

The logo for IPREM, consisting of a vertical red bar followed by the letters 'IPREM' in a white sans-serif font.

Détermination des mécanismes chimiques de satinage du verre en vue de la mise au point d'un procédé de traitement moins polluant

Jérôme FRAYRET

*Université de Pau et des Pays de l'Adour/CNRS,
IPREM UMR 5254, LCABIE,
2 avenue Pierre Angot 64053 PAU Cedex 09, France*

Le satinage dans notre vie

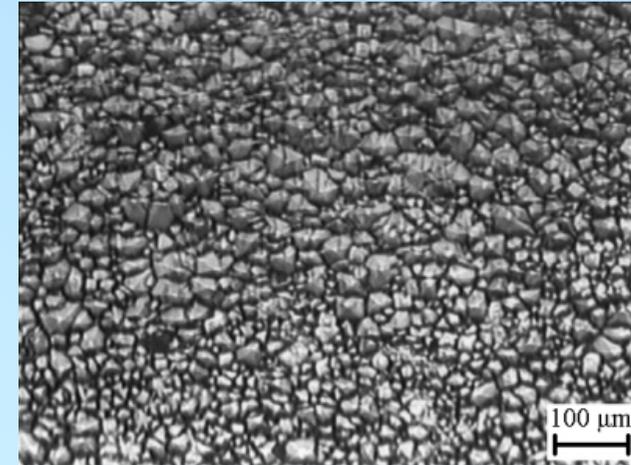




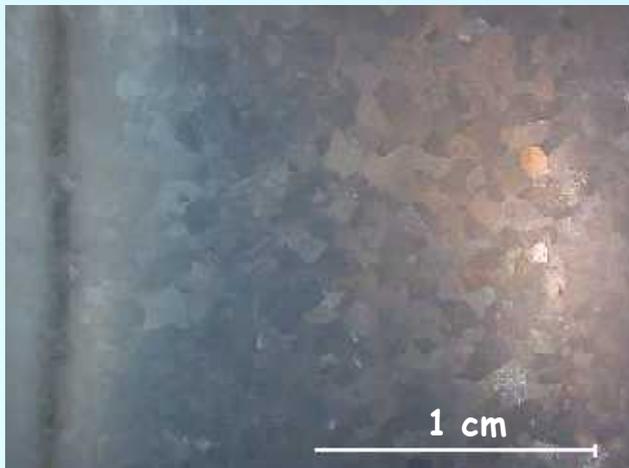
Différents aspects satinés



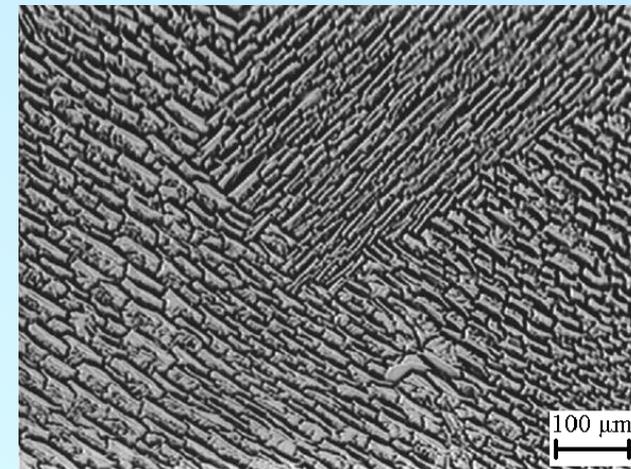
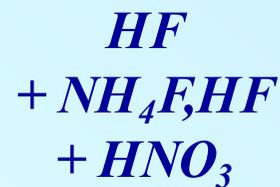
Satinage homogène (x1)



Pyramides microscopiques responsables de l'aspect homogène (x100)



Satinage laissant montrant des motifs écaillés (x1)



Pyramides microscopiques responsables des motifs écaillés (x100)

Procédé du satinage

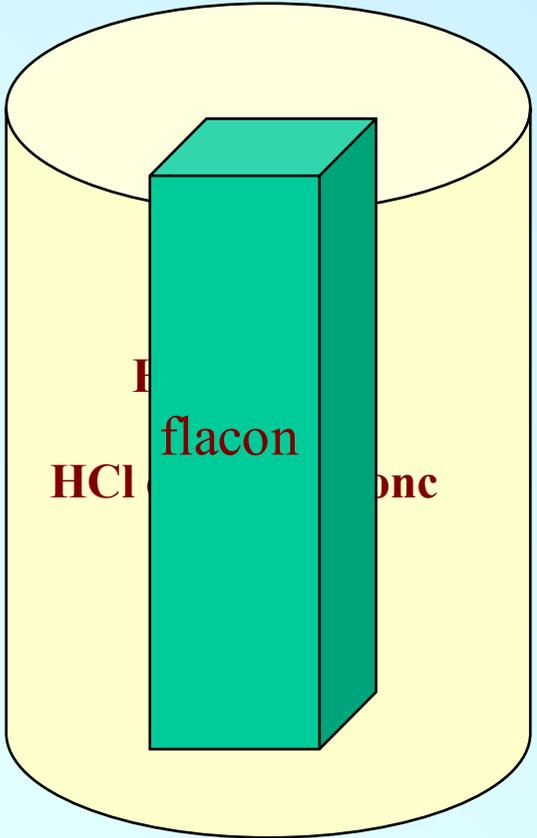
Trempage
15''

Égouttage
15''

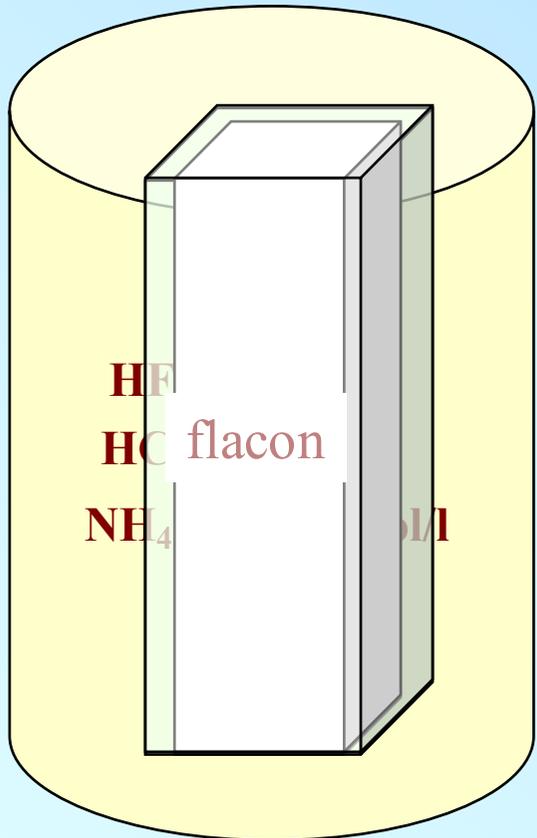
Trempage
1'

Égouttage
30''

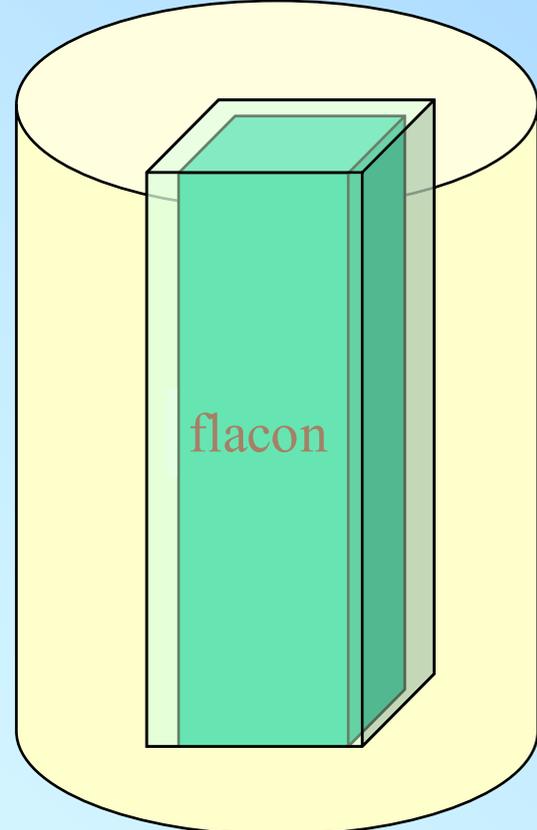
Trempage
30''



Bain de
décapage



Bain de
satinage



Bain de
rinçage

IPREM Problématique : eaux de rinçage



- Eaux acides, riches en ions fluorure et ammonium
ex : pH ~ 2,17

$$[\text{HF}] = 0,011 \text{ mol/l (220 mg/l)},$$

$$[\text{F}^-] = 0,011 \text{ mol/l (209 mg/l)},$$

$$[\text{NH}_4^+] = 0,11 \text{ mol/l (1980 mg/l)}$$

→ Traitement avec Ca(OH)_2

→ Normes de rejet :

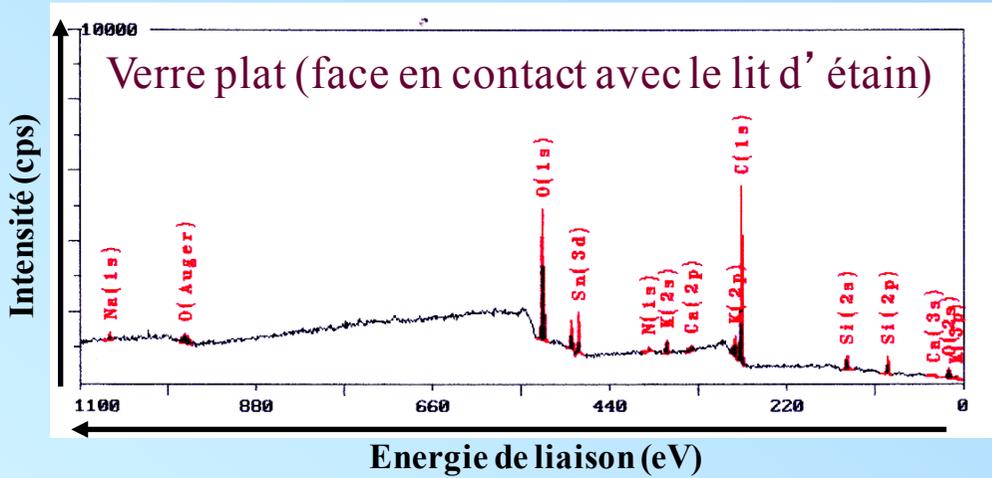
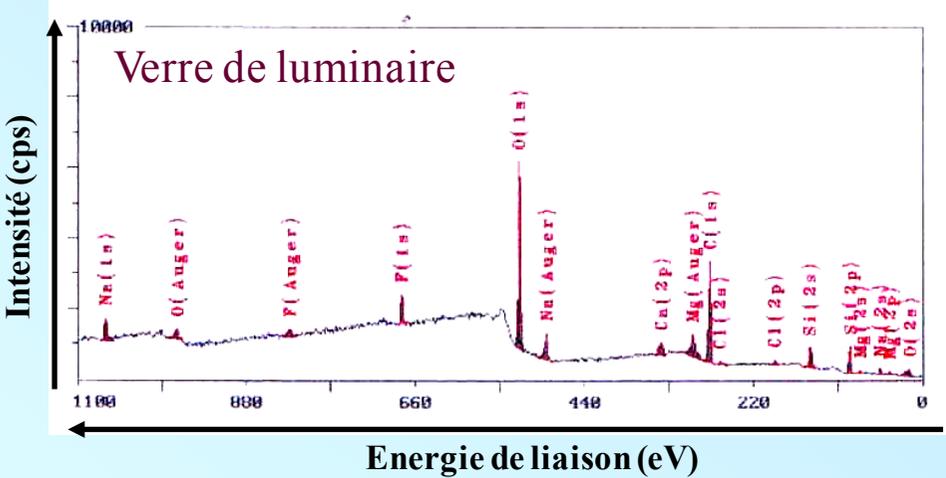
$$[\text{F}^-] = 0,0002 \text{ mol/l (4 mg/l)} < 15 \text{ mg/l}$$

$$5,5 < \text{pH} < 9,5$$
$$[\text{NH}_4^+] = 0,089 \text{ mol/l (1599 mg/l)}$$

$[\text{F}^-] < 15 \text{ mg/l}$ pour une quantité rejetée supérieure à 150 g/jour

→ Abattement en ammonium : 19,2 %
 $[\text{NH}_4^+] < 30 \text{ mg/l}$ pour un rejet supérieur à 50 kg/jour

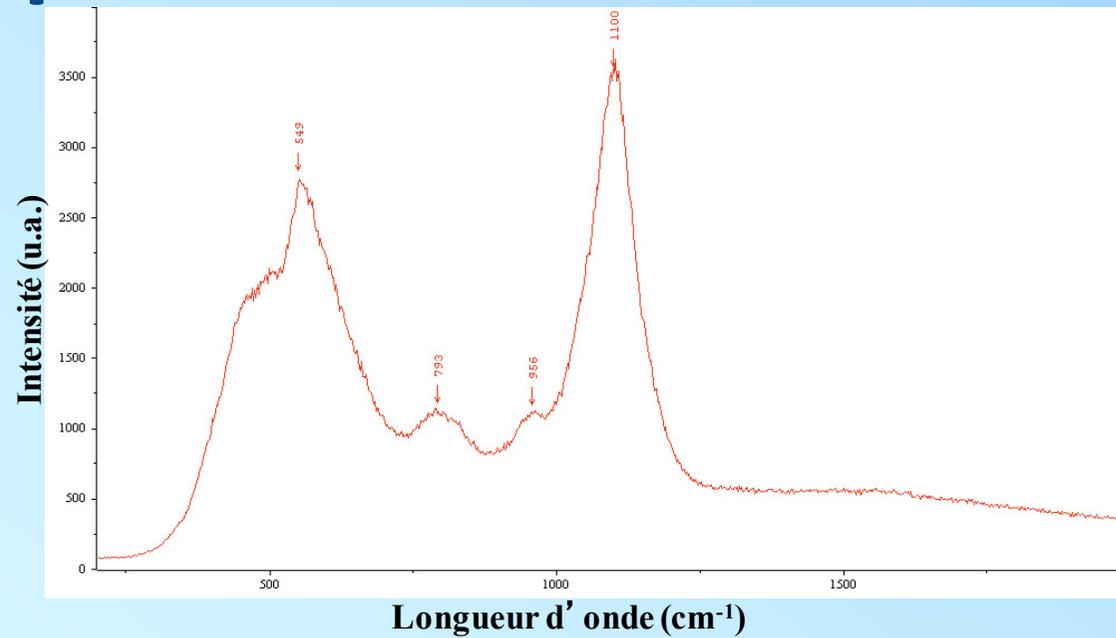
Solution : Réduction de la pollution à la source :
Élimination des ions ammonium



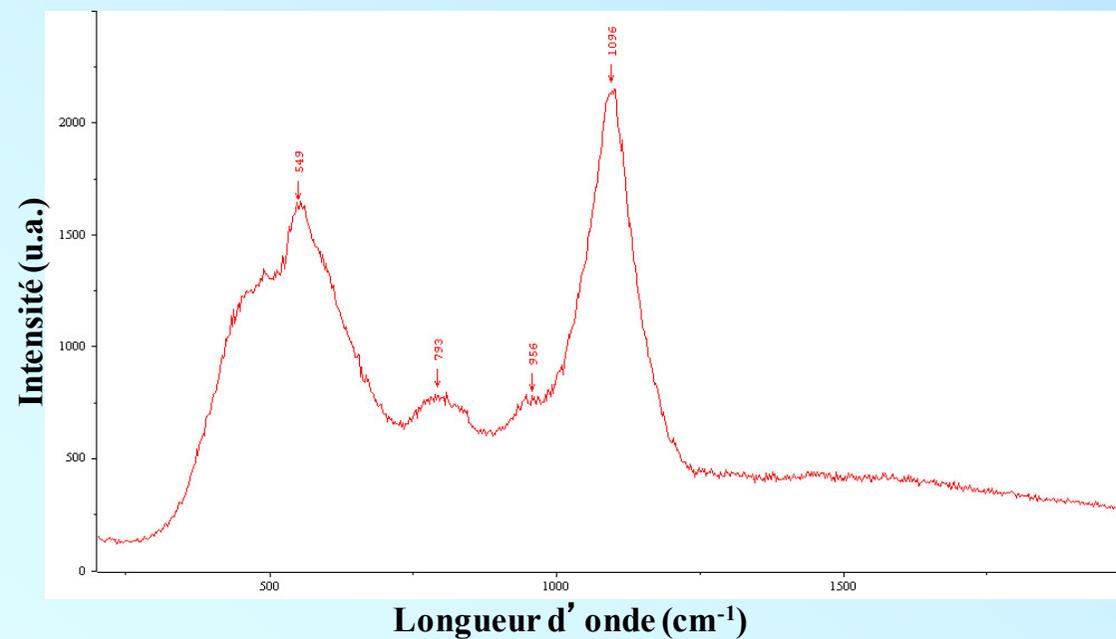
Elements	Verre Luminaire %	Verre plat (face étain) %	Verre plat (face air) %
Si	27.0	25.8	27.5
O	55.8	60.4	58.6
Na	2.2	0.9	0.6
Ca	3.3	1.6	0.6
Mg	6.0		
F	5.7		1.5
Sn		3.3	0.7

Sn : forme SnO ou SnO₂ inclus dans le réseau de Silice

Spectre Raman d'une surface
de verre avant satinage



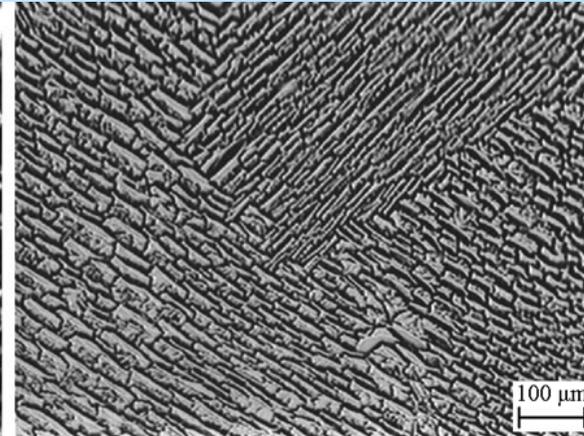
Spectre Raman d'une surface
de verre après satinage



Couche de passivation
et satinage présentant
une organisation

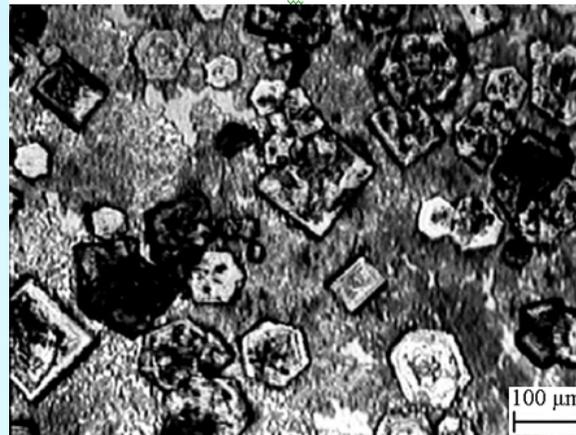


a

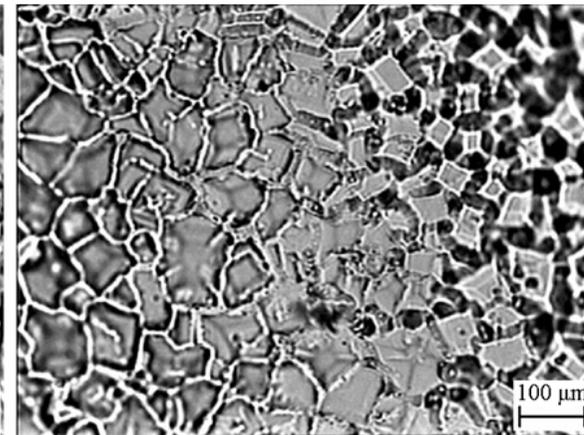


b

Couche de passivation
et satinage homogènes



c



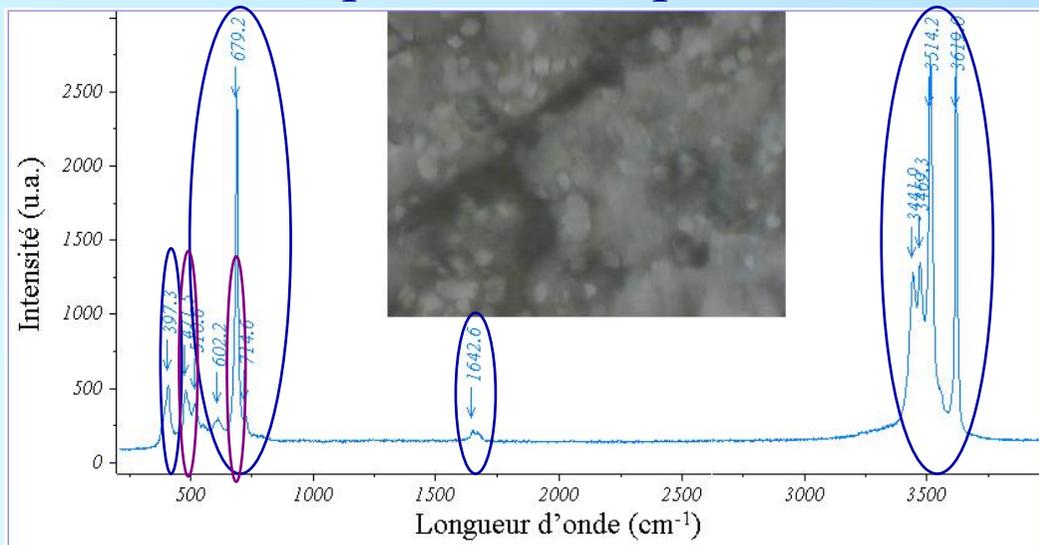
d

Frayret, J. et al. (2013)

IPREM Etude de la couche de précipités



Attaque du verre par une solution de HF

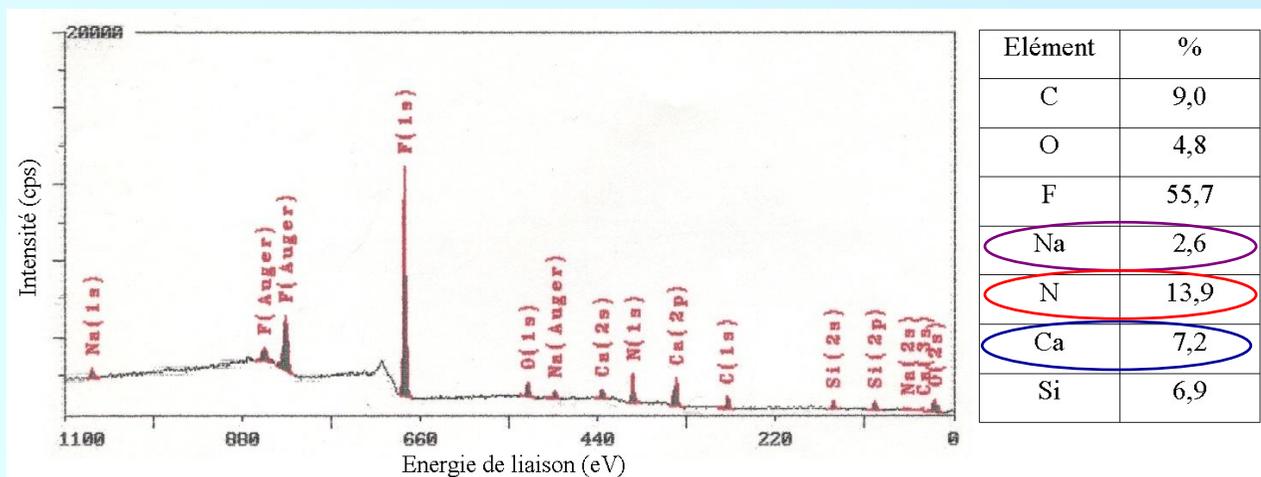


- Na_2SiF_6

- CaSiF_6

Spectre Raman de la couche de précipités

Attaque du verre par une solution de HF + NH_4F



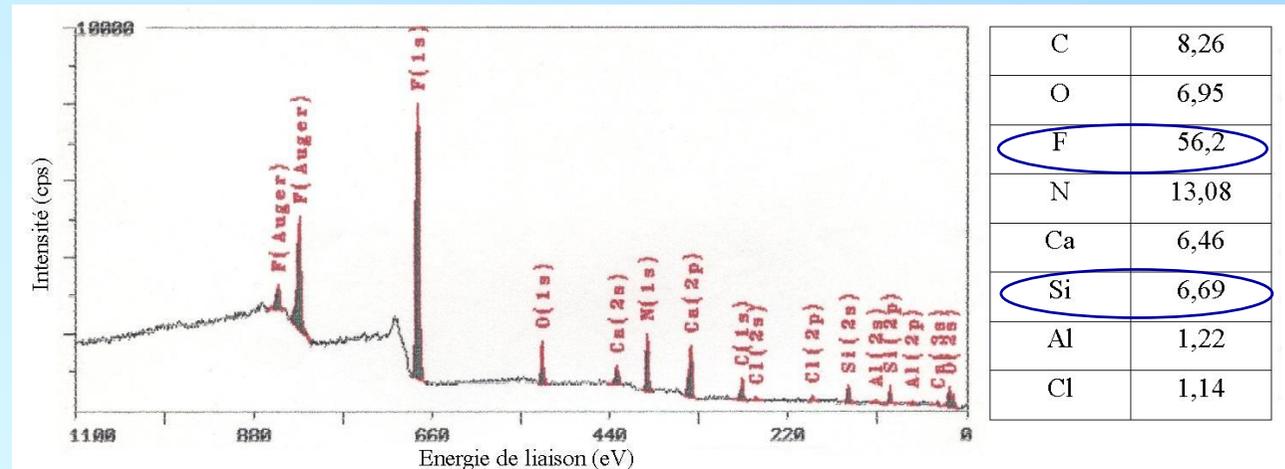
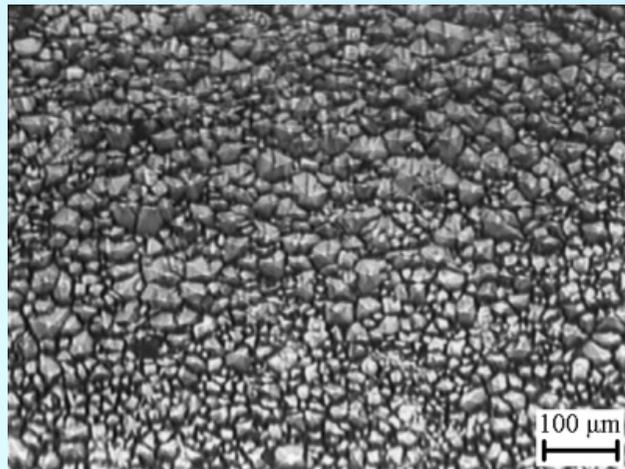
- Na_2SiF_6

- CaSiF_6

- $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$

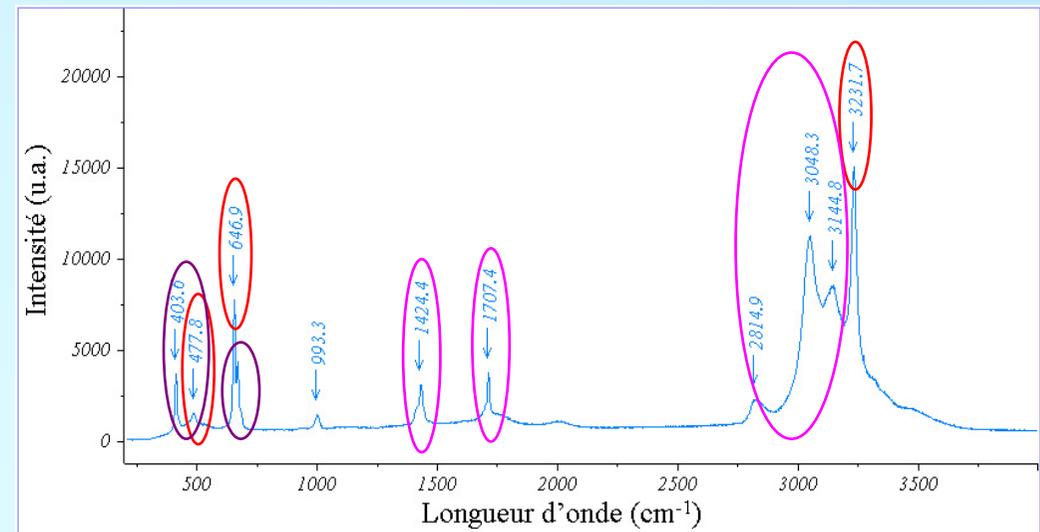
Spectre XPS de la couche de précipités

Attaque du verre par une solution de HF + HCl + NH₄F

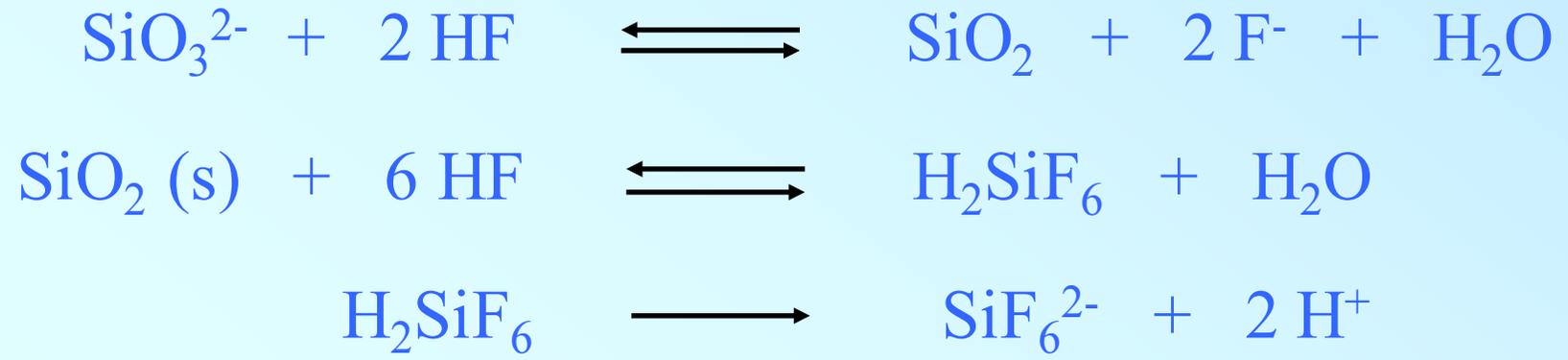
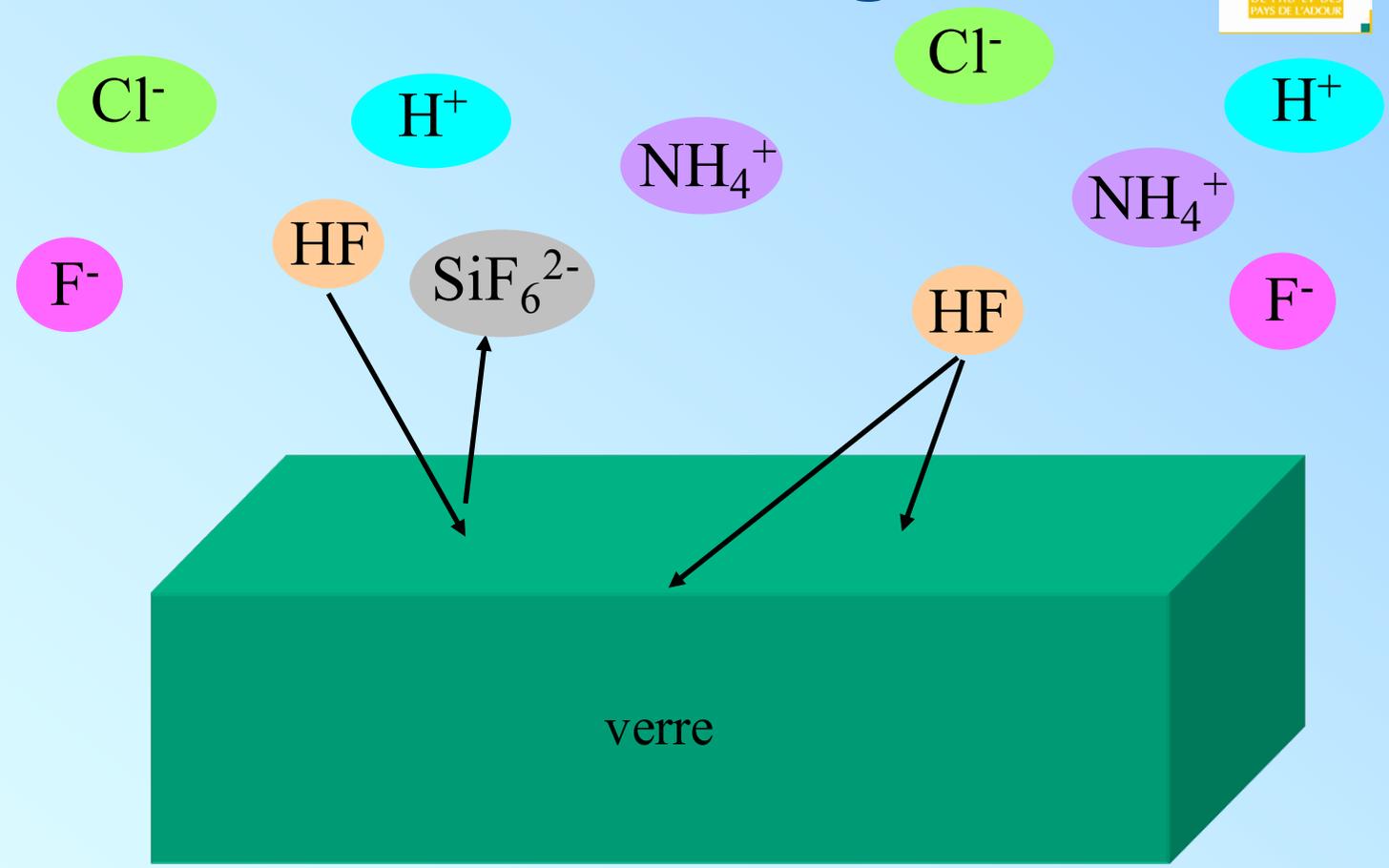


Spectres XPS et Raman de la couche de précipités

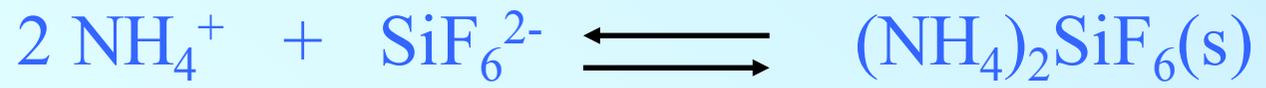
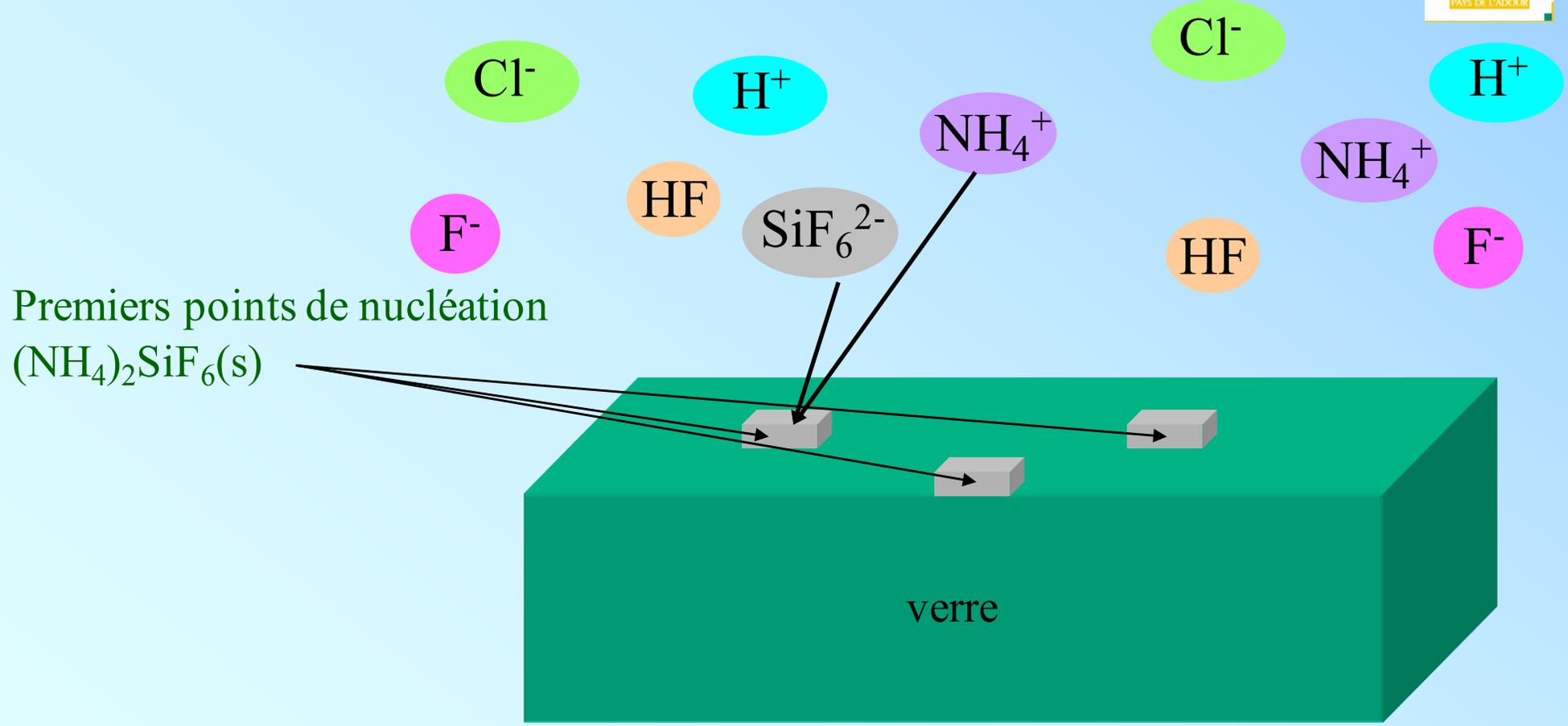
- (NH₄)₂SiF₆
- Na₂SiF₆
- NH₄Cl
- CaSiF₆ ou CaF₂



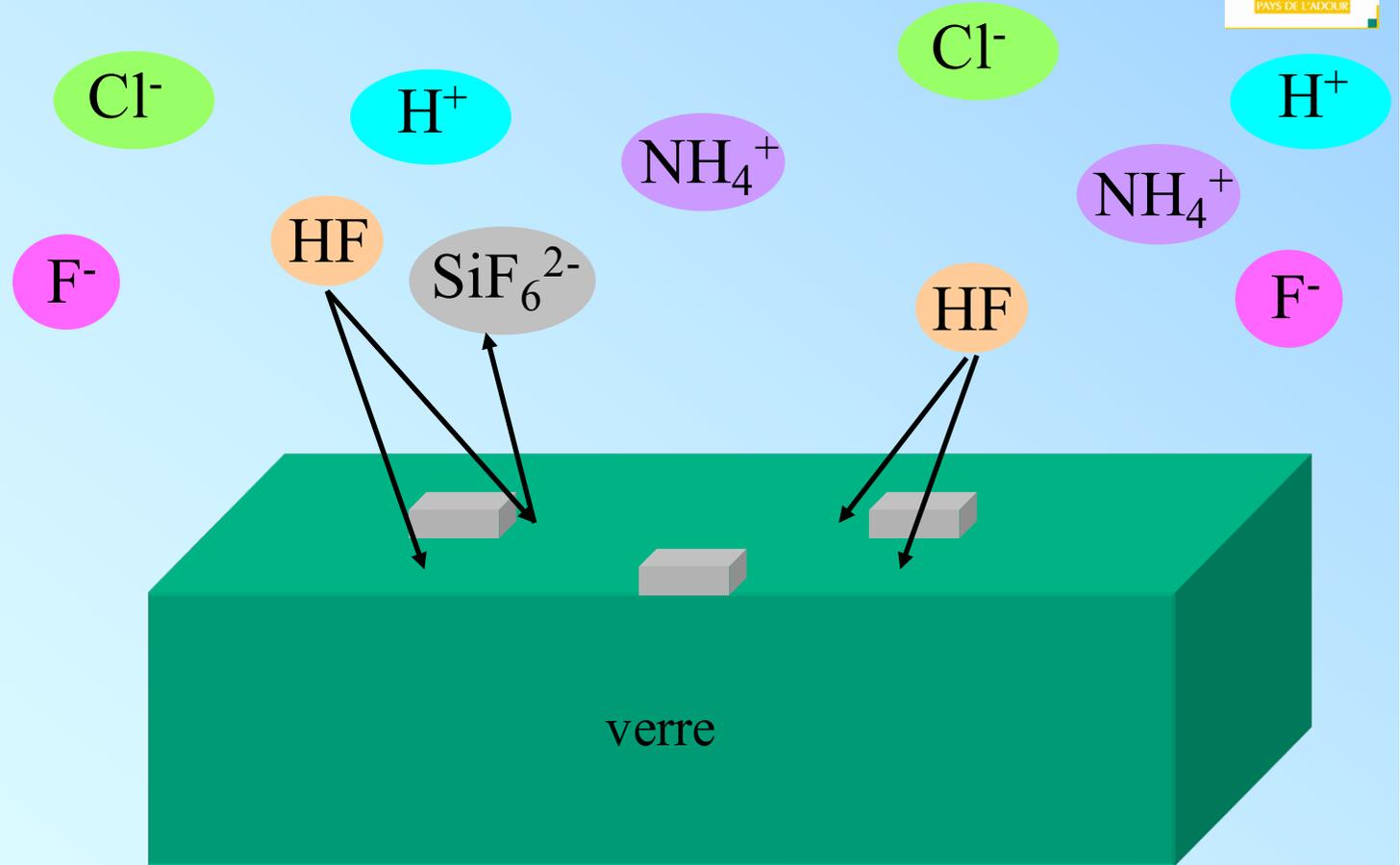
Mécanisme du satinage



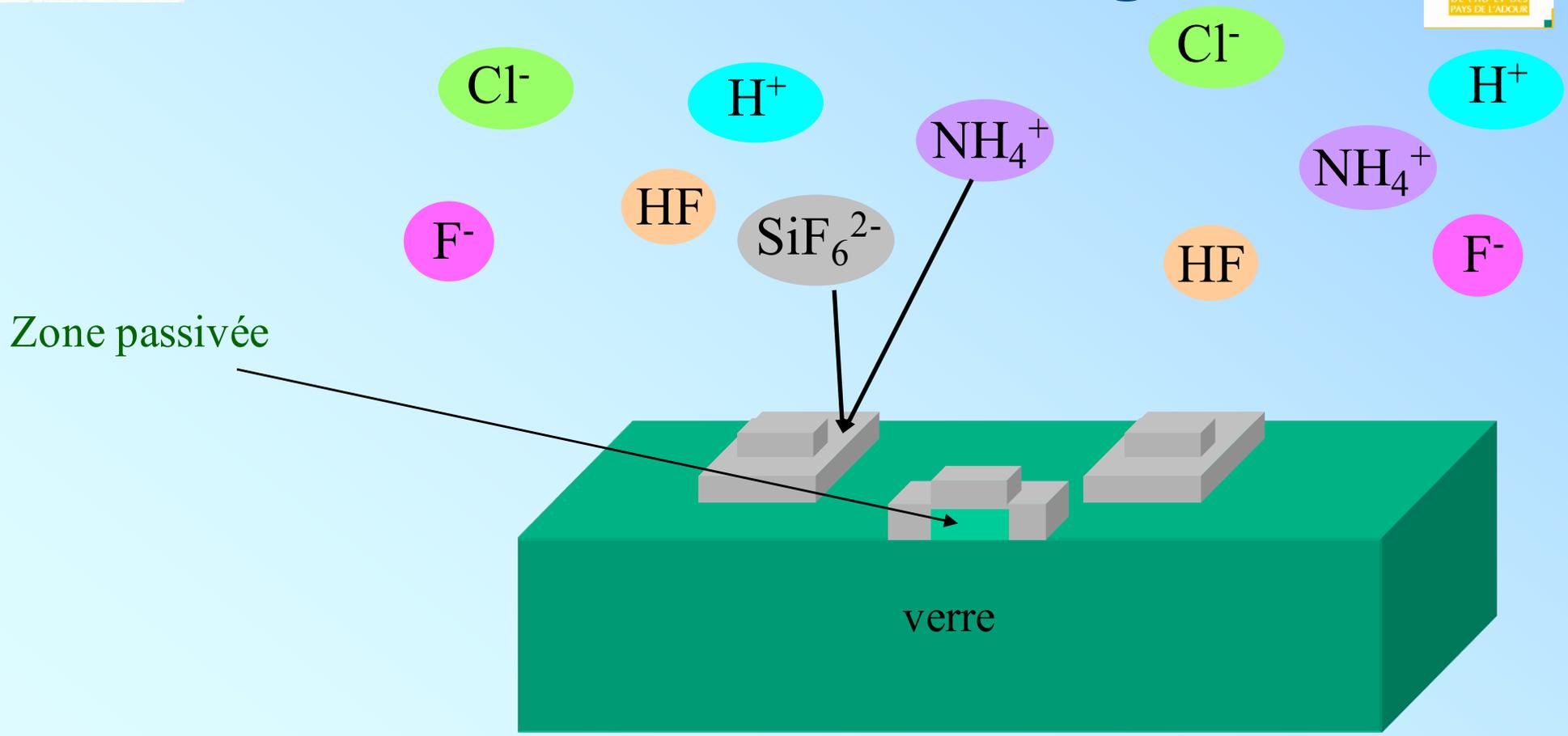
Mécanisme du satinage



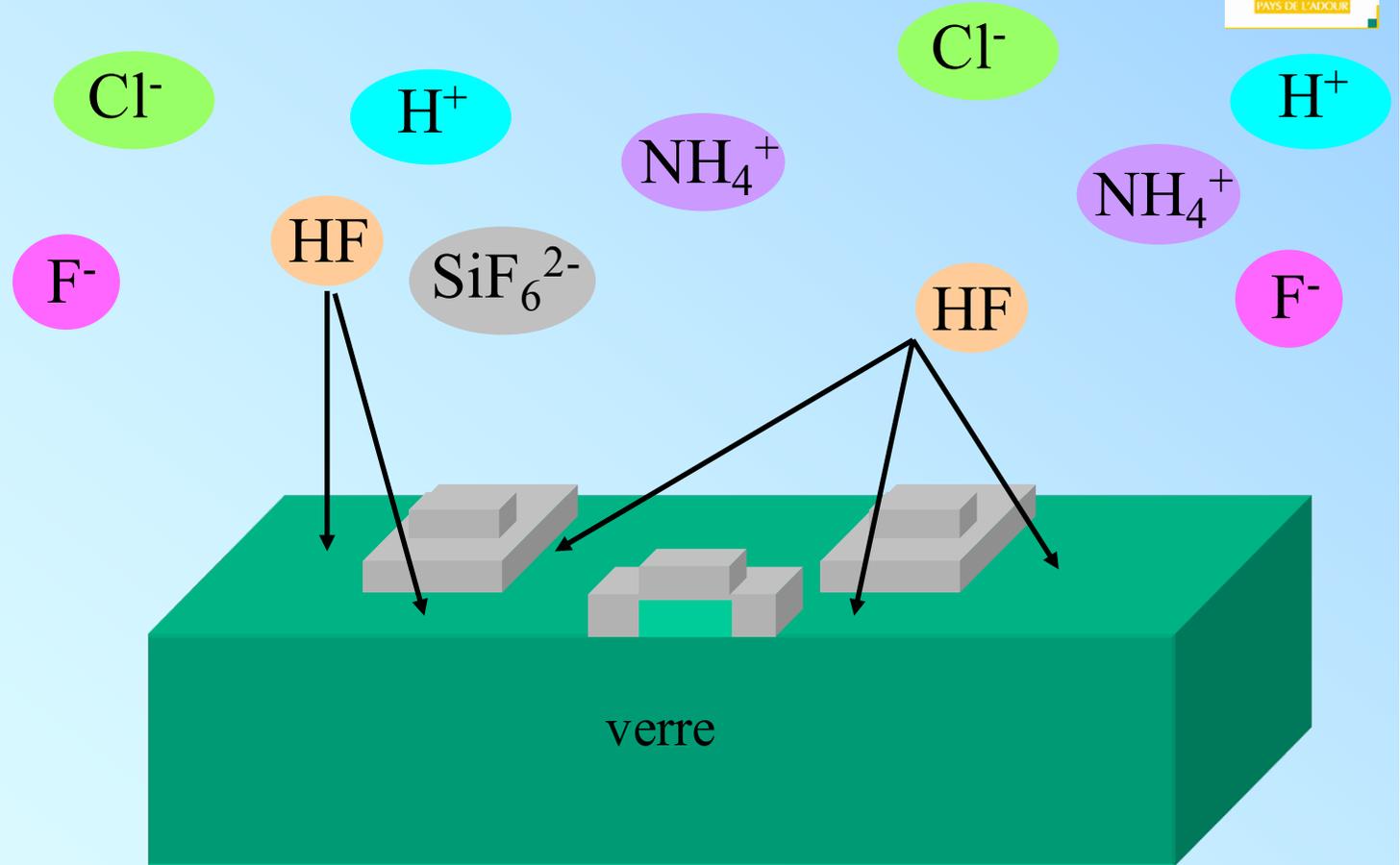
Mécanisme du satinage



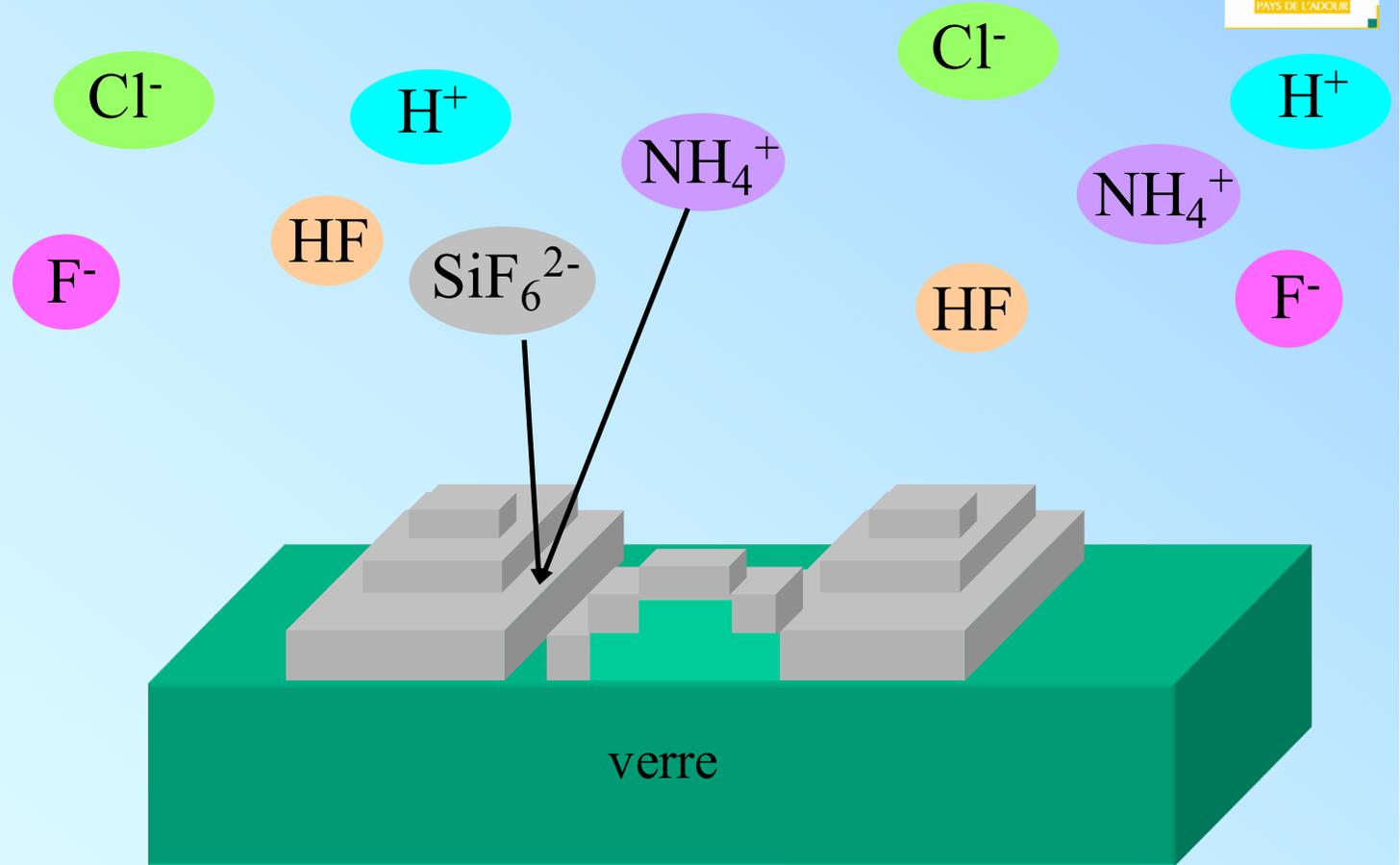
Mécanisme du satinage



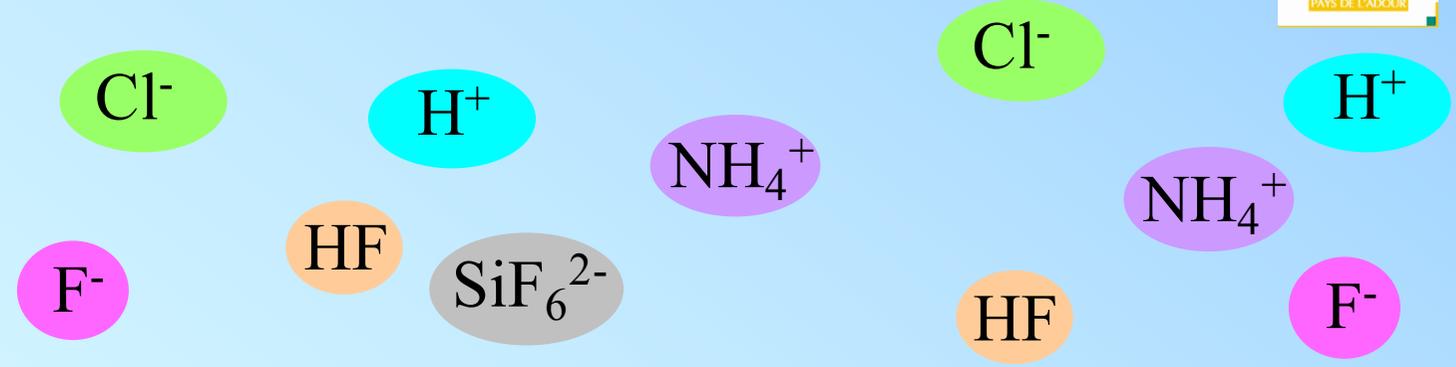
Mécanisme du satinage



Mécanisme du satinage

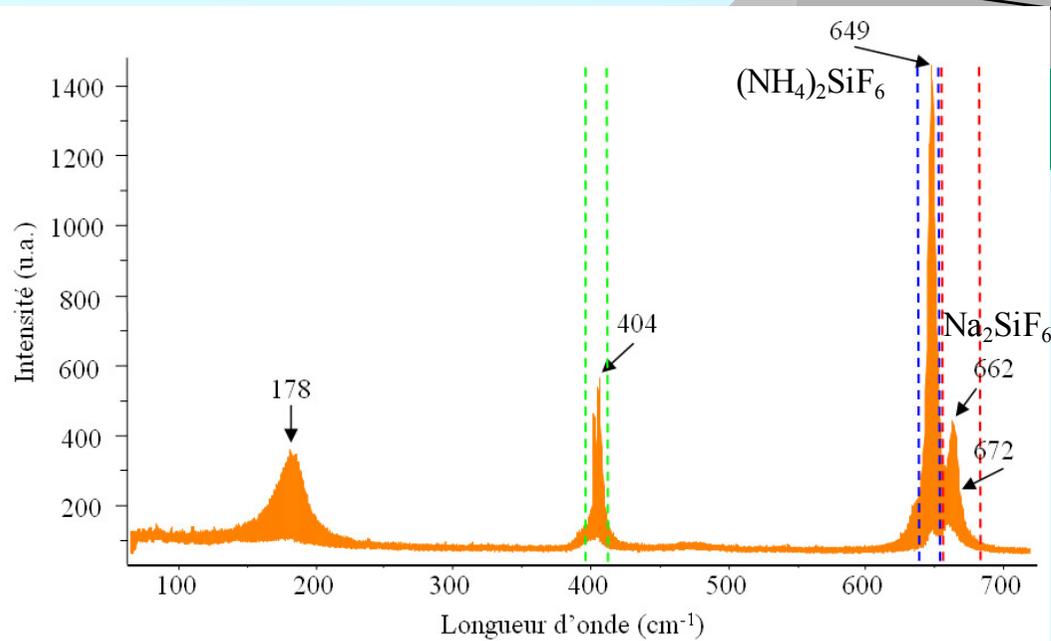
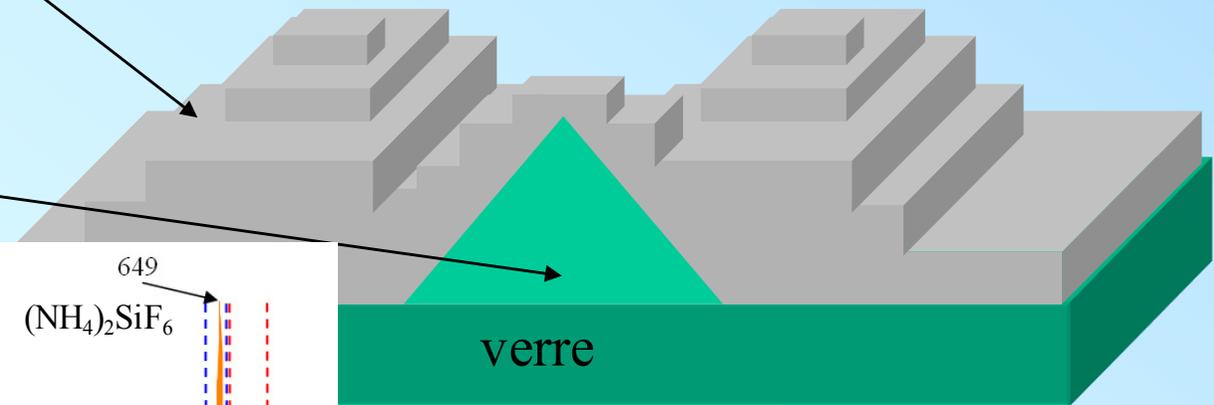


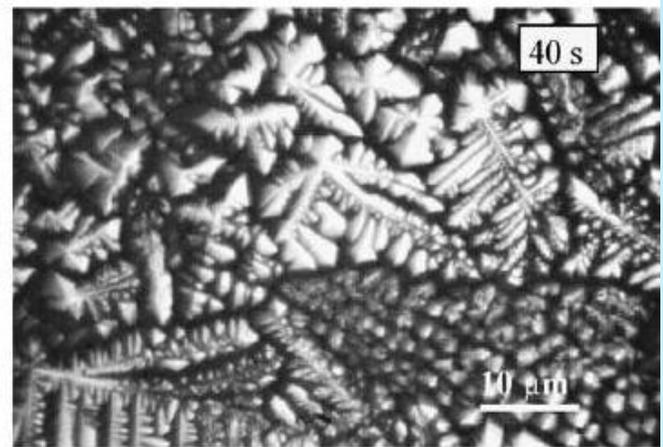
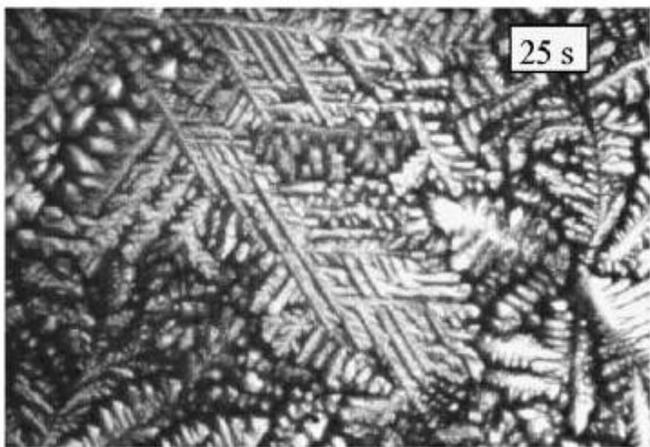
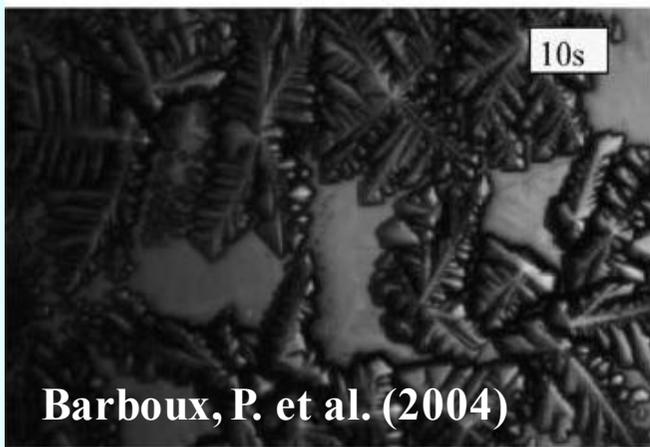
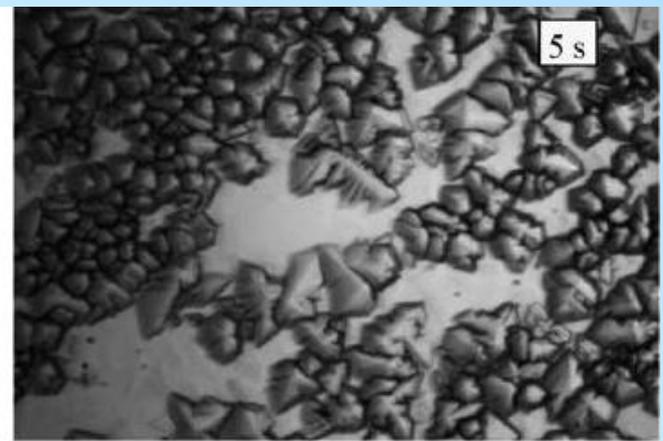
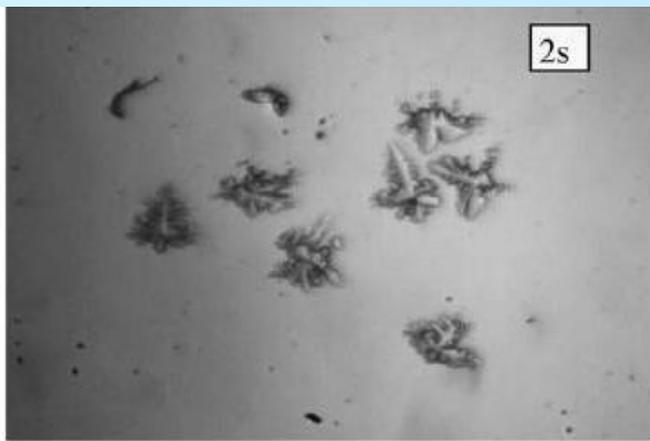
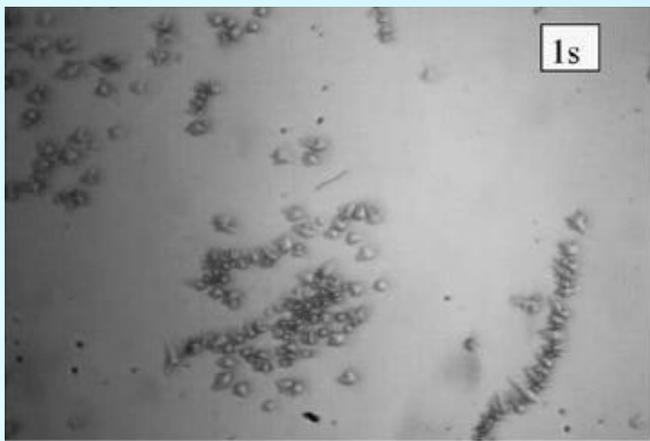
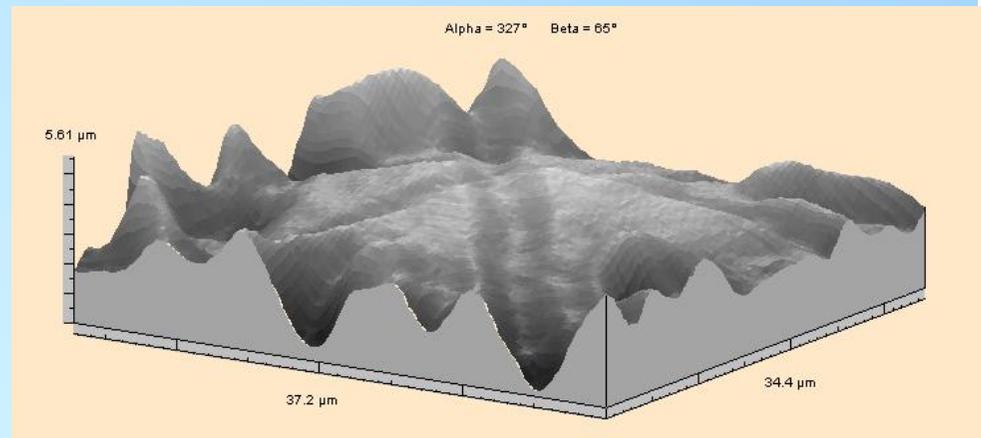
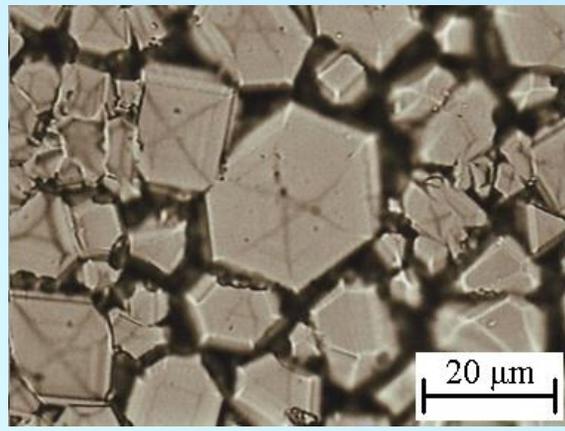
Mécanisme du satinage



Couche composée de $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ (s), Na_2SiF_6 (s) et CaSiF_6 (s)

Pyramide microscopique

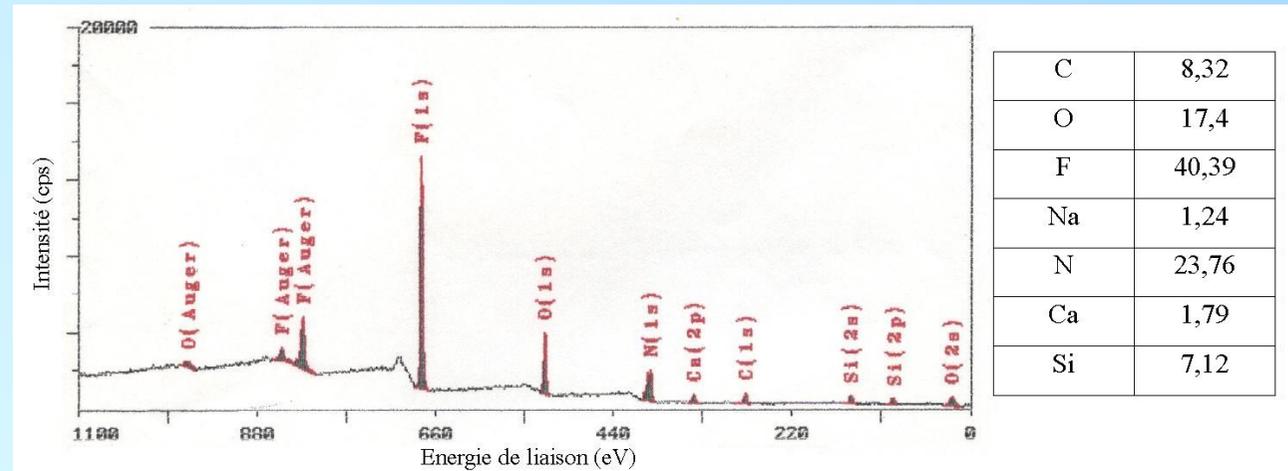
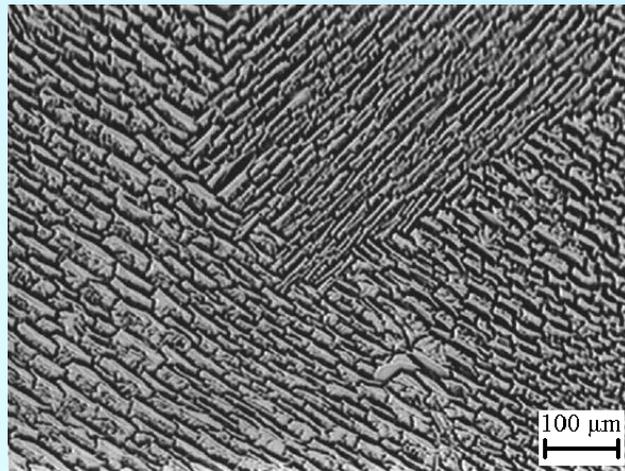




Barboux, P. et al. (2004)

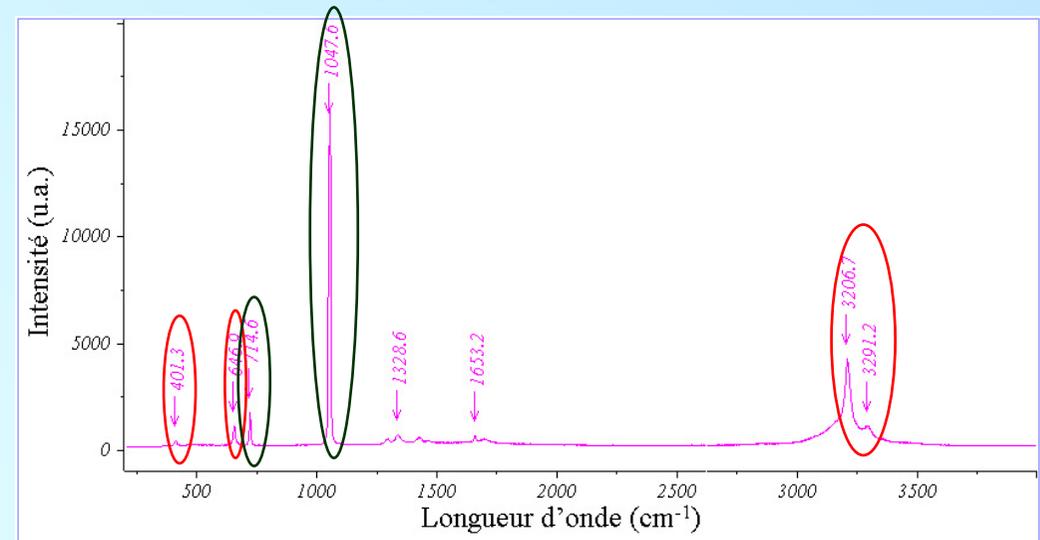
IPREM Etude de la couche de précipités

Attaque du verre par une solution de HF + HNO₃ + NH₄F

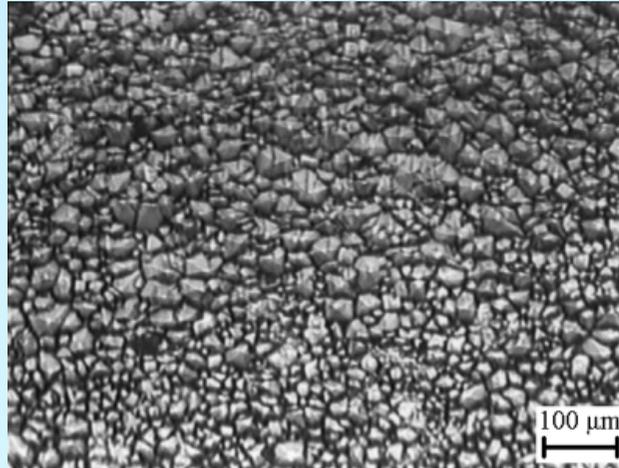


Spectres XPS et Raman de la couche de précipités

- (NH₄)₂SiF₆
- NH₄NO₃
- Na₂SiF₆
- CaSiF₆



HF
+ *NH₄F, HF*
+ *HCl*



Pyramides microscopiques responsables de l' aspect homogène (x100)

- (NH₄)₂SiF₆

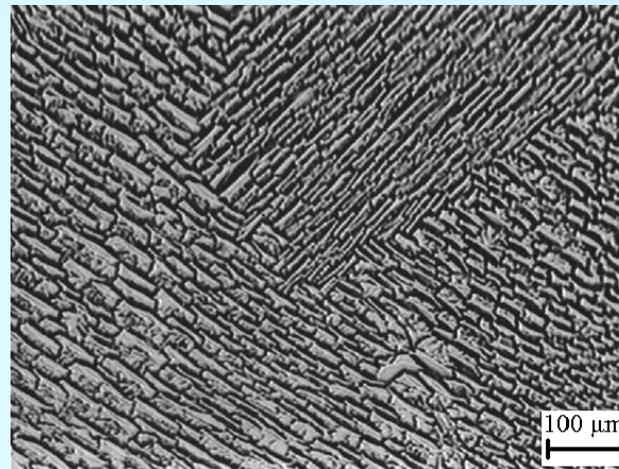
- Na₂SiF₆

- CaSiF₆

- NH₄Cl

Système cristallin cubique

HF
+ *NH₄F, HF*
+ *HNO₃*



Pyramides microscopiques responsables des motifs écaillés (x100)

- (NH₄)₂SiF₆

- Na₂SiF₆

- CaSiF₆

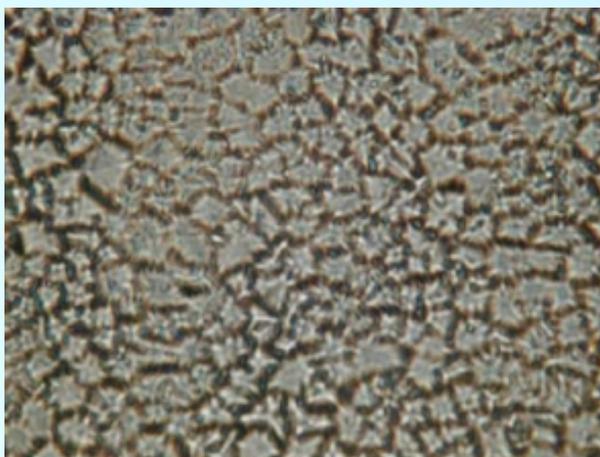
- NH₄NO₃

(NH₄)₃SiF₆NO₃

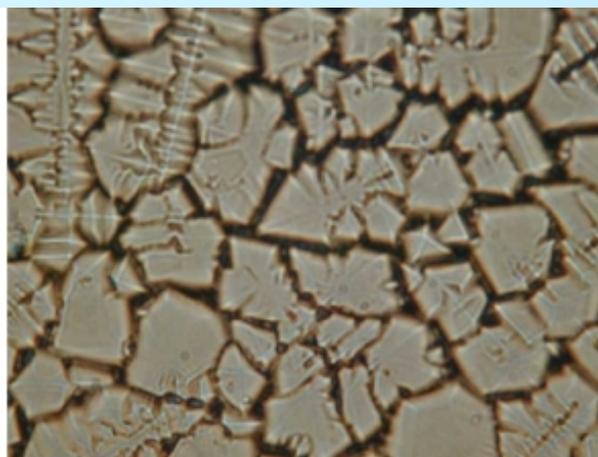
Système cristallin hexagonal

- Élimination de l'ion ammonium et du bifluorure d'ammonium
- Choix de remplacement : bifluorures alcalins : Li, Na, K, Rb, Cs

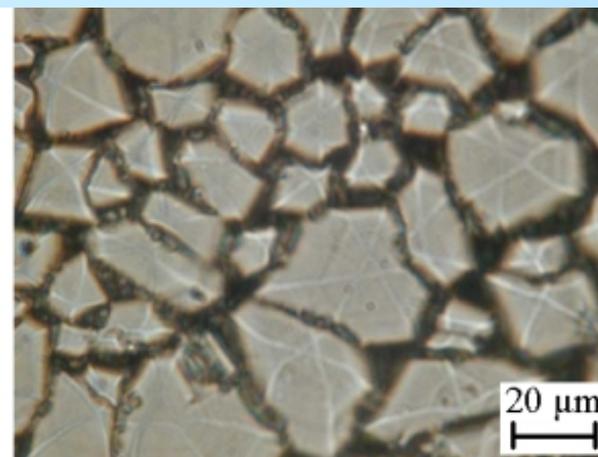
Produit	Température de solubilité (°C)	Solubilité* (mol/l) à I=0	Produit	Température de solubilité (°C)	Solubilité* (mol/l) à I=0
NH ₄ F		v.s.	(NH ₄) ₂ SiF ₆	25	1,2743
LiF	18	0,10	Li ₂ SiF ₆	17	2,7400
NaF	18	1,00	Na ₂ SiF ₆	20	0,0356
KF	18	15,89	K ₂ SiF ₆	17,5	0,0055
RbF	18	12,50	Rb ₂ SiF ₆	20	0,0051
CsF, 1/2H ₂ O	18	20,48	Cs ₂ SiF ₆	17	1,4710



[HF] = 20 mol/l; [K⁺] = 10 mol/l



[HF] = 20 mol/l; [Cs⁺] = 10 mol/l

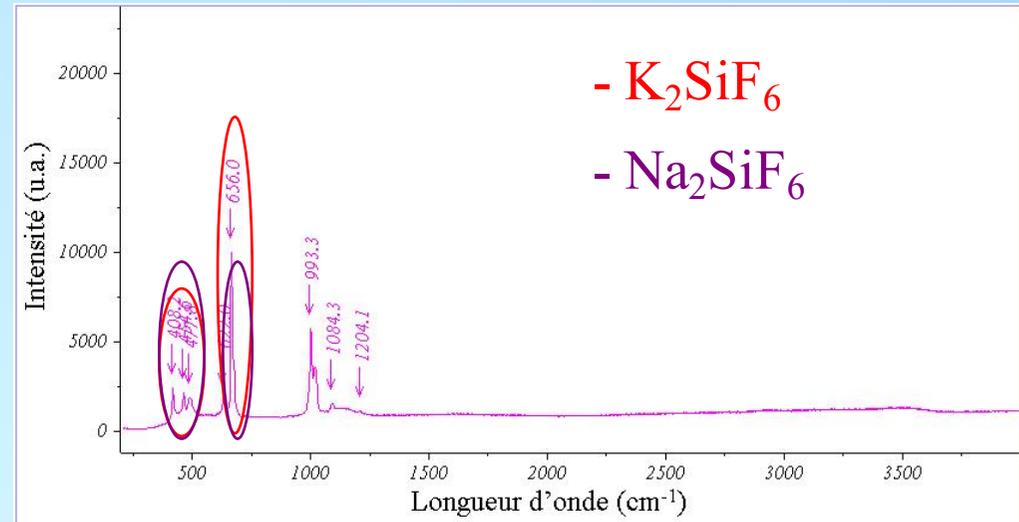
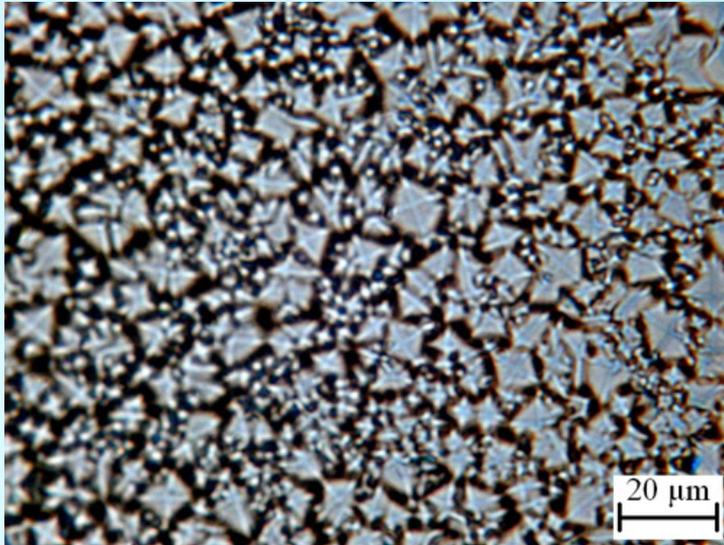


[HF] = 20 mol/l; [NH₄⁺] = 10 mol/l

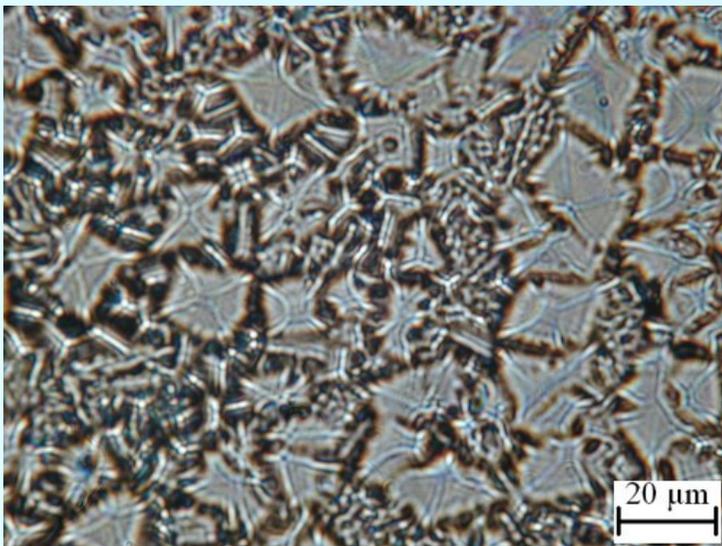
- Propriétés des substitués : grande solubilité des sels bifluorés et solubilité du fluorosilicate associé voisine de celle de (NH₄)₂SiF₆
- Choix du produit de remplacement : bifluorure de potassium

IPREM Etude de la couche de précipités

Attaque du verre par une solution de HF + HCl + KF



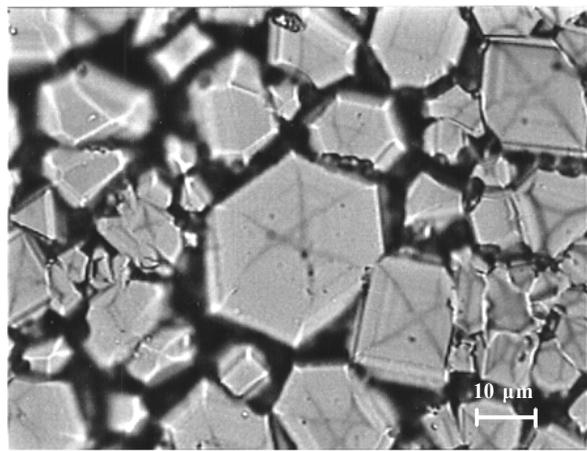
Attaque du verre par une solution de HF + H_2SO_4 + KF



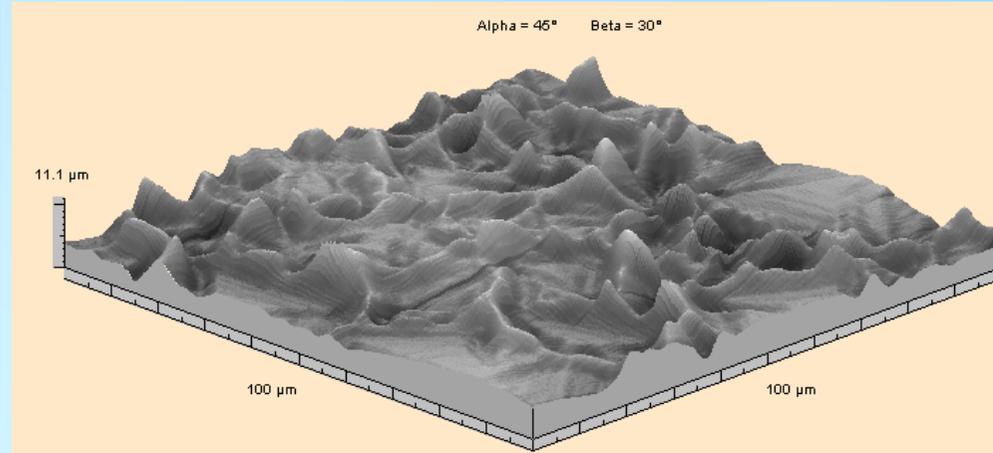
- K_2SiF_6
- $KHSO_4 + K_2SO_4$
- $NaHSO_4 + Na_2SO_4$
- Na_2SiF_6
- $CaSO_4$

Surface d'une pièce de verre satinée avec un bain riche en ions ammonium

Profondeur du satinage : $6,7 \pm 0,6 \mu\text{m}$



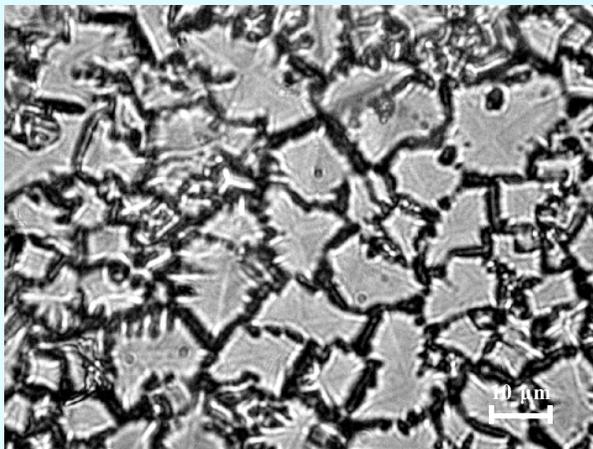
vue au microscope (x1000)



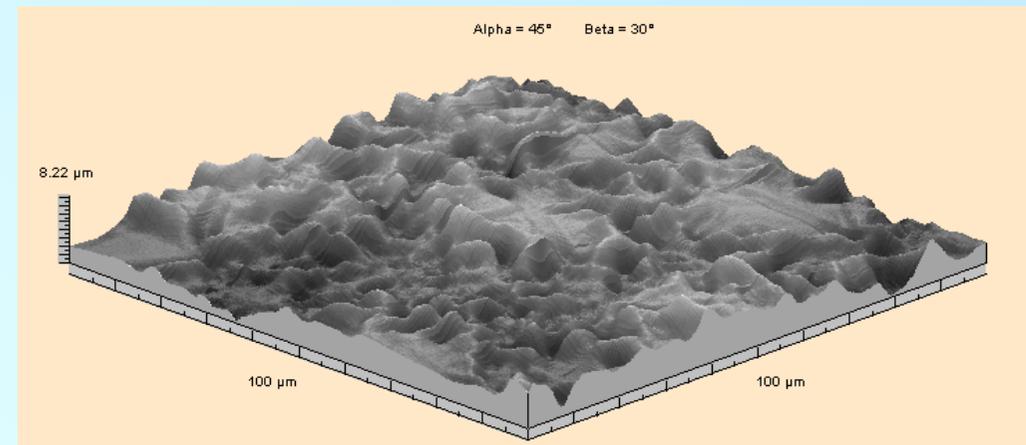
modèle 3D défini en rugosimétrie

Surface d'une pièce de verre satinée avec un bain sans ion ammonium contenant HF, K⁺ et H₂SO₄

Profondeur du satinage : $5,5 \pm 0,1 \mu\text{m}$

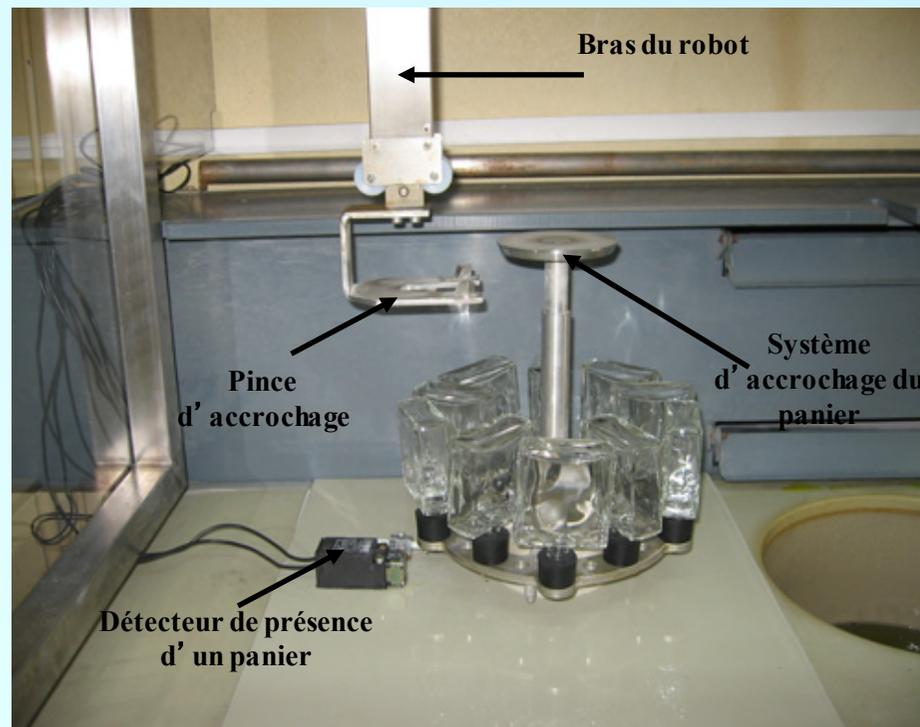
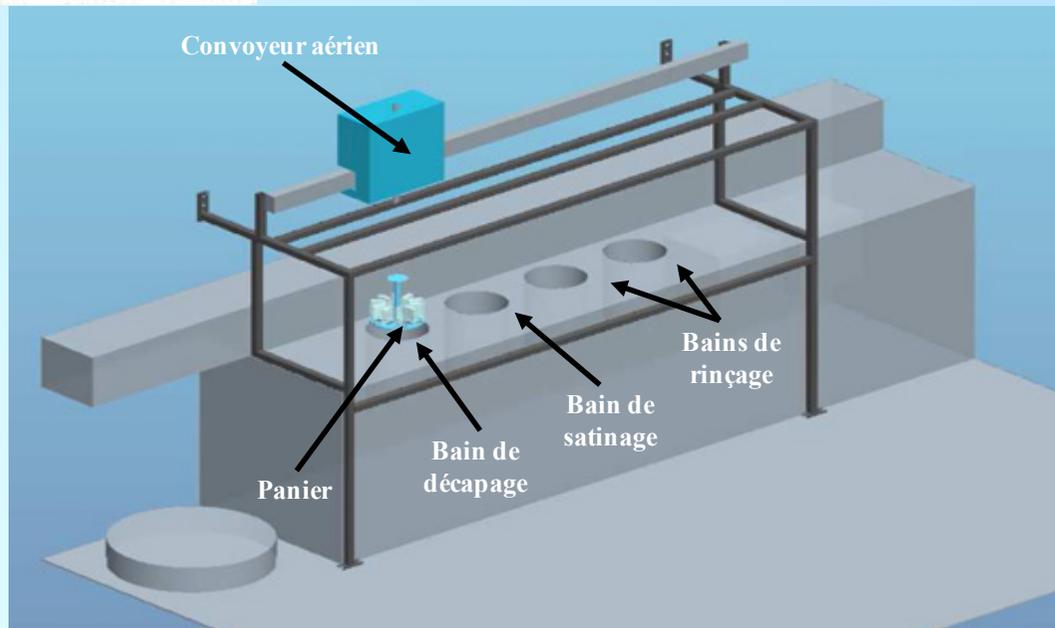


vue au microscope (x1000)



modèle 3D défini en rugosimétrie

IPREM Validation des résultats à l'échelle pilote



- Compréhension des mécanismes chimique et physique du satinage
 - ⇒ Savoir ce que l'on peut changer, où intervenir
- Élimination de l'ammonium
 - ⇒ Remplacement par du potassium moins toxique
 - ⇒ Traitement des eaux de rejets conforme aux normes européennes
- Détermination des facteurs influant sur le satinage final
 - ⇒ Élaboration d'une nouvelle formulation de satinage
 - ⇒ Validation à l'échelle pilote
- Résolution des problèmes d'homogénéité
 - ⇒ Maîtrise de la gestion chimique du bain de satinage
 - ⇒ Définition des concentrations de travail pour chaque composé

IPREM



Merci pour votre attention

