



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2013/03/21
 (87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2013/09/26
 (45) Date de délivrance/Issue Date: 2017/06/20
 (85) Entrée phase nationale/National Entry: 2014/09/09
 (86) N° demande PCT/PCT Application No.: EP 2013/055973
 (87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2013/139932
 (30) Priorité/Priority: 2012/03/22 (FR12 52589)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C01B 33/193* (2006.01)
 (72) Inventeurs/Inventors:
 FOURNIER, ELISE, FR;
 NEVEU, SYLVAIN, FR;
 RACINOUX, JOEL, FR
 (73) Propriétaire/Owner:
 RHODIA OPERATIONS, FR
 (74) Agent: ROBIC

(54) Titre : PROCEDE DE PREPARATION DE SILICE PRECIPITEE COMPRENANT UNE ETAPE DE DELITAGE A CHAUD
 (54) Title: METHOD FOR PREPARING PRECIPITATED SILICA COMPRISING A STEP OF HIGH TEMPERATURE SPALLING

(57) **Abrégé/Abstract:**

La présente invention concerne un procédé de préparation de silice précipitée comprenant la réaction d'un silicate avec un agent acidifiant pour obtenir une suspension de silice précipitée (S1), suivie d'une étape de séparation pour obtenir un gâteau, d'une étape de délitage dudit gâteau pour obtenir une suspension de silice précipitée (S2) et d'une étape de séchage de cette suspension. Afin de réduire la consommation énergétique mécanique lors du procédé, l'étape de délitage est effectuée à chaud, en l'occurrence à une température comprise entre 50 et 120 °C

ABREGE

La présente invention concerne un procédé de préparation de silice précipitée comprenant la réaction d'un silicate avec un agent acidifiant pour obtenir une suspension de silice précipitée (S1), suivie d'une étape de séparation pour obtenir un gâteau, d'une étape de délitage dudit gâteau pour obtenir une suspension de silice précipitée (S2) et d'une étape de séchage de cette suspension. Afin de réduire la consommation énergétique mécanique lors du procédé, l'étape de délitage est effectuée à chaud, en l'occurrence à une température comprise entre 50 et 120 °C.

PROCÉDÉ DE PRÉPARATION DE SILICE PRÉCIPITÉE COMPRENANT UNE ETAPE DE DELITAGE A CHAUD

5 La présente invention concerne un procédé amélioré de préparation de silice précipitée.

Il est connu d'employer des silices précipitées comme support de catalyseur, comme absorbant de matières actives (en particulier supports de liquides, par exemple utilisés dans l'alimentation, tels que les vitamines (vitamine E notamment), le chlorure de choline), comme agent viscosant, texturant ou anti-mottant, comme
10 élément pour séparateurs de batteries, comme additif pour dentifrice, pour papier.

On peut également employer des silices précipitées comme charge renforçante dans des matrices silicones (par exemple pour l'enrobage des câbles électriques) ou dans des compositions à base de polymère(s), naturel(s) ou synthétique(s), en particulier d'élastomère(s), notamment diéniques, par exemple
15 pour les semelles de chaussures, les revêtements de sols, les barrières aux gaz, les matériaux ignifugeants et également les pièces techniques telles que les galets de téléphériques, les joints d'appareils électroménagers, les joints de conduite de liquides ou de gaz, les joints de système de freinage, les gaines, les câbles et les courroies de transmissions.

20 La silice précipitée est notamment utilisée depuis longtemps comme charge blanche renforçante dans les élastomères, et en particulier dans les pneumatiques.

La préparation de silice précipitée s'effectue généralement par réaction de précipitation entre un silicate, en particulier un silicate de métal alcalin, et un agent acidifiant, suivie d'une étape de séparation par filtration pour obtenir un gâteau de
25 filtration et d'une étape de lavage dudit gâteau, puis d'une éventuelle étape de délitage du gâteau de filtration et d'une étape de séchage, par exemple par atomisation, dudit gâteau.

Dans le cadre de certains procédés de préparation de silice précipitée, la
30 viscosité des gâteaux de filtration obtenus au cours du procédé est très élevée et l'étape de délitage ne peut se faire qu'avec une énergie mécanique importante. L'ajout d'eau peut être une solution car elle contribue à réduire la viscosité. Toutefois, l'ajout d'eau s'avère néfaste à la productivité du séchage, dans la mesure où pour sécher la même quantité de silice, il faut éliminer plus d'eau.

35 Par ailleurs, l'apport de l'énergie mécanique dans l'étape de délitage, peut entraîner une réduction de la granulométrie de la silice trop importante, qui peut

conduire à une silice trop cohésive après séchage, qui peut alors ne pas être apte à être dispersée dans des matrices élastomériques par exemple.

Dans le cadre des procédés de l'état de la technique, la consommation d'énergie est élevée. Le séchage est la source principale de consommation d'énergie et
5 représente ainsi un coût assez élevé.

Il existe donc un besoin en termes de réduction de consommation énergétique, et donc par exemple dans le cadre des opérations de séchage.

Ainsi, un des buts de la présente invention consiste à fournir un procédé de préparation de silice précipitée permettant de limiter les dépenses énergétiques
10 notamment en termes de séchage.

L'un des buts de l'invention est notamment de fournir une alternative aux procédés de préparation connus de silice précipitée, qui soit économique et simple de mise en œuvre.

Un autre but de la présente invention consiste de préférence à fournir un procédé
15 permettant d'augmenter la productivité du procédé de préparation de silice précipitée, en particulier au niveau de l'étape de séchage, de manière avantageuse tout en ne dégradant pas, les propriétés de la silice précipitée obtenue, notamment sa dispersibilité, en particulier dans les élastomères.

La présente invention a également pour but de préparer, au cours du procédé,
20 des suspensions de silice ayant des teneurs en matière sèche élevées tout en conservant une qualité de suspension équivalente sans nécessiter d'énergie mécanique supplémentaire.

La présente invention concerne donc un procédé de préparation de silice précipitée comprenant la réaction d'un silicate avec un agent acidifiant pour obtenir une
25 suspension de silice précipitée (S1), suivie d'une étape de séparation pour obtenir un gâteau, d'une étape de délitage dudit gâteau pour obtenir une suspension de silice précipitée (S2) et d'une étape de séchage de cette suspension, procédé dans lequel l'étape de délitage est effectuée à une température comprise entre 50 et 120 °C.

De préférence, l'étape de délitage du procédé selon l'invention est effectuée à
30 une température comprise entre 50 et 100 °C, en particulier entre 60 et 100 °C, notamment entre 70 et 90 °C, par exemple entre 75 et 85 °C. L'étape de délitage peut être réalisée à une température de 80 °C.

Selon l'invention, l'étape de délitage peut être réalisée sous pression.

Selon un mode de réalisation, l'étape de délitage est réalisée à pression atmosphérique.

Typiquement, l'étape de délitage peut être réalisée à une température élevée de 50 à 120 °C, par ajout de vapeur d'eau ou par chauffage.

5 Selon un mode de réalisation de l'invention, l'étape de délitage peut comprendre l'ajout de vapeur d'eau.

Selon un autre mode de réalisation de l'invention, l'étape de délitage peut comprendre une étape de chauffage. Typiquement, l'étape de chauffage peut être réalisée dans le déliteur (ou enceinte où est effectuée l'étape de délitage).

10 Selon la présente invention, l'étape de délitage peut comprendre une étape préalable de pré-chauffage du gâteau de filtration, notamment avant chauffage.

En particulier, le gâteau de filtration peut être préchauffé de 1 minute à 10 heures, de préférence de 30 minutes à 5 heures, préférentiellement de 1 à 5 heures, et par exemple pendant environ 3 heures.

15

De préférence, l'éventuel préchauffage du gâteau de filtration est réalisé à une température identique ou sensiblement identique à la température à laquelle l'étape de délitage sera effectuée.

20 En particulier, le procédé selon la présente invention comprend donc les étapes suivantes :

- on fait réagir (réaction de précipitation) au moins un silicate avec au moins un agent acidifiant, de manière à obtenir une suspension de silice précipitée (S1),

- on effectue une étape de séparation solide-liquide, plus particulièrement de filtration, pour obtenir un produit solide, désigné également "gâteau de filtration",

25

- on soumet ledit gâteau de filtration à une opération de délitage à une température telle qu'indiquée ci-dessus, en l'occurrence à une température comprise entre 50 et 120 °C, pour obtenir une suspension de silice précipitée (S2), et

- on sèche, de préférence par atomisation, le produit ainsi obtenu.

30

L'opération de délitage est une opération de fluidification ou liquéfaction, dans laquelle le gâteau de filtration est rendu liquide, la silice précipitée se retrouvant en suspension. En général, cette opération permet notamment d'abaisser la viscosité de la suspension à sécher ultérieurement. Cette opération peut être ainsi réalisée en soumettant le gâteau de filtration à une action chimique, par exemple par

35

4

addition d'un composé de l'aluminium tel que de l'aluminate de sodium, et/ou d'acide, avantageusement couplée à une action mécanique qui induit habituellement une réduction granulométrique de la silice en suspension (par exemple par passage dans un bac agité en continu ou dans un broyeur de type colloïdal). La suspension (en particulier aqueuse) obtenue après délitage présente une viscosité relativement faible.

En général, dans le cadre du procédé de l'invention, le produit (gâteau de filtration) soumis à l'étape de délitage peut présenter un taux de matières sèches (ou siccité ou teneur en extrait sec) d'au moins 10 % en poids (en particulier compris entre 10 et 40 % en poids, par exemple compris entre 10 et 35 % en poids), de préférence d'au moins 15 % en poids (en particulier compris entre 15 et 40 % en poids, par exemple compris entre 15 et 35 % en poids), et de manière encore plus préférée d'au moins 18 % en poids, en particulier compris entre 18 et 40 % en poids, notamment compris entre 20 et 35 % en poids, par exemple entre 20 et 30 % en poids. En particulier, le produit (gâteau de filtration) traité par l'étape de délitage du procédé selon l'invention peut présenter un taux de matières sèches d'au moins 25 % en poids, notamment compris entre 25 et 35 % en poids, par exemple compris entre 25 et 30 % en poids.

Dans le cadre du procédé de l'invention, la durée de l'étape de délitage (durée de l'éventuelle étape de pré-chauffage non-incluse) peut être comprise entre 5 et 120 minutes, de préférence entre 15 et 60 minutes, en particulier entre 15 et 40 minutes. Cette durée peut être notamment comprise entre 15 et 35 minutes, par exemple entre 20 et 35 minutes.

La suspension de silice précipitée (S2) obtenue à l'issue de l'étape de délitage présente généralement un taux de matières sèches d'au moins 10 % en poids (en particulier compris entre 10 et 40 % en poids, par exemple compris entre 10 et 35 % en poids), de préférence d'au moins 15 % en poids (en particulier compris entre 15 et 40 % en poids, par exemple compris entre 15 et 35 % en poids), et de manière encore plus préférée d'au moins 18 % en poids, en particulier compris entre 18 et 40 % en poids, notamment compris entre 20 et 35 % en poids, par exemple entre 20 et 30 % en poids. En particulier, la suspension (S2) obtenue à l'issue de l'étape de délitage du procédé selon l'invention peut présenter un taux de matières sèches

5

d'au moins 25 % en poids, notamment compris entre 25 et 35 % en poids, par exemple compris entre 25 et 30 % en poids.

5 Selon un mode de réalisation avantageux du procédé de l'invention, le produit obtenu à l'issue de l'étape de délitage présente un taux de matières sèches compris de 15% à 30% en poids, et de préférence compris de 18% à 29% en poids, et préférentiellement de 26% à 29% en poids.

10 En général, dans le procédé de l'invention, le taux de matières sèches du gâteau ou de la suspension de silice avant et après délitage peut être identique ou peut être légèrement différent. On a constaté que, de manière avantageuse, l'étape de délitage réalisée à une température élevée, à savoir compris entre 50 et 120 °C, permet d'éviter de devoir ajouter de l'eau, en réduisant l'énergie mécanique à fournir pour obtenir une viscosité identique.

15 De même, on a constaté que l'étape de délitage réalisée à une température élevée peut permettre de pouvoir travailler avec des taux de matières sèches plutôt élevés, et même plus élevés que dans une étape de délitage réalisée à température ambiante. L'étape de séchage s'en trouve facilitée, dans la mesure où il y a moins d'eau à éliminer. On a constaté ainsi que le procédé selon l'invention permet d'améliorer la productivité, notamment de l'étape de séchage.

20 En outre, on a constaté que, de manière avantageuse, l'énergie mécanique nécessaire dans l'étape de délitage à température élevée du procédé de l'invention est préférentiellement inférieure à celle mise en œuvre dans une étape de délitage à température ambiante, pour un même extrait sec élevé du gâteau. En conséquence, la suspension de silice précipitée (S2) obtenue s'avère moins broyée, et donc la
25 qualité de la silice précipitée obtenue n'est pas sensiblement modifiée.

30 Le procédé selon l'invention concerne un procédé de synthèse de silice de précipitation, c'est-à-dire que l'on met d'abord en œuvre une étape de précipitation dans laquelle on fait réagir au moins un agent acidifiant avec au moins un silicate, sans limitation à un type particulier de silice de précipitation.

35 Le procédé selon l'invention peut être mis en œuvre notamment pour la préparation de silices précipitées telles qu'obtenues selon les procédés décrits par exemple dans les demandes EP 0 520 862, EP 0 670 813, EP 0 670 814, EP 0 917 519, WO 95/09127, WO 95/09128, WO 98/54090, WO 03/016215, WO 2009/112458 ou WO 2012/010712.

6

La réaction de précipitation par réaction d'un silicate avec un agent acidifiant peut s'effectuer dans le procédé selon la présente invention selon tout mode de préparation, notamment par addition d'un agent acidifiant sur un pied de cuve de silicate, ou bien par addition simultanée, totale ou partielle, d'agent acidifiant et de silicate sur un pied de cuve d'eau, ou de silicate ou d'agent acidifiant.

Le choix de l'agent acidifiant et du silicate se fait d'une manière bien connue en soi. On utilise généralement comme agent acidifiant un acide minéral fort tel que l'acide sulfurique, l'acide nitrique ou l'acide chlorhydrique ou encore un acide organique tel que l'acide acétique, l'acide formique, l'acide carbonique.

On obtient, à l'issue de l'étape de précipitation, une suspension (ou bouillie) S1 de silice précipitée, à laquelle on peut éventuellement ajouter différents additifs, qui est ensuite séparée.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, l'étape de séparation mentionnée ci-dessus consiste en une étape de séparation solide-liquide. De préférence, elle consiste en une étape de filtration, à l'issue de laquelle on obtient un gâteau de filtration, le cas échéant suivie d'une étape de lavage dudit gâteau.

La filtration peut se faire selon toute méthode convenable, par exemple à l'aide d'un filtre-presse ou un filtre à bande ou un filtre rotatif sous vide.

Le produit (gâteau) obtenu est ensuite soumis à l'étape de délitage telle que décrite ci-dessus.

Selon un mode de réalisation, le procédé de l'invention peut éventuellement comprendre une étape d'émottage entre l'étape de séparation et l'étape de délitage.

Cette étape facultative consiste à émietter le gâteau issu de l'étape de séparation et permet de diminuer la granulométrie du gâteau de filtration. Par exemple, cette étape peut être mise en oeuvre avec un Nibleur de Gericke, dans lequel le gâteau est forcé au travers d'une grille de diamètre inférieur à 20 mm, de préférence de taille comprise entre 2 et 14 mm. Cette étape d'émottage peut aussi être effectuée par des outils de Wyssmont tels que le "*Rotocage Lumpbreaker*", le "*double Rotocage Lumpbreaker*" ou le "*Triskelion Lumpbreaker*".

La suspension de silice précipitée S2 obtenue à l'issue de l'étape de délitage est ensuite séchée.

Ce séchage peut se faire selon tout moyen connu en soi.

Selon un mode de réalisation préféré du procédé de l'invention, le séchage est effectué par atomisation.

A cet effet, on peut utiliser tout type d'atomiseur convenable, notamment un atomiseur à turbines, de préférence un atomiseur à buses, à pression liquide ou à deux fluides.

5 Lorsque le séchage est effectué au moyen d'un atomiseur à buses, la silice précipitée susceptible d'être alors obtenue par le procédé selon l'invention se présente avantageusement sous forme de billes sensiblement sphériques (microperles), de préférence d'une taille moyenne d'au moins 80 μm .

10 A l'issue de ce séchage, on peut éventuellement procéder à une étape de broyage (en particulier à sec) sur le produit récupéré ; la silice précipitée alors obtenue se présente généralement sous forme d'une poudre, de préférence de taille moyenne comprise entre 5 et 70 μm .

Lorsque le séchage est effectué au moyen d'un atomiseur à turbines, la silice précipitée susceptible d'être alors obtenue peut se présenter sous la forme d'une poudre, par exemple de taille moyenne comprise entre 5 et 70 μm .

15 De même, le produit séché, notamment lorsqu'il se présente sous forme de poudre, ou broyé peut éventuellement être soumis à une étape d'agglomération, qui consiste par exemple en une compression directe, une granulation voie humide (c'est-à-dire avec utilisation d'un liant tel que eau, suspension de silice...), une extrusion ou, de préférence, un compactage à sec. Lorsque l'on met en œuvre cette
20 dernière technique, il peut s'avérer opportun, avant de procéder au compactage, de désaérer (opération appelée également pré-densification ou dégazage) les produits pulvérulents de manière à éliminer l'air inclus dans ceux-ci et assurer un compactage plus régulier.

25 La silice précipitée susceptible d'être obtenue à l'issue de cette étape d'agglomération se présente généralement sous forme de granulés, en particulier de taille d'au moins 1 mm, en particulier comprise entre 1 et 10 mm, notamment selon l'axe de leur plus grande dimension.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

30 Exemples

Matières premières utilisées

- gâteau de silice précipitée Z1165MP, ayant un extrait sec de 27 % en poids, obtenu à l'étape de filtration,
- 35 - solution d'aluminate de sodium, présentant une concentration exprimée en Al_2O_3 de 23 % et un rapport pondéral $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 0,8,

8

- acide sulfurique de concentration égale à 80 g/L.

Critères de contrôle

- 5 - Granulométrie par sédimentation réalisée sur l'appareil Sedigraph 55100 (Micromeretics) à partir du pourcentage de particules inférieures à 0,5 µm. La suspension analysée par cette technique est diluée à 4,6 % en poids dans de l'eau épurée et elle est agitée faiblement. La suspension obtenue est ensuite tamisée à l'aide d'un tamis à 250 µm et l'analyse est réalisée en prenant une gamme de mesure entre 0,3 et 85 µm.
- 10 - Granulométrie par diffraction laser réalisée sur un dispositif Mastersizer 2000 (Malvern), en diluant dans la zone de mesure avec de l'eau épurée, l'opturation du faisceau étant comprise entre 8 et 13 %.
- Energie dissipée au délitage par l'agitation sur granulateur Zanchetta.

15 L'étape de délitage est réalisée sur le granulateur Zanchetta (Granulateur sécheur « high shear tri-pale » avec mesure de couple électrique).

20 Chaque gâteau délité sortant du granulateur Zanchetta est tamisé à 800 µm, puis contrôlé en extrait sec, en granulométrie laser Malvern et granulométrie Sedigraph.

Mode opératoire de délitage

- délitage à 1000 tours/min, cuve régulée en température (à 25 °C ou 80 °C)
- à t = 0 : mise en contact de l'aluminate avec 1 kg de gâteau (le gâteau étant préalablement émietté sur un tamis de 4 mm) préchauffé pendant 3 heures à 80 °C en sachet hermétique (dans le cas où la cuve est ensuite régulée à 80 °C), conduisant à un rapport Al/SiO₂ de 0,3 % en poids,
- à t = 7 min : ajustement du pH avec ajout d'acide sulfurique pendant 1 minute,
- fin du délitage à 30 minutes : le produit est ensuite passé sur un tamis de 30 800 µm.

35

Tableau 1

Essai	Température (°C)	ES* (%)	Energie mécanique à 200 s (J)	Temps au pic d'intensité (s)	Energie mécanique après 30 minutes (J)
1	25	28,4	34300	44	107000
2	25	27,4	30600	32	112700
3	80	28,6	19450	19	99000
4	80	28,8	17300	19	103700

*ES : extrait sec

5

Les essais 1 et 2 sont des essais comparatifs correspondant à une étape de délitage réalisée à température ambiante (25 °C), avec des extraits secs élevés.

10

Il est montré que les essais 3 et 4, conformes à l'invention, dans lesquels l'étape de délitage est réalisée à 80 °C, requièrent moins d'énergie mécanique que dans les essais 1 et 2 réalisés à température ambiante, pour des niveaux d'extraits secs élevés comparables. En effet, les énergies dissipées à 200 s sont de 30600 et 34300 J dans les essais 1 et 2, contre seulement 17300 et 19450 J dans les essais 3 et 4 conformes à l'invention.

15

De même, dans les essais 3 et 4 selon l'invention, l'énergie dissipée cumulée sur l'étape de délitage se trouve notablement diminuée (énergie mécanique après 30 minutes).

20

De plus, le temps au pic d'intensité, qui correspond au passage de l'état solide du gâteau à l'état liquide, est plus long dans les essais comparatifs 1 et 2 que dans les essais 3 et 4 selon l'invention. Ainsi, l'étape de délitage dans les conditions de l'invention nécessite moins d'énergie pour passer à l'état liquide que lors d'une étape de délitage réalisée à température ambiante, pour des extraits secs élevés.

25

30

Tableau 2

Essai	Température (°C)	ES (%)	Granulométrie laser d50 (µm)	Sedigraph		
				% d < 0,5 µm	% d < 1 µm	% d < 1,5 µm
1	25	28,4	11,8	79,9	88,0	90,9
2	25	27,3	14,2	79,4	85,7	88,6
3	80	28,6	20,3	63,6	69,2	72,5
4	80	28,8	18,8	64,2	73,2	77,0

- 5 On constate que le taux de fines (% de particules ayant un diamètre (d) inférieur à 0,5 µm) est inférieur dans les essais 3 et 4 dans lesquels l'étape de délitage est réalisée à 80 °C, par rapport au taux de fines obtenu dans les essais 1 et 2 dans lesquels l'étape de délitage est réalisée à 25 °C. Les produits ont été moins broyés dans l'étape de délitage à 80 °C que dans l'étape de délitage à 25 °C, pour des taux d'extrait sec comparables.

REVENDEICATIONS

- 1.- Procédé de préparation de silice précipitée comprenant la réaction d'un silicate avec un agent acidifiant pour obtenir une suspension de silice précipitée (S1), suivie
5 d'une étape de séparation pour obtenir un gâteau, d'une étape de délitage dudit gâteau pour obtenir une suspension de silice précipitée (S2) et d'une étape de séchage de cette suspension, procédé dans lequel l'étape de délitage est effectuée à une température comprise entre 50 et 120 °C.
- 10 2.- Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'étape de délitage est effectuée à une température comprise entre 50 et 100 °C.
- 3.- Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'étape de délitage est effectuée à une température comprise entre 75 et 85 °C.
- 15 4.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel l'étape de délitage comprend l'ajout de vapeur d'eau.
- 5.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel l'étape
20 de délitage comprend une étape de chauffage.
- 6.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel la durée de l'étape de délitage est comprise entre 5 et 120 minutes.
- 25 7.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel le gâteau de filtration soumis à l'étape de délitage présente un taux de matières sèches d'au moins 10 % en poids.
- 8.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel la
30 suspension de silice précipitée (S2) issue de l'étape de délitage présente un taux de matières sèches d'au moins 10 % en poids.
- 9.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel l'étape de séparation consiste en une étape de filtration.

10.- Procédé selon la revendication 9 dans lequel l'étape de filtration est réalisée au moyen d'un filtre rotatif sous vide ou d'un filtre-presse.

5 11.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel l'étape de séchage est effectuée par atomisation.

12.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans lequel le produit issu de l'étape de séchage est soumis à une étape de broyage.

10

13.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans lequel le produit issu de l'étape de séchage est soumis à une étape d'agglomération.