l'éthanol, ensuite dans de l'eau distillée. Pendant le nettoyage les bains sont soumis à des vibrations ultrasonores [17].

II.9. Utilisations et applications

II.9.1. Les cellules solaires

- ✚ Le soleil offre des possibilités illimitées en tant que source d'énergie alternative ;
- ✚ La lumière est directement transformée en électricité dans une cellule photovoltaïque;
- ✚ La conversion de la lumière solaire en énergie directement utilisable existe déjà depuis longtemps dans la navigation spatiale ; sur terre aussi, des cellules solaires captent l'énergie nécessaire pour actionner des calculatrices de poche, des montres-bracelets et des jouets respectueux de l'environnement. Il existe aussi des tuiles où sont incorporées des cellules solaires qui convertissent directement la lumière en électricité.
- ✚ Des bornes téléphoniques, des refuges de montagne, des abribus, des réverbères et des balises des bateaux qui s'autoalimentent en énergie tout cela est une réalité actuelle ;
- ✚ Les cellules solaires qui sont employées pour capter la lumière et la convertir en énergie sont des petits disques en silicium.

Actuellement, seul le coût de production empêche encore leur utilisation à grande échelle [9].



Photo II.1 : Cellule solaire.

II.9.2. Les puces électroniques

- ✚ Les cristaux de silicium conviennent particulièrement à la fabrication de matériel micro-électronique ;
- ✚ Pour fabriquer une puce, il faut scier un cristal de silicium extrêmement pur, en très fines plaques ; des très petits éléments sont assemblés sur ces plaques extra-fines, à l'aide des procédés physiques et chimiques ; des petites lignes sont tracées. Elles sont larges d'à peine 0,1 micromètre (μm) ou $(1/100.000)^{\text{ème}}$ de centimètre; c'est ainsi qu'apparaît un appareil complet à l'échelle microscopique ; des puces électroniques de la taille d'un ongle assurent la bonne réception des émissions de radio et de TV, de même que la reproduction parfaite d'enregistreurs des cassettes et de vidéo. Elles jouent le rôle de copilote dans les trains à grande vitesse et dans les avions à réaction.
- ✚ Elles règlent les gaz d'échappement des moteurs et les senseurs des airbags.
- ✚ Dans l'industrie, elles dirigent les machines et les robots les plus sophistiqués ou contrôlent la production et sa qualité ;
- ✚ En informatique, les possibilités d'utilisation ne connaissent pas des limites. La puce en silicium pur constitue le cœur de chaque ordinateur et lui fournit une capacité mémoire impressionnante [9].

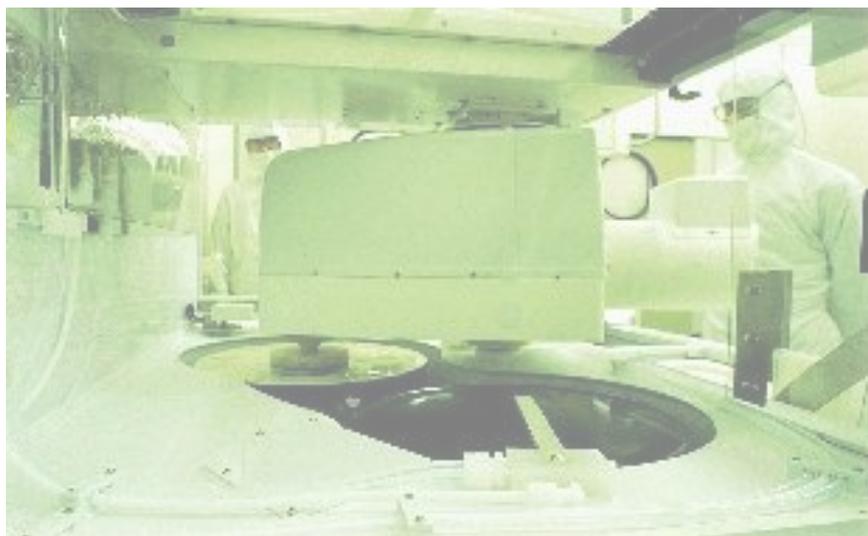


Photo II.2 : Polissage chimique des puces électroniques [9].

II.9.3. Composants mécaniques

Le silicium présente à l'état pur des caractéristiques mécaniques élevées qui le font utiliser pour la réalisation des petites pièces destinées à certains micro mécanismes et même à la fabrication des ressorts spiraux destinés à des montres mécaniques haut de gamme [9].

II.9.4. Alliages aluminium-silicium

La principale utilisation du silicium en tant que corps simple est comme élément d'alliage avec l'aluminium. Les alliages aluminium-silicium sont utilisés pour l'élaboration des pièces moulées, en particulier pour l'automobile (par exemple jantes en alliage) et l'aéronautique (par exemple éléments des moteurs électriques embarqués). Les alliages aluminium-silicium représentent à peu près 55 % de la consommation mondiale de silicium. L'alliage le plus connu est l'Alpax, proche de la composition eutectique (environ 13 % m de Si) [9].

II.9.5. Micro et nanostructure

Du fait de la performance des procédés de gravure et de formation de forme avec le silicium, le silicium est utilisé pour :

- ✚ La formation de silicium nano poreux pour dissocier l'hydrogène de l'oxygène de molécule d'eau dans les piles à combustibles ;
- ✚ La formation de nano pics sur une surface de silicium par Gravure Ionique Réactive (Reactive Ionic Etching «RIE») en vue de relier des puces de semi-conducteur [21].

II.10. Dans la nature

II.10.1. Minéraux

Le silicium sur Terre se trouve essentiellement sous forme minérale, et en particulier sous forme des silicates, qui constituent 97 % de la croûte terrestre. Le silicium est par exemple constitutif du sable de silice, résultat de la dégradation de roches comme le granite [9].

II.10.2. Molécules organiques

Le silicium se trouve dans certaines molécules organiques, comme les silanes — méthylsilanetriols, diméthylsilanediol —, les sultanes [9].

II.10.3. Biologie du silicium

Les diatomées et les radiolaires, présents dans le plancton qui est au tout début de la chaîne alimentaire des mers et des océans, participent au cycle géochimique du silicium. Ils extraient la silice de l'eau de mer pour former leur squelette externe.

L'eau de mer est relativement pauvre en silice sauf dans les grandes profondeurs et au voisinage des estuaires. Il ne remonte à la surface qu'à la faveur des upwellings (remontées d'eau). Il y a alors une production importante de plancton. Mais la source la plus renouvelée de silice dans les océans se trouve dissoute dans l'eau des fleuves qui s'y jettent, mais aussi dans leurs limons [22].

Elle a été arrachée aux massifs montagneux et aux terrains traversés par l'eau des sources, des torrents et des rivières. C'est d'ailleurs dans l'estuaire des fleuves que l'on trouve le plus de poissons. Comme ils se trouvent en haut de la chaîne alimentaire marine, il faut considérer que c'est parce qu'ils trouvent là du plancton en quantité. Il faut donc s'interroger sur les quantités importantes de limon piégé au fond des barrages dans les bassins des fleuves dans le monde entier. Cela pourrait bien retentir sur le stock actuel des poissons dans les océans qui est en forte décroissance [23].

II.10.4. Biochimie du silicium

Il a été évoqué la possibilité d'une tout autre forme de vie basée principalement sur le silicium et non pas le carbone. Ceci pourrait se fonder sur le fait que le silicium est non seulement tétravalent comme le carbone, mais qu'il est susceptible de former des complexes penta- et hexa-coordinés chargés et stables. Ceux-ci pourraient avoir des propriétés catalytiques intéressantes qui ont été peu explorées dans les hypothèses exobiologiques.

Certains scientifiques croient devoir conclure par la négative à ce genre de proposition. Selon eux, le silicium ne participerait que peu à des réactions biologiques mais servirait plutôt de support (enveloppes, squelettes, gels). Cependant, le silicium se trouve étroitement associé à l'ADN, à l'intérieur du noyau des cellules donc, pour une fonction qui reste à identifier. Il existe aussi une enzyme dans la paroi des mitochondries qui participe au transport du silicium vers l'intérieur de celles-ci et pourrait être associé au cycle de Krebs.

Enfin, les arguments définitifs qui peuvent remettre en cause la possibilité de l'existence de forme de vie basée sur le silicium sont d'une part l'abondance relative du carbone dans

l'univers qui est très largement supérieure à celle du silicium et d'autre part, l'inertie chimique de la silice SiO_2 , solide, comparativement à la labilité du dioxyde de carbone CO_2 , gazeux [24].

II.11. Production industrielle du silicium

II.11.1. Raffinage du silicium

La transformation du quartz en silicium de grade métallurgique ou MG-Si est réalisée dans un four à arc, outil typique de l'industrie métallurgique. La pureté du MG-Si est de l'ordre de 98 à 99%.

La deuxième transformation est une purification du silicium métal en silicium de grade solaire ou SoG-Si, d'une pureté de 99,9999%.

La route traditionnelle, héritée de l'électronique, utilise des réacteurs chimiques pour synthétiser le silicium polycristallin ou poly-Si. De toute la chaîne de production des modules photovoltaïques, c'est l'étape la plus consommatrice en énergie.

En raison du coût de cette étape et du fait qu'une pureté moindre peut-être tolérée, des techniques pour produire le silicium solaire à partir des nouveaux procédés chimiques mais aussi métallurgiques sont explorées [9].

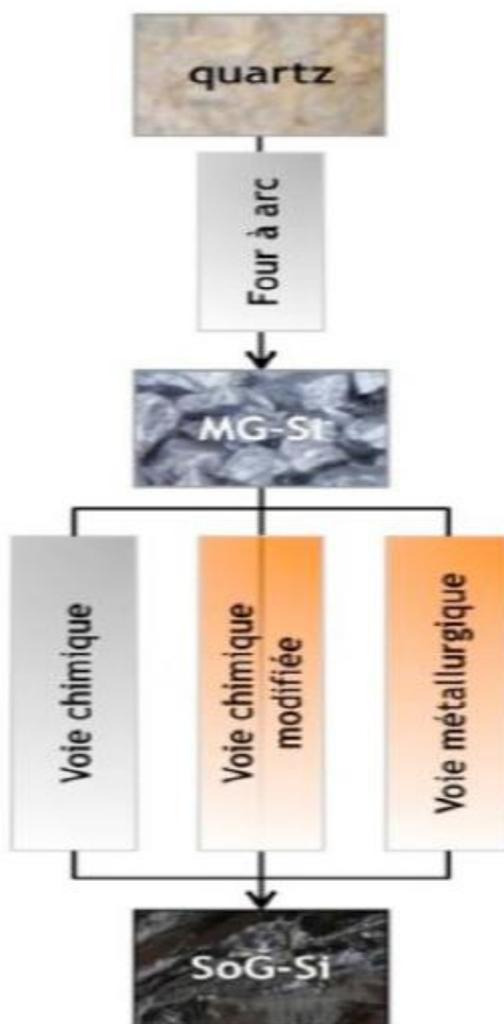


Figure II.3 : Production du silicium solaire.

II.11.1.1. De la silice au silicium métallurgique

Le silicium, deuxième élément de la croûte terrestre, est obtenu à partir de silice ou oxyde de silicium SiO_2 contenu dans le quartz ou le sable, dont les réserves planétaires sont abondantes.

Le silicium métal, environ 20% de la production mondiale de silicium, est utilisé principalement par l'industrie chimique et celle de l'aluminium pour les silicones et les alliages métalliques. Pour la filière solaire, il servira à la fabrication du silicium de qualité solaire.

Les principaux fabricants sont Grupo Ferroatlantica SL, Globe Specialty Metals Inc, Elkem AS, Dow Corning Corp, et AMG Advanced Metallurgical Group NV [25].

II.11.1.2. Elaboration du silicium métallurgique

Le silicium métallurgique (MG-Si) résulte de la transformation de la silice dont on a extrait l'oxygène. Cette réaction, appelée réduction carbothermique, consiste à porter à des températures très élevées un mélange de quartz et d'espèces carbonées (réducteurs du type coke, houille et bois), qui vont se combiner avec l'oxygène du quartz pour donner du monoxyde puis du dioxyde de carbone. Le bois permet aussi d'espacer les matériaux.



Photo II.3 : Matière première de la silice.

La réduction de la silice par le carbone est un procédé mis en œuvre dans les fours électriques de l'industrie sidérurgique depuis le début du 20^{ème} siècle.

La température requise pour la réduction de l'oxyde de silicium nécessite un apport de chaleur réalisé par un arc électrique à l'extrémité d'électrodes en graphite [9].

La production d'une tonne de silicium métallurgique consomme :

- ✚ 2500 kg de quartz ;
- ✚ 800 kg de charbon de bois ;
- ✚ 200 kg de coke de pétrole ;
- ✚ 1200 kg de bois ;
- ✚ 90 kg d'électrodes en graphite ;

⚡ 11 000 kWh.

Réduction de la silice par le carbone à 1700°C.

L'énergie nécessaire à la réaction est apportée sous forme d'arc électrique par des électrodes en graphite, à l'intérieur des fours métallurgiques dits fours à arc [26].

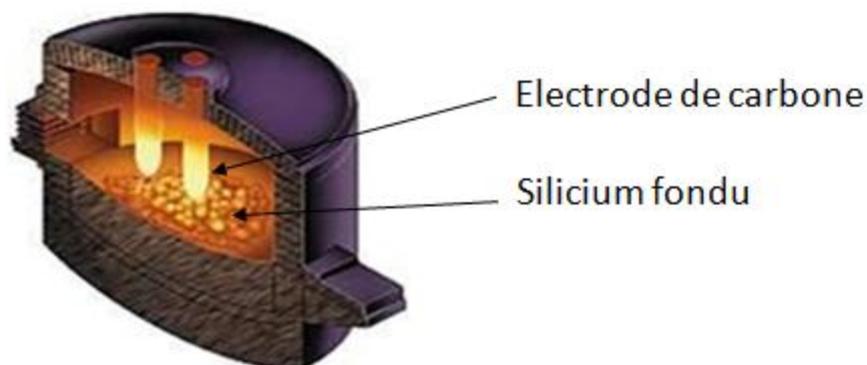


Figure II.4 : Four a arc.

Les réactions chimiques mises en jeu dans un four à arc sont multiples et complexes. On distingue différentes zones des températures dans le four à arc ; dans chacune de ces zones se produit une réaction chimique différente.

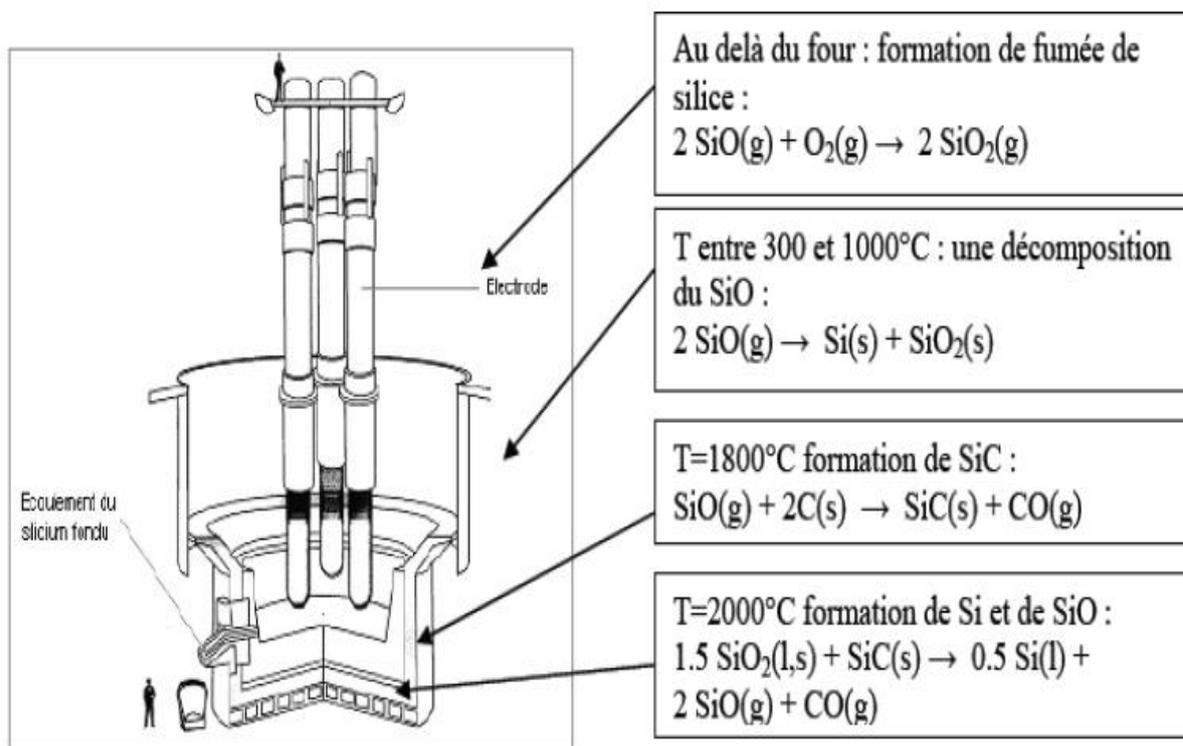


Figure II.5 : Four de production de silicium métallurgique [27].

La formation de silicium passe par la formation d'un composé intermédiaire gazeux:

SiO. Il est donc nécessaire d'avoir une charge poreuse pour que les gaz puissent circuler et réagir.

Après avoir coulé le silicium dans une poche, un affinage à l'air est réalisé pour éliminer des impuretés courantes telles que l'aluminium et le calcium [28]. Ces impuretés forment un laitier contenant de l'alumine, de la chaux et de la silice. Ce laitier surnage et est donc facile à éliminer.

Le silicium en fusion ainsi obtenu est récupéré dans des « poches », oxygéné par insufflation d'air pour former des oxydes de calcium et d'aluminium qui vont être extraits par séparation du laitier (phase contenant des oxydes métalliques, silicates, aluminates et chaux, formés lors de la fusion). Le silicium est ensuite mis en forme par refroidissement et moulage en lingotières.

Plusieurs étapes de concassage et de broyage permettent ensuite d'obtenir des billes de MG-Si de 2-3mm de diamètre. Un autre procédé est la granulation à l'eau [9].



Photo II.4 : Silicium métallurgique en fusion.

La pureté finale du silicium de qualité métallurgique est de 98 à 99%, soit un taux d'impuretés d'environ 15000 ppm (Fe, Ca, Mg, Al, Cr, Mn...), avec comme contrainte des teneurs en bore et phosphore de l'ordre de 20 à 500 ppm [9].



Photo II.5 : Silicium métallurgique.

II.11.2. Composition chimique du silicium métallurgique

Les impuretés contenues dans le silicium métallurgique proviennent essentiellement des matières premières et des électrodes en graphite. L'atmosphère de l'usine peut éventuellement contaminer le silicium [29].

II.11.3. Purification du Si

Le silicium solaire (SoG-Si), ou silicium polycristallin (poly-Si) plus connu dans la filière électronique, est obtenu par la purification du silicium métallurgique et servira à la confection des lingots de silicium. Il existe différents procédés de production de silicium de qualité solaire que l'on peut classer en deux grandes familles : la voie chimique et la voie métallurgique. Actuellement, la voie chimique occupe la quasi-totalité du marché avec deux procédés majoritaires à partir de trichlorosilane (75%) et de monosilane (25%). Elle nécessite une plus grande consommation d'énergie que la voie métallurgique, et présente l'inconvénient de la dangerosité liée à l'utilisation des produits chlorés. Elle permet d'obtenir un matériau d'une plus grande pureté, un des objectifs de la filière électronique pour laquelle elle a historiquement été développée [9].

II.11.3.1. Voie chimique (procédé Siemens)

Cette famille des procédés est basée sur la forte attraction de l'atome de silicium Si pour les ions chlorures Cl⁻. Ils consistent à synthétiser des composés gazeux contenant du silicium, généralement des chlorosilanes, à les purifier par distillation puis à déposer le silicium polycristallin par décomposition thermique.

Les principales variantes sont les routes trichlorosilane, monosilane et tétrachlorosilane [30]. Cette voie génère d'importants volumes des déchets chlorés et nécessite d'opérer sur des sites à grande capacité industrielle soumis à des exigences réglementaires sévères.

Plusieurs types de recyclage peuvent être mis en place, ils concernent les produits chimiques chlorés, l'hydrogène et la chaleur [9].

II.11.3.1.1. Détail du procédé Siemens

Le procédé Siemens s'opère en trois étapes et génère un dégagement gazeux de trichlorosilane SiHCl₃. Son rendement est de 25%, pour une consommation énergétique d'environ 150 kWh. C'est le procédé utilisé historiquement pour l'industrie électronique [9].

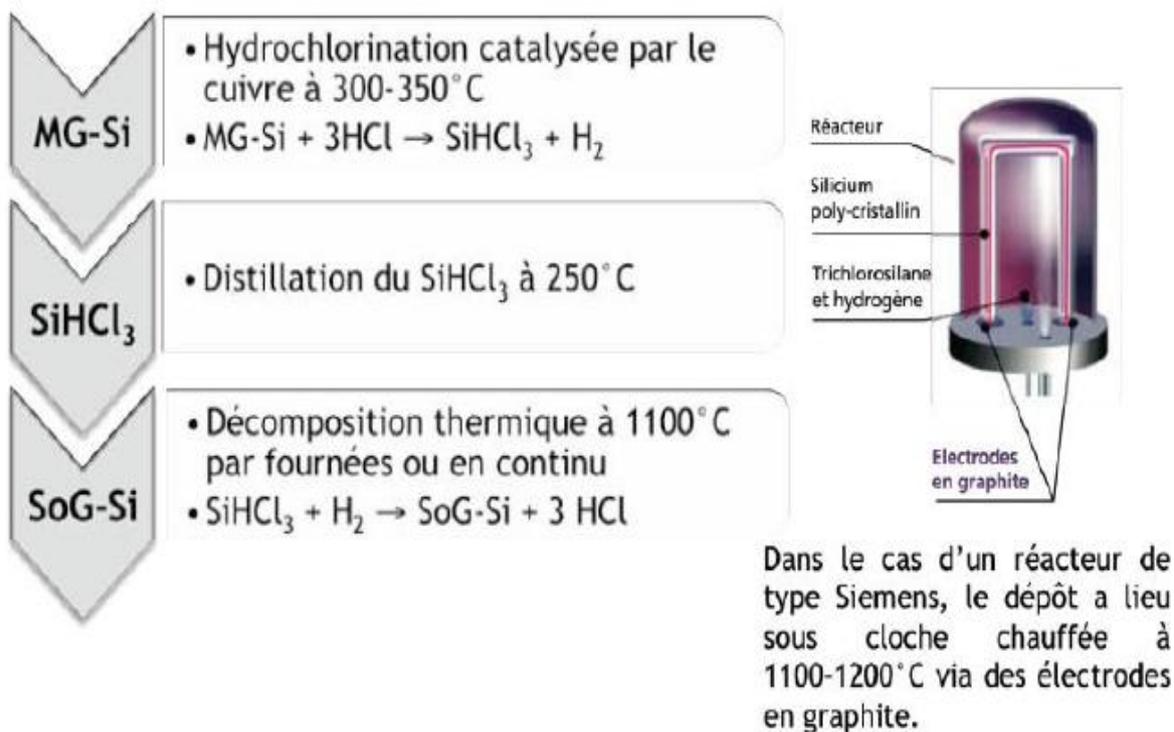
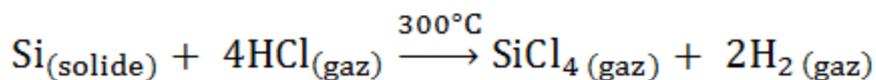
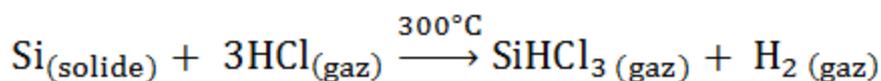


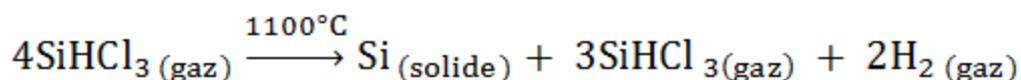
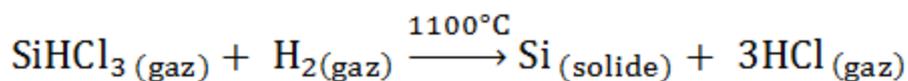
Figure II.6 : Procédé Siemens [9].

Le silicium réagit avec du chlorure d'hydrogène (HCl) suivant les réactions :



La réaction avec le chlore permet une première purification puisque par exemple des précipités chlorés des métaux ne sont pas mélangés au trichlorosilane. Une série des distillations successives conduit alors à une purification extrême.

Le trichlorosilane purifié est ensuite réduit pour redonner du silicium dans un réacteur [9].



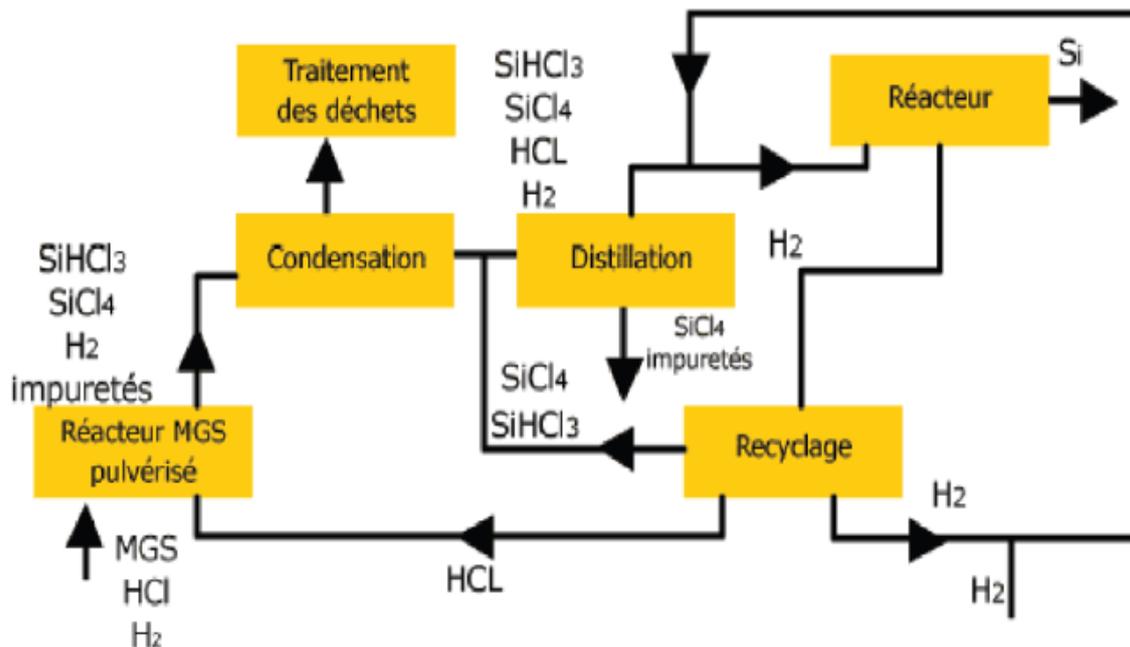


Figure II.7 : Cycle de distillation du composé de silicium chloré [31].

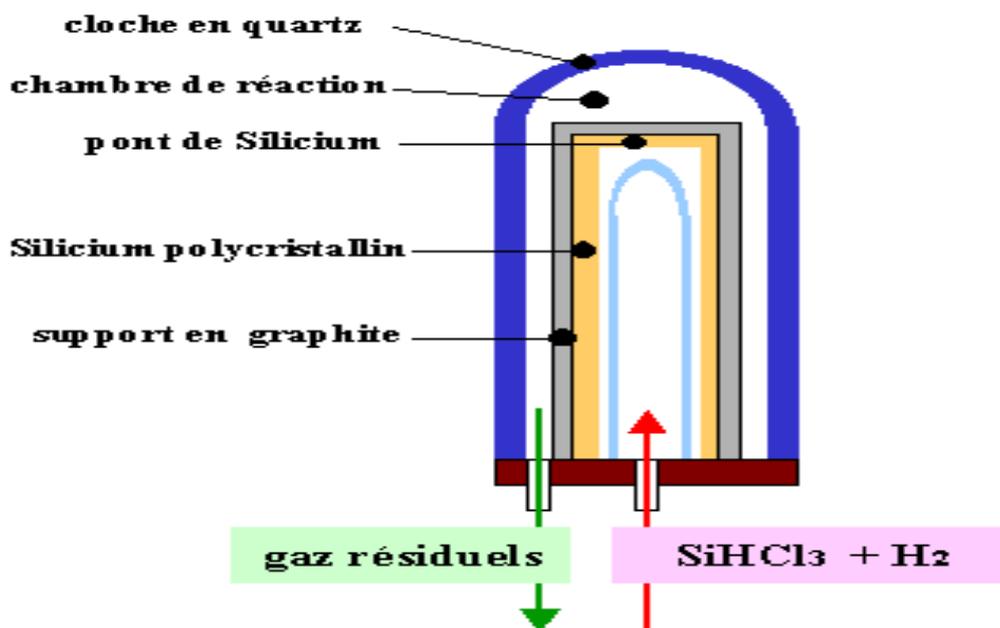


Figure II.8 : Schéma d'un réacteur CVD (Chemical Vapor Deposition) pour la production de silicium de qualité électronique à partir de SiHCl_3 [9].

Le procédé est dans ce cas identique à un dépôt chimique en phase vapeur (CVD). A partir d'un germe, dans de très longs tubes, on dépose progressivement le silicium. Les lingots obtenus ont une structure polycristalline jusqu'à 20cm de diamètre. La pureté obtenue est de l'ordre du ppm, soit des concentrations atomiques équivalentes de l'ordre de 10^{14} cm^{-3} . Le coût

du silicium produit par ce procédé s'établit aux alentours de 60€/kg, auquel s'ajoute un coût environnemental élevé et la manipulation des fortes quantités de chlore (20kg de Cl pour produire 1kg de Si) :

Tableau II.3 : Consommation pour la production d'un kilo de silicium [9].

Silicium MG	1.13 kg
Substances inorganiques	2kg d'un mélange NaOH, HCl, H ₂
Chaleur des gaz naturel	50kWh
Electricité	110kWh

Dans le procédé Siemens modifié, le dépôt est réalisé en continu dans un réacteur à lit fluidisé. Les grains de silicium sont formés sur des particules de silicium précurseur en suspension dans un mélange gazeux silane/hydrogène à 600-800°C, et sont récupérés par gravité en bas du réacteur. Cette dernière option présente l'avantage d'une consommation énergétique et d'un temps de dépôt réduit. Cette technique, initialement exclusive au monosilane, a été appliquée aux dépôts de silicium à base de trichlorosilane [9].

II.11.3.2. Autres procédés chimiques

Il existe d'autres procédés de purification par voie chimique utilisant le chlore et qui diffèrent par quelques variantes [32]. Dans tous les cas, la première étape consiste à séparer le Si des impuretés métalliques en faisant réagir le MG-Si broyé avec du chlore Cl₂ ou du chlorure d'hydrogène HCl. A partir de cette interaction se forment des chlorosilanes de type SiHCl₃ ou SiCl₄ et des complexes chloro-métalliques comme FeCl₃, AlCl₃, BCl₃ faciles à éliminer.

Les étapes suivantes permettent d'obtenir du Si pur à partir des silanes chlorés par des méthodes de distillation, d'échange d'ions en sels fondus ou de pyrolyse selon les procédés. La route silane, la deuxième la plus répandue, met en œuvre la distillation.

Triple du trichlorosilane pour synthétiser du monosilane SiH₄ dont le silicium est ensuite déposé par décomposition thermique. On peut citer aussi les procédés Wacker, Sundermayer, Chisso Corp, ou Bayer. Les sociétés qui cherchent actuellement à modifier la traditionnelle route chimique pour adapter le produit à la demande travaillent sur le réacteur de dépôt de silicium (dernière étape du process). C'est le cas pour les sociétés Wacker, Solar Grade Silicon et Hemlock qui basculent sur la technologie à lit fluidisé en remplacement du réacteur Siemens.

D'autres types des réacteurs sont aussi en cours de test, notamment le réacteur à espace libre de Joint Solar Silicon et le réacteur à filament modifié de Tokuyama [9].

II.11.3.3. Voie métallurgique (procédé Elkem)

Tout l'enjeu de la voie métallurgique est de diminuer les coûts de production tout en garantissant une qualité suffisante pour les applications solaires. Plusieurs industriels et centres

de recherche développent actuellement des procédés qui permettent de s'affranchir du passage par les composés gazeux, dans le but de réaliser une économie d'énergie. Les procédés métallurgiques consistent traditionnellement en une série de fusion et solidification successives permettant d'éliminer progressivement les impuretés. Selon les cas, des techniques particulières peuvent être employées. Entre autres exemples, le projet européen SolSilc a réuni des laboratoires de recherche et des industriels de Suède, Norvège et des Pays-Bas autour de l'amélioration du procédé de réduction carbothermique à partir de matériaux très propres (quartz de haute pureté et noir de carbone) : le silicium solaire est cette fois obtenu directement à partir de quartz.

Le projet PhotoSil, porté par la société française Apollon Solar, rassemble les compétences du CEA-Liten, du CNRS et de FerroPem. Le procédé consiste à réaliser une première fusion-solidification permettant de faire ségréger les impuretés métalliques beaucoup moins solubles dans le solide que dans le liquide ; les impuretés restantes (en particulier le bore) sont extraites ensuite par traitement du liquide avec un plasma réactif conduisant à la formation des composés volatils [9].

II.11.3.3.1. Détail du procédé Elkem

Le traitement du silicium métallurgique par un laitier de silicate de calcium à haute température suivi d'un lessivage chimique à basse température. Les impuretés résiduelles sont collectées sur le dessus du lingot obtenu après une solidification directionnelle. Les blocs éliminés sont ensuite réintroduits en amont dans le procédé. Les premières études montrent que la qualité du silicium solaire obtenu est similaire à celle du silicium polycristallin commercialisé provenant de la voie traditionnelle Siemens [33].

Le rendement sur cellules est lui aussi dans les spécifications, autour de 15-16% [34].



Raffinage poly-métallurgique :
séparation du laitier, coulée et
solidification.

Raffinage hydro-
métallurgique :
lessivages acide e
alcalin.

Fusion et
solidification.

Concassage et
granulation.

Photo II.6 : Procédé Elkem [9].

Pour une production à grande échelle, la consommation d'énergie sera d'environ 25-30 kWh/kg de matériau initial, soit 20% de la dépense par le procédé Siemens [35].

Il existe encore d'autres voies de production du silicium solaire en cours de développement. On peut citer la fusion dans un faisceau électronique, le lessivage après réduction aluminothermique, Solidification à partir d'un alliage Si-Al, l'électro-transport dans un champ magnétique, la voie électrochimique... et quelques initiatives comme la dissociation de nitrure de silicium dans un four solaire ou l'utilisation de paille de riz comme source de silice [9].

Chapitre III:
Etude thermodynamique
de la metallurgie du silicium

III. Introduction

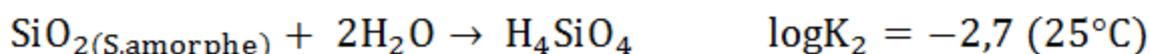
La silice contient plusieurs types d'impuretés, dans ce chapitre nous nous sommes limités aux impuretés de silicium ayant montrées une influence sur les changements morphologiques, principalement le carbone, l'azote et l'oxygène, qui est aussi présent dans le silicium mais dont l'influence sur la structure des grains n'est pas directement observable est étudié comme un tierce composé. Leurs interactions avec le silicium sont présentées suivant deux propriétés essentielles pour la compréhension des mécanismes de précipitation, qui sont la solubilité dans la phase liquide et la solubilité dans la phase solide.

III.1. Diagrammes d'équilibre de phases

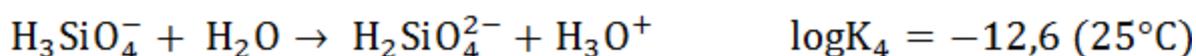
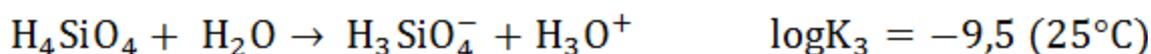
Un diagramme de phase est une représentation graphique utilisé en thermodynamique, généralement à deux ou trois dimensions, décrivant les domaines des phases d'un corps pur en équilibre (ou d'un mélange de corps pur). Différents types de représentation existent suivant le type de variables utilisé, température, pression, enthalpie, entropie, concentration,... De façon générale, on représente uniquement les variables de température, de pression et de concentration.

III.2. Solubilité de la silice en fonction du pH

Le quartz (forme cristalline naturelle de $\text{SiO}_{2(s)}$) et la silice amorphe $\text{SiO}_{2(s)}$ ont une solubilité dans l'eau pure caractérisée par les équilibres suivants :



Cependant, cette solubilité varie en fonction du pH par suite des propriétés acides de H_4SiO_4 .



Le diagramme (simplifié) de solubilité totale de $\text{SiO}_{2(s, \text{ amorphe})}$ en fonction du pH est représenté sur la figure (III.1) suivante :

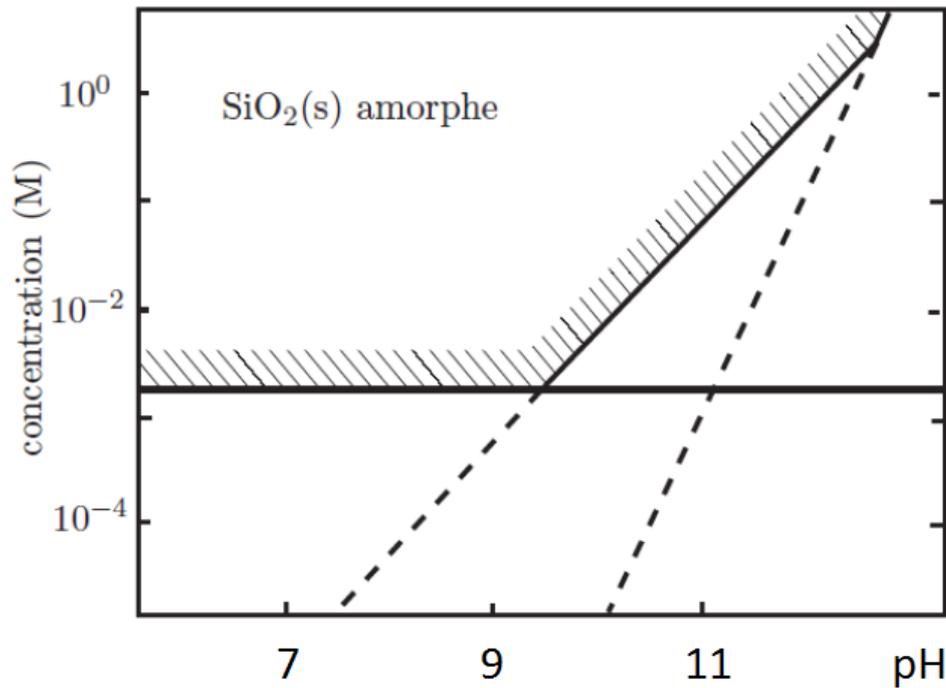


Figure III.1 : Solubilité de la silice en fonction du pH [9].

III.3. Solubilité dans le silicium

III.3.1. Le bore

La solubilité du bore dans le silicium solide est élevée (0.21 % atomique à 900 °C). Le bore détecté semble être en substitution dans le réseau du silicium. Cependant une cartographie ionique montre l'association du bore et du carbone dans un précipité inter granulaire [36].

Le bore présent dans le silicium métallurgique provient en grande partie des réducteurs (houille, charbon de bois...). La formation de silicium par réduction de la silice passe par l'intermédiaire SiC à 2100K. A cette température le bore est présent sous forme de B_4C avec une solubilité élevée, supérieure à 2% dans le SiC [9].

III.3.2. Le phosphore

Le phosphore est présent dans le quartz sous forme d'apatite $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, ce composé est très stable thermiquement [37].

La solubilité du phosphore dans le silicium est nettement supérieure à la concentration de phosphore dans le silicium métallurgique. Le phosphore se retrouve vraisemblablement en solution, ce qui est confirmé par les cartographies ioniques. Cependant plus de la moitié du phosphore est présent aux joints des grains dans une phase $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{Ca}$ [36].

La présence du phosphore dans cette phase s'explique par les fortes interactions entre le phosphore et l'aluminium et le calcium, la concentration de ces éléments dans le dernier liquide est importante [9].

III.3.3. L'oxygène

Le silicium métallurgique contient une quantité importante d'oxygène (de 500 à 1000 $\mu\text{g/g}$), l'oxygène est injecté à la sortie du four à arc pour affiner le silicium en aluminium et calcium [38]. L'oxygène est principalement présent dans le silicium métallurgique sous forme de silicate de calcium ou d'aluminium. L'oxygène peut éventuellement se trouver sous forme de micro-précipités de SiO_x dispersés dans la matrice si le silicium est de qualité solaire ou électronique. Ces précipités ont été observés sur du silicium électronique par diffusion des neutrons aux petits angles [39].

III.3.4. Les scories

L'examen optique en lumière rasante a mis en évidence la présence des scories (résidus ou sous-produit) dans les grains de silicium, leur fraction volumique est très faible mais elles peuvent avoir une taille des plusieurs micromètres, les analyses par microsonde nucléaire ont montré des quantités d'oxygène et de carbone importantes [9].

III.3.5. Les carbures

La microscopie optique a permis de caractériser des précipités inter-granulaires de SiC de forme sphérique (de l'ordre du μm). La teneur en carbone du silicium métallurgique (environ $300\mu\text{g/g}$) est nettement supérieure à la solubilité du carbone dans le silicium solide.

Au cours de la solidification, des précipités de SiC apparaissent dans les joints des grains ou à leur voisinage [36].

III.3.6. Précipités inter-granulaires

Ces précipités sont localisés principalement aux « points triples » (intersection de trois joints des grains), ces phases sont principalement observées le long des joints des grains.

La composition chimique des différentes phases de ces précipités (d'environ $50 \mu\text{m}$ de côté) a été analysée à l'aide d'une microsonde électronique avec un spectromètre dispersif en longueur d'onde.

Les phases identifiées sont Si_2Ca , $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{Ca}$, $\text{Si}_8\text{Al}_6\text{Fe}_4\text{Ca}$, Si_2FeTi , Si_2Ti , $\text{Si}_2.4\text{Fe}$, $\text{Si}_2\text{Al}_3\text{Fe}$ et $\text{Si}_7\text{Al}_3\text{Fe}_5$ [40].

III.4. Le Silicium

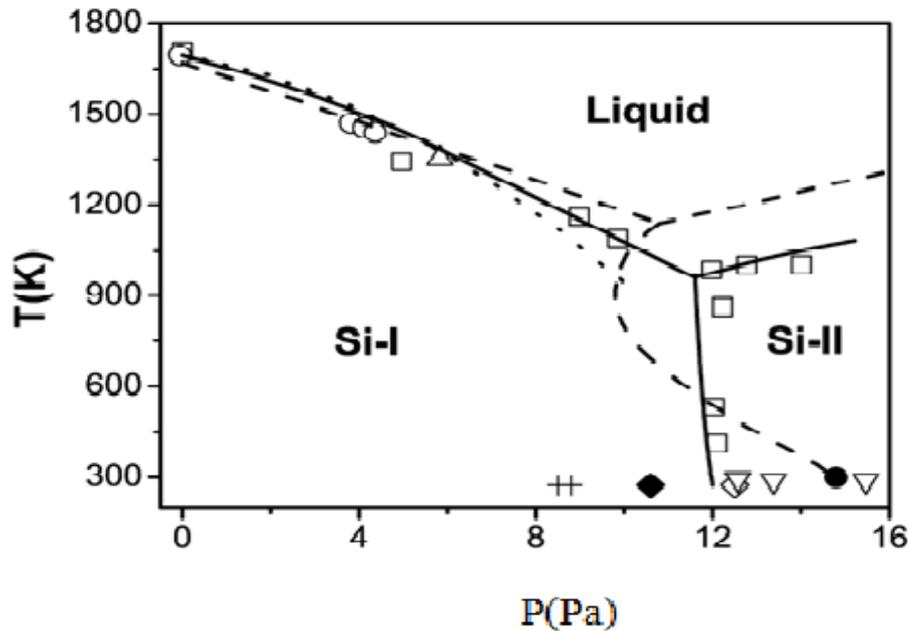


Figure III.2 : Diagramme de Clapeyron du silicium en fonction de la pression et de la température, Si-I a une structure cristallographique de type diamant et Si-II a une structure de type B-Sn [41].

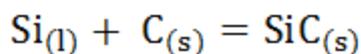
On trouve dans la littérature plusieurs études réalisées par Yang et Al. Sur le diagramme de Clapeyron du silicium pour des conditions de température et de pression élevées [41].

Aucune donnée n'est cependant mentionnée pour des pressions faibles, inférieure au bar. On observe sur figure (III.2) plusieurs transitions. A pression atmosphérique, on est en présence de Si-I qui possède la même structure cristallographique que le diamant, la transition de la phase Si-I vers la phase liquide a lieu à $1687\text{K} \pm 0,9\text{K}$. Lorsque la pression augmente, il y a une transition de phase à l'état solide, la structure cristallographique Si-I se réarrange en structure de type B-Sn et est nommée Si-II [42].

III.5. Le silicium en présence de carbone

III.5.1. Diagramme de phase Si-C

Depuis le début des années 1950, des nombreuses études ont été menées dans le but de définir les limites de solubilité du carbone dans le silicium liquide. L'équilibre thermodynamique entre le silicium liquide et le carbone solide est donné par la réaction :



Les différentes observations montrent l'existence d'un point eutectique qui a tendance à se confondre avec la composition du silicium pur [9].

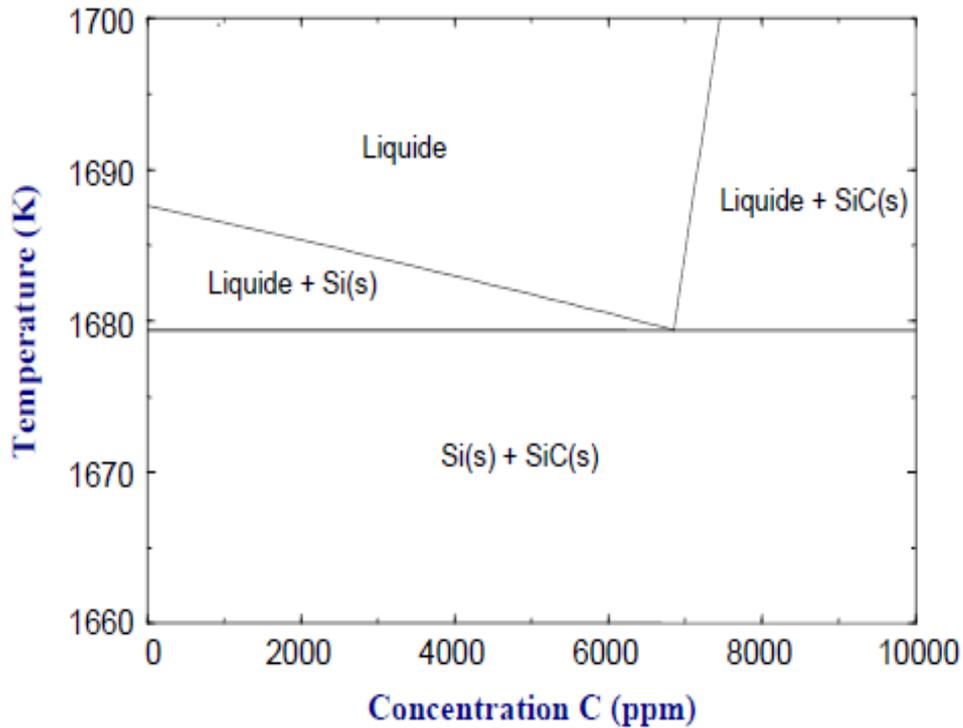


Figure III.3 : Grossissement du diagramme de phase Si-C. Variation de la température du silicium à très faible concentration en carbone [43].

La concentration au point eutectique de ce diagramme de phase est de 6860 ppm.

III.5.2. Effet des impuretés sur la solubilité

Yanaba et Al [44], ont mesuré l'effet du bore, du fer et du phosphore sur la solubilité du carbone dans le silicium liquide. Ils ont observé que le phosphore et le bore augmentent la limite de solubilité du carbone contrairement au fer qui a tendance à la diminuer. De même, Durand et Duby [45], ont observé que l'oxygène augmente aussi légèrement la limite de solubilité du carbone.

III.6. Le silicium en présence d'azote

III.6.1. Diagramme de phase Si-N

Le diagramme de phase Si-N fait apparaître le composé Si_3N_4 qui existe sous forme cubique, trigonale ($\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$) et hexagonale ($\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$). La forme cubique a été découverte récemment et apparaît à haute pression et haute température uniquement [47].

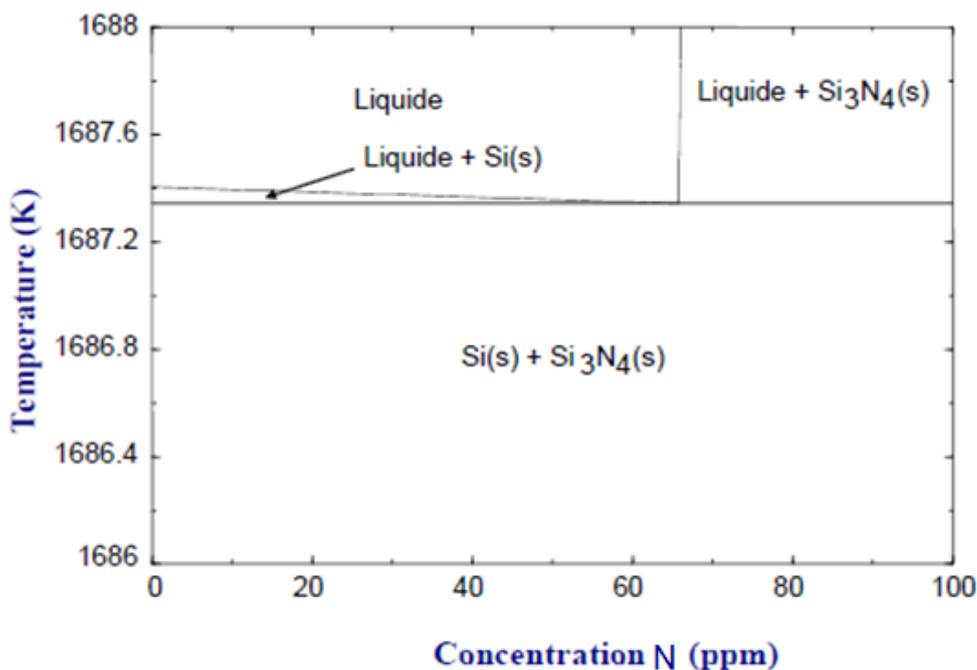


Figure III.4 : Grossissement du diagramme de phase Si-N. Variation de la température du silicium à très faible concentration en azote [46].

La concentration au point eutectique de ce diagramme de phase est de 69 ppm.

III.7. Le silicium en présence d'oxygène

III.7.1. Diagramme de phase Si-O

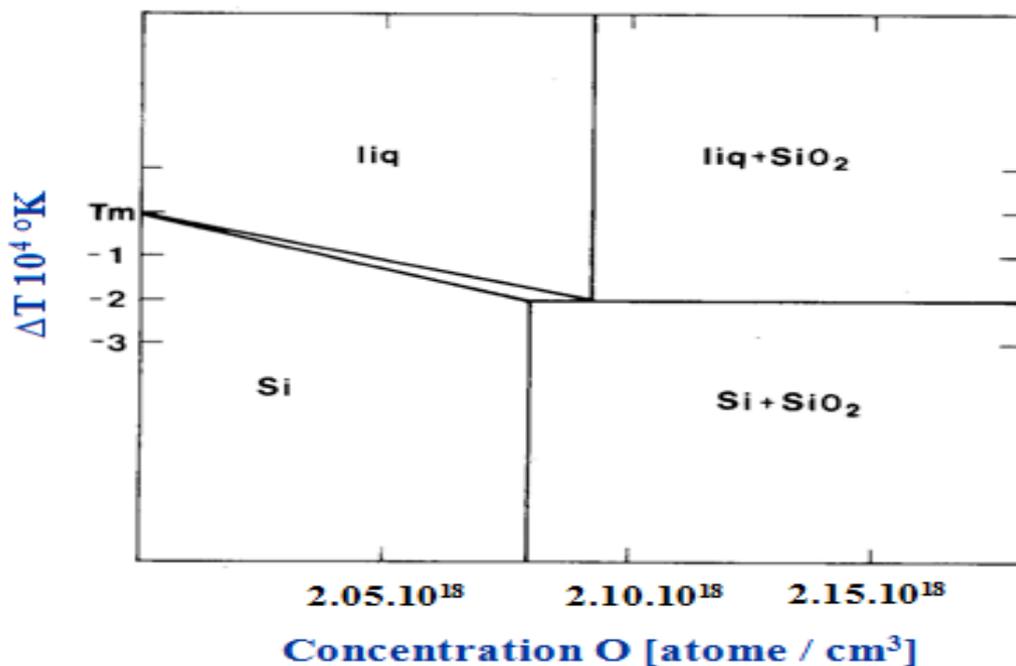


Figure III.5 : Diagramme de phase Si-O calculé [48].

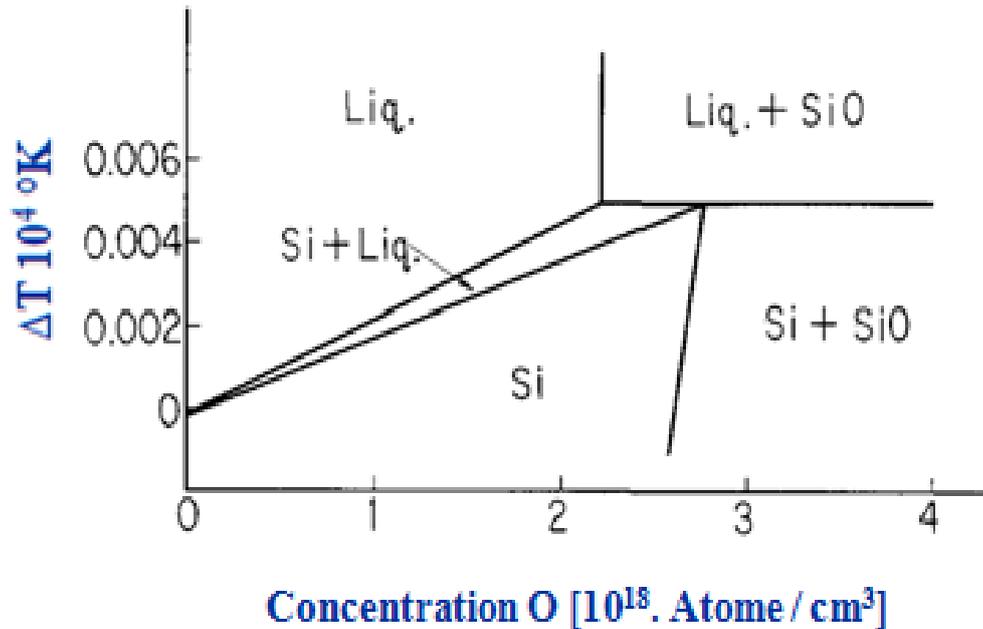


Figure III.6 : Grossissement du diagramme de phase Si-O. Variation de la température du silicium à très faible concentration en oxygène [49].

Nous nous intéresserons dans ce paragraphe aux faibles teneurs en oxygène. Yatsurugi et Al [49], définissent l'oxyde de silicium SiO comme étant en équilibre thermodynamique avec le silicium pour des températures proches de la température de fusion. Ils expliquent que le dioxyde de silicium SiO₂ apparaît pour des températures plus faibles. Carlberg et Al [48], ont déterminé par une approche thermodynamique les équilibres existants entre le silicium et l'oxygène. Ils se basent sur un procédé de croissance cristalline (Procédé Czochralski) fortement chargé en oxygène où la formation des bulles de SiO a été observée pour des pressions de 1,3mbar. Ils définissent la phase stable avec Si comme étant SiO₂ de 1bar à 10mbar. Plus tard, en 1989, Ekhult et Carlberg [50], ont montré que la première phase solide qui se forme est la phase SiO qui, lorsque la température décroît, se transforme en phase SiO₂.

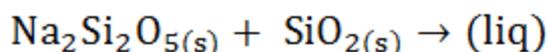
III.8. Etat de l'art du système SiO₂-Na₂CO₃

III.8.1. Diagramme de phase SiO₂-Na₂O

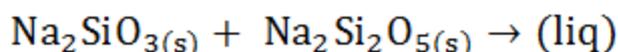
Le diagramme de phase SiO₂-Na₂O représente l'état à l'équilibre thermodynamique du système SiO₂-Na₂O.

Pour un mélange 3SiO₂-Na₂O, on voit que pour une température inférieure à 780°C, le mélange à l'équilibre thermodynamique se compose du cristal Na₂Si₂O₅ (disilicate de sodium) et de quartz SiO₂. Pour des mélanges plus riches en Na₂O, le mélange peut également être composé du cristal Na₂SiO₃ (métasilicate de sodium), voire du cristal Na₄SiO₄ (orthosilicate de sodium) pour des mélanges où la proportion de Na₂O est supérieure à celle de SiO.

A 780°C, on voit qu'un premier liquide eutectique $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ se forme, avec une composition égale à 75% de SiO_2 [70].

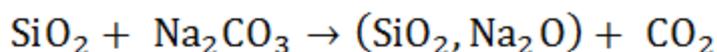


A 830°C, un second liquide eutectique issu de la réaction entre Na_2SiO_3 et $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ peut être formé, avec une composition environ égale à 63% de SiO_2 [70].



A 900°C, la composition du liquide peut varier entre 60 et 77% de SiO_2 . A mesure que la température augmente, le liquide peut s'enrichir en SiO_2 (respectivement Na_2O) pour les mélanges encore plus riches en SiO_2 (en Na_2O).

On peut noter qu'il ne s'agit pas du diagramme de phase $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3$. Au début de la transformation, le mélange $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3$ ne se trouve pas sur le diagramme de phase $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$, c'est la réaction entre les deux constituants qui lui permet de rentrer progressivement dedans [70].



A basse température, la lecture de ce diagramme est compliquée dans la mesure où on ne sait pas s'il reste du Na_2CO_3 , quels silicates sont formés et en quelles proportions. C'est de la réactivité du mélange $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3$ que va dépendre la façon dont le mélange rentre dans le diagramme de phase $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$.

Nous verrons de plus les limites de ce diagramme autour de la compétition entre cinétique et équilibre thermodynamique. Nous verrons que le système est hors d'équilibre lors de la transformation et que le diagramme de phase indique plutôt les produits susceptibles d'être formés, et non pas comment le mélange $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3$ réagit [70].

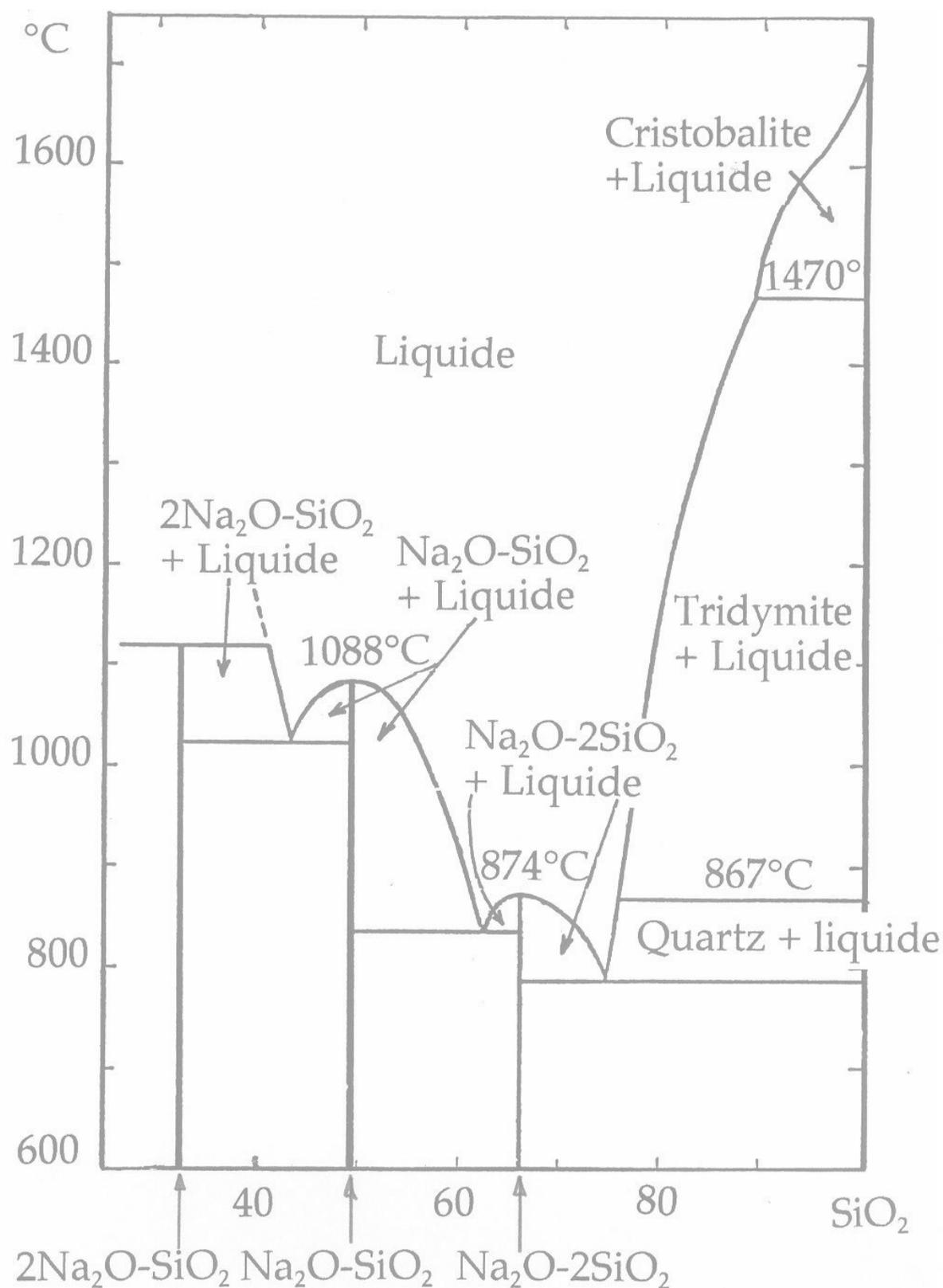
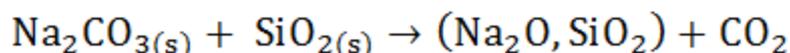


Figure III.7 : Diagramme de phase $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ établi en 1930 par F.C. Kracek [51].

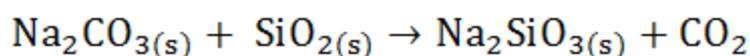
III.8.2. Réactivité du mélange $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3$

Initialement, le mélange est composé des grains de taille comprise entre une dizaine de microns à quelques millimètres de diamètre. C'est la réaction du carbonate de sodium avec le quartz qui va produire des silicates [70].

A partir de 400°C Na_2CO_3 et SiO_2 réagissent ensemble pour former un silicate (potentiellement cristallin ou liquide) [52]:



Selon différentes études [53, 54, 55, 56], cette réaction produit le cristal Na_2SiO_3 (métasilicate de sodium), dont la température de fusion est d'environ 1080°C.

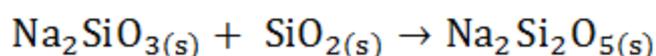


La vitesse de cette réaction dépend de la granulométrie des espèces, elle est plus rapide pour des petits grains de quartz et de Na_2CO_3 [57, 58], et à mesure que la température augmente [59, 58]. Pour le mélange $3\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3$ par exemple, la décomposition complète de Na_2CO_3 intervient après 35 heures à 650°C, 15 heures à 700°C, un peu plus de 6 heures à 750°C et moins d'une heure au-dessus de 800°C, pour des mélanges des poudres de taille comprise entre 70 et 85 μm [58].

La décomposition complète de Na_2CO_3 en silicates est plus longue à mesure que la composition du mélange est riche en Na_2CO_3 [54, 59]. Pour des mélanges $x\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3$, à 750°C par exemple, la décomposition de Na_2CO_3 est complète après 9 heures pour $x = 1$, après 8 heures et demie pour $x = 2$ et un peu plus de 6 heures pour $x = 3$ ou $x = 4$, pour des poudres de taille comprise entre 70 et 85 μm .

A. Hedvall [60], indique par ailleurs que la transformation allotropique du quartz α en quartz β à 550°C augmente la réactivité du mélange.

Le cristal Na_2SiO_3 peut réagir s'il est en contact avec SiO_2 pour former le cristal $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (disilicate de sodium) [53], dont la température de fusion est de 874°C.



M.D. Dolan [61], a toute fois montré que la cinétique de réaction est inférieure à celle de formation du cristal Na_2SiO_3 et que le produit majoritaire de la décomposition de Na_2CO_3 en silicates est le cristal Na_2SiO_3 .

Si des silicates de sodium sont formés avant 860°C, comme le montre le diagramme de phase figure (III.7) les premiers liquides issus des eutectiques entre Na_2SiO_3 - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ et $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ - SiO_2 peuvent se former [70].

A 860°C, Na_2CO_3 atteint sa température de fusion et réagit alors sous sa forme liquide avec le quartz. D'après Y. Cho [62], la viscosité de (Na_2CO_3) (liq) est égale à 4.10^{-3} Pa.s à 870°C, c'est donc un liquide fluide. On peut se demander quelle est la nature des produits de la réaction de Na_2CO_3 à l'état liquide avec le quartz, si ceux-ci sont liquides ou cristallins.

P. Hrma [53], précise par ailleurs que le cristal Na_4SiO_4 (orthosilicate de sodium) n'a jamais été observé lors de ses expériences et celles de M. Cable [63], contrairement à ce que suggèrent le diagramme de phase de F.C. Kracek [51], et les études de P. Niggli en 1914 [64]. Il ajoute cependant que si ce cristal reste un mystère, pour des grains grossiers de silice ou dans des conditions de préparation très longues, il doit être possible de le former.

Les études de F.W. Wilburn [58], et de L.F. Oldfield [57], montrent que selon la granulométrie de Na_2CO_3 , et surtout de SiO_2 , certaines de ces réactions sont privilégiées. Dans le cas d'un mélange avec 15% de Na_2O , pour des grains de Na_2CO_3 dont le diamètre est inférieur à $50\mu\text{m}$ et pour des grains de quartz dont le diamètre est également inférieur à $50\mu\text{m}$, Na_2CO_3 réagit totalement sous sa forme solide pour former les deux liquides eutectiques à 780°C et 830°C. Dès que les grains sont plus grossiers, une partie du carbonate de sodium réagit sous sa forme liquide à 860°C. Pour des grains de diamètre supérieur à $125\mu\text{m}$, la formation des liquides eutectiques semble négligeable en Analyse Thermique Différentielle (ATD), quasiment l'ensemble de Na_2CO_3 fond et réagit sous sa forme liquide avec les grains de quartz. Pour des grains de quartz de taille inférieure à $50\mu\text{m}$, tant que les grains de Na_2CO_3 n'ont pas une taille supérieure à $100\mu\text{m}$, on ne forme que les deux liquides eutectiques. Même pour des grains de Na_2CO_3 de taille comprise entre 125 et $420\mu\text{m}$, le système forme le premier liquide eutectique à 780°C avant de réagir majoritairement lors de la fusion de Na_2CO_3 . Ces chemins réactionnels correspondent à une montée en température de $10\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$.

On observe également que certaines réactions sont privilégiées selon la composition du mélange [57]. Pour des grains de taille comprise entre 80 et $100\mu\text{m}$, quand la composition de Na_2O n'excède pas 10%, on observe la formation des deux liquides eutectiques. Dès lors qu'elle est supérieure, les résultats d'analyse thermique différentielle sont moins clairs. La gamme de températures resserrée dans laquelle se passe la plupart des réactions fait qu'il est difficile d'attribuer la contribution de chacune [70].

Dans le cadre de ce travail, nous nous attacherons à décrire une cinétique de réaction globale dépendant aussi bien de la température, de la taille des grains et de l'atmosphère environnante. Nous utiliserons des tailles des grains variant entre 100 à $500\mu\text{m}$, plus proches de celles utilisées dans les fours industriels. La minéralogie de cette réaction sera également étudiée. De plus, des observations de la microstructure du mélange nous permettront de comprendre

localement comment les grains réagissent ensemble et éclaireront ainsi par leur aspect local les résultats obtenus par des techniques plus globales [70].

III.8.3. Energie d'activation

En 1955, T. Moriya et T. Sakaino [65], déterminent une énergie d'activation de 543 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour la réaction entre SiO_2 et Na_2CO_3 à l'état solide. En 1962, R. Harrington, J. Hutching et J. Sherman calculent une énergie de 232 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ à partir de leurs mesures [66]. En 1986, A. Nandi et J. Mukerji mesurent une énergie égale à 443 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [67].

Plus récemment, en 2001, J.W. Kim, Y.D. Lee et H.G. Lee déterminent une énergie d'activation de 426 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour la décomposition de Na_2CO_3 en présence de SiO_2 [68].

Enfin, en 2007, M. Dolan détermine une énergie d'activation égale à 162 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ à 800°C [61]. L'ordre de grandeur de ces énergies est la même, quelques centaines de $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, cependant elles peuvent varier du simple [61] au quadruple [65] selon les études. L'énergie d'activation la plus fréquemment retrouvée est d'environ 450 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [70].

III.8.4. Viscosité des liquides

Dès lors que l'ensemble de Na_2CO_3 a réagi avec SiO_2 et perdu son CO_2 , le mélange binaire SiO_2 - Na_2CO_3 se trouve alors sous sa forme SiO_2 - Na_2O , c'est-à-dire sur le diagramme de phase figure (III.7).

A partir de 780°C, les premiers liquides peuvent être formés. A 900°C, les compositions de liquide peuvent varier entre 60 et 77% de SiO_2 . Selon la concentration de SiO_2 dans le liquide la viscosité peut varier. Elle augmente à mesure que le liquide est riche en SiO_2 [69]. A 900°C, la viscosité du liquide varie entre 102 et 104 Pa.s (1 Pa.s = 10 Poise).

La température a également une influence sur la viscosité. Elle diminue environ d'un ordre de grandeur tous les 100°C. A 1400°C, pour un verre ayant une concentration de 75% de SiO_2 (et le complément en Na_2O), la viscosité est égale à environ 10 Pa.s, c'est-à-dire une viscosité légèrement supérieure à celle du miel.

On peut noter que si les liquides formés sont hétérogènes chimiquement, les viscosités seront également hétérogènes. Entre $(\text{Na}_2\text{CO}_3)_{(\text{liq})}$ et les silicates amorphes produits, la gamme de viscosité des liquides présents dans le mélange est même très étendue [70].

Chapitre IV:

Purification du sable

IV. Introduction

La silice est utilisée dans plusieurs domaines industriels, des nombreuses techniques de purification ont été élaborées pour obtenir une teneur importante en silice, dans cette partie on va étudier deux technique d'extraction de la silice à partir du sable.

Le Sahara Algérien représente 80 % de sa superficie, il contient des gisements importants en silice qui sont surtout exploités pour la production du verre.

Pour cette raison on a choisi le sable de deux régions de la wilaya d'Adrar ; Timimoune et Fom el Khang.

IV.1. La wilaya d'Adrar

Est une wilaya Algérienne, localisée dans le Sud-Ouest du pays. Majoritairement occupée par le Sahara, composée de 11 Daïras, 28 communes et 299 ksars (villages), recouvre une zone d'environ 427 000km² et regroupe 432 193 habitants [71].



Figure IV.1 : La carte d'Algérie montre la région d'Adrar [71].

IV.2. Les différentes analyses du sable

IV.2.1. Etude granulométrie du sable brut

Nous avons pris 1000g de sable, nous le remettons dans une assiette remplie d'eau pendant 1h, pour séparer les grains du sable, le sable récupéré par gravimétrie est ensuite sécher à 105°C pendant 24h, le sable séché est passé dans une série de 7 tamis de diamètre compris entre 1.25 et 0.080 millimètre.



Photo IV.1 : La série des tamis.

Nous calculons par la suite la masse du sable dans chaque tamis, nous avons obtenu pour 1000g de masse initial les résultats suivants :

Tableau IV.1 : Les masses cumulées pour chaque ouverture de tamis de la région de Fom el Khang.

Taille des tamis (mm)	1,25	0,630	0,500	0,315	0,200	0,160	0,080	Fond (fines)
Refus partiel (masse en g)	0	0	0	0	553,7	265,6	173,3	6.3

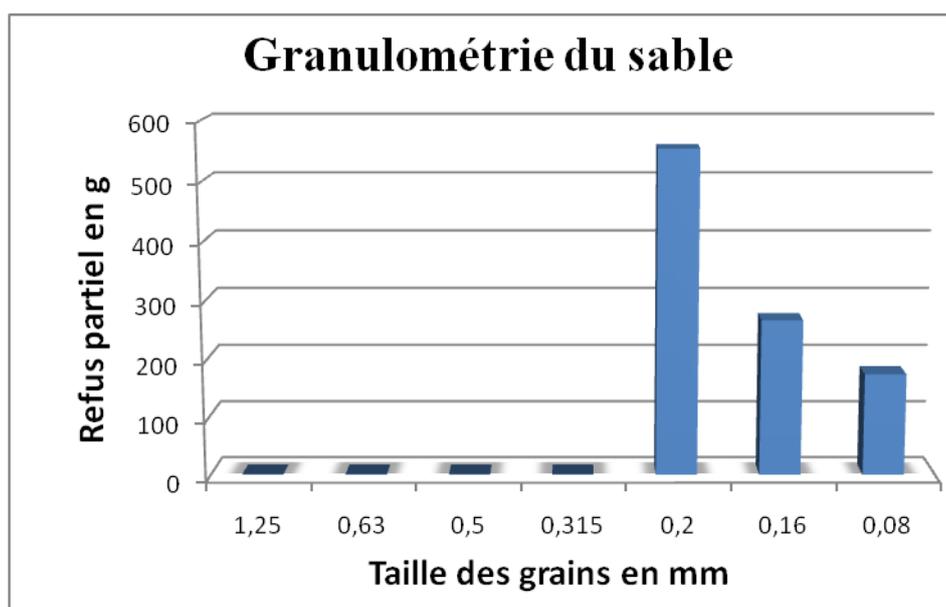


Figure IV.2 : Histogramme exprimant le refus partiel en fonction de la taille des grains.

Tableau IV.2 : Les masses cumulées pour chaque ouverture de tamis de la région de Timimoune.

Taille des tamis (mm)	1,25	0,630	0,500	0,315	0,200	0,160	0,080	Fond (fines)
Refus partiel (masse en g)	0	0	0	88,2	717,9	103,5	84,9	4,4

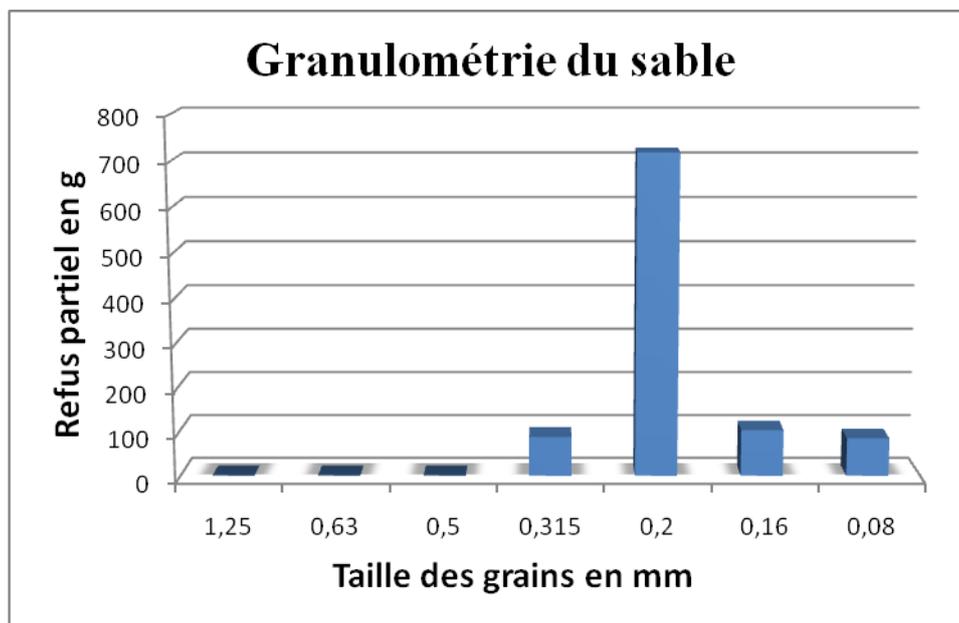


Figure IV.3 : Histogramme exprimant le refus partiel en fonction de la taille des grains.

IV.2.1.1. Discussions

D'après la littérature mentionnée au chapitre I, le sable de la région de Timimoune ainsi que celui de Fom el Khang sont de taille fine, la taille de ces grains est comprise 0,062 et 0,465 mm [1].

IV.2.2. Résultats de stéréoscopie optique du sable

a-1. Sable brut de Fom el Khang

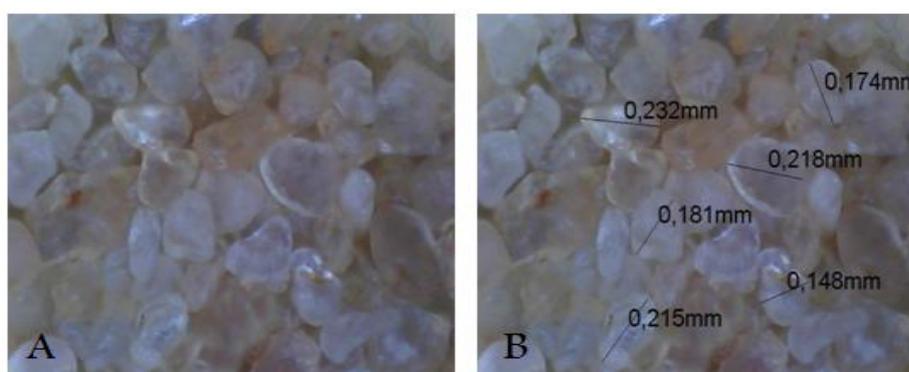


Photo IV.2 : (A) Observation du sable brut par stéréoscopie optique Ken-a-vision avec un objectif 4 X. (B) Observation de la taille des grains du sable brut par stéréoscopie optique Ken-a-vision avec un objectif 4 X.

a-2. Interprétation

A partir de ces clichés nous avons pu observer la taille et la couleur des grains de sable et cela à l'aide de la stéréoscopie optique.

Nous avons observé des grains jaunâtres, marrons et autres grains transparents. Les grains jaunâtres sont plus nombreux par rapport aux autres grains. La différence de couleur des grains est due aux impuretés du sable.

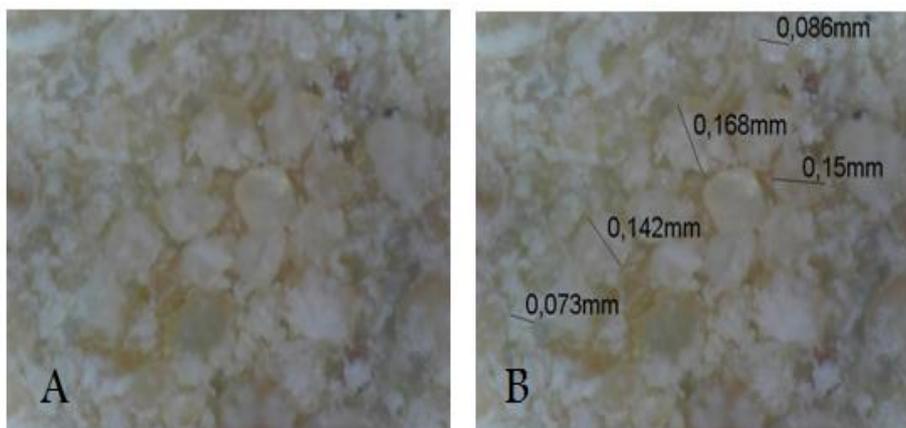
a-3. Sable de Fom el Khang broyé à 30 minutes

Photo IV.3 : (A) Observation du sable (broyé à 30 minutes) par stéréoscopie optique Ken-a-vision avec un objectif 4 X. (B) Observation de la taille des grains du sable brut par stéréoscopie optique Ken-a-vision avec un objectif 4 X.

a-4. Interprétation

Après broyage du sable, sa couleur change, ce changement est dû à la diminution de la taille des grains réduite en surface.

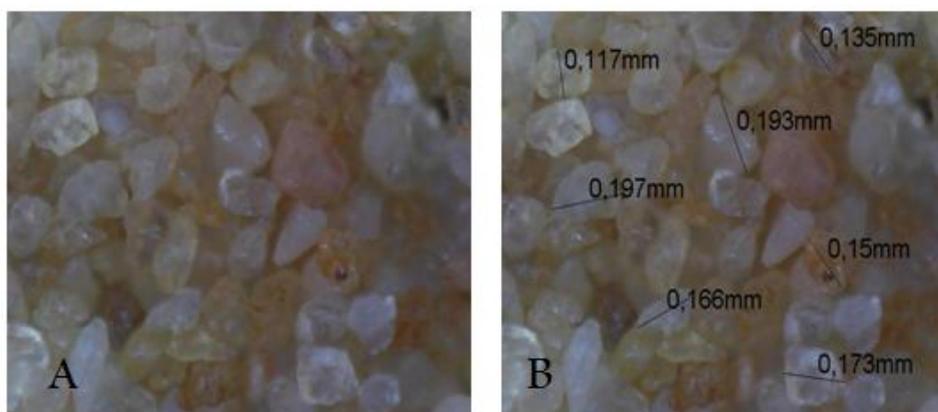
b-1. Sable brut de Timimoune

Photo IV.4 : (A) Observation du sable brut par stéréoscopie optique Ken-a-vision avec un objectif 4 X. (B) Observation de la taille des grains du sable brut par stéréoscopie optique Ken-a-vision avec un objectif 4 X.

b-2. Interprétation

Nous avons constaté des grains jaunâtres, rouges, marrons et autres grains transparents, ces derniers ne sont pas très nombreux par rapport aux autres grains.

La différence dans la couleur des grains de sable est due aux impuretés du sable.

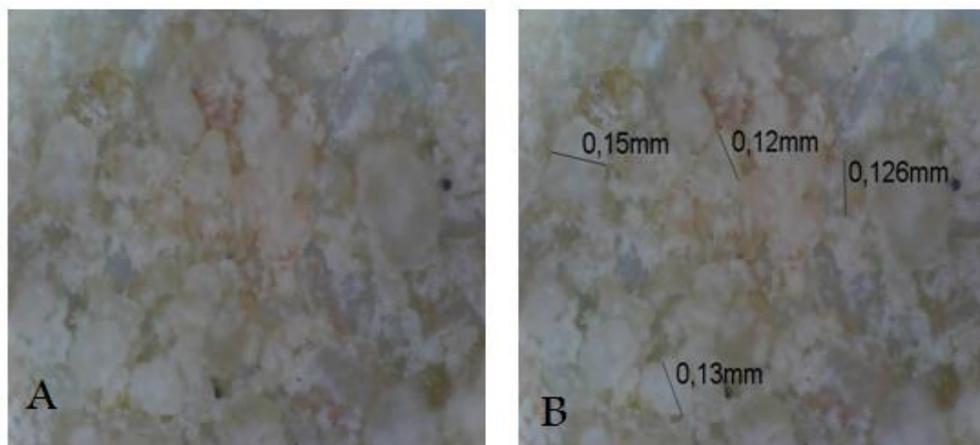
b-3. Sable de Timimoune broyé à 30 minutes

Photo IV.5 : (A) Observation du sable (broyé à 30 minutes) par stéréoscopie optique Ken-a-vision avec un objectif 4 X. (B) Observation de la taille des grains du sable brut par stéréoscopie optique Ken-a-vision avec un objectif 4 X.

b-4. Interprétation

Après broyage du sable, sa couleur change, ce changement est dû à la diminution de la taille des grains réduite en surface.

IV.2.3. La matière organique

- ✚ On prend une quantité de sable (50 g) que l'on met dans un creuset.



Photo IV.6 : (A) Creuset contient 50g de sable de Fom el Khang. (B) Creuset contient 50g de sable de Timimoune.

- ✚ On Met les creusets dans le four à 450°C pendant 3 heures.



Photo IV.7 : Montrant les creusets dans le four à moufle.

- ✚ On pèse le creuset avant et après calcination :
 - Le pourcentage de la matière organique est calculé par la relation suivante :

$$\text{MO (\%)} = \Delta m \times \left(\frac{100}{m_i} \right)$$

Tel que: $\Delta m = m_1 - m_2$

m_i : Masse initiale du sable ;

m_1 : Masse du creuset avant calcination;

m_2 : Masse du creuset après calcination.

IV.2.3.1. Pour le sable de Fom el Khang

- Masse initiale du sable (m_i) = 50 g
- Masse du creuset avant calcination (m_1) = 120,4118 g
- Masse du creuset après calcination (m_2) = 120,1924 g

$$\Delta m = 120,4118 - 120,1924$$

$$\Delta m = 0,2194 \text{ g}$$

$$\text{MO (\%)} = 0,2194 \times \left(\frac{100}{50} \right)$$

$$\text{MO (\%)} = 0,44\%$$

La matière organique du sable de Fom el Khang est de 0.44%

IV.2.3.2. Pour le sable de Timimoune

- Masse initial du sable (m_i) = 50 g
- Masse du creuset avant calcination (m_1) = 114,1108 g
- Masse du creuset après calcination (m_2) = 113,9513 g

$$\Delta m = 114,1108 - 113,9513$$

$$\Delta m = 0,1595 \text{ g}$$

$$MO (\%) = 0,1595 \times \left(\frac{100}{50} \right)$$

$$MO (\%) = 0,32\%$$

La matière organique du sable de Timimoune est de 0,32%

IV.2.4. Analyse par fluorescence X du sable brut

Les analyses chimiques du sable par fluorescence X avec et sans PAF sont représentées dans les tableaux suivants :

IV.2.4.1. Les résultats du sable de Fom el Khang

Tableau IV.3 : Analyse chimique du sable brut de Fom el Khang au niveau de LAFARGE de Oggaz.

Echantillon	Lieu	Méthode d'analyse	Date d'analyse
Sable de Fom el Khang	Adrar	FRX	04/01/2017
Oxydes		Résultat %	
SiO ₂		93,66	
Al ₂ O ₃		1,52	
Fe ₂ O ₃		0,59	
CaO		1,14	
MgO		0,00	
SO ₃		0,05	
K ₂ O		0,43	
Na ₂ O		0,13	
PAF a 900 °C		2,46	

Tableau IV.4 : Analyse chimique du sable brut sans PAF de Fom el Khang au niveau de LAFARGE de Oggaz.

Echantillon	Lieu	Méthode d'analyse	Date d'analyse
Sable de Fom el Khang	Adrar	FRX	04/01/2017
Oxydes		Résultat %	
SiO ₂		96,02	
Al ₂ O ₃		1,56	
Fe ₂ O ₃		0,61	
CaO		1,17	
MgO		0,00	
SO ₃		0,05	
K ₂ O		0,44	
Na ₂ O		0,13	

IV.2.4.2. Interprétation des résultats

D'après les résultats de l'analyse par fluorescence X, on constate que le sable de Fom el Khang est riche en silicium avec un taux de 93,66 % avec PAF et de 96,02 % sans PAF, et la teneur des impuretés la plus élevée est celle de Al₂O₃ qui prend les valeurs de 1,52 % avec PAF et 1.56 % sans PAF.

IV.2.4.3. Les résultats du sable de Timimoune

Tableau IV.5 : Analyse chimique du sable brut sans PAF de Timimoune au niveau de LAFARGE de Oggaz.

Echantillon	Lieu	Méthode d'analyse	Date d'analyse
Timimoune	Adrar	FRX	04/01/2017
Oxydes		Résultat %	
SiO ₂		96,47	
Al ₂ O ₃		0,79	
Fe ₂ O ₃		0,79	
CaO		1,32	
MgO		0,07	
SO ₃		0,06	
K ₂ O		0,36	
Na ₂ O		0,13	

Tableau IV.6 : Analyse chimique du sable brut de Timimoune au niveau de LAFARGE de Oggaz.

Echantillon	Lieu	Méthode d'analyse	Date d'analyse
Timimoune	Adrar	FRX	04/01/2017
Oxydes		Résultat %	
SiO ₂		95,45	
Al ₂ O ₃		0,78	
Fe ₂ O ₃		0,47	
CaO		1,30	
MgO		0,07	
SO ₃		0,06	
K ₂ O		0,36	
Na ₂ O		0,13	
PAF a 900°C		1,37	

IV.2.4.4. Interprétation des résultats

Pour le sable de Timimoune, les résultats de l'analyse par fluorescence X, ont montré un taux plus important en silicium qui vaut 95,45 % avec PAF et 96,47 % sans PAF, et le taux des impuretés le plus élevé est celui CaO qui a des valeurs de 1,30 % avec PAF et 1.32 % sans PAF.

IV.2.5. Analyse par rayons X

IV.2.5.1. Résultat

Pour confirmer la cristallinité et la teneur élevée du quartz, une analyse par rayon X a été effectuée pour le sable de Fom el khang, le résultat de l'analyse est représenté sur le diffractogramme suivant :

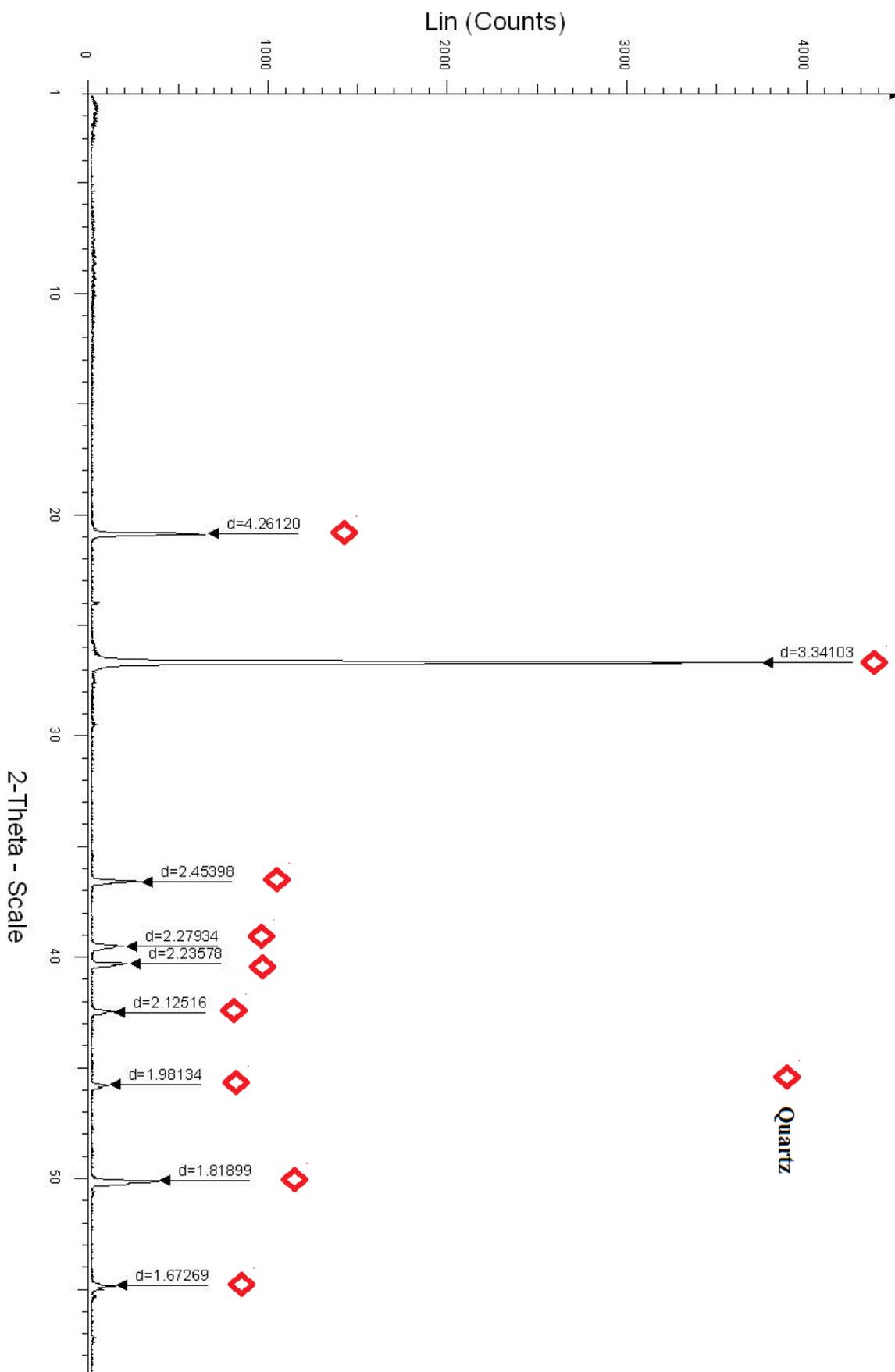


Figure IV.4 : Diffractogramme de rayon X du sable de Fom el Kahng.

IV.2.5.2. Interprétation

Le diffractogramme de rayon X de la région de Fom el Khang montre que le principal minérale détecté est le quartz cristallin identifié par le pic le plus intense à $2\theta = 26,636^\circ$ avec une distance interarticulaire $d = 3,34103 \text{ \AA}$ (101), et le pic à $2\theta = 20,856^\circ$ d'une distance de $d = 4,2612 \text{ \AA}$ (100).

IV.3. Purification du sable par la fusion alcaline

On a utilisé deux traitements pour la purification du sable par la fusion alcaline :

IV.3.1. Traitement physique

+ Le tamisage

Le but de cette séparation est de faciliter le broyage.

+ Le broyage

On a utilisé un broyeur (mortier manuelle en porcelaine) pour éviter la contamination.

IV.3.2. Traitement chimique

Le fondant Na_2CO_3

Pour réduire la température de la fusion de la silice de 1700°C à 1000°C , on va utiliser le fondant Na_2CO_3 .

Traitements des échantillons par le HCl

Le traitement par l'acide chlorhydrique à pour but l'élimination des oxydes et des tests calcaires.

Les échantillons qui ont subits les traitements physiques ont séjourné dans un bain de HCl à 10%.

IV.4. Protocole expérimental de la fusion alcaline [9]

- + Tamiser le sable brut.
- + Broyer le sable finement dans un broyeur.
- + Laver et filtrer le sable.
- + Sécher le sable complètement à 150°C pendant 20min.
- + Peser 3g du sable 6g du fondant(Na_2CO_3).
- + Mettre le sable dans un broyeur et ajouter le fondant graduellement (mélanger bien).
- + Mettre le mélange dans un creuset en alumine.
- + Mettre le creuset dans un four à 1000°C pour éliminer les pertes au feu (les matières organiques) pendant 30 min, on augmente la température 50°C à 50°C .
- + Sortir le creuset, le laisser refroidir et le peser avant et après.
- + Ajouter 30ml d'eau distillée avec le mélange et mettre le creuset sur une plaque chauffante à 350°C pendant 30min jusqu'à ce que le mélange désagrège.
- + Verser le mélange dans un bêcher et ajouter 18 ml de HCl puis contrôler la solution par un papier pH.
- + Mélanger bien le tous par un tube en verre.
- + Filtrer le mélange par un papier filtre et le laver jusqu'à la disparition des chlorures.
- + Vérifier l'eau de lavage par AgNO_3 .
- + Sécher la poudre complètement.
- + Broyer et peser la poudre.

IV.5. Les expériences réalisées dans notre laboratoire

- ✚ Tamisage et broyage du sable brute finement



Photo IV.8 : Sable brut tamier.



Photo IV.9 : Broyage du sable brut par un broyeur en porcelaine.

- ✚ Lavage et filtration du sable.



A



B

Photo IV.10 : (A) Lavage du sable par l'eau distillée. (B) Filtration du sable.

- ✚ Séchage du sable à 150°C pendant 20 min.
- ✚ Peser 3g du sable 6g du fondant(Na_2CO_3).
- ✚ Mettre le sable dans un broyeur et ajouter le fondant graduellement (mélanger bien).
- ✚ Mettre le mélange dans un creuset en alumine et le peser avant et après.



Photo IV.11 : Sable séché.

Photo IV.12 : Le mélange (sable + fondant) dans un creuset en alumine.

Poids du creuset vide pour le sable de Fom el Khang est : 64,4g , creuset + mélange : 73,4g.

Poids du creuset vide pour le sable de Timimoune est : 70,4g , creuset + mélange : 79,4g.

- ✚ Mettre le creuset dans un four à 1000°C pour éliminer les pertes au feu (les matières organiques) pendant 30min, on augmente la température 50°C à 50°C.



Photo IV.13 : Le creuset dans un four à moufle.

- ✚ Sortir le creuset et le laisser refroidir, on remarque une couche verte qui apparaît sur surface du creuset (une masse solide).
- ✚ Peser le creuset.



Photo IV.14 : Masse solide avec une couleur verte.

Poids (creuset+mélange) pour le sable de Fom el Khang, on a obtenu 71,1 g (reste 6.7 g du mélange).

Poids (creuset+mélange) pour le sable de Timimoune, on a obtenu 77,1 g (reste 6.7 g du mélange).

- ✚ Ajouter 30ml d'eau distillée avec le mélange et mettre le creuset sur une plaque chauffante à 350 °C pendant 30 min jusqu'à le mélange désagrégé.



Photo IV.15 : Désagrégation de la masse solide.

- ✚ Verser le mélange dans un bêcher et ajouter 18 ml de HCl puis contrôler la solution par un papier pH.



Photo IV.16 : Mesure du pH.

- ✚ Mélanger bien le tous par un tube en verre.
- ✚ Filtrer le mélange par un papier filtre et le laver jusqu'à la disparition des chlorures.
- ✚ Vérifier l'eau de lavage par AgNO_3 .



Photo IV.17 : (A) Filtration de la poudre blanche. (B) Vérification de l'eau de lavage par AgNO_3 après 4 filtrations. (C) Vérification de l'eau de lavage par AgNO_3 après 8 filtrations.

- ✚ Sécher la poudre complètement.
- ✚ Broyer et peser la poudre.

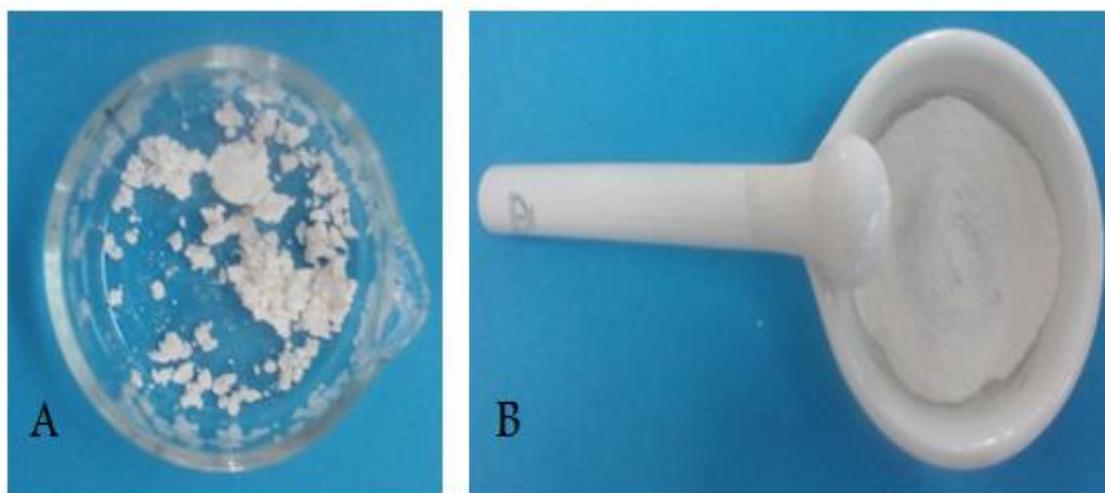


Photo IV.18 : (A) Séchage de la poudre. (B) Poudre broyée (l'obtention de la silice).

Après le broyage et la pesée de la poudre, on a obtenu 0,88g pour le sable de Fom el Khang et 0,90g pour le sable de Timimoune.

IV.6. Analyse par fluorescence X du sable purifié une fois

Les analyses chimiques du sable purifié une fois par fluorescence X avec et sans PAF sont dans les tableaux suivants :

IV.6.1. Les résultats du sable de Fom el Khang

Tableau IV.7 : Analyse chimique du sable purifié une fois de Fom el Khang au niveau de LAFARGE de Oggaz.

Echantillon	Lieu	Méthode d'analyse	Date d'analyse
Sable de Fom el Khang	Adrar	FRX	21/03/2017
Oxydes		Résultat %	
SiO ₂		96,42	
Al ₂ O ₃		1,44	
Fe ₂ O ₃		0,09	
CaO		0,07	
MgO		0,00	
SO ₃		0,01	
K ₂ O		0,21	
Na ₂ O		0,10	
PAF a 900°C		1.64	

Tableau IV.8 : Analyse chimique du sable purifié une fois sans PAF de Fom el Khang au niveau de LAFARGE de Oggaz.

Echantillon	Lieu	Méthode d'analyse	Date d'analyse
Sable de Fom el Khang	Adrar	FRX	21/03/2017
Oxydes		Résultat %	
SiO ₂		97,56	
Al ₂ O ₃		1,45	
Fe ₂ O ₃		0,47	
CaO		0,14	
MgO		0,00	
SO ₃		0,03	
K ₂ O		0,21	
Na ₂ O		0,12	

IV.6.2. Interprétation des résultats

Les résultats obtenus après la première purification montrent que le taux de la silice pour le sable de fom el Khang a augmenté de 93,66 % à 96,42 % avec PAF et de 96,02 % à 97,56 % sans PAF, qui signifie qu'on a pu éliminer 2,76 % des impuretés avec PAF et 1,54 % d'impuretés sans PAF.

IV.6.3. Les résultats du sable de Timimoune

Tableau IV.9 : Analyse chimique du sable purifié une fois sans PAF de Timimoune au niveau de LAFARGE de Oggaz.

Echantillon	Lieu	Méthode d'analyse	Date d'analyse
Timimoune	Adrar	FRX	21/03/2017
Oxydes		Résultat %	
SiO ₂		97,39	
Al ₂ O ₃		0,69	
Fe ₂ O ₃		0,40	
CaO		0,97	
MgO		0,06	
SO ₃		0,05	
K ₂ O		0,32	
Na ₂ O		0,11	

Tableau IV.10 : Analyse chimique du sable purifié une fois de Timimoune au niveau de LAFARGE de Oggaz.

Echantillon	Lieu	Méthode d'analyse	Date d'analyse
Timimoune	Adrar	FRX	21/03/2017
Oxydes		Résultat %	
SiO ₂		97,04	
Al ₂ O ₃		0,65	
Fe ₂ O ₃		0,36	
CaO		0,92	
MgO		0,05	
SO ₃		0,05	
K ₂ O		0,31	
Na ₂ O		0,09	
PAF a 900°C		0,52	

IV.6.4. Interprétation des résultats

Après la première purification du sable de Timimoune la teneur en silice a passée d'une valeur de 95,45 % à 97,04 % avec PAF et de 96,47 % à 97,39 % sans PAF, donc la réduction des impuretés et de 1,59 % sans PAF et 0,92 % avec PAF.

IV.7. Purification du sable pour la deuxième fois [9]

- + Peser 3g du sable purifié une fois 6g du fondant (Na₂CO₃).
- + Mettre le sable purifié une fois dans un broyeur et ajouter le fondant graduellement (mélanger bien).
- + Mettre le mélange dans un creuset en alumine.
- + Mettre le creuset dans un four à 1000°C pour éliminer les pertes au feu (les matières organiques) pendant 30 min, on augmente la température 50°C à 50°C.
- + Sortir le creuset, le laisser refroidir et le peser avant et après.
- + Ajouter 30 ml d'eau distillée avec le mélange et mettre le creuset sur une plaque chauffante à 350 °C pendant 30 min jusqu'à le mélange désagrégé.
- + Verser le mélange dans un bêcher et ajouter 18 ml de HCl puis contrôler la solution par un papier pH.
- + Mélanger bien le tous par un tube en verre.
- + Filtrer le mélange par un papier filtre et le laver jusqu'à la disparition des chlorures.
- + Vérifier l'eau de lavage par AgNO₃.

- ✚ Sécher la poudre complètement.
- ✚ broyer et peser la poudre.

Remarque

Après le broyage du sable purifié pour la deuxième fois, on a obtenu une poudre plus blanche par rapport à la première purification.

IV.7. Analyse par fluorescence X du sable purifié pour la deuxième fois

Les analyses chimiques du sable purifié pour la deuxième fois par fluorescence X avec PAF et sans PAF sont dans les tableaux suivants :

IV.7.1. Les résultats du sable de Fom el Khang

Tableau IV.11 : Analyse chimique du sable purifié pour la deuxième fois de Fom el Khang au niveau de LAFARGE de Oggaz.

Echantillon	Lieu	Méthode d'analyse	Date d'analyse
Sable de Fom el Khang	Adrar	FRX	21/03/2017
Oxydes		Résultat %	
SiO₂		98,45	
Al₂O₃		0,92	
Fe₂O₃		0,04	
CaO		0,03	
MgO		0,00	
SO₃		0,01	
K₂O		0,13	
Na₂O		0,06	
PAF a 900°C		0,34	

Tableau IV.12 : Analyse chimique du sable purifié pour la deuxième fois sans PAF de Fom el Khang au niveau de LAFARGE de Oggaz.

Echantillon	Lieu	Méthode d'analyse	Date d'analyse
Sable de Fom el Khang	Adrar	FRX	21/03/2017
Oxydes		Résultat %	
SiO ₂		98,72	
Al ₂ O ₃		0,97	
Fe ₂ O ₃		0,04	
CaO		0,03	
MgO		0,00	
SO ₃		0,01	
K ₂ O		0,14	
Na ₂ O		0,07	

IV.7.2. Interprétation des résultats

Après la deuxième purification on a éliminé 2,03 % d'impuretés avec PAF et 1,16 % sans PAF, on comparant ces résultats avec les résultats du sable brut, on remarque que les impuretés sont réduites de 4,79 % avec PAF et 2,7 % sans PAF.

IV.7.3. Les résultats du sable de Timimoune

Tableau IV.13 : Analyse chimique du sable purifié pour la deuxième fois de Timimoune au niveau de LAFARGE de Oggaz.

Echantillon	Lieu	Méthode d'analyse	Date d'analyse
Timimoune	Adrar	FRX	21/03/2017
Oxydes		Résultat %	
SiO ₂		98,34	
Al ₂ O ₃		0,38	
Fe ₂ O ₃		0,27	
CaO		0,59	
MgO		0,04	
SO ₃		0,03	
K ₂ O		0,12	
Na ₂ O		0,04	
PAF a 900 °C		0,18	

Tableau IV.14 : Analyse chimique du sable purifié pour la deuxième fois sans PAF de Timimoune au niveau de LAFARGE de Oggaz.

Echantillon	Lieu	Méthode d'analyse	Date d'analyse
Timimoune	Adrar	FRX	21/03/2017
Oxydes		Résultat %	
SiO ₂		98,49	
Al ₂ O ₃		0,39	
Fe ₂ O ₃		0,28	
CaO		0,59	
MgO		0,04	
SO ₃		0,03	
K ₂ O		0,13	
Na ₂ O		0,04	

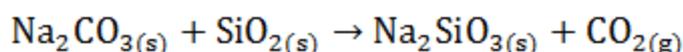
IV.7.4. Interprétation des résultats

On comparant ces résultats avec les résultats trouvés après la première purification, la teneur en silice a augmenté de 97,04 % à 98,34 % avec PAF et de 97,39 % à 98,49 % sans PAF, donc on a éliminé 2,89 % des impuretés à partir du sable brut avec PAF et 2,02 % des impuretés sans PAF.

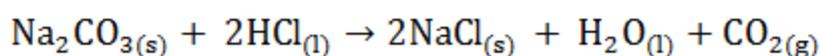
IV.8. Les réactions chimiques de l'expérience

a- Le sable + fondant

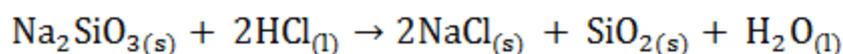
Le sable contient (SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, MgO, SO₃, K₂O, Na₂O).



b- La réaction de Na₂CO₃ + HCl

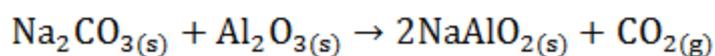


c- La réaction de Na₂SiO₃ + HCl

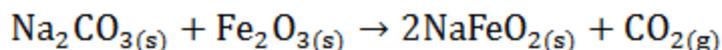


IV.9. Les réactions chimiques probables de l'expérience

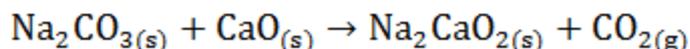
a- La réaction de Na₂CO₃ + Al₂O₃



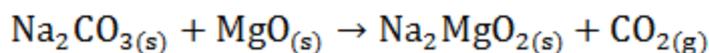
b- La réaction de $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$



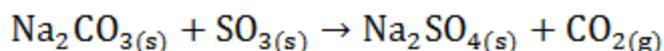
c- La réaction de $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaO}$



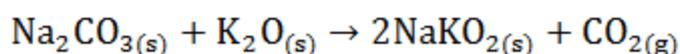
d- La réaction de $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{MgO}$



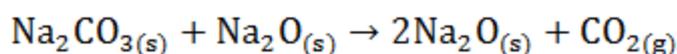
e- La réaction de $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SO}_3$



f- La réaction de $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{O}$



g- La réaction de $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{O}$



IV.10. Purification du sable par l'attaque chimique

IV.10.1. Réactifs utilisés

- ✚ L'acide fluorhydrique HF à 2,5 %.
- ✚ L'acide nitrique HNO_3 à 5 %.
- ✚ L'acide chlorhydrique HCl à 10 %.

IV.10.2. Mode opératoire [72]

- ✚ Une poudre de sable de diamètre inférieure à 0,160 mm de masse de 3 g a été mise dans un bécher en plastique.
- ✚ Un mélange de solution d'acides HF/HCl/ HNO_3 dont le rapport volumétrique varie entre 8/10/20 et 8/10/60 est ajouté à la poudre du sable en ajoutant progressivement le HNO_3 à l'aide d'une burette.



Photo IV.19 : Mélange de sable et de solution d'acides dans un bécher en plastique.

- ✚ Le bécher est mit dans un bain marie pour chauffage en maintenant l'agitation.

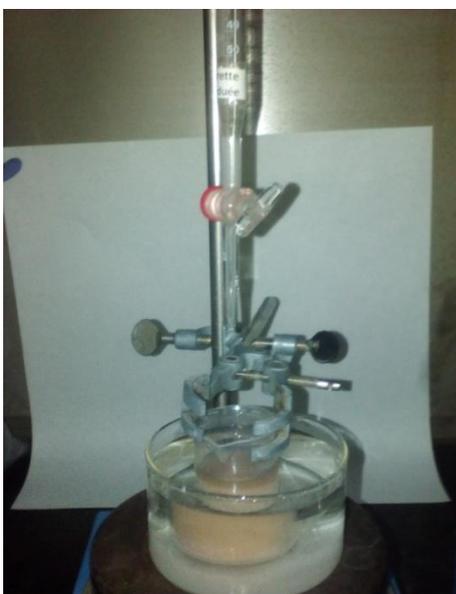


Photo IV.20 : Solution des acides + sable dans un bain marie et sous agitation.

- ✚ Après un temps de deux heures et demie, la solution est filtrée, lavée par l'eau distillée.

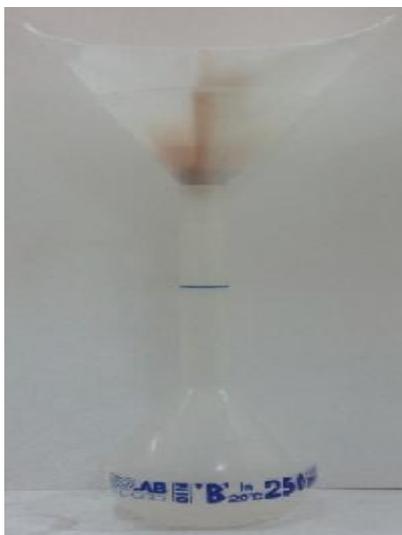
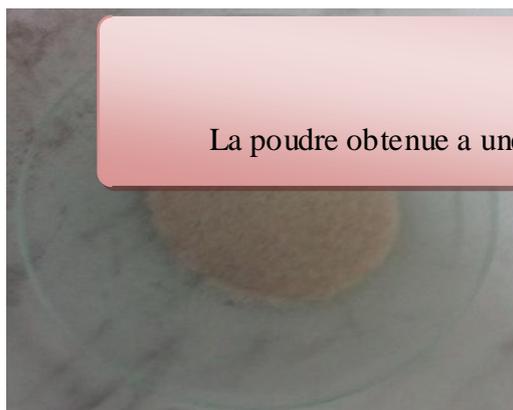


Photo IV.21 : Filtration de la solution.

- ✚ La poudre obtenue est ensuite séchée dans une étuve à 105 °C pendant une heure.



Remarque

La poudre obtenue a une couleur plus claire que la couleur du sable.

Photo IV.22 : La poudre obtenue.

- ✚ Finalement le produit est caractérisé par fluorescence X.

IV.10.3. Résultats de l'analyse par fluorescence X

Les analyses chimiques du sable purifié par fluorescence X avec et sans PAF sont représentées dans les tableaux suivants :

IV.10.3.1. Les résultats du sable de Fom el Khang

Tableau IV.15 : Analyse chimique du sable purifié de Fom el Khang au niveau de LAFARGE de Oggaz.

Echantillon	Lieu	Méthode d'analyse	Date d'analyse
Sable de Fom el Khang	Adrar	FRX	21/03/2017
Oxydes		Résultat %	
SiO ₂		98,53	
Al ₂ O ₃		0,35	
Fe ₂ O ₃		0,21	
CaO		0,43	
MgO		0,00	
SO ₃		0,01	
K ₂ O		0,09	
Na ₂ O		0,05	
PAF a 900°C		0,30	

Tableau IV.16 : Analyse chimique du sable purifié sans PAF de Fom el Khang au niveau de LAFARGE de Oggaz.

Echantillon	Lieu	Méthode d'analyse	Date d'analyse
Sable de Fom el Khang	Adrar	FRX	21/03/2017
Oxydes		Résultat %	
SiO ₂		98,75	
Al ₂ O ₃		0,37	
Fe ₂ O ₃		0,22	
CaO		0,45	
MgO		0,00	
SO ₃		0,02	
K ₂ O		0,11	
Na ₂ O		0,05	

IV.10.3.2. Interprétation des résultats

Le traitement par attaque chimique a augmenté la teneur en silice de 93,66 à 98,53 avec PAF et de 96,02 à 98,75 sans PAF. Donc on a pu éliminer 4,87 % d'impuretés sans PAF et 2,73% sans PAF.

IV.10.3.3. Les résultats du sable de Timimoune

Tableau IV.17 : Analyse chimique du sable purifié de Timimoune au niveau de LAFARGE de Oggaz.

Echantillon	Lieu	Méthode d'analyse	Date d'analyse
Timimoune	Adrar	FRX	21/03/2017
Oxydes		Résultat %	

SiO₂	98,73
Al₂O₃	0,23
Fe₂O₃	0,18
CaO	0,35
MgO	0,04
SO₃	0,03
K₂O	0,13
Na₂O	0,05
PAF a 900°C	0,22

Tableau IV.18 : Analyse chimique du sable purifié sans PAF de Timimoune au niveau de LAFARGE de Oggaz.

Echantillon	Lieu	Méthode d'analyse	Date d'analyse
Timimoune	Adrar	FRX	21/03/2017
Oxydes		Résultat %	
SiO₂		98,88	
Al₂O₃		0,25	
Fe₂O₃		0,19	
CaO		0,38	
MgO		0,04	
SO₃		0,03	
K₂O		0,14	
Na₂O		0,05	

IV.10.3.4. Interprétation des résultats

Pour le sable de Timimoune le taux de la silice a amélioré de 3,28 % avec PAF et de 2,41% sans PAF.

IV.11. Conclusion

Dans ce chapitre on a essayé d'estimer deux techniques d'extraction de la silice à partir du sable de deux région de la wilaya d'Adrar ; Fom el Khang et Timimoune.

Les deux méthodes étaient rentables mais la méthode par attaque chimique par les acides a donné un meilleur rendement avec un temps plus courts que la fusion alcaline, cette dernière demande beaucoup d'énergie (utilisation du four a haute température) et on a exploité la fusion

alcaline deux fois pour avoir un rendement équivalent au rendement de la méthode de la fusion alcaline.

Conclusion Générale et perspectives

conclusion générale

Les travaux mis en œuvre dans le cadre de ce mémoire ont permis d'étudier, dans une première étape, des analyses préliminaires du sable des deux régions de la wilaya d'Adrar : Fom el Khang et Timimoune, tels que : la granulométrie, le stéréoscope optique, la matière organique, les rayons X et la fluorescence X.

Les résultats de ces analyses ont montré que le sable des deux régions est de taille fine, les sables des deux régions ont une granulométrie comprise entre 0,062 et 0,465. Le stéréoscope optique a dévoilé des couleurs différentes des grains de sable : jaunes, marrons et transparents. Cette différence des couleurs est due aux impuretés du sable. Et les deux types de sables ont des teneurs impureté en matière organique qui ne dépasse pas 0,44 % pour le sable de Fom el Khang et 0,32 % de Timimoune. Les analyses fluorescence X ont exhibé des taux très élevés en silice qui sont de 96,02 % sans PAF et 93,66 % avec PAF pour le sable de Fom el Khang et des teneurs qui valent 96,47 % sans PAF et 95,45 % avec PAF pour le sable de Timimoune. Les analyses par rayon X de Fom el Khang ont affirmé la présence de la silice confirmée par le pic le plus intense au $d=3.34103\text{\AA}$.

Dans une deuxième étape, deux méthodes d'extraction ont été élaborées : La fusion alcaline et traitement par attaque chimique.

Pour la fusion alcaline deux traitements ont été effectués :

✚ La fusion alcaline pour la première fois, les résultats de l'analyse par fluorescence X ont dénoté une augmentation en taux de silice de 2,76% sans PAF et 1,54% avec PAF pour le sable de Fom el Khang et de 1,59% sans PAF et 0,92 % avec PAF pour le sable de Timimoune.

✚ La deuxième purification par fusion alcaline a augmenté la teneur en silice à 98,72% sans PAF et 98,45% avec PAF pour le sable de Fom el Khang et 98,49% de sans PAF et 98,34% avec PAF pour le sable de Timimoune.

Pour le traitement par attaque chimique la teneur en silice a augmenté de 93,66 % à 98,53 % avec PAF et de 96,02% à 98,75 % sans PAF. Donc on a pu éliminer 4,87 % d'impuretés sans PAF et 2,73% sans PAF pour le sable de Fom el Khang. Pour le sable de Timimoune le taux de la silice a progressé de 3,28 % avec PAF et de 2,41 % sans PAF.

Les deux méthodes étaient rentables mais la méthode par attaque chimique par les acides a donné un meilleur rendement avec un temps plus court que la fusion alcaline, cette dernière demande beaucoup d'énergie (utilisation du four à haute température) et on a exploité la fusion alcaline deux fois pour avoir un rendement équivalent au rendement de la méthode de la fusion alcaline.

Perspectives

Nous avons comme perspectives :

- ✚ Une optimisation pour obtenir un meilleur rendement ;
- ✚ Refaire les essais de l'attaque chimique avec différentes concentrations des acides ;
- ✚ Augmenter la température de chauffage pendant le traitement ;
- ✚ Purification de la silice obtenue par d'autres techniques chimiques.

Références bibliographiques

- [1] Thèse de doctorat présenté par **Boudlal Omar** université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou «étude expérimentale du comportement mécanique des fines dans la stabilité des talus et des fondations» 2013.
- [2] <https://construction-maison.ooreka.fr/astuce/voir/617185/les-differents-types-de-sable>.
- [3] http://www.groupe.polymtl.ca/g1100/Sables/identification_sable.html.
- [4] <http://www.fedie.x.be/upload/files/Etude%20sable.pdf>.
- [5] <http://www.sibelco.fr/item.img/medias/images/sibelcofrance-fds-sable-siliceux-2010-1.pdf>.
- [6] <http://portail.cder.dz/spip.php?article1720>.
- [7] http://www.mi-france.fr/doc/01_FR_Silice_fact_sheet.pdf.
- [8] **Nathalie Blanc**, «le sable étale sa science » sur Sciences Ouest, juillet 2011.
- [9] Thèse de magister présenté par **Nakousse Mohamed**, université des sciences et de la technologie d'Oran Mohamed Boudiaf «Elaboration du silicium à partir du sable du désert Algérien»2013.
- [10] Thèse de doctorat présenté par **Bounouar Malika**, université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou «Etude de la purification du silicium destiné à la réalisation de cellules photovoltaïques».
- [11] **Rahmoun Ilham**, «Réalisation et caractérisation de silicium poreux pour des applications optoélectroniques », thèses d'université des sciences et de la technologie d'Oran (Mohamed Boudiaf) ,2009.
- [12] <https://fr.viadeo.com/fr/groups/detaildiscussion/?containerId=002u7vfwdqfbmcx&forumId=002m3qdh2t16v6j&action=messageDetail&messageId=002227q8t7liso2s>.
- [13] <http://fr.wikipedia.org/wiki/Silicium>.
- [14] Institut national de recherche et de sécurité. Edition INRS ED 816.Mai.1998.p6-p7.PDF.
- [15] **H.Mathieu**, physique des semi-conducteurs et des composants électroniques, Masson, Paris, 1996.ISBN.
- [16] http://ipn2.epfl.ch/LNS/lectures/solid/cours/Appendice_A.pdf.
- [17] Thèse de magister présenté par **Zellagui Rahima**, université des sciences et de la technologie d'Oran Mohamed Boudiaf «Réalisation et étude des propriétés électroniques des couches de silicium poreux» 2012.
- [18] **P.H. Haumesser**, thèse de doctorat de l'université Pierre et Marie Curie, «Elaboration par croissance Czochralski, caractérisation spectroscopiques et propriétés laser de monocristaux dopés par l'Ytterbium», 2000.

- [19] **G.C. Joyce, D.T.J. Hurle et Q.Q.A.E. Vaughan**, “novel development of the weighing method for automatic Czochralski crystal growth of semiconductors”, *Journal of Crystal Growth*, (1993).
- [20] **Benahmed Benabdallah Nadia**, propriétés physiques des semi-conducteurs (Si monocristallin et Ge) et simulation des cellules solaires à base de Si et SiGe, université Aboubekr Belkaid-Tlemcen, Juillet 2006.
- [21] Article de la Vigie Optoélectronique de l'Agence pour la Diffusion de l'Information (VOADI) technologique (Adit), numéro 116, octobre 2006.
- [22] **Birchall, J. D.** (1990) The role of silicon in biology. *Chemistry in Britain*: 141- 144.
- [23] *Biochemistry of Silicon and Related Problems*, 40th Nobel Symposium (**G. Bendz, I. Lindqvist Eds.**) Plenum Press, New York (1977).
- [24] *Silicon Biochemistry*, in *Ciba Foundation Symposium 121* (eds **D.Evered and M. O'Connor**) John Wiley & Sons (1986).
- [25] Photon International, “A highly coveted raw material”, Jan. 2009, pp.136-141.
- [26] **F. Dubrous, J. C. Anglézio**, “Structure and behaviour of metallurgical silicon”, *Electric furnace conference proceedings*, (1990) p.241.
- [27] **A. Schei, J. Kr.Tuset, H. Tveit**, “Production of high silicon alloys”, edition Tapir, (1998).
- [28] **C. Dumay**, “Etude de l'affinage oxydant du silicium métallurgique et des ferrosiliciums”, thèse, Institut National Polytechnique de Grenoble, 1995.
- [29] **S. Pizzini, M. Acciarri, S. Binetti**, “From electronic grade to solar grade silicon: chances and challenges in photovoltaics”, *Phys. Stat. Sol. (A)* 202, No. 15 (2005) p.2928.
- [30] **A. Braga, S. Moreira, P. Zampieri, J. Bacchin, et P. Mei**, “New processes for the production of solar-grade polycrystalline silicon: A review”, *Solar Energy Materials and Solar*.
- [31] **C. del Cañizo, A. Luque, J. Bullón, A. Miranda, J.M. Míguez, H. Riemann, N. Abrosimov**, “Integral Procedure for the Fabrication of Solar Cells on Solar Silicon”, 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 6-10 June 2005, Barcelona, Spain.
- [32] **J. O. Odden, G. Halvorsen, H. Rong, R. Glockner**, “Comparison of the energy consumption in different production processes for solar grade silicon”, *Silicon for the Chemical and Solar Industry IX*, Oslo, Norway, June 23-26, 2008.
- [33] **K. Friestad, C. Zahedi, E. Enebakk, M.G. Dolmen, J. Heide, K. Engvoll, T. Buseth, R. Tronstad, C. Dethloff, K. Peter, R. Kopecek, I. Melnyk**, “Solar Grade Silicon from Metallurgical Route”, 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 7-11 June 2004, Paris, France.

- [34] **Ryningen B, Lohne O, Kondo M**, “Characterisation of Solar Grade (SoG) Multicrystalline Silicon Wafers Made from Metallurgically Refined Material”, 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference, 3-7 September 2007, Milan, Italy.
- [35] **R. Gløckner, J.-O. Odden, G. Halvorsen, R. Tronstad, M.J. de Wild-Scholten**, “Environmental life cycle assessment of the Elkem Solar metallurgical process route to solar grade silicon with focus on energy consumption and greenhouse gas emissions”, Silicon for the Chemical and Solar Industry IX, Oslo, Norway, June 23-26, 2008.
- [36] **J-C Anglezio**, « Etude du silicium de qualité métallurgique. Définition des nuances les mieux adaptées à la synthèse des silicones », thèse, université de Paris-sud 1991.
- [37] **D.C. Lynch**, “Physical chemistry of silicon production: phosphorus in the arc furnace and catalytic elements in the Rochow process”, Silicon for the chemical industry VII, (2004) p.17.
- [38] **T.Margaria, M.Rebiere, F.Traversaz, C.Dumay**, “Silicon refining: experimental studies and industrial means to control silicon quality”, Silicon for the Chemical Industry III, (1996), p.21.
- [39] **F. M. Livingston, S. Messoloras, R.C. Newman, B.C. Pike, R.J. Stewart, M.J. Binns, W.P. Brown, J. G. Wilkes**, “An infrared and neutron scattering analysis of the precipitation of oxygen in dislocation-free silicon”, Journal of Physics C: Solid State Physics p.625.
- [40] **H. Rong**, “Silicon for the direct process to methylchlorosilane”, Ph. D. thesis, Technical university of Norway, 1992.
- [41] **Y. Yatsurugi, N. Akiyama, Y. Endo et T. Nozaki** : Concentration, solubility, and equilibrium distribution coefficient of nitrogen and oxygen in semiconductor silicon. Journal of The Electrochemical Society.
- [42] **J.C. Brice** et (updated by **M.R. Brozel**): Properties of Crystalline Silicon, volume 20. INSPEC, 1999. Melting points of Si.
- [43] **T. Nozaki, Y. Yatsurugi et N. Akiyama** : Concentration and behavior of carbon in semiconductor silicon. Journal of The Electrochemical Society.
- [44] **K. Yanaba, Y. Matsumura, T. Narushima et Y. Iguchi** : Effect of alloying elements on the carbon solubility in liquid silicon equilibrated with silicon carbide. Mat.Trans. JIM.
- [45] **F. Durand et J.C. Duby** : Solid-liquid equilibria in the silicon-rich corner of the Si-O-C system. Journal of Phase Equilibria and Diffusion.
- [46] **Y. Yatsurugi, N. Akiyama, Y. Endo et T. Nozaki**: Concentration, solubility, and equilibrium distribution coefficient of nitrogen and oxygen in semiconductor silicon. Journal of The Electrochemical Society.

- [47] **A. Zerr, G. Miehe, G. Serghiou, M. Schwarz, E. Kroke, R. Riedel, H. Fuesz, P. Kroll** et **R. Boehler** : Synthesis of cubic silicon nitride. *Nature*.
- [48] **T. Carlberg** : calculated solubilities of oxygen in liquid and solid silicon. *J. Electrochem.*
- [49] **Y. Yatsurugi, N. Akiyama, Y. Endo** et **T. Nozaki**: Concentration, solubility, and equilibrium distribution coefficient of nitrogen and oxygen in semiconductor silicon. *Journal of The Electrochemical Society*.
- [50] **U. Ekhult** et **T. Carlberg** : Oxygen solubility in liquid silicon in equilibrium with SiO and SiO₂. *J. Electrochem.*
- [51] **F.C. Kracek**. The system sodium oxide-silica. *Journal of Physical Chemistry*, 1930.
- [52] **J.T. Howarth** and **W.E.S. Turner**. The reaction between sodium carbonate and silica measured by the decomposition pressure. *Journal of the Society of Glass Technology*, 1930.
- [53] **Pavel Hrma**. Reaction between Sodium Carbonate and Silica Sand at 874°C < T < 1022°C. *Journal of the American Ceramic Society*, June 1985.
- [54] **Aled R Jones, Rudolf Winter, Pierre Florian, and Dominique Massiot**. Tracing the reactive melting of glass-forming silicate batches by in situ ²³Na NMR. *The journal of physical chemistry*.nB, March 2005.
- [55] **Aled R Jones, Rudolf Winter, G Neville Greaves, and Ian H Smith**. ¹³C MAS NMR Investigation of Glass-Forming Reactions between Na₂CO₃. *The journal of physical chemistry* 2005.
- [56] **Frantisek Novotny and Rostislav Losot**. Chemical reactions in a soda-lime silicate batch. *Advanced Materials Research* 2008.
- [57] **L.F. Old_eld**. The differential thermal analysis of simple glass batch reactions. *Symposium sur la fusion du verre, Bruxelles*, pages 383,412, 1958.
- [58] **F.W. Wilburn and C.V. Thomasson**. The application of differential thermal analysis and thermogravimetric analysis to the study of reactions between glass-making materials. *Journal of the Society of Glass Technology*, 1958.
- [59] **J.T. Howarth, W. Maskill, and W.E.S. Turner**. The rate of reaction between silica and sodium carbonate at different temperatures and the process of vitrification. *Journal of the Society of Glass Technology*, 1933.
- [60] **A. Hedvall**. La chimie des solides. In *Conférence à l'universités libre de Bruxelles*, 1954.
- [61] **Michael D Dolan and Scott T Misture**. Kinetics of glass batch reactions. *Glass technology*, 2007.
- [62] **Y.J. Cho, H.C. Yang, H.C. Eun, J.H. Yoo, and J.H. Kim**. Axial gas phase dispersion in a molten salt oxidation reactor. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2004.

- [63] **M. Cable** and **D. Martlew**. The effective binary diffusivity of silica in sodium silicate melts: a review and recommendation. *Glass technology*,1984.
- [64] **Paul. Niggli**. The phenomena of equilibria between silica and the alkali carbonates. *J. Am. Chem.*1913.
- [65] **T. Moriya** and **T. Sakaino**. On the rate of solid reaction in the $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-SiO}_2$ system. *Tokyo Inst. Tech. Series*,1955.
- [66] **R. Harrington**, **J. Hutching**, and **J. Sherman**. *Advances in Glass Technology*. New York, 1962.
- [67] **A. K. Nandi** and **J. Mukerji**. Reaction of silica with Na_2CO_3 and with the eutectic and double carbonate of Na_2CO_3 and CaCO_3 . *ICG Congres*,1986.
- [68] **Jong-Wan Kim**, **Yong-Deuk Lee**, and **Hae-Geon Lee**. Decomposition of Na_2CO_3 by interaction with SiO_2 in mold flux of steel continuous casting. *ISIJ international*, 2001.
- [69] **JF Stebbins**. Silicate species exchange, viscosity, and crystallization in a low-silica melt : In situ high-temperature MAS NMR spectroscopy. *American Mineralogist*,1995.
- [70] <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00829455>.
- [71] https://fr.wikipedia.org/wiki/wilaya_d%27Adrar.
- [72] Marouan Khalifa, Malek Atyaoui, Messaoud Hajji, Rachid Ouertani et Hatem Ezzaouia, « Purification of metallurgical-grade silicon powder via chemical attack by hydrofluoric and nitric acids followed by thermal treatment» *Materials Science in Semiconductor Process*16(2013)1742–1746.