

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

14/95

وزارة التربية الوطنية

MINISTERE DE L'EDUCATION NATIONALE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT : METALLURGIE

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

RECUPERATION DE L'ETAIN A PARTIR DU FER BLANC PAR VOIE ELECTROLYTIQUE EN MILIEU ALCALIN

Proposé par :
Mr F. HELLAL

Etudié par :
OTMANI SALAME

Dirigé par :
Mr F. HELLAL

PROMOTION: 95

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التربية الوطنية

MINISTERE DE L'EDUCATION NATIONALE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة - BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT : METALLURGIE

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

RECUPERATION DE L'ETAIN A PARTIR DU FER BLANC PAR VOIE ELECTROLYTIQUE EN MILIEU ALCALIN

Proposé par :
Mr F. HELLAL

Etudlé par :
OTMANI SALAME

Dirigé par :
Mr F. HELLAL

PROMOTION: 95

المدسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

Dédicaces

à ma tendre mère
à mon père
à mes soeurs
à tous ceux qui me sont chers

Je dedie ce modeste travail

Remerciements

Je tiens tous d'abord à exprimer ma profonde reconnaissance envers mon promoteur Mr F.HELLAL, enseignant à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, pour sa disponibilité et son aide très précieuse.

Je remercie les membres du jury qui ont bien voulu m'honorer de leur présence et apprécier ce modeste travail.

Je tiens également à remercier

Mr HAMZA du C.T.C (contrôle technique des constructions)
Mr ZOUYED de l'UDF de REGAIA
Mr MANSERI du laboratoire d'analyse et de simulation du HCR
Mr NAIT- ALI du centre de développement des matériaux
de DRARIA
Mr ABDENOUR Technicien au laboratoire de métallurgie
de l'ENP
Melle KENZA et la famille DJERAF

Enfin, je voudrais adresser mes remerciements à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce mémoire.

Sommaire

Introduction

Chapitre I -Généralités	1
1-1 Généralités sur le fer blanc	1
1-1-1 Nature du fer blanc.....	1
1-1-2 Utilisation	1
1-1-3 Propriétés	1
1-1-4 Fabrication du fer blanc.....	1
1-2 Généralités sur l'électrolyse	4
1-2-1 Cellule d'électrolyse	4
1-2-2 Phénomènes de surtension.....	4
1-2-3 Phénomènes de transport dans une cellule d'électrolyse.....	5
1-2-4 Tension d'électrolyse	6
Chapitre II -Procédé de récupération de l'étain par voie électrolytique à partir du fer blanc.....	8
2-1 Introduction	8
2-2 Processus anodiques	8
2-2-1 Dissolution de l'étain	9
2-2-2 Dissolution de l'alliage $FeSn_2$	10
2-2-3 Dégagement d'oxygène.....	10
2-3 Processus cathodiques.....	10
2-3-1 Dépôt des cations Sn^{4+}	10
2-3-2 Codépôt d'autres métaux avec l'étain.....	11
2-3-3 Décharge des ions H^+	12
2-4 Rendements faradique et énergétique	13
2-4-1 Rendement faradique.....	13
2-4-2 Rendement énergétique	14
Chapitre III -Influence des conditions opératoires sur la structure du dépôt électrolytique.....	15
3-1 Introduction	15
3-2 Influence de la densité de courant.....	15
3-3 Influence de la température	15
3-4 Influence de l'agitation	16
3-5 Influence de la composition du bain.....	16
3-6 Influence de la conductivité	16
3-7 Influence de la distance entre électrodes	17

Chapitre IV -Techniques experimentales	18
4-1 Présentation du dispositif experimental	18
4-1-1 Bain électrolytique	18
4-1-2 Dispositif de chauffage et de contrôle de la température du bain	18
4-2 Mode opératoire	18
4-2-1 Préparation des électrodes	18
4-2-2 Essais préliminaires	22
a- détermination de la tension de décomposition de l'électrolyte	22
b-détermination du potentiel de dissolution du fer blanc	23
c-détermination de la courbe intensité-potentiel du fer blanc	25
4-2-3 Series d'essais	26
4-2-4 Essais complémentaires	27
a-détermination du potentiel de dissolution du fer désétamé	27
b-détermination de la courbe intensité-potentiel du fer désétamé	28
c-détermination de la conductivité de la solution	29
4-2-5 Caractérisation	29
a-observations micrographiques	29
b-mesure de dureté	30
c-analyse chimique	30
4-2-6 Opération de récupération de l'étain	30
4-3 Problèmes rencontrés	31
 Chapitre V -Résultats et interprétations	 32
5-1 Présentation des résultats expérimentaux	32
5-1-1 Présentation du dépôt obtenu	32
5-1-2 Résultats de la mesure de dureté	33
5-1-3 Résultats de l'analyse chimique	33
5-1-4 Résultats de la pesée	34
5-1-5 Présentation des résultats morphologiques	35
a-influence de la densité de courant	35
b-influence de la température	40
c-conclusion	43
5-1-6 Présentation des résultats énergétiques	44
a-effet de la densité de courant	44
b-effet de la température	45
c-effet de la distance entre électrodes	48
d-effet de la nature de la cathode	49
e-conclusion	50
5-2 Interprétation des résultats	51
5-2-1 Résultats morphologiques	51
5-2-2 Résultats énergétiques	51
5-2-3 conclusion	52
 Chapitre VI -Conclusion générale	
Annexes	
Bibliographie.	

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

INTRODUCTION

INTRODUCTION

La récupération de l'étain dans les déchets urbains et industriels est une des façons de réduire la consommation de ce métal et de protéger l'environnement. Plusieurs méthodes existent pour la récupération de l'étain dans les déchets industriels et urbains.

En ce qui concerne les déchets industriels, on distingue plusieurs procédés :

- procédé au chlore,
- procédé à l'acide chlorhydrique,
- procédé au potasse en milieu oxydant,
- procédé à la soude (électrolytique ou non) traitant les déchets à chaud par une solution de soude caustique en présence d'un oxydant (1)

Pour les déchets urbains, les techniques développées aux Pays-Bas (2) consistent en une séparation de l'étain sous forme de SnO_2 en présence d'oxygène à 950°C , mais plus élégante apparaît la méthode mise au point par le Warren Spring Laboratory à Styevenage, où les boîtes de conserve sont traitées par des mélange gazeux d'acide chlorhydrique et d'eau entre 400 et 600°C

Dans notre étude nous avons étudié le procédé électrolytique (en milieu alcalin) de récupération de l'étain à partir de fer blanc afin de pouvoir le comparer à d'autres méthodes. Notre but était non seulement de récupérer de l'étain, mais également d'étudier l'influence des conditions opératoires sur le dépôt obtenu à la cathode.

L'étude a été effectuée au laboratoire de métallurgie, où d'autres études d'électrolyse ont été déjà accomplies (production de poudre de cuivre et de poudre zinc par voie électrolytique (14), revêtement d'alliage "Ni-Zn" élaboré par électrodéposition (12)). Quelques analyses et caractérisations ont été faites au laboratoire du HCR - CDM (d'Alger et de Draria) et à l'UDF-SNVI de Réghaia.

Le mémoire consiste en une revue bibliographique sur le sujet suivie d'une partie présentant les techniques expérimentales, et d'une partie présentant les différents résultats obtenus et leur analyse.

**PARTIE
THEORIQUE**

Chapitre I

CHAPITRE 1 : GENERALITES

Avant d'aborder le procédé de récupération de l'étain par voie électrolytique à partir du fer-blanc, il est nécessaire de donner un aperçu sur le fer-blanc ainsi que sur l'électrolyse .

1-1- Généralités sur le fer blanc [3] .

1-1-1- Nature du fer blanc :

Le fer blanc est un produit laminé plat , en feuilles ou en bandes , en acier doux ou extra doux , recouvert d'une couche d'étain titrant au moins 99.97 % .

Il unit , en un produit peu coûteux , la résistance mécanique et l'aptitude à la déformation , la soudabilité et le bel aspect de l'étain .

1-1-2- Utilisation :

Le fer blanc est surtout utilisé dans la fabrication des récipients qui servent d'emballage à une foule de produits comestibles , et d'une multitude d'objets qui doivent être solides , légers et résistants à la corrosion .

1-1-3- Propriétés :

La feuille d'acier doux qui sert de base au fer blanc est très ductile , ainsi le fer blanc peut être cintré , étiré , plié et subir des déformations sévères sans risque de rupture .

L'étain lui même est très adhérent , le revêtement se prête aisément aux déformations de son support , il protège l'acier contre la corrosion , et résiste à l'attaque chimique par les aliments et produits qui sont emballés en boîtes de fer blanc .

L'étain est un métal non toxique pour l'homme , on peut donc l'utiliser sans crainte , dans toutes applications au contact des aliments et des boissons .

1-1-4- Fabrication du fer blanc :

a - Acier :

Les feuilles ou les bandes utilisées pour la fabrication du fer blanc sont en acier Martin (four à réverbère) , ou en acier Thomas (Bessemer basique) .

La composition de l'acier de base varie suivant le procédé d'élaboration , et le pays d'origine , mais elle généralement comprise dans les limites suivantes (3).

Carbone.....	0.04 à 0.12 %
Soufre.....	0.015 à 0.05 %
Phosphore	0.015 à 0.06 %
Cuivre	0.020 à 0.20 %
Manganèse	0.20 à 0.60 %
Silicium.....	traces à 0.08 %

b - Etamage :

Le revêtement d'étain de 0.4 à 2 μ d'épaisseur peut être appliqué par deux méthodes, soit par immersion dans un bain d'étain en fusion (fer blanc étamé à chaud), soit par dépôt électrolytique dans une solution contenant des sels d'étain (fer blanc électrolytique).

Ce dernier procédé permet d'obtenir une couche d'étain plus régulière et d'épaisseur différente sur les deux faces (tableau 1).

Designation	Taux moyen d'étain (g/m ²)	Taux minimal d'étain (g/m ²)
Etamage egal		
E1	5.6	4.9
E2	11.2	10.5
E3	16.8	15.7
E4	22.4	20.2
Etamage différentiel		
E3/1	16.8 et 5.6	15.7 et 4.5
E4/1	22.4 et 5.6	20.2 et 4.5
E4/2	22.4 et 11.2	20.2 et 9.5

Tableau 1 : Taux d'étain dans le fer blanc . [3]

c - Refusion :

L'étain déposé sur la bande est terne et mat, pour lui donner un aspect brillant, la bande est chauffée à 300°C puis refroidie rapidement pour solidifier le revêtement. Cette opération engendre la formation d'une couche de composé intermétallique FeSn₂ selon le diagramme d'équilibre Fer-étain (figure 1) de 0.10 μ d'épaisseur qui apporte une bonne adhérence du revêtement sur le fer de base. Dans la figure 2 sont représentées les différentes microstructures métallurgiques existant dans le fer blanc.

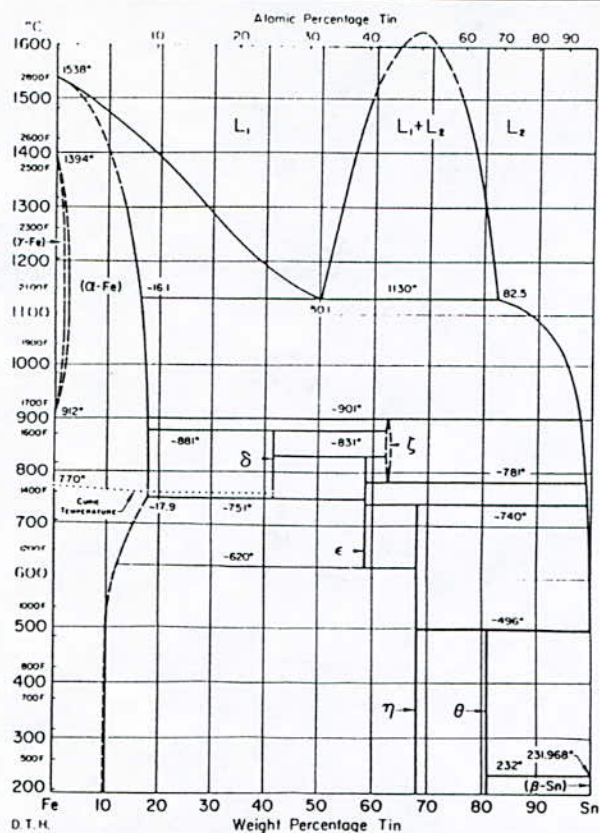


Figure 1: diagramme d'équilibre du fer-étain (4)



Figure 2: microstructure d'une coupe transversale du fer blanc (attaque au picral, grossissement: horizontal 2000; vertical 20000) (4)

D'après la figure 2 on distingue les trois principales couches formant le fer blanc
 1-acier de base
 2-composé intermétallique $FeSn_2$
 3-étain

d - Passivation :

Le fer blanc est ensuite traité par moyen chimique ou électrochimique afin de produire sur la surface d'étain un film d'oxyde mince et transparent de 0.02μ d'épaisseur .

Le but principal de ce traitement est d'éviter un jaunissement de la surface du fer blanc , et faciliter la tenue des revêtements organiques .

e - Huilage :

Il ya nécessité de huiler la bande pour réduire les dommages causées par les abrasions, faciliter la manipulation lors de la transformation du fer blanc et obtenir des vernissages ou impressions corrects , on dépose généralement un film de 0.005μ d'épaisseur .

1-2- Généralités sur l'électrolyse .

1-2-1- Cellule d'électrolyse [2,5].

Généralement, une cellule d'électrolyse est constituée de deux électrodes séparées par un électrolyte dans lequel des réactions ont lieu en imposant une tension extérieure supérieure au potentiel d'équilibre de la cellule, ce qui provoque le passage de courant .

Ainsi , nous avons :

à l'anode : dissolution du metal (oxydation)
 $M \longrightarrow M^{n+} + ne$

à la cathode : réduction du metal (dépôt)
 $M^{n+} + ne- \longrightarrow M$

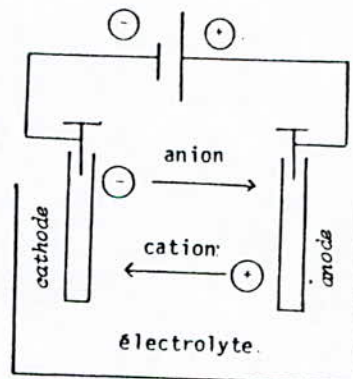


Figure 3: Cellule d'électrolyse [5]

1-2-2- Phénomènes de surtension .

Le passage du courant dans une cellule d'électrolyse de la cellule , se traduit par une surtension η différence entre les tensions appliquées et à l'équilibre .

$$\eta = E_{\text{appliquée}} - E_{\text{équilibre}} \quad (1-1)$$

Cette surtension est considérée comme la somme de différentes surtensions (de concentration , d'activation , de résistance et de phase) .

a - Surtension de concentration [6] .

Elle est due aux changements de concentration de la substance électrochimiquement active . Elle est donnée par l'équation suivante :

$$\eta_c = RT / nF \ln (1-i/i_l) \quad (1-2)$$

où η_c : surtension V

R: constante des gaz J/mol . K

T: température K

F: constante de faraday C. Eq ch⁻¹

Avec $i_l = - nFDC_0 / N(1-t_+)$

i_l : densité de courant limite A/m²

D: coefficient de diffusion cm²/s

C₀: concentration de la solution mol/l

N : épaisseur de la couche de diffusion cm

t₊ : nombre de transport de cation

b - Surtension de transfert (ou d'activation) [5,6] .

Elle est la tension nécessaire pour qu'ai lieu le transfert des charges électriques à travers la double couche électrique .

Elle correspond aux variations d'énergie libre de l'interface metal-solution liées au passage du métal à l'état d'ions ou inversement .

Elle est donnée par l'équation de Tafel .

$$\eta_t = b \ln i / i_0 \quad (1-3)$$

Avec i_0 : densité de courant d'échange A/m²

b : pente de Tafel.

c - Surtension de résistance (ohmique) [6,7] .

Elle sert à vaincre la résistance ohmique de l'électrolyte et des autres éléments conducteurs de la cellule, elle est donnée par la relation suivante .

$$\eta_r = R_{\text{solution}} + R_{\text{film}}) I = (d/K + R_{\text{film}}) I \quad (1-4)$$

Avec d : distance entre électrodes. cm

K: conductivité Ω⁻¹ cm⁻¹

d - Surtension de phase [8] .

Elle est due au caractère ralenti liée à la formation et à la croissance d'une phase nouvelle.

1-2-3- Phénomène de transport dans une cellule d'électrolyse [2,5] .

Lors du déroulement d'une électrolyse, les substances réagissant aux électrodes doivent être transportées du sein de la solution vers les électrodes ou inversement. Ce transport peut se faire selon trois modes.

a - convection : Un transport macroscopique dans lequel les substances dissoutes sont entraînées par le mouvement hydrodynamique de la solution . La convection peut être forcée si une agitation est créée, ou naturelle en raison des différences de densité et de température .

b - Diffusion : Un mouvement des espèces dû à différents gradients de concentration dans la solution. Lorsque la vitesse de diffusion est inférieure à la vitesse de la réaction électrochimique, la substance électroactive est consommée au fur et à mesure, il en résulte une limitation de l'intensité de courant .

c - Migration : C'est le transport des espèces chargées, sous l'influence du champ électrique entre deux électrodes , le mouvement des charges par migration correspondant au passage de courant dans la solution .

1-2-4- Tension d'électrolyse [2,9] .

Lorsqu'on applique aux bornes d'une cellule d'électrolyse une tension croissante, un courant appréciable est observé lorsque la tension est supérieure à une valeur minimale appelée : tension de décomposition de l'électrolyte . C'est à partir de cette valeur que la décomposition de l'électrolyte devient notable et que la décharge commence sur la cathode .

Si l'intensité qui traverse la cellule est I et la résistance comprise entre les deux électrodes R , la tension correspondante U est égale à

$$U = E_A - E_C + IR_{sol} \quad (1-5)$$

Avec : E_A tension de l'anode correspondant au courant I

E_C tension de la cathode correspondant au courant I

En partant de la définition des surtensions , l'expression U peut s'écrire :

$$U = E_{A0} + \eta_A + E_{C0} - \eta_c + IR_{sol} \quad (1-6)$$

ou bien

$$U = U_0 + \eta_A + \eta_c + IR_{sol} \quad (1-7)$$

Avec : U_0 , tension de décomposition ($E_{A0} - E_{C0}$)

E_{A0} , tension de l'anode en circuit ouvert (I=0)

E_{C0} , tension de la cathode en circuit ouvert (I=0)

η_A , surtension de l'anode correspondant au courant I

η_c , surtension de la cathode correspondant au courant I

La figure 4 représente la contribution des différents termes de l'équation à la différence de potentiel aux bornes .

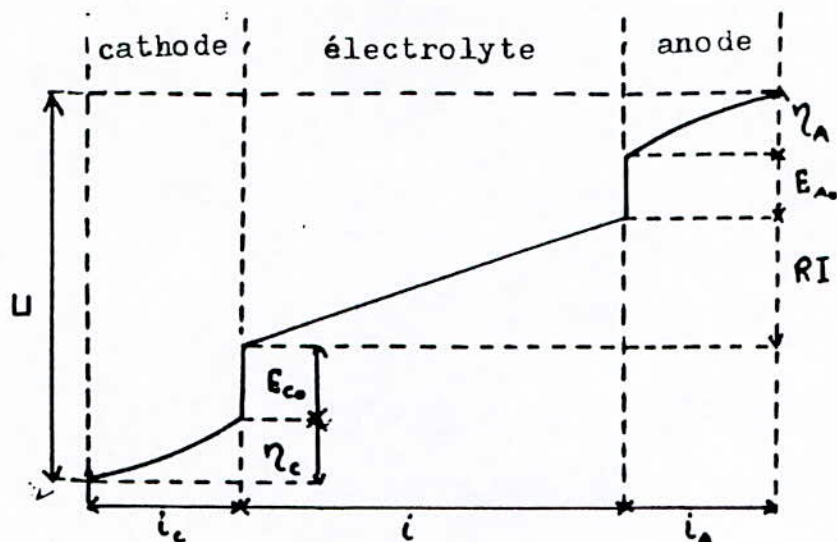


Figure 4: Grandeurs caractéristiques d'une cellule d'électrolyse [9]

Chapitre II

CHAPITRE 2 : PROCÉDE DE RECUPERATION DE L'ETAIN PAR VOIE ELECTROLYTIQUE A PARTIR DU FER-BLANC

2-1- Introduction [1,2] .

Le procédé électrolytique de récupération de l'étain à partir du fer-blanc , appelé désétamage, peut se dérouler aussi bien en milieu acide (dans une solution de sulfate ou de fluoborate) qu'en milieu alcalin (dans une solution de potassium ou de sodium en présence d'oxydant) , méthode plus courante.

Cette méthode, consiste en une dissolution de l'étain du fer-blanc qui est à l'anode d'une cellule d'électrolyse, et qui par le phénomène de transport de matière à travers la solution se dépose à la cathode (en acier) sous forme d'éponge . Les phénomènes qui se déroulent au niveau des électrodes se résument généralement en deux processus : anodique et cathodique .

2-2- Processus anodiques .

Les processus anodiques résument la dissolution de l'étain , la dissolution de l'alliage étain-fer et le dégagement d'oxygène .

2-2-1 Dissolution de l'étain [10] .

En considérant le diagramme E-pH de l'étain à 25°C (figure 5) on voit que dans certains domaines de PH (entre - 0.4 et 12.5) une électrode d'étain peut être active ou passive pour le même pH et selon la tension appliquée .

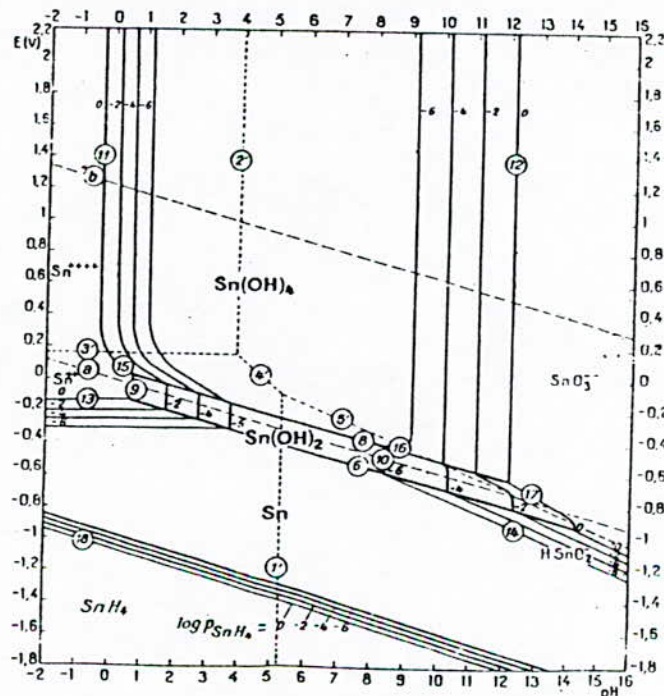


Figure 5 : diagramme E-pH de l'étain à 25°C (10)

En solution alcaline, ce phénomène a été observé pour la première fois en 1906 par Goldschmidt et Seckardt (10). En effet l'électrode peut être active et se dissoudre en ions bivalents (Sn^{2+}) ou tétravalents (Sn^{4+}), ou être passive avec formation de film qui d'après Kerr et Biancki (10) dépend de plusieurs facteurs, tels que la concentration, la température et la densité de courant.

La figure 6, montre les caractéristiques de la dissolution anodique de l'étain en milieu alcalin.

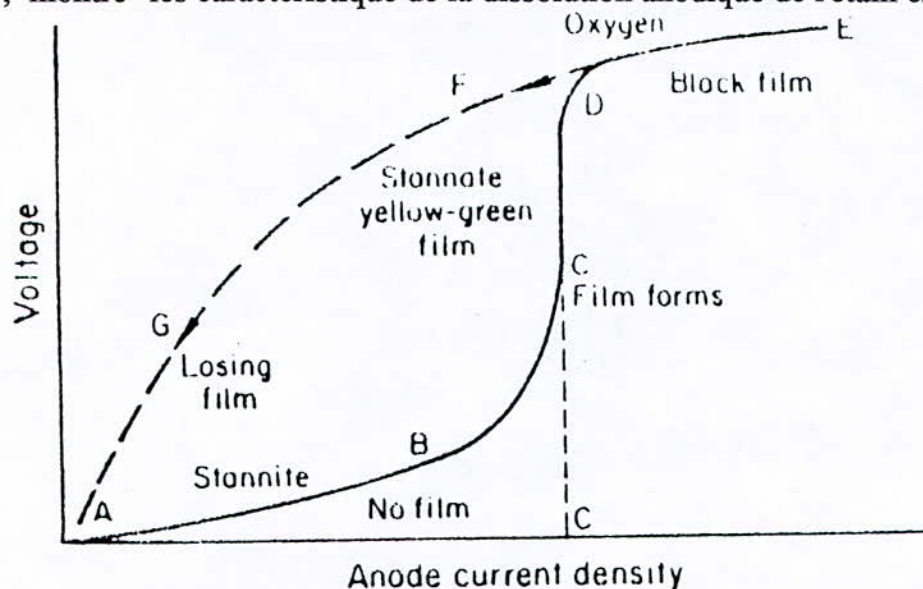


Figure 6 : caractéristique de la dissolution de l'étain en milieu alcalin (11)

En absence de courant, l'anode (étain) en contact avec la solution se recouvre d'un film d'oxyde stannique ($\text{Sn}(\text{OH})_2$).

En appliquant alors une faible densité de courant, l'anode se dissout en ions stanniques (HSnO_2^-) avec une faible tension.



En augmentant ensuite de courant au dessus d'une valeur critique, (c) environ 80 A/m^2 dans une solution NaOH 1N à 40°C d'après Kerr et Biancki (10), l'anode se recouvre d'une pellicule brune constituée d'oxyde stannique hydraté ($\text{Sn}(\text{OH})_4$) et devient le siège d'un abondant dégagement d'oxygène, elle cesse alors d'émettre des ions stanniques pour se dissoudre en ions stannates (SnO_3^{2-}) mais avec un faible rendement.



En réduisant alors la densité de courant au moment où l'anode devient passive (DE) à une deuxième valeur critique d'environ 50 A/m^2 l'anode se recouvre d'une pellicule laiteuse jaune pâle constituée d'oxyde stannique hydraté ($\text{SnO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), le dégagement d'oxygène cesse et l'anode se dissout en ions stannates (SnO_3^{2-}) avec un rendement de courant pouvant atteindre 94 %.

2-2-2- Dissolution de l'alliage étain-fer [6,7] .

La dissolution de l'alliage étain-fer peut survenir une fois la couche d'étain superficielle consommée .

La manière dont se comporte cet alliage fonctionnant comme anode, est liée à la manière dont varie le potentiel de l'électrode (potentiel commun aux deux métaux), et d'une part à la structure de ce dernier .

Dans le cas d'un alliage binaire (comme l'alliage étain-fer) , les constituants n'existent pas toujours à l'état libre , ils peuvent en effet former un solide homogène , ou les deux métaux peuvent se dissoudre simultanément puisque l'électrode renferme une seule phase .

2-2-3- Dégagement d'oxygène [6,8] .

La dissolution de l'étain se fait avec dégagement d'oxygène dans les solutions alcalines, les ions OH^- constituent la source la plus probable de l'oxygène anodique.

La réaction globale de formation de l'oxygène qui résulte de la décharge de ces ions à l'anode peut être représentée comme suit :

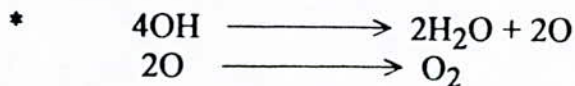


cette réaction se produit en plusieurs étapes .

En solution alcaline la réaction primaire correspondant au processus de décharge de l'ion OH^- serait la suivante .



Conduisant à la formation de radicaux OH adsorbés sur l'électrode qui sont instables ; il y a deux possibilités suivant lesquelles ces radicaux peuvent réagir ultérieurement .



2-3- processus cathodiques .

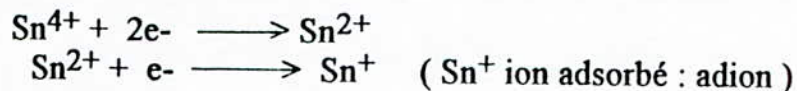
Les processus cathodiques sont la déposition des cations Sn^{4+} ; codéposition d'autres métaux avec l'étain et la décharge des ions H^+

2-3-1 Déposition des cations Sn^{4+} [2,6,12] .

L'électrodéposition de l'étain suit en réalité un processus complexe, car elle est fonction de plusieurs paramètres tels que la densité de courant, la nature du milieu (acide ou basique) .

En milieu alcalin, lors de l'électrodéposition de l'étain, on distingue deux mécanismes difficilement dissociables : le transfert de charge et l'intégration de l'atome au réseau cristallin.

Ainsi lors de la réduction du Sn^{4+} à l'état monovalent selon les réactions suivantes :



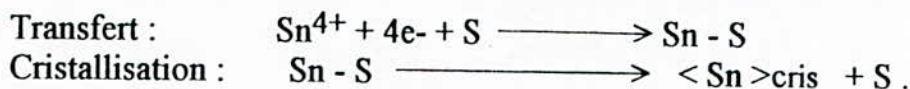
le processus global se décompose en deux étapes :

- formation de Sn_{ad} atome neutre adsorbé sur la cathode.
- incorporation de cet atome adsorbé (Sn_{ad}) au réseau cristallin.

Cependant la fixation de Sn^+ nécessite la présence d'un centre actif c'est-à-dire un site d'adsorption disponible (S) l'adion diffuse en suite en libérant le site (S) vers la position la plus stable c'est-à-dire celle où il met en commun avec la solution la plus petite surface possible.

Cette position peut être une imperfection du réseau (une dislocation du métal, ou une maille incomplète du cristal) afin de s'y intégrer.

Nous formulerons les deux étapes transfert cristallisation comme suit :



2-3-1- Codéposition d'autres métaux avec l'étain [12]

Pour que deux métaux (en l'occurrence Fe et Sn) soient réduits simultanément à la cathode, il faut qu'ils se trouvent sous forme ioniques avec un même potentiel de décharge.

La condition de codéposition de deux métaux M_1, M_2 revient donc à l'égalité suivante

$$E_1 = E_2 \quad (2-1)$$

$$\text{Avec } E_1 = E_{O1} + \frac{RT}{nF} \ln a_1 + \zeta_1 \quad (2-2)$$

$$E_2 = E_{O2} + \frac{RT}{nF} \ln a_2 + \zeta_2 \quad (2-3)$$

$$E_{O1} + \frac{RT}{nF} \ln a_1 + \zeta_1 = E_{O2} + \frac{RT}{nF} \ln a_2 + \zeta_2$$

où

E_{O_i} : potentiel standard V

R : constante des gaz J/mol . K

T : température K

n_i : valence de l'élément

F : constante de Faraday C . eq ch^{-1}

a_i : activité de l'élément

ζ_i : surtension V

Pour que l'égalité soit atteinte, il faut modifier les activités et les surtensions vu que les potentiels standards sont différents.
On peut donc illustrer le phénomène de réduction simultanée de deux métaux à la cathode dans la figure 7

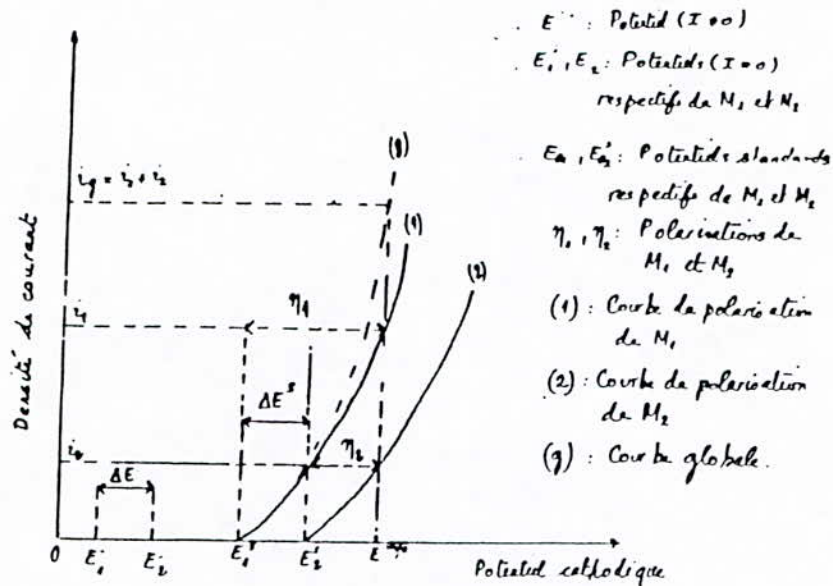


Figure 7: courbes schématiques de polarisation relatives à une réduction simultanée des métaux M_1 et M_2 [12]

Lors du passage d'un courant global i_g , le potentiel commun de décharge pour les deux métaux prend la valeur E° .
Les vitesses de décharge respectives de M_1 et de M_2 sont alors représentées par les densités de courant i_1 et i_2

2-3-3- Décharge des ions H^+ [5].

Généralement la décharge des cations en solution aqueuse se produit en même temps que la décharge des ions H^+ de l'eau. Le processus suit en réalité une voie assez compliquée. Une connaissance exacte de son mécanisme peut servir à interpréter les autres processus d'électrode ce qui revient à étudier la surtension d'hydrogène.

Les principales caractéristiques de la surtension d'hydrogène sont :

* elle croît en valeur absolue lorsque la densité de courant augmente en suivant approximativement l'équation de Tafel.

- * elle diminue en valeur absolue en fonction d'un accroissement de température .
- * elle dépend de la nature chimique du matériau constitutif de l'électrode.
- * les autres facteurs pouvant agir sur la surtension d'hydrogène sont l'état de surface de l'électrode, le pH de la solution, la présence de traces de certaines substances qui peuvent agir comme poisons catalytiques .

Généralement les surtensions observées lors de la décharge de H^+ apparaissent par l'intermédiaire d'une ou de plusieurs étapes lentes du processus d'électrode global .

- 1- le flux d'ions vers l'électrode .
- 2- la décharge des ions .
- 3- la formation de molécules .
- 4- l'élimination d'hydrogène à l'intérieur de l'électrode .

Les phénomènes 2 et 3 deviennent de plus en plus important au fur et à mesure que les réactions partielles suivantes se déroulent .

.- réduction de l'hydrogène en hydrogène atomique sur le métal (M) de l'électrode .



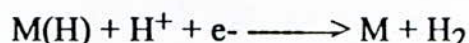
Avec M(H) , atome absorbé sur le métal

. Combinaison de l'hydrogène atomique pour former la molécule H_2



ou

. Réduction d'un autre ion H^+ suivie de sa combinaison avec un atome déjà existant sur l'électrode .



2-4- Rendements faradique et énergétique :

2-4-1 Rendement faradique [6,11] .

On définit le rendement faradique ρ_f comme étant le rapport entre la masse métallique réellement obtenue (Q_r) et la masse qui aurait dû être théoriquement déposée (Q_{th})

$$\rho_f = Q_r / Q_{th} \quad (2-4)$$

Q_{th} (voir annexe 2)

Ce rendement qui traduit l'efficacité d'une électrolyse peut être affecté par des réactions chimiques qui peuvent mettre en jeu un dégagement de gaz .

Etant donné que la récupération de l'étain entraîne un dégagement de gaz (O_2, H_2) respectivement sur (anode, cathode), il est clair qu'une partie de courant débité par le générateur va être absorbé par les réactions de dégagement de ces gaz et donc le rendement de récupération de l'étain sera inférieur à 1 .

2-4-2 Rendement énergétique [9] .

Le rendement énergétique ρ_w est défini par le rapport entre l'énergie réellement utilisée pour effectuer l'électrolyse (W_r) et l'énergie théoriquement nécessaire au déroulement de l'électrolyse (W_{th}) .

Soit $W_r = \int_f U_{th} I t$ (2-5)

$W_{th} = U_r I t$ (2-6)

Avec U_{th} , différence de tension d'équilibre entre les deux électrodes

U_r , différence de potentiel aux bornes de la cellule

On obtient

$$\rho_w = \int_f U_{th} / U_r \quad (2-7)$$

Pour une production donnée, le rendement énergétique est donc proportionnel au rendement faradique et fonction croissante de la différence de potentiel aux bornes de la cellule.

Chapitre III

CHAPITRE 3 : INFLUENCE DES CONDITIONS OPERATOIRES SUR LA STRUCTURE DU DEPOT ELECTROLYTIQUE .

3-1- Introduction [11] .

Empiriquement, il a été montré depuis longtemps que la morphologie (structure et forme) d'un dépôt électrolytique dépend non seulement du métal mais encore et dans une large mesure des conditions d'électrolyse .

Plusieurs auteurs s'accordent à considérer que les facteurs susceptibles de conditionner la qualité d'un dépôt sont les densités de courant, la température, l'agitation, la composition du bain , la conductivité ...

3-1-1- Influence de la densité de courant [2,6] .

Généralement la densité de courant conditionne le choix du dépôt, ainsi une augmentation de celle-ci peut :

- faciliter directement la formation de nouveaux germes en augmentant le nombre d'ions déchargés par unité de surface , où la formation de nouveaux germes s'en trouvent donc facilitée et les grains du dépôt sont fins ..
- indirectement, provoquer un abaissement de la concentration des cations dans la couche de diffusion de telle sorte que les ions se trouvent plus éloignés des surfaces de croissances des cristaux déjà formés .

Cependant , à très haute densité de courant , il ya raréfaction de l'espèce électroactive au voisinage de la cathode, où les ions ne parviennent plus que par diffusion, il en résulte localement des différences de concentration qui provoquent des irrégularités dans le développement du dépôt, il peut arriver un moment où la densité de courant est telle que les ions se déchargent plus rapidement qu'ils ne diffusent, il faut donc un nouvel ion pour maintenir le passage du courant . Ce nouvel ion peut être le proton dont la décharge entraîne des dépôt poreux , spongieux , souvent peu adhérent à la cathode .

3-3- Influence de la température (2,6) .

L'influence de ce facteur sur la structure du dépôt est assez complexe .

En effet, une augmentation de la température permet d'accroître le maximum admissible de la densité de courant ainsi que de toutes les vitesses aussi bien les vitesses des réactions électrochimiques que celles de diffusion des cations en provoquant l'appauvrissement de la concentration dans la zone contigue à l'électrode en favorisant ainsi la formation de dépôts plus fins .

Cependant, une augmentation de la température agit en abaissant les surtensions et , agit sur la vitesse de formation de nouveaux germes et même sur la vitesse de croissance des cristaux, ce dernier effet devient prépondérant car les mobilités des atomes métalliques dans la couche de croissance est accrue (les atomes pouvant ainsi atteindre plus aisément les centres actifs de croissance des cristaux) en formant ainsi des dépôts plus grossiers .

En général lorsque la température augmente , la tension de décharge se rapproche de la valeur à l'équilibre, donc la surtension est diminuée .
Le cas échéant, la température permet l'obtention de solutions plus concentrées en élevant la solubilité des sels , mais son grand intérêt est surtout d'élever les vitesses des dépôts .

3-4- Influence de l'agitation [2] .

L'agitation agit particulièrement au niveau des électrodes en minimisant l'influence de la diffusion et aussi dans la plupart des cas en accroissant les densités de courant

Par ailleurs, lors de l'électrolyse, l'agitation provoque le départ des bulles de gaz qui se forment éventuellement sur le dépôt en cours d'élaboration et qui sont une source de piqûres, et permet l'homogénéisation de la solution

3-5- Influence de la composition du bain [2,4] .

Lors de la récupération de l'étain par voie électrolytique , les bain utilisés sont généralement alcalins à cause de leur excellent pouvoir de recouvrement et de leur rendement cathodique élevé , de ce fait ces bains donnent des dépôts réguliers et mats et ne nécessitent aucun agent d'addition particulier .

Cependant une augmentation de la concentration de ces bains aura une influence directe sur la conductivité en l'augmentant

3-6- Influence de la conductivité [2] .

La résistance de la solution est la suivante :

$$R_{\text{sol}} = \rho d/S \quad (3-1)$$

ou ρ : résistivité $\Omega \cdot \text{cm}$

d: distance entre électrodes cm

S: surface de l'électrode cm^2

On appelle conductivité l'inverse de la résistivité

$$K = d/S = 1/R \cdot d/S \quad (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) \quad (3-2)$$

Cette conductivité équivalente est le quotient de la conductivité par le nombre d'équivalents grammes de sel dissous dans un centimètre cube de la solution

$$A = 1000/C K \quad (3-3)$$

Pour un électrolyte donné la conductivité équivalente est la somme de deux termes caractéristiques : l'un de l'anion l'autre du cation .

$$A = \alpha F(U_c + U_A) \quad (3-4)$$

avec F : constante de Faraday $C \cdot eq \cdot ch^{-1}$
 α : coefficient de dissociation $\alpha = 1$ électrolyte fort
 $\alpha \neq 1$ électrolyte faible
 U_c : mobilité du cation
 U_A : mobilité de l'anion

Les mobilités sont les vitesses prises par l'ion dans un champ unitaire.

Exemple de mobilités des ions existant dans un bain de soude (8) .

$$U_{Na^+} = 50.1 \quad \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \quad \text{à } 25^\circ\text{C}$$
$$U_{OH^-} = 197.6 \quad \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \quad \text{à } 25^\circ\text{C}$$

Généralement , la conductivité augmente lorsque la concentration et les mobilités augmentent . De ce fait R_{sol} diminue et pour une intensité donnée la tension U est faible .

On bénéficie donc d'un gain énergétique lorsque les concentrations ioniques sont plus grandes et lorsque les ions présents ont des mobilités élevées.

on constate que la conductivité dépend du rapport d/S ainsi on peut augmenter la conductivité simplement en réduisant la distance entre les électrodes et en augmentant leur surface .

3-7- Influence de la distance entre électrodes [13] .

Ce facteur a également une importance dans l'électrodéposition des métaux car : Une augmentation de la distance entre électrodes peut entraîner la formation de protubérances importantes aux bords des électrodes (figure 8c) à cause d'une concentration plus importante des lignes de courant en ces points .

Ainsi une diminution de la distance entre électrodes peut éviter le développement dendritique au bord des électrodes et peut entraîner une augmentation de la conductivité .

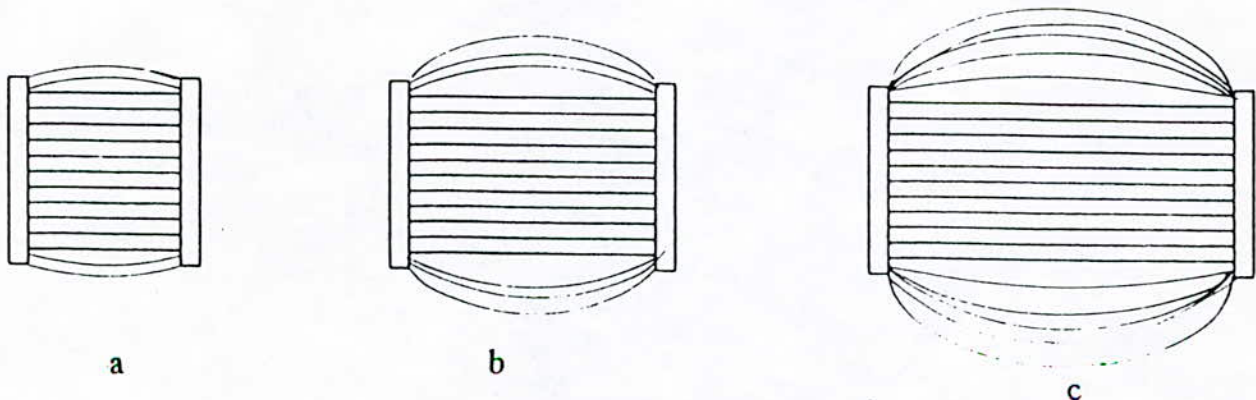


Figure 8 : Distance entre électrodes (13)

**PARTIE
EXPERIMENTALE**

Chapitre IV

CHAPITRE 4 : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Dans ce chapitre nous allons décrire toutes les techniques expérimentales utilisées dans cette étude , en présentant d'abord le dispositif expérimental suivie du mode opératoire et enfin les techniques utilisées pour la caractérisation du dépôt obtenu .

4-1- Présentation du dispositif expérimental .

La récupération de l'étain par voie électrolytique nécessite la réalisation d'une chaîne d'électrolyse (figure 9) regroupant les éléments suivants :

- un générateur électrique qui est la source de courant continu nécessaire à la réalisation de l'électrolyse .
- des appareils de mesure de la tension et du courant , et de contrôle du pH du bain .
- une cellule d'électrolyse (figure 10) .

4-1-1- Bain électrolytique .

Le bain alcalin utilisé pour la récupération d'étain est une solution aqueuse de soude de 10 g/l et de pH = 12 , mais une quantité de 0.05 g/l de gélatine est ajoutée au bain pour certains essais dans le but de réduire éventuellement l'adhérence du dépôt .

4-1-2- Dispositif de chauffage et de contrôle de la température du bain .

Le chauffage et l'agitation du bain électrolytique sont assurés par un agitateur magnétique chauffant , le maintien à la température désirée est réalisé à l'aide d'un bain thermostaté (figure 10).

Le contrôle de la température est assuré par un thermomètre à mercure plongé dans le bain .

4-2- Mode opératoire .

4-2-1- Préparation des électrodes .

a-anode :

La préparation des anodes s'est faite en deux étapes :

Première étape : dans cette étape , nous avons effectué plusieurs essais afin d'éliminer le revêtement organique (vernis de type polytéréphtalate d'éthylène "PET"(15) plus l'impression) sur le fer blanc prélevé sur des plaques provenant des déchets urbains (bidons d'huile , boîtes de conserve)

Les différents essais sont résumés dans le tableau (2) .

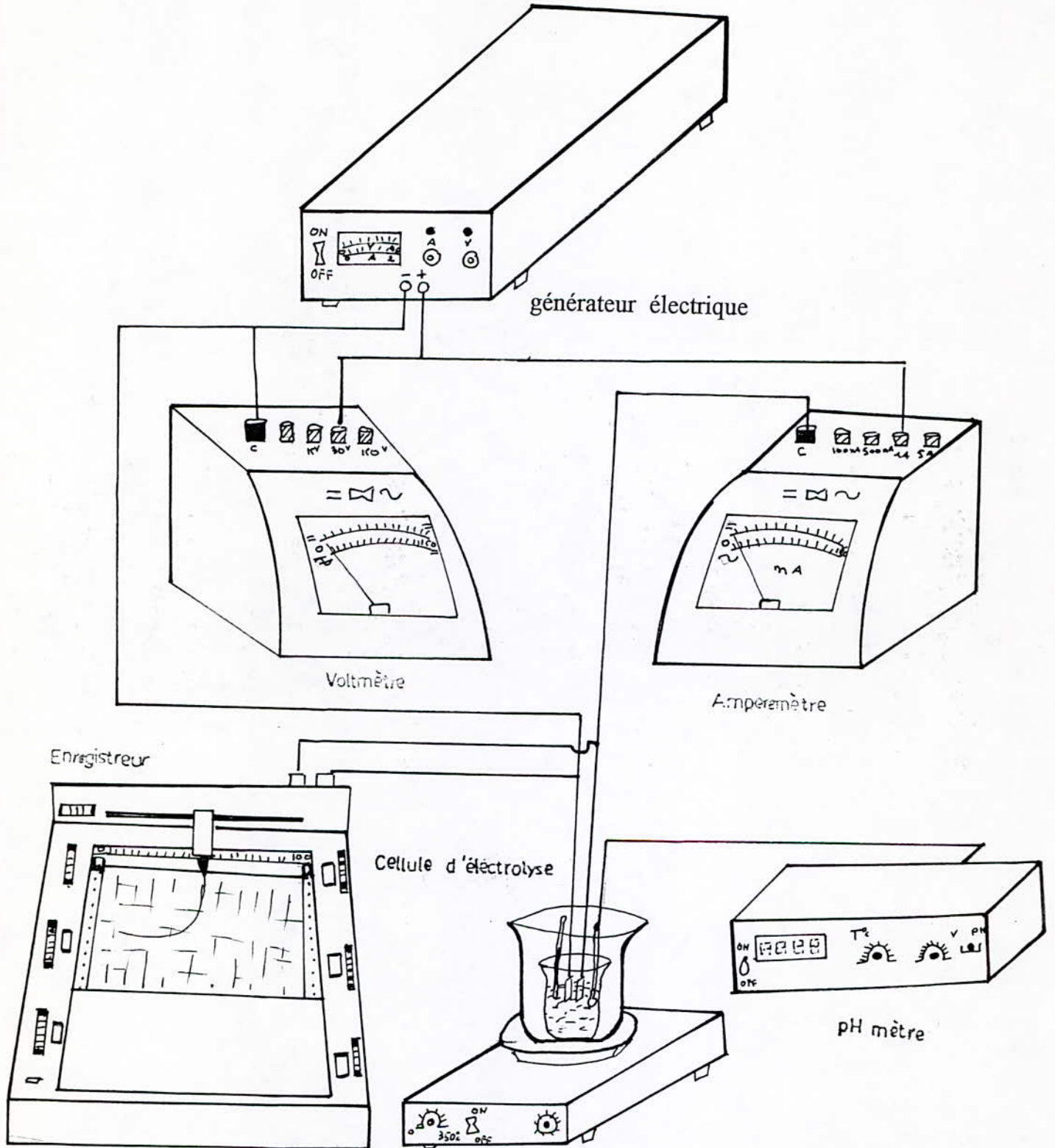


figure 9 dispositif expérimental

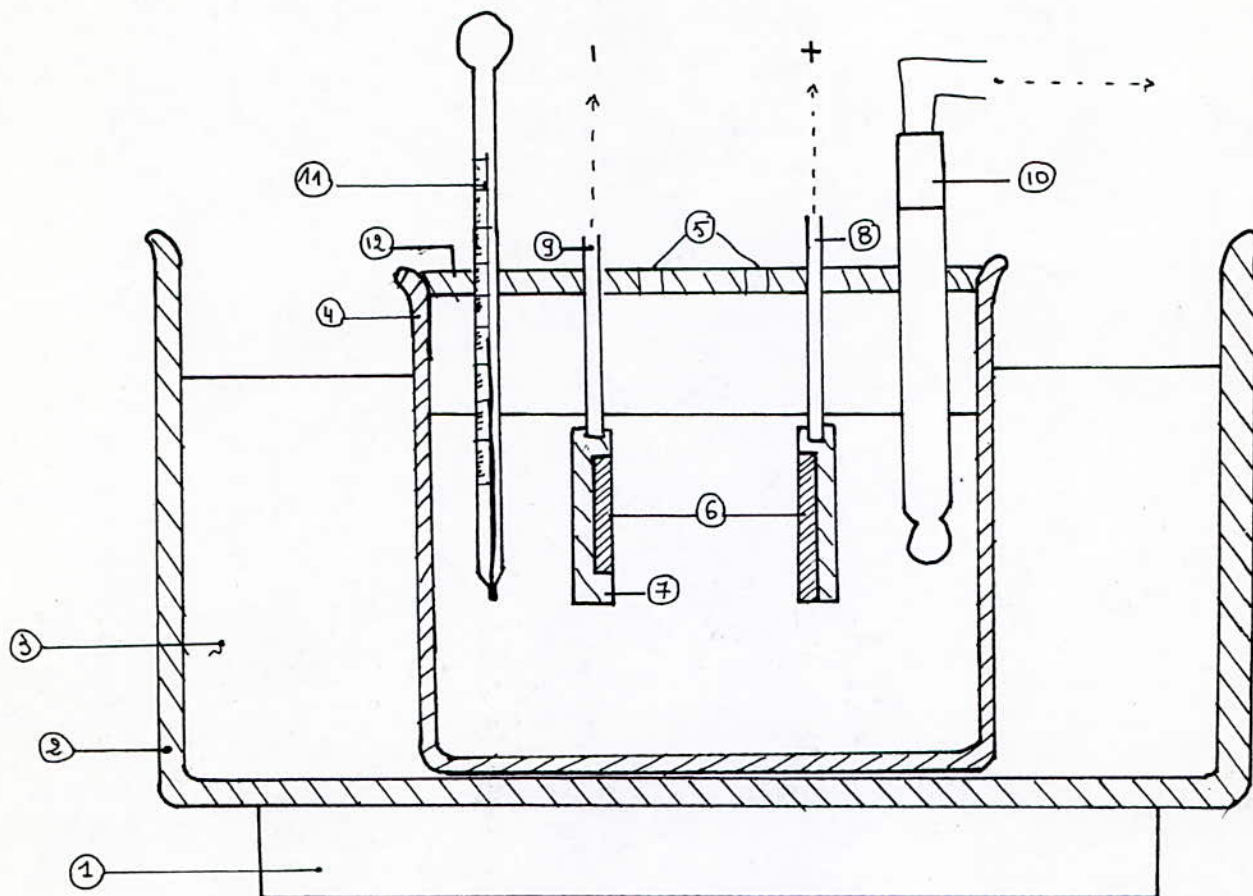


figure 10 cellule de récupération électrolytique de l'étain (14)

- 1 - Plaque chauffante
- 2 - Bac métallique
- 3 - Eau du robinet
- 4 - Cuve à électrolyse
- 5 - Orifices pour le réglage de la distance entre les électrodes
- 6 - Electrodes
- 7 - Résine d'enrobage
- 8 - Fil électrique vers la borne positive
- 9 - Fil électrique vers la borne négative
- 10- pHmètre
- 11- Thermomètre
- 12- Porte électrodes

Type d'essai	Résultat obtenu
1- essai mécanique (polissage)	élimination du revêtement organique mais accompagné d'une petite couche d'étain.
2- essai par chauffage - direct - à 100 °C dans l'eau	-élimination du revêtement et disparition de l'étain -revêtement organique non éliminé
3- essai chimique - dégraissage au trichloroéthylène - décapage au NaOH (2 mn) - immersion dans HNO ₃ (2 mn)	dégradation de la plaque du fer-blanc sans pour autant une élimination organique complètement de l'impression.
4- essai par frottement avec coton imbibé de dissolvant pour vernis à ongle	élimination du revêtement organique
5-essai d'immersion dans le dissolvant pendant 10 h	revêtement non éliminé

Tableau 2 : différents méthodes d'essais d'élimination du revêtement organique sur le fer blanc .

En résumé, le seul essai qui a donné des résultats satisfaisant est l'essai 4 .
Cependant , pour notre étude, nous avons utilisé des déchets de fer blanc brut sans revêtement organique provenant de l'EMB (entreprise nationale d'emballage métallique) avec un taux d'étain de 5.2 g/m² .

Deuxième étape : cette étape consiste à préparer les plaques de fer-blanc pour être utilisées comme anodes .

Les plaques en fer blanc sont découpées , enrobées, en laissant une surface de 30 cm²(deux faces) permettant de récupérer théoriquement 0.0168 g, mais une surface de 180 cm²(deux faces) permettant de récupérer 0.1008 g a été utilisée

Les électrodes sont perforées afin d'y introduire le fil conducteur les reliant au générateur de courant , puis dégraissées et rincées .

b- cathode :

La préparation des cathodes en acier doux est analogue à celle des plaques en fer-blanc, à la différence de la surface active qui a été choisie la plus petite possible (0.75 cm²) pour avoir les plus grandes densités de courant de dépôt . Toutes les cathodes sont passées au polissage grossier afin d'éliminer toute trace d'oxyde antérieurement formée .

Quelques pesées ont été effectuées pour quelques cathodes avant et après l'opération de récupération en vu de déterminer la masse récupérer d'étain .

Les électrodes sont disposées en fonction de la surface choisie des anodes . Pour les grandes surfaces , les électrodes sont disposées suivant la figure (11-a), et pour les petites surfaces suivant la figure (11-b) .

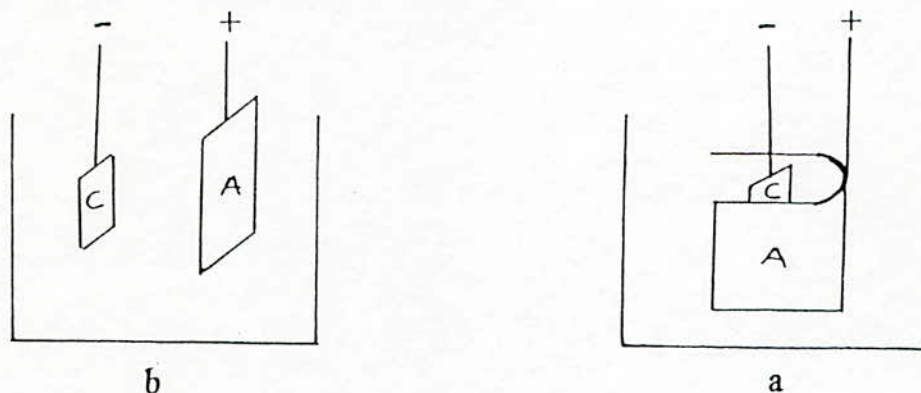


Figure 11 : Disposition des électrodes dans la cellule .

A : anode
C : cathode

4-2-2 Essais préliminaires .

Avant d'aborder les essais concernant la récupération d'étain, il nous a été nécessaire d'effectuer quelques essais préliminaires tels que celui de la détermination de la tension de décomposition de l'électrolyte, ainsi que du potentiel de dissolution et de la courbe de polarisation du fer blanc afin de les comparer à ceux du fer-désétamé (4-2-5) , pour s'assurer de la qualité du désétamage.

a-détermination de la tension de décomposition de l'électrolyte .

La tension de décomposition de l'électrolyte est la tension minimale qu'on applique aux bornes d'une cellule d'électrolyse à partir de laquelle la décomposition de l'électrolyte devient notable et l'électrolyse proprement dite débute .

Ainsi pour la récupération électrolytique de l'étain, la solution utilisée a une tension de décomposition (figure12) de $1.77 \text{ v/ Ag-Agcl} = 2.058 \text{ v/ENH}$ mesurée entre deux électrodes de platine par rapport à une électrode de référence Ag-Agcl.

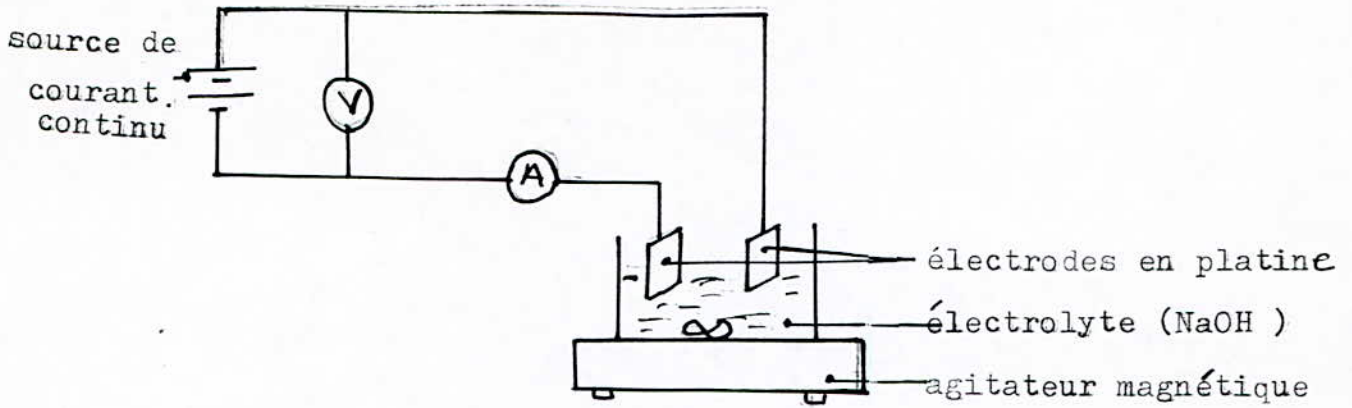


Figure 12 : Dispositif experimental de mesure de la tension de decomposition

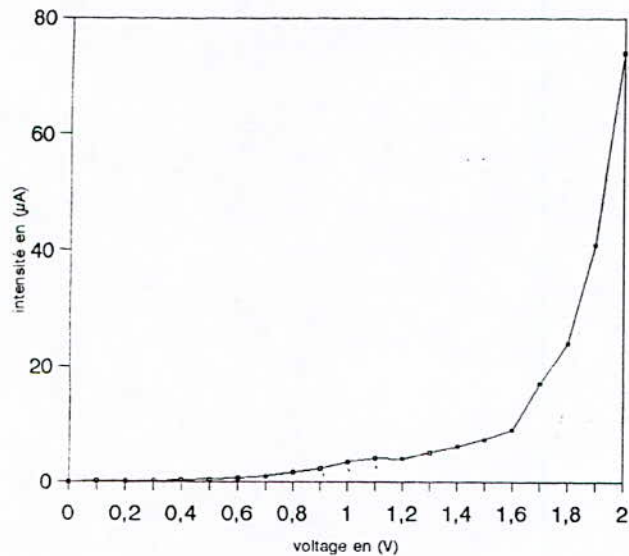


Figure 13 : courbe intensité-potentiel
(10 g/l de NaOH ; T:20°C)

Conclusion : Les tensions appliquées entre électrodes pour effectuer l'électrolyse doivent dépasser 2.058 V

b- détermination du potentiel de dissolution du fer-blanc .

Le potentiel de dissolution du fer-blanc dans une solution de NaOH de 10g/l, à la température de 20°C est déterminé à l'aide du montage de la figure 14 .

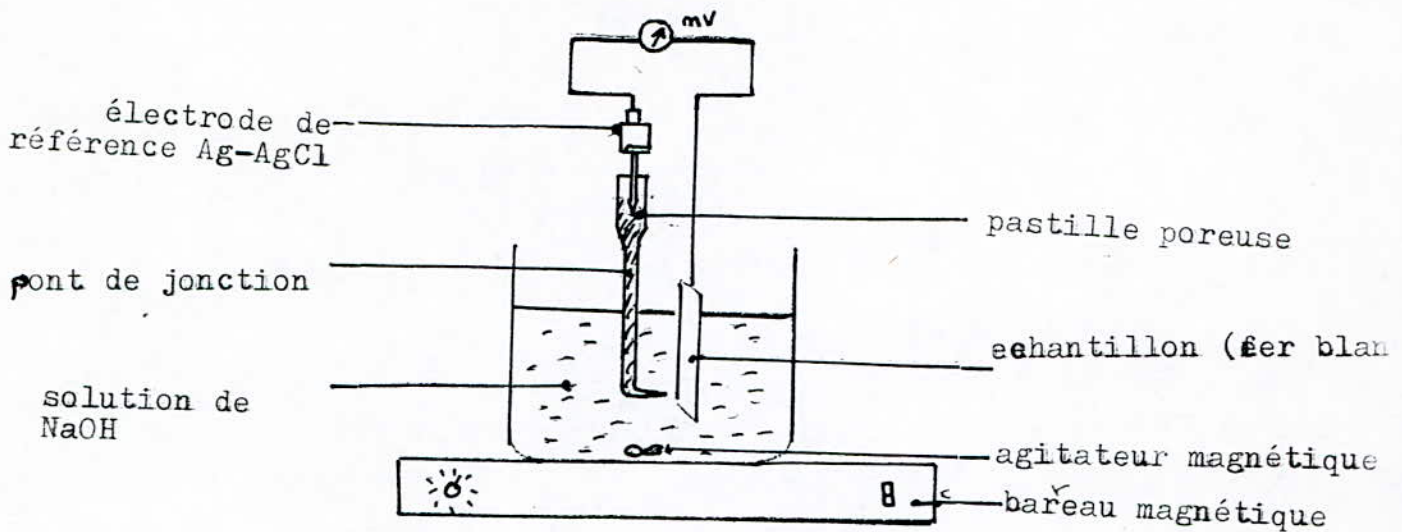


Figure 14 : dispositif de mesure du potentiel de dissolution

La mesure du potentiel de dissolution permet de constater qu'une valeur stationnaire n'est pas rapidement atteinte (figure 15). En effet, au moment où le métal (fer blanc) est plongé dans la solution, celle-ci ne contient pas d'ions du métal si bien qu'un potentiel stationnaire est long à atteindre.

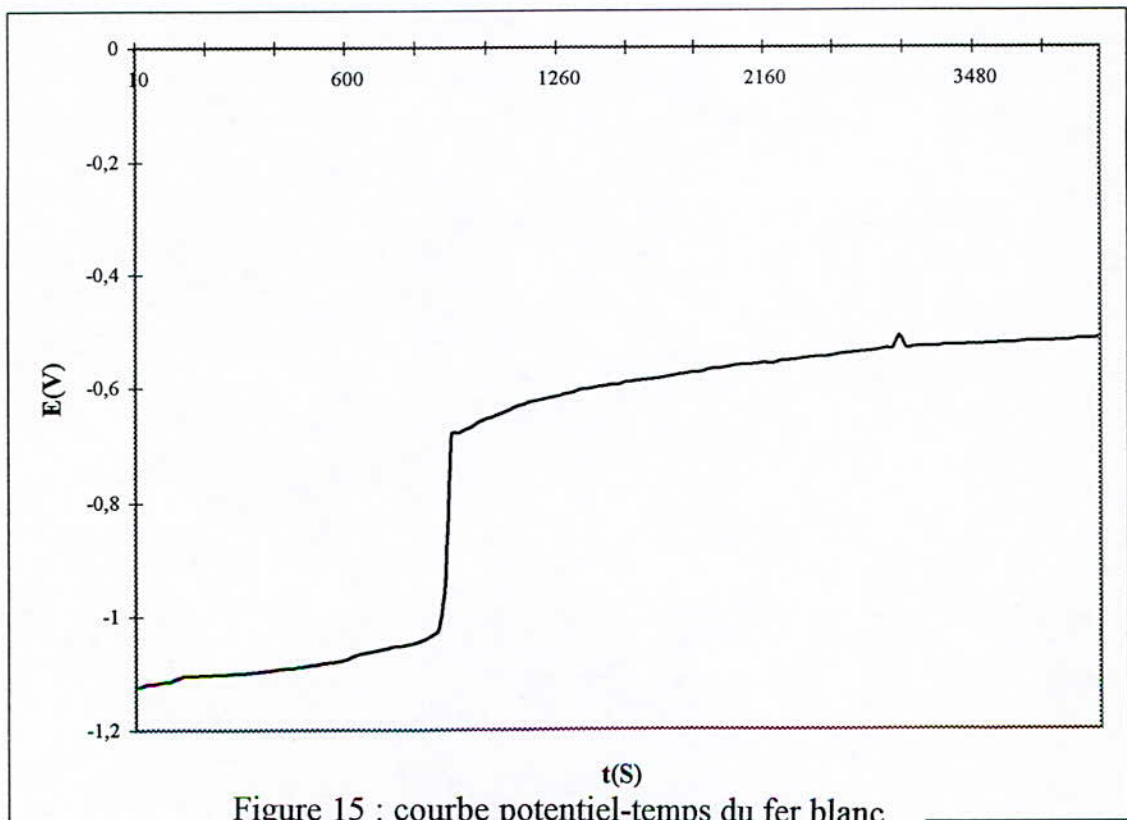


Figure 15 : courbe potentiel-temps du fer blanc .
(10g/l de NaOH ; T:20°C)

Ainsi la mesure a donné un potentiel de dissolution du fer blanc dans la solution basique

$$E_d(\text{fer-blanc}) = -0.526 \text{ v/Ag-Agcl} = -0.238 \text{ v/ENH}$$

$$\text{Avec } E_{\text{Ag-Agcl/ENH}} = 0.288 \text{ v}$$

Discussion : La figure 15 montre l'évolution du potentiel de dissolution en fonction du temps du fer blanc . En effet le potentiel devient de plus en plus noble c'est-à-dire qu'il y a passivation du métal par formation à sa surface d'un produit insoluble protecteur .

c- Détermination de la courbe intensité-potentiel du fer-blanc :

La figure 16 présente le dispositif expérimental nécessaire pour permettre de tracer la courbe de polarisation Intensité-potentiel du fer blanc en milieu alcalin .

La courbe $I = f(E)$ est enregistrée en utilisant la méthode potentiocinetique, qui consiste à effectuer un balayage de tension dans l'intervalle de -1.33 à 0.2 v avec une vitesse de balayage de 0.5 mv/s entre la plaque en fer-blanc (surface active de 1 cm^2) et l'électrode de référence Ag-Agcl , le courant est mesuré entre le fer-blanc et l'électrode de platine à l'aide d'un milliampèremètre .

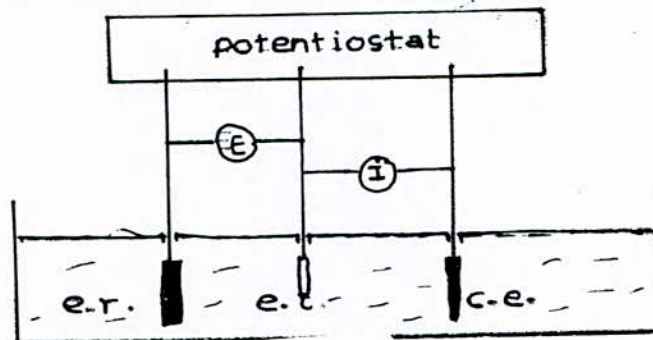


Figure 16 : dispositif expérimental de détermination de la courbe intensité - potentiel

e-r : électrode de référence Ag-Agcl

e-t : électrode de travail (fer blanc)

c-e: électrode de platine

solution désaérée de NaOH de 10 g/l (barbotage à l'argon pendant 15 mn)

Une fois l'expérience effectuée on trace la courbe logi-E (figure 17) avec i : densité de courant (A/m^2)

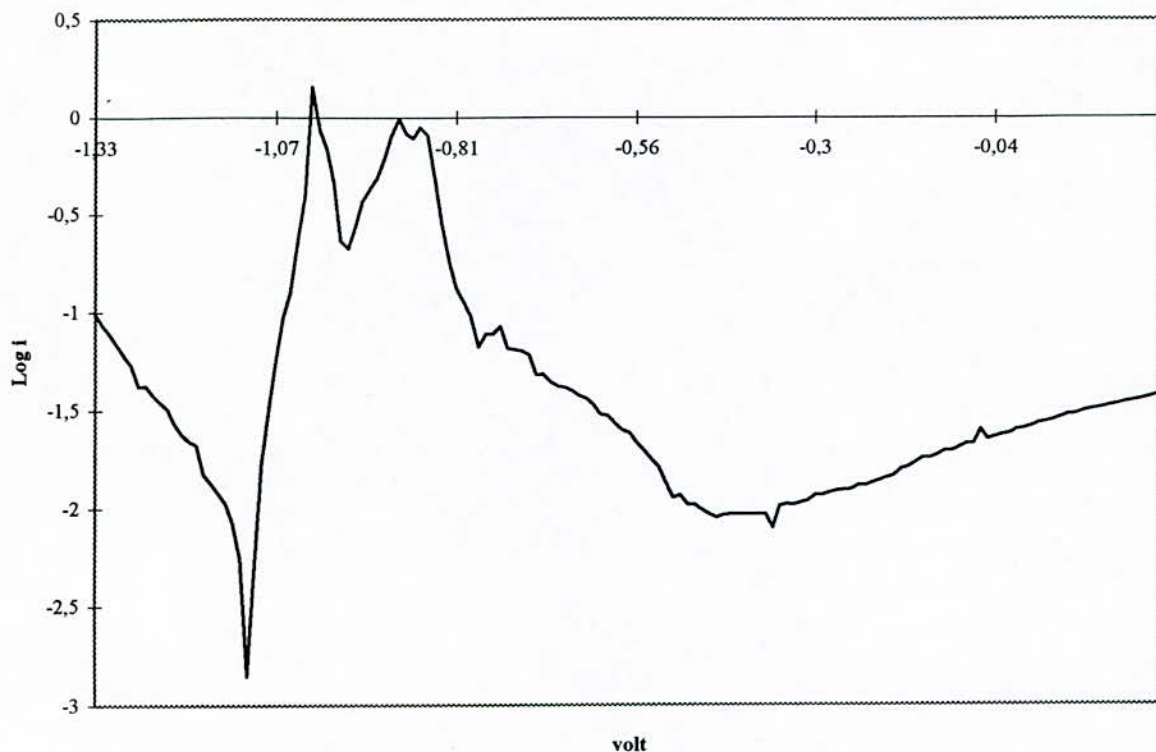


figure 17 : courbe de polarisation (logi-E) du fer-blanc :
(10g/l de NaOH ; T:20°C)

4-2-3- Séries d'essai .

le tableau 3 représente la première série d'essais effectués .

T(C°)	25	45	60					
d(cm)	3	3	2	3			4	
i(A/m ²)	600	600	600	100	200	400	600	600

tableau 3 : première série d'essais effectués
(10g/l de NaOH ; T = 40mn ; cathode : acier)

Avec d: distance entre électrodes

Le tableau 4 représente la deuxième série d'essai, que consiste à étudier l'influence de nature de la cathode .

nature de la cathode.	$i(A/m^2)$	$T(^{\circ}C)$	$d(cm)$
Zn	600	60	3
pb			

tableau 4 : deuxième série d'essais effectués.
(10 g/l de NaOH ; T: 40mn)

4-2-4- essais complémentaires .

Ces essais servent à faciliter l'interprétation des résultats obtenus et à compléter les essais effectués auparavant (4-2-2)

a- détermination du potentiel de dissolution du fer-désétame:

Le dispositif de mesure des potentiels de dissolution du fer-désétame est analogue à celui de la figure 14.

Le fer désétamé est issu des conditions opératoires suivantes .

$i : 600 A/m^2$

$T : 60^{\circ}C$

$d : 3 cm$

$t : 40 mn$

NaOH : 10g/l

La mesure , déterminée à partir de la figure 18 , a donné un potentiel de dissolution .

$E_d(\text{fer désétamé}) = -0.830 v/Ag-AgCl = - 0.092 v/ENH$

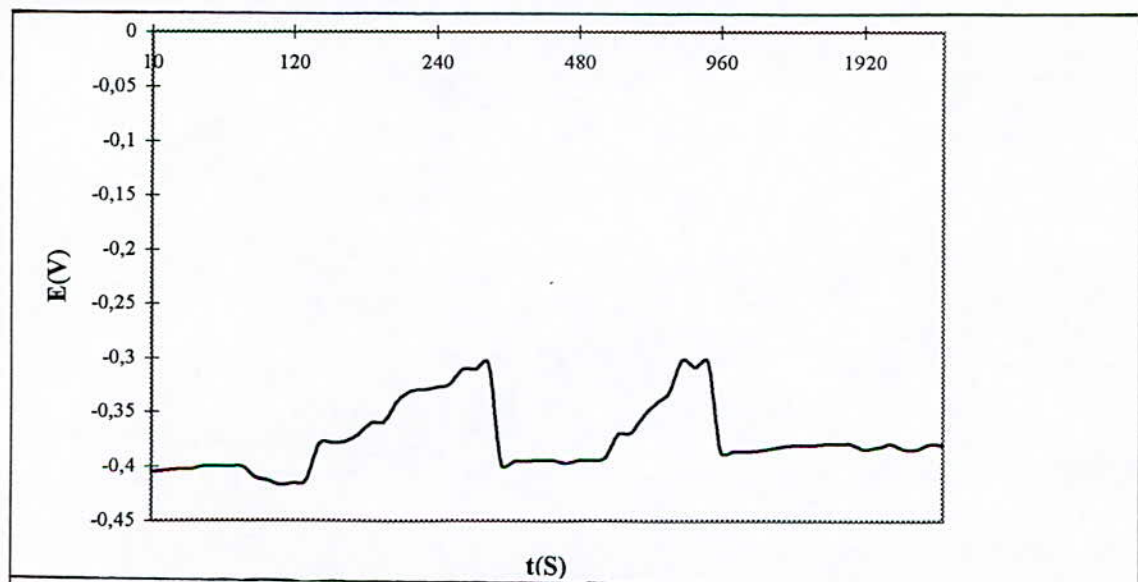


Figure 18 : courbe potentiel - temps du fer désétamé

Discussion: La figure 18 montre l'évolution du potentiel de dissolution en fonction du temps du fer désétamé, cette courbe est différente de la figure 15 du fer blanc. En effet le potentiel devient noble puis se déplace vers des valeurs plus négatives suivies d'une augmentation du potentiel une deuxième fois, suivie enfin d'un déplacement du potentiel vers des valeurs plus négatives. C'est le cas lorsqu'au moment de son immersion, le métal est recouvert d'une couche protectrice, celle-ci se développe pendant un temps plus ou moins long, puis est détruite. Le métal est alors mis à nu, et il y a attaque continue du métal.

b- détermination de la courbe intensité - potentiel du fer désétamé :

Le dispositif et la méthode utilisés pour la détermination de la courbe de polarisation ($\log i - E$), figure 19 du fer-désétamé sont analogues à ceux utilisés dans le (4-2-2-c)

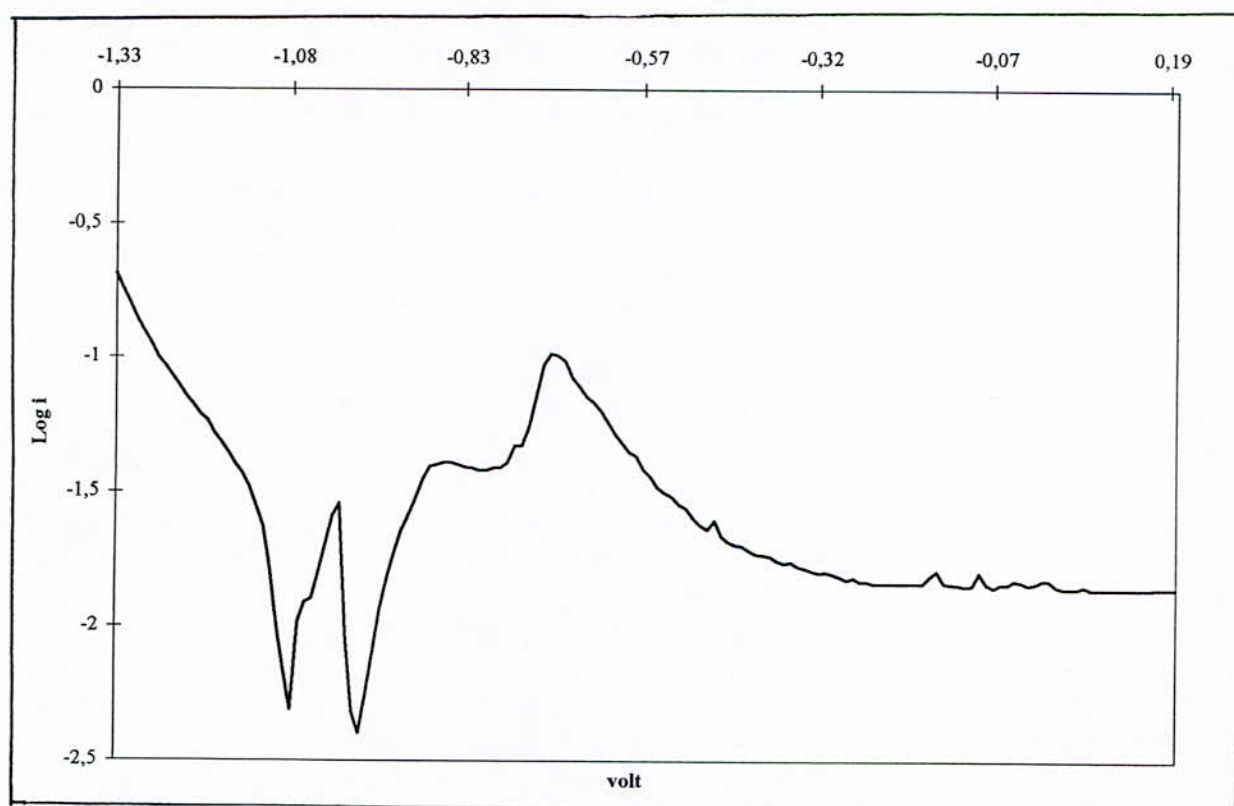


Figure 19 : courbe de polarisation ($\log i - E$) du fer-désétamé .
(10g/l de NaOH ; T:20°C)

conclusion: En comparant les courbes intensité-potential et les courbes (potential-temps) permettant de déterminer les potentiels de dissolution, du fer étamé et du fer désétamé, on conclut que le désétamage a bien eu lieu.

c- détermination de la conductivité de solution :

La figure 20 présente le dispositif permettant de mesurer la conductivité de la solution de NaOH à 10g/l pour différentes températures (de 25 à 60 °C). Les résultats obtenus sont présentés dans le chapitre 5.

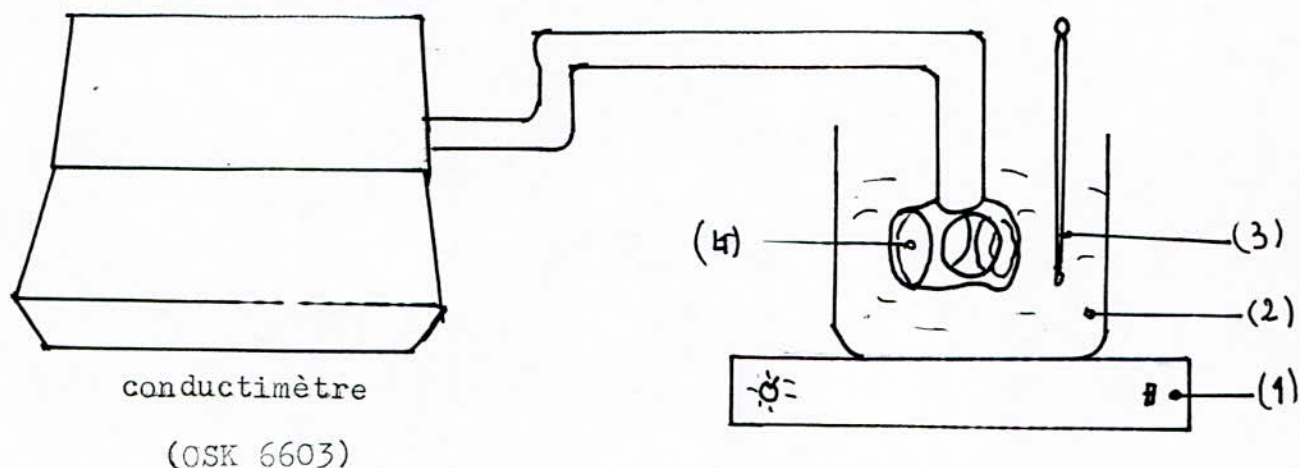


Figure 20 : Dispositif de mesure de la conductivité de la solution de NaOH à 10 g/l

- (1) plaque chauffante
- (2) solution de NaOH à 10 g/l
- (3) thermomètre
- (4) cellule de conductivité.

4-2-5- Caractérisation .

a- Observations micrographiques .

pour caractériser la nature du dépôt obtenu nous avons effectué des observations au microscope optique et au microscope électronique à balayage .

* observation au microscope optique .

Avant d'effectuer l'observation l'échantillon (cathode) est découpé transversalement et enrobé , pour permettre de distinguer le substrat et le dépôt . L'examen métallographique se fait après un polissage et une attaque pendant 10 s au nital.

Nous avons également effectué une observation des surfaces des dépôts bruts sans polissage ni attaque , avec un grossissement utilisé de 200 fois , les observations ont en lieu au laboratoire de métallographie de l'UDF-SNVI de Réghaia .

* observation au microscope électronique à balayage (MEB) :

Des cathodes ont été utilisées pour effectuer l'observation morphologique au microscope électronique à balayage de type "Phillips - SEM 505". L'échantillon est étalé puis collé sur un porte échantillon avant d'effectuer l'observation, faite sous une différence de potentiel de 30.2 kv

Les observations ont été effectuées au laboratoire d'analyse et de simulation du HCR.

b- Mesure de dureté .

Pour caractériser le dépôt obtenu nous avons effectué des mesures de dureté sur le dépôt et sur le substrat.

Nous avons utilisé un duromètre de marque " LECO-TR .240 " du laboratoire de métallurgie (ENP).

Pour une bonne reproductibilité des résultats les paramètres des essais sont :

- Pénétrateur en bille
- Charge appliquée 60 kgf

c- Analyse chimique .

Pour une caractérisation complète des produits obtenus, nous avons analysé le dépôt et déterminé la nature du précipité obtenu.

Pour analyser le dépôt obtenu, nous avons utilisé la méthode d'analyse des rayons X par dispersion d'énergie EDAX effectuée au laboratoire du CDM de DRARIA..

Pour la détermination de la nature du précipité obtenu lors de l'électrolyse, nous avons utilisé la bibliographie par manque de moyens.

4.2.6 Opération de récupération de l'étain .

Une fois le circuit fermé (figure 9), on constate un dégagement de gaz intense au niveau des électrodes (cathode et anode), qui s'estompe au fur et à mesure que le dépôt se forme (le dégagement d'oxygène à l'anode est moins intense que le dégagement d'hydrogène à la cathode) ce qui va affecter le rendement cathodique, c'est-à-dire que la quantité d'étain qui passe en solution est supérieure à celle qui se dépose.

On constate qu'après chaque opération d'électrolyse une coloration jaune de la solution avec formation d'un précipité jaune-orange.

Il faut remarquer aussi, que la durée choisie pour effectuer l'électrolyse dépasse largement le temps théorique nécessaire au dépôt, qui est de 3 mn déterminé à partir de la loi de Faraday (Annexe 2) aux conditions expérimentales ($i: 100A/m^2$, $Q_{th}: 0.1008g$ d'étain)

Et enfin, la récupération de l'étain des cathodes s'est faite mécaniquement en les grattant avec une lame. Les quantités d'étain obtenues sont très faibles.

L'opération de récupération est effectuée avec aisance sur les cathodes en acier, car un grattement léger a suffi à réduire le dépôt en poudre, contrairement aux cathodes en Zn et en Pb.

4-3- Problèmes rencontrés .

Lors du déroulement de l'électrolyse, un des problèmes rencontrés s'est situé lors de l'augmentation de la densité de courant qui a nécessité une augmentation simultanée de la tension appliquée à la cellule , ce qui nous a conduit à travailler à des tensions élevées (démarrant à partir de 20 à 30 v) . Mais le problème majeur a été la qualité du dépôt obtenu , que nous voulions sous forme de poudre ou de film qui se décolle facilement, pour y remédier. Pour améliorer nos résultats , nous avons utilisé plusieurs méthodes :

- ajout au bain une petite quantité de gélatine .
 - recouvrement de la surface active de la cathode avec une résine de type Agar-Agar .
 - augmentation de la surface de l'anode .
- Enfin, le dépôt obtenu a été plus ou moins adhérent mais récupérable par grattage

Chapitre V

CHAPITRE 5 : RESULTATS ET INTERPRETATION

Dans ce chapitre nous allons présenter et interpréter les résultats morphologiques et énergétiques en fonction des paramètres opératoires .

5-1- Présentation des résultats expérimentaux .

5-1-1- Présentation du dépôt obtenu .

Le dépôt obtenu lors de la récupération électrolytique de l'étain est un dépôt mat ,régulier (figure 21) sur la face de la cathode avec des protubérances sur les bords de la cathode présentées sous forme de zones plus sombres que sur la face .

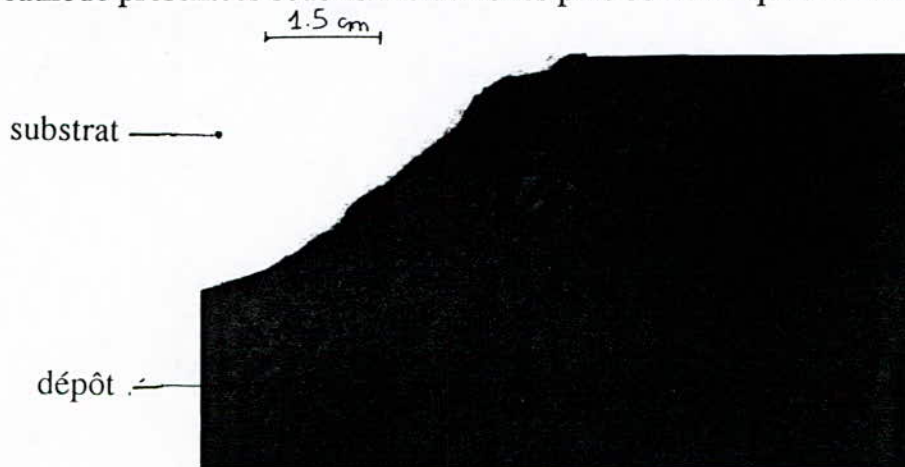


Figure 21 : dépôt électrolytique d'étain sur l'acier .
(vue de dessus)

Une observation transversale du dépôt montre un film noir irrégulier très mince d'une épaisseur moyenne de 5.41μ (Figure 22)

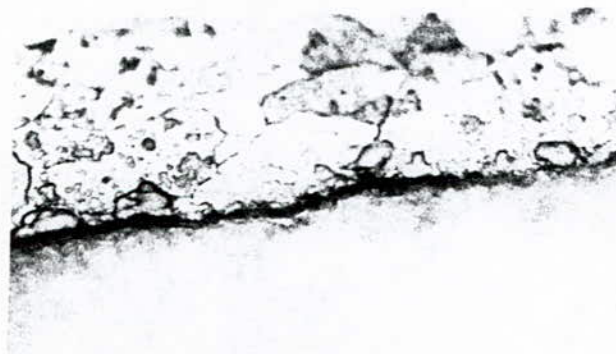


Figure 22 : Observation transversale du dépôt
(attaque au nital , grossissement 200)

5-1-2- Résultats de mesure de dureté .

Les duretés moyennes faites directement sur le dépôt et sur le métal de base (acier) sont respectivement 23.1 HV et **215 HV** (charge de 60 kgf) .
Ces résultats montrent que le dépôt obtenu est moins dur que le substrat qui est un acier doux .

5-1-3- Résultats de l'analyse chimique .

a- analyse du dépôt :

L'analyse du dépôt au spectromètre (EDAX) a montré l'existence exclusive d'étain dans le dépôt (figure 23) , ce qui confirme le résultat de la mesure de dureté , étant donné que l'étain est un métal doux et ductile (voir annexe 3) .

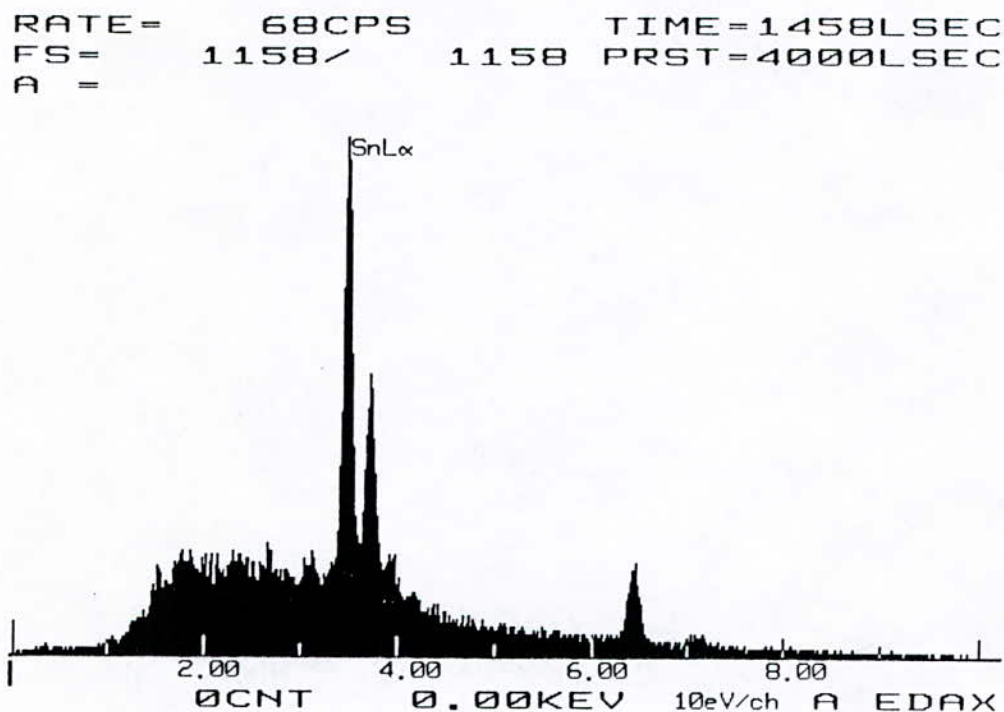


Figure 23 : résultat de l'analyse par l'EDAX du dépôt

b-nature du précipité

Le raisonnement suivant se fera sans l'apport d'analyse expérimentale .
D'après les références bibliographiques (7,16) le précipité obtenu devrait être un hydroxyde ferrique (Fe(OH)₃) avec probablement de l'hydroxyde stannique (Sn₂,2H₂O) vu la couleur du précipité obtenu .

.Le précipité (Fe(OH)₃) est formé dans les bases fortes par réaction de NaOH avec l'ion Fe³⁺

selon la réaction suivante :



A noté que le fer formant le précipité provient de la couche d'alliage étain-fer (chapitre1) du fer blanc .

5-1-4- Présentation des résultats de la pesée .

Les résultats obtenus de la pesée des cathodes sont résumés dans le tableau 5

i(A/m ²)	m _i (g)	m _f (g)	m (g)
100	8.8139	9.8553	0.0414
400	9.097	9.1657	0.0687
600	9.7645	9.7901	0.0256

Tableau 5 : résultats de la pesée

Avec : m_i , masse initiale de la cathode

m_f , masse finale de la cathode

m_g ,différence entre m_i et m_f

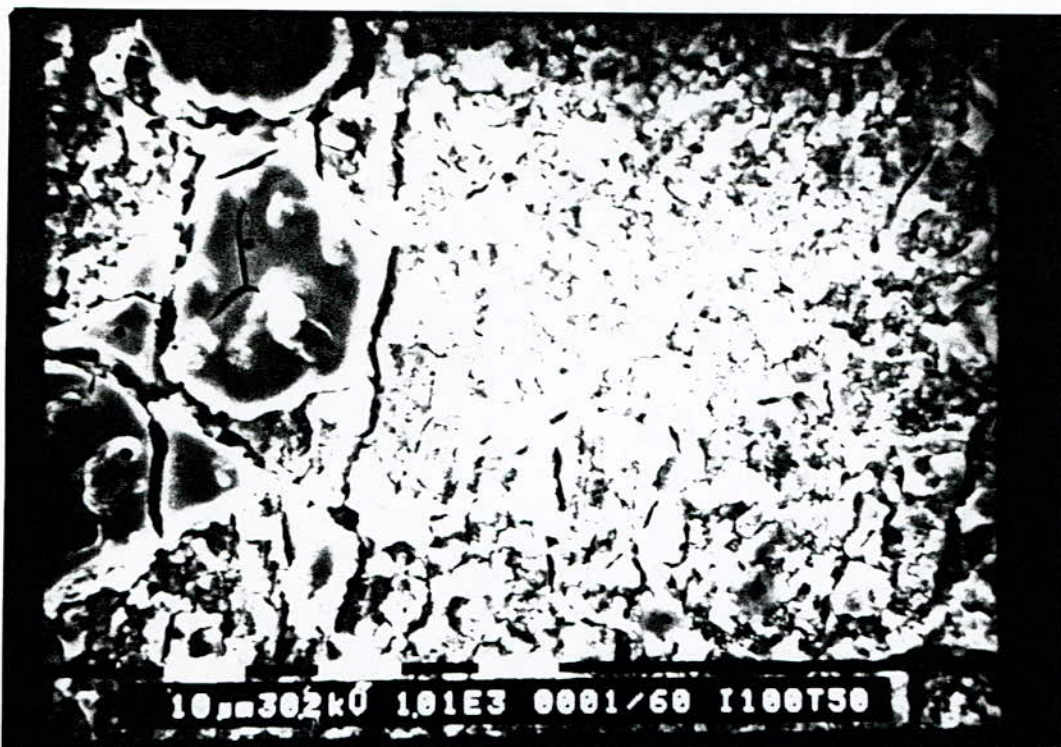
Les résultats montrent qu'à une densité de courant de 600 A/m² , la masse obtenue est relativement faible ce qui correspond à un rendement de récupération de l'ordre 25 % , dû probablement à une perte d'une quantité d'étain en poudre dans la solution électrolytique

5-1-5- Présentation des résultats morphologiques .

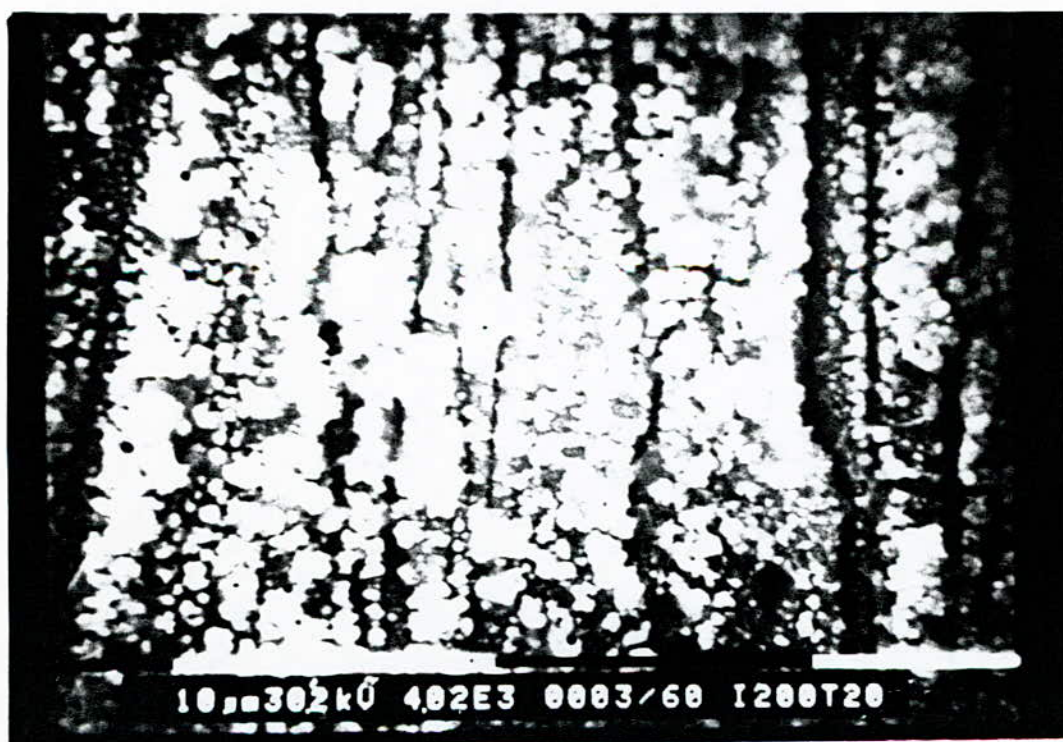
Les résultats présentés concernent l'influence de la densité de courant et de la température sur la morphologie du dépôt .

a- Influence de la densité de courant .

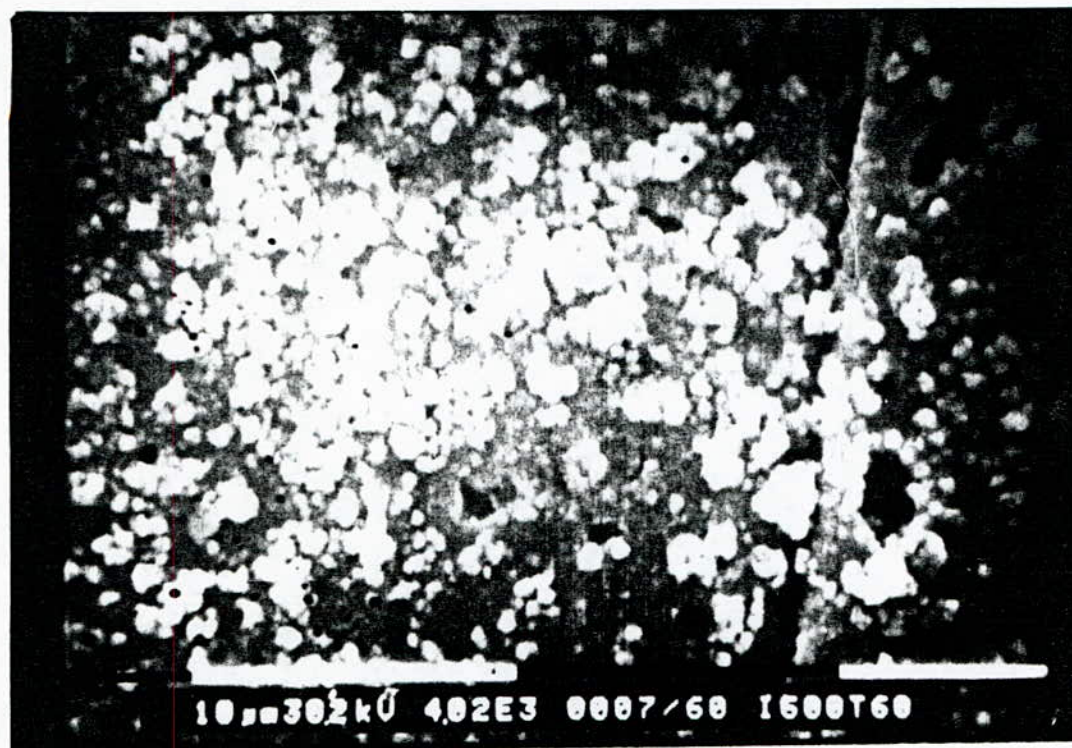
Les micrographies obtenues par observation au microscope électronique à balayage ,montrent l'influence de la densité de courant sur le dépôt .
En augmentant ainsi la densité de courant le dépôt passe d'une forme rocailleuse à une forme pulvérulente sur la face de la cathode (figure 24) , et d'une forme spongieuse à une forme pulvérulente au bord de la cathode (figures 25



$i : 100 \text{ A/m}^2$

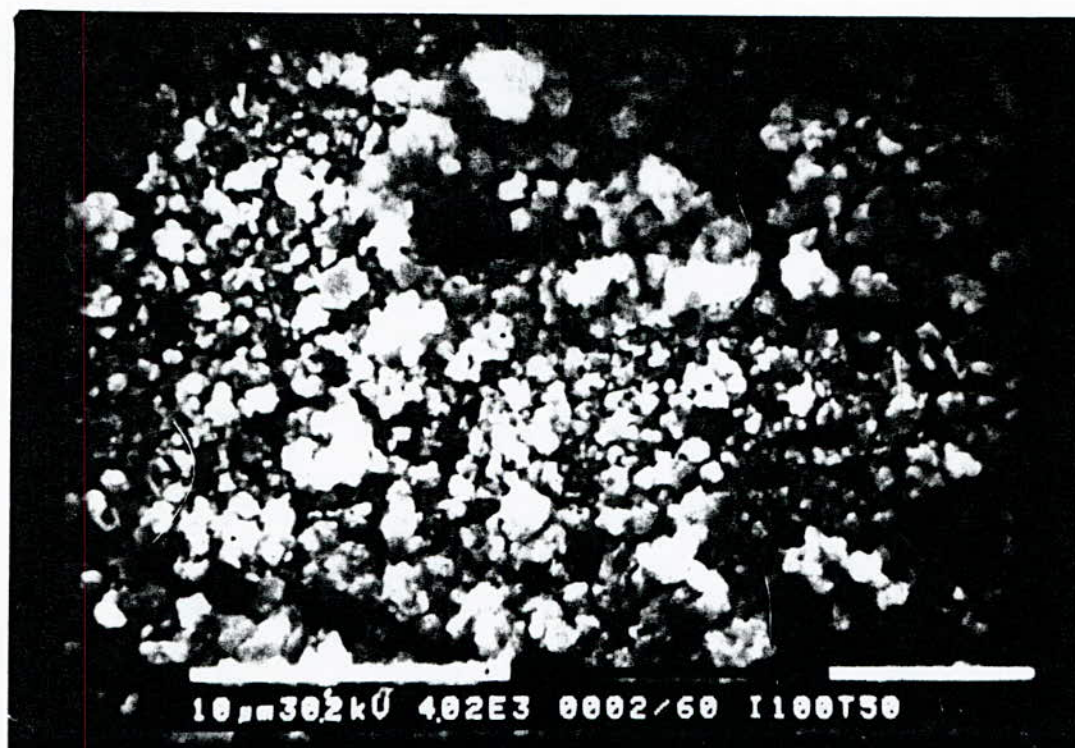


$i : 200 \text{ A/m}^2$

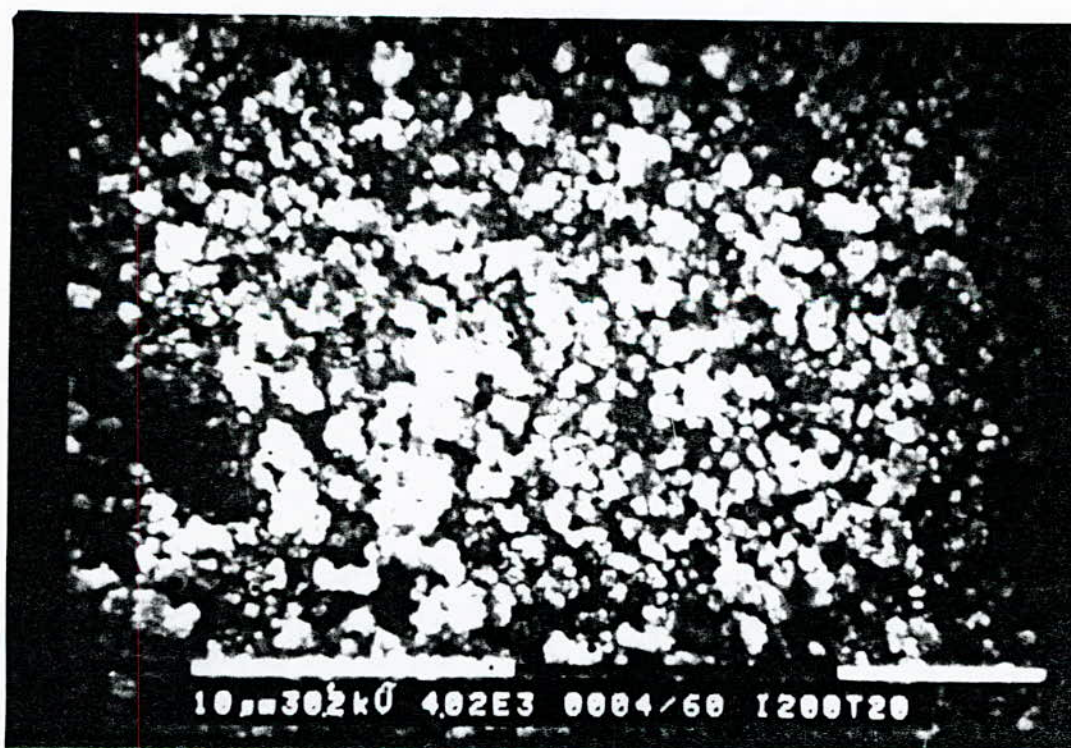


$i : 600 \text{ A/m}^2$

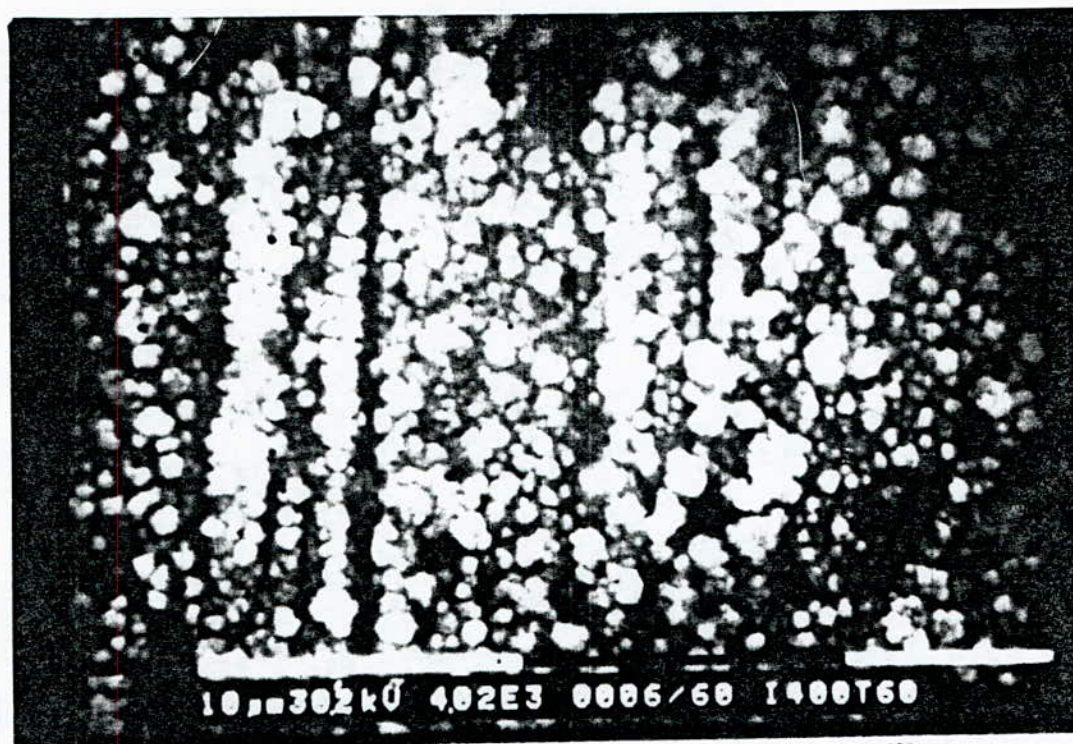
Figure 24 : forme du dépôt sur la face de l'électrode
(T : 60°C ; NaOH : 10g/l ; d:3cm ; t: 40mn ; cathode :acier)



$i : 100 \text{ A/m}^2$



$i : 200 \text{ A/m}^2$



$i : 400 \text{ A/m}^2 + 0,05 \text{ g/l de gélatine}$

Figure 25 : forme du dépôt au bord de l'électrode
(T :60°C ; NaOH :10g/l ; d:3cm ; t: 40mn ; cathode : acier)

b- Influence de la température :

Les microscopies au MEB montrent une évolution nette du dépôt , en effet en augmentant la température la forme du dépôt passe, d'une forme pulvérulente à grains fins à une forme à grain grossier à la face de électrode (figure 26) ,et d'une forme pulvérulente à une forme spongieuse au bord de électrode (figure 27)

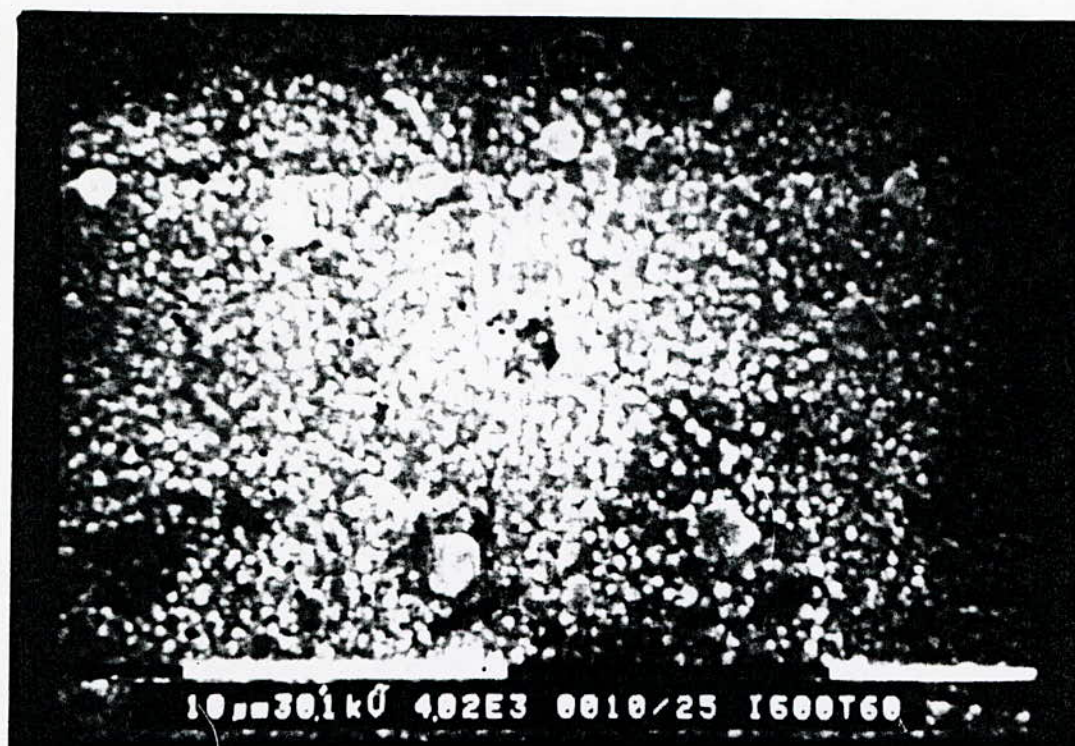


T : 25°C

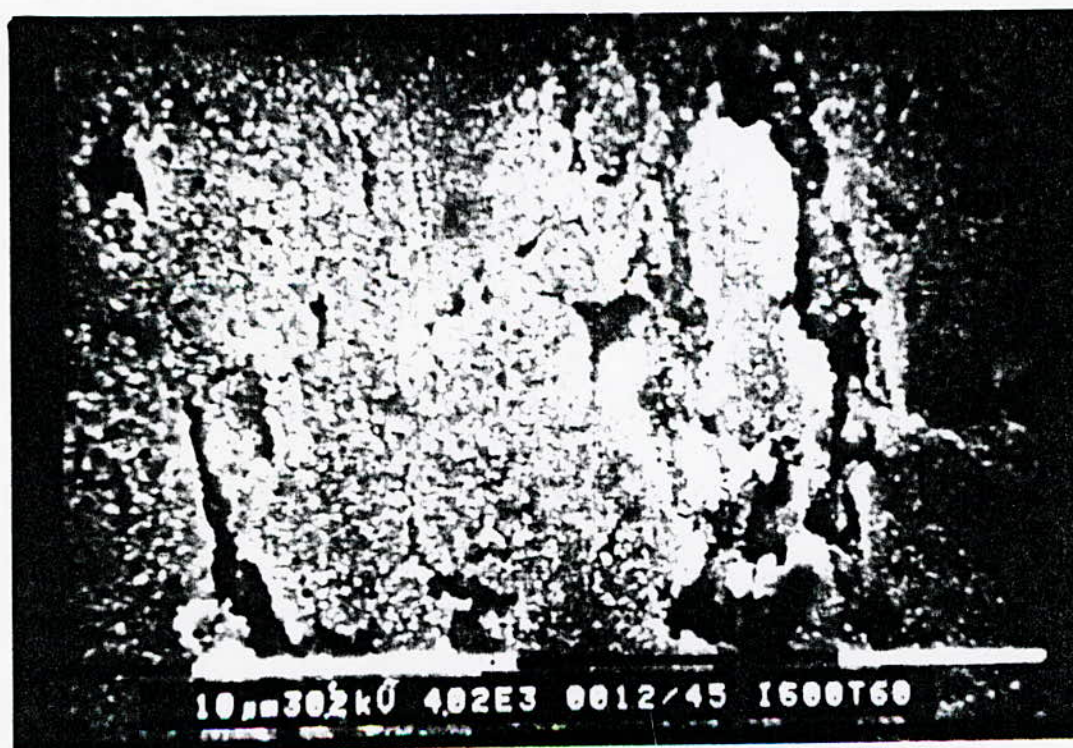


T : 60°C

Figure 26 : forme du dépôt sur la face de l'électrode
(i : 600 A/m² ; NaOH : 10g/l ; d:3cm ; t: 40mn ; cathode : acier)



T : 25°C



T : 45°C

Figure 27 : forme du dépôt au bord de l'électrode
(i : 600A/m² ; NaOH : 10g/l ; d:3cm ; t:40mn ; cathode :acier)

c- Conclusion

On peut résumer l'influence de la densité de courant , la température sur la morphologie (structure et forme) du dépôt dans le tableau 6

Le dépôt En augmentant	évolution de la forme du dépôt	évolution de la structure
La densité de courant	Elle passe d'une forme spongieuse à une forme pulvérulente	Elle est plus fine
La température	Elle passe d'une forme pulvérulente à grains fins à une forme pulvérulente à grains grossiers	Elle est plus grossière

Tableau 6 : Evolution morphologique du dépôt en fonction des des paramètres opératoires .

Ces résultats montrent que si les autres caractéristiques de l'électrolyse sont maintenues constantes , l'augmentation de la densité de courant , ou bien la baisse de la température agissent dans le même sens c'est-à-dire en formant une structure fine , ce qui est en accord avec la théorie des dépôts électrolytiques .

5-1-6- Présentation des résultats énergétiques .

Les résultats présentés concernent l'influence des paramètres opératoires sur l'aspect énergétique de l'électrolyse .

a- effet de la densité de courant

Les figures 28 et 29 représentent respectivement la variation de la tension de la cellule en fonction du temps , pour différentes densités de courant et la tension stabilisée en fonction de la densité de courant .

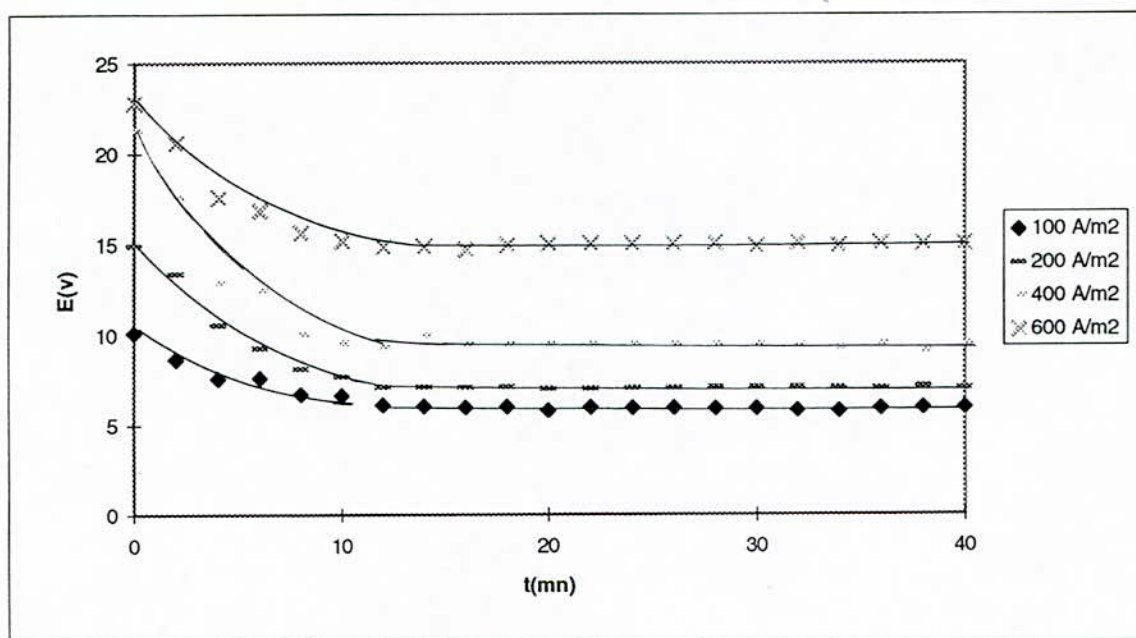


Figure 28: Variation de la tension de la cellule en fonction du temps pour différentes densités de courant

(T:60°C ; 10 g/l de NaOH ; d : 3cm ; t : 40 mn ; cathode : acier)

La figure ci dessus illustre la variation de la tension de la cellule qui a tendance à diminuer au fur et à mesure que l'électrolyse se déroule pour se stabiliser après 20 minutes quelque soit la densité de courant

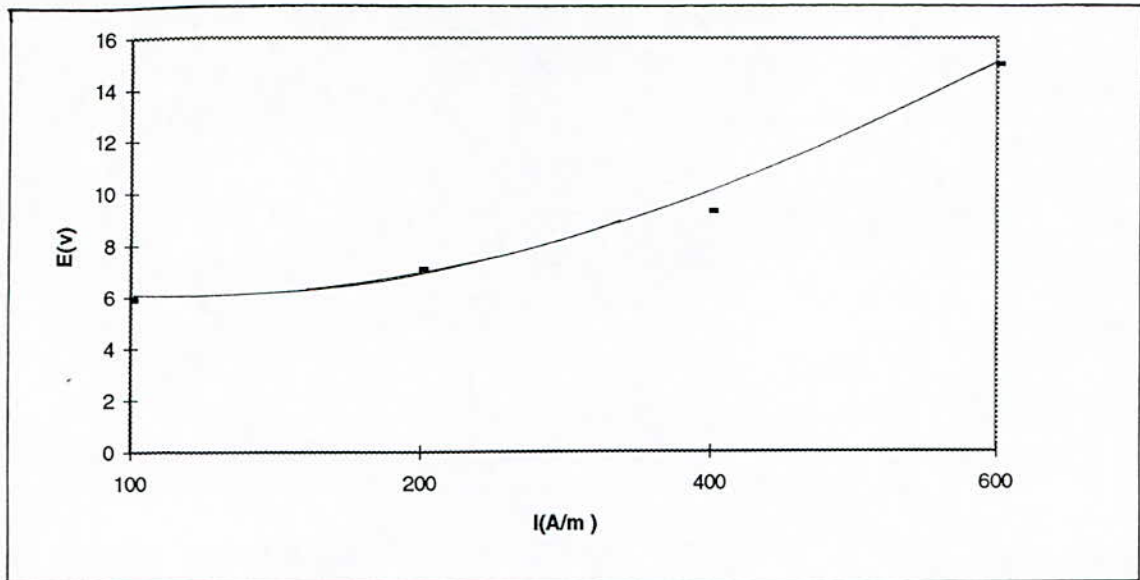


Figure 29: Evolution de la tension stabilisée de la cellule (après 20 mn) en fonction de la densité de courant

La figure 29 montre qu'une augmentation de la densité de courant entraîne une augmentation simultanée de la tension stabilisée de la cellule .

En tenant compte de nos conditions expérimentales (tension de cellule élevée) nous avons calculer l'énergie consommée en kwh/kg pour la production de 1kg d'étain , appelée énergie spécifique , en fonction de la densité de courant , résumé dans le tableau 7

densité de courant (A/m ²)	100	200	400	600
énergie spécifique (kwh/kg)	4.49	5.31	7.11	10.85

Tableau 7: évolution de l'énergie spécifique en fonction de la densité de courant

b- effet de la température :

Les figures 30 et 31 représentent également respectivement la variation de la tension de la cellule en fonction du temps pour différentes températures , et la tension stabilisée en fonction de la température .

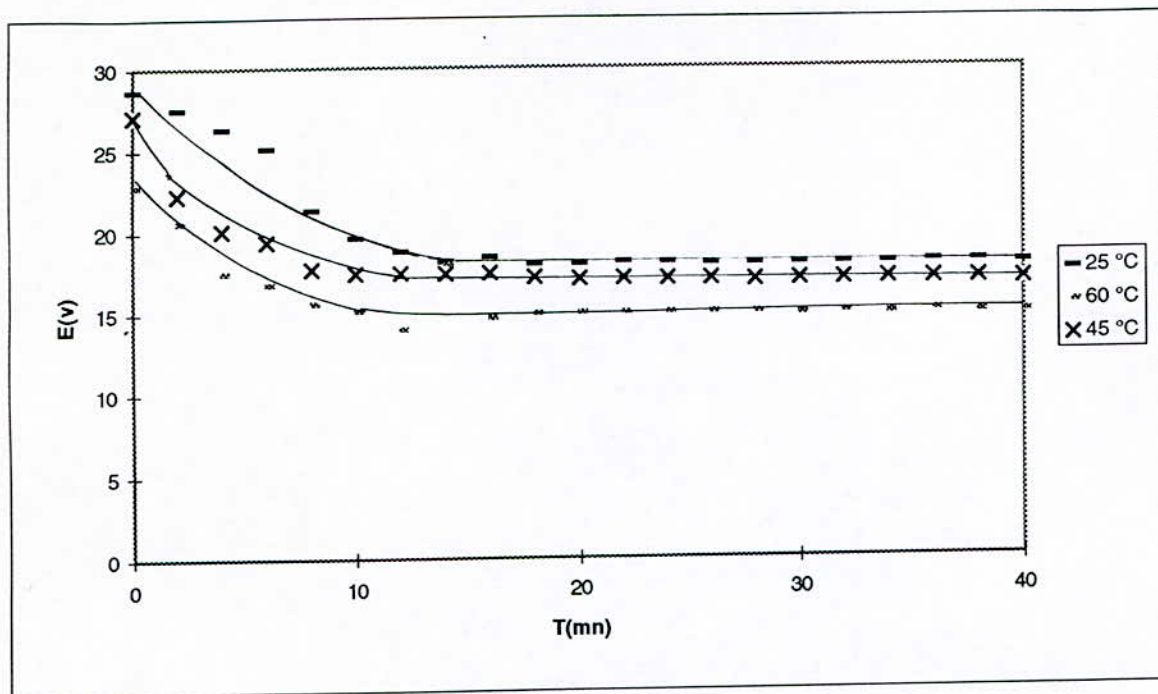


Figure 30: Variation de la tension de la cellule en fonction du temps pour différentes températures

($i : 600 \text{ A/m}^2$; NaOH : 10 g/l ; t : 40 mn ; d : 3 cm ; cathode : acier)

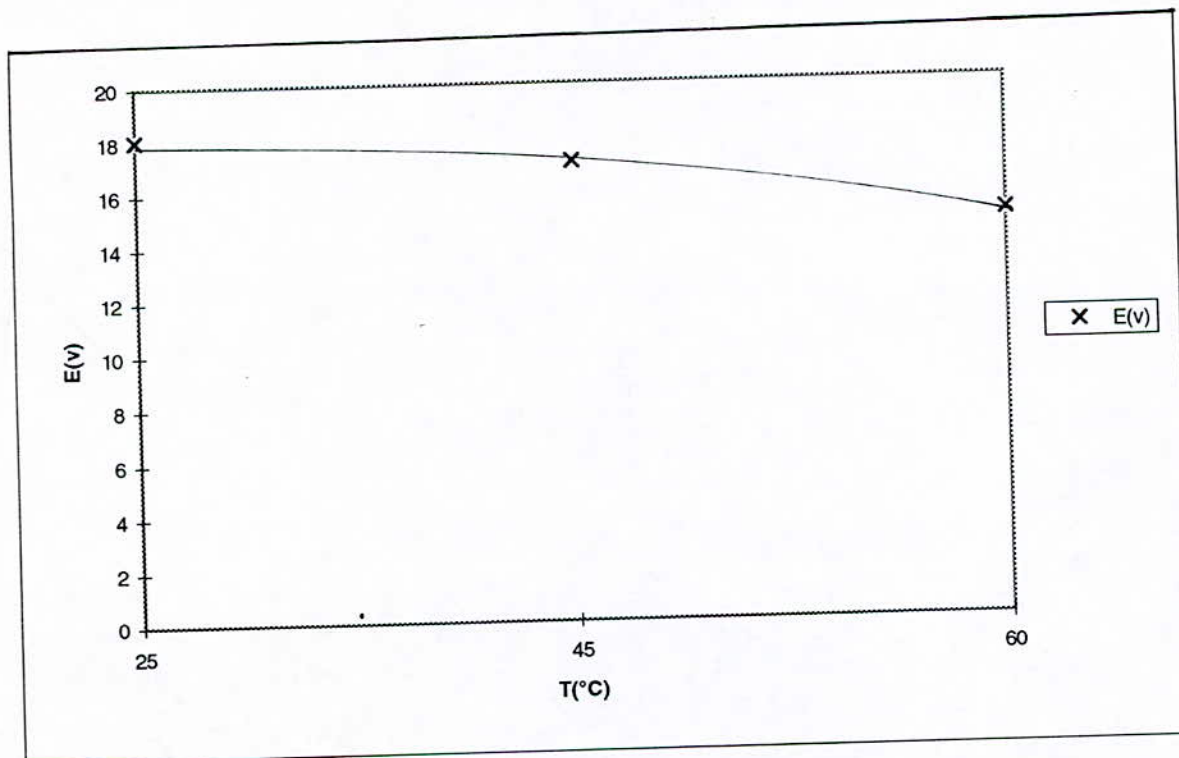


Figure 31: Evolution de la tension stabilisée (après 20 mn) en fonction de la température

Afin d'interpréter l'influence de la température sur la tension de la cellule, nous avons étudié l'influence de la température sur la conductivité, en effet une augmentation de la température entraîne un accroissement de la conductivité (figure 32) par augmentation des mobilités ioniques, ce qui provoque une réduction des différentes surtensions, et plus particulièrement la surtension de résistance causant ainsi une baisse de la de la tension de la cellule et donc de l'énergie spécifique (tableau 8).

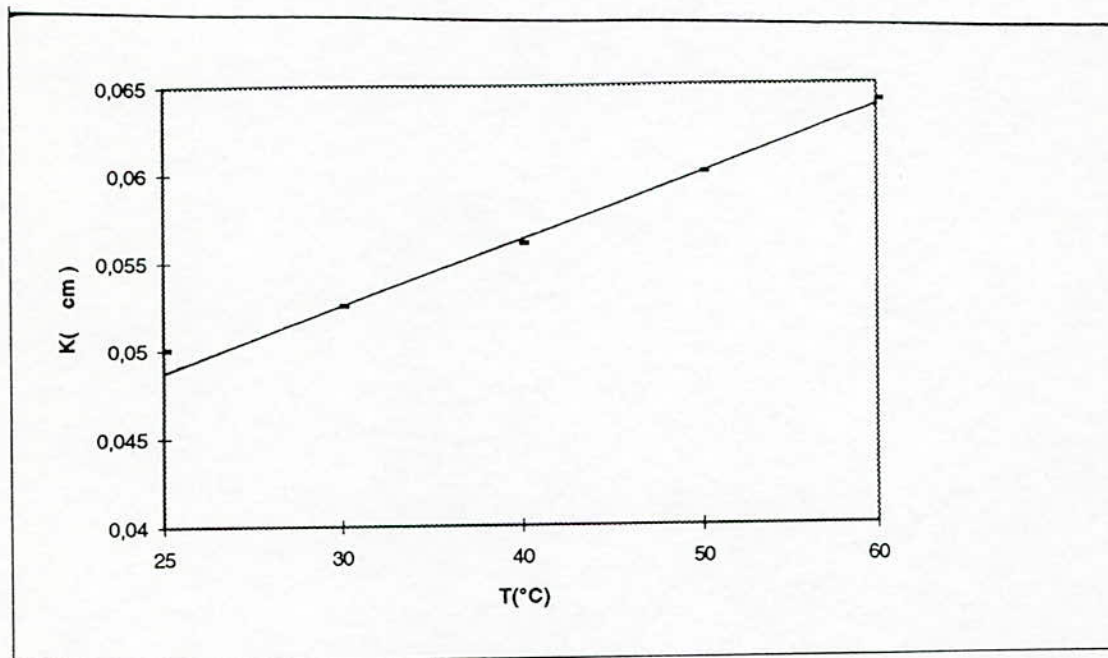


Figure 32: Evolution de la conductivité en fonction de la température pour une solution NaOH à 10 g/l

Le tableau 8 montre l'évolution de l'énergie spécifique en fonction de la température .

température (°C)	25	45	60
énergie spécifique (kwh/kg)	12.47	11.18	10.85

Tableau 8 : évolution de l'énergie spécifique en fonction de la température

c- effet de la distance entre électrodes :

Les figures 33 et 34 présentent respectivement la variation de la tension de la cellule en fonction du temps ,pour différentes distances entre électrode et la tension stabilisée en fonction de la distance entre électrodes. Ainsi une diminution la distance entre les électrodes entraîne une diminution de la tension de la cellule .
On explique ce phénomène d'après la loi d'ohm (6); si la distance anode-cathode est faible , il ya moins de résistance au passage du courant ce qui entraînera une diminution de la résistance et donc de la tension de la cellule et de même pour l'énergie spécifique (tableau 9) .

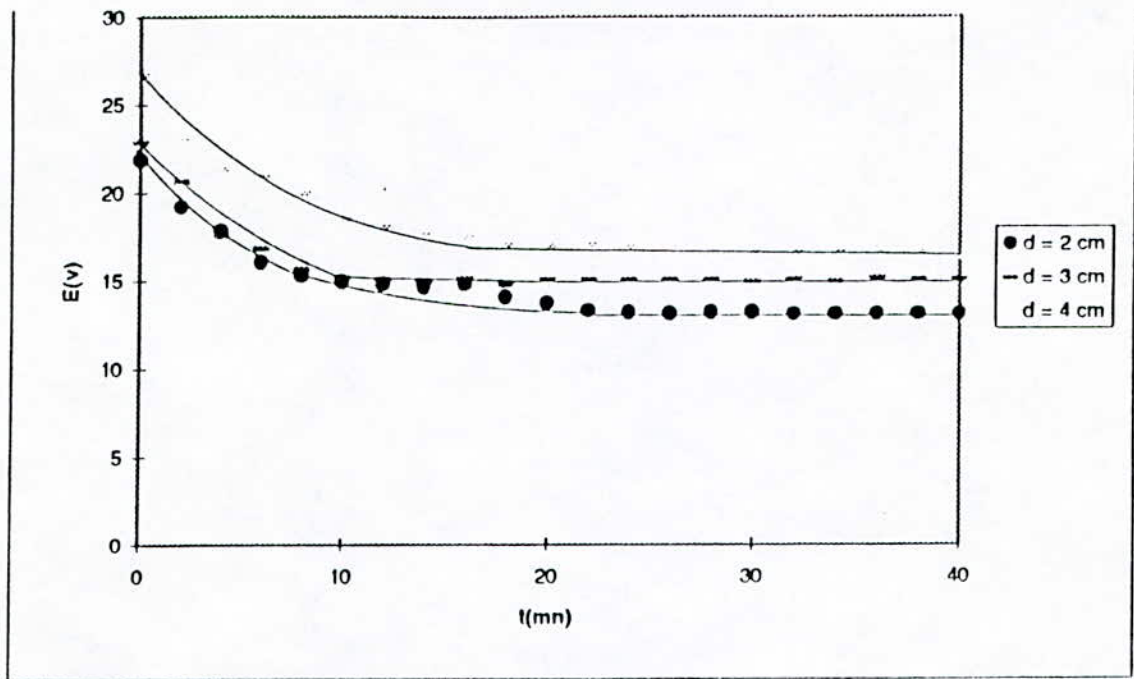


Figure33: Evolution de la tension de la cellule en fonction du temps pour différentes distances entre électrodes

(i : 600 A/m² ; T : 60°C ; 10 g/l de NaOH ; t : 40 mn ; cathode : acier)

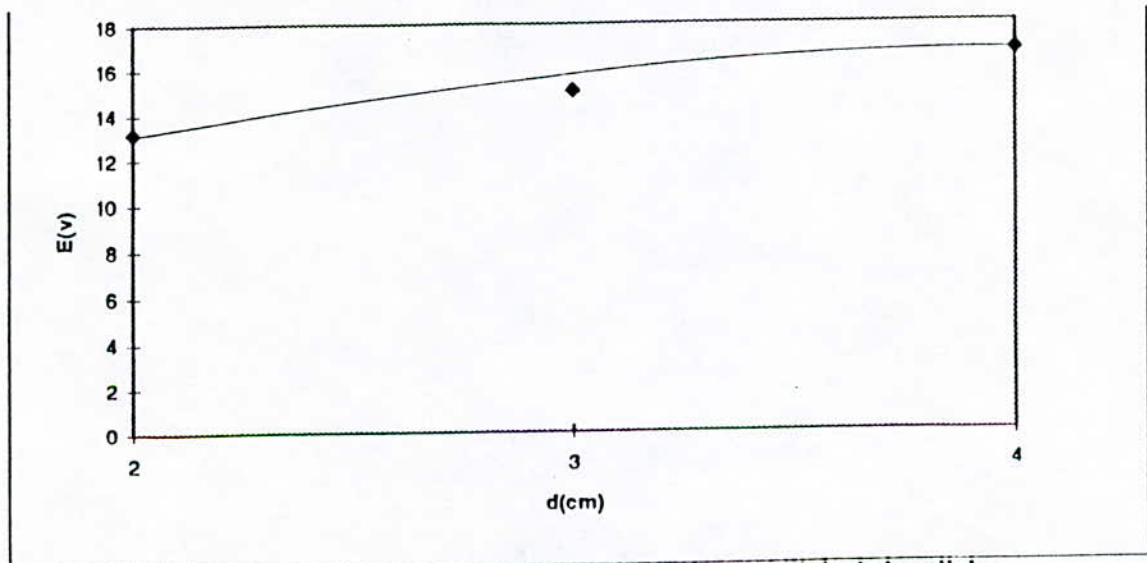


Figure34: Evolution de la tension stabilisée de la cellule (après 20 mn) en fonction de la distance

Le tableau 9 montre l'évolution de l'énergie spécifique en fonction de la distance entre électrodes

distance entre électrodes(cm)	2	3	4
énergie spécifique (kwh/kg)	9.64	10.85	12.37

Tableau 9 : évolution de l'énergie spécifique en fonction de la distance entre électrodes

d- effet de la nature de la cathode

En réalité la nature de la cathode n'influe sur la tension stabilisée de la cellule (Figure 35) ,de même pour l'énergie spécifique (tableau 10) , mais au début de l'électrolyse la tension de la cellule n'est pas la même pour les différentes cathodes. Cela s'explique par la différence de la densité de courant d'échange des différentes cathodes en contact avec la solution de NaOH , plus la densité de courant d'échange est élevée plus la surtension correspondante est faible et donc une tension de cellule basse . Mais une fois la première couche de dépôt formée la densité de courant d'échange reste quelque soit la cathode employée .

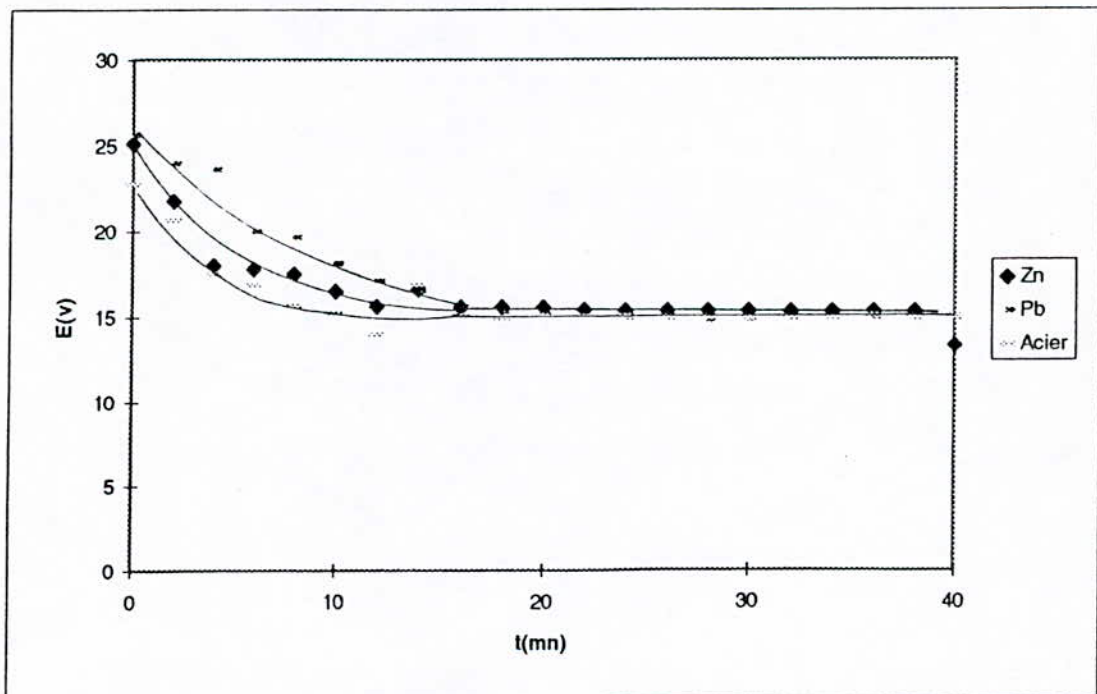


Figure35: Variation de la tension de la cellule en fonction du temps pour différents types de cathodes (i : 600 A/m² ; T: 60°C ; 10 g/l de NaOH ; d : 3 cm ; t : 40 mn)

Le tableau 10 montre l'évolution de l'énergie spécifique sur la nature de l'électrode

nature de la cathode	pb	Zn	acier
énergie spécifique (kwh/kg)	11.44	11.36	10.85

Tableau 10: évolution de l'énergie spécifique en fonction de la nature de la cathode

e- Conclusion

Les résultats énergétiques obtenus montrent que la baisse de la densité de courant , ou l'augmentation de la température ,ou bien la réduction de la distance entr électrodes agissent dans le même sens c'est-à-dire en réduisant la tension de la cellule et par conséquent l'énergie spécifique ce qui est en accord avec la théorie des dépôt électrolytiques .

5-2- Interprétation des résultats .

Les résultats obtenus traduisent la possibilité de récupération de l'étain par voie électrolytique en utilisant un bain de composition simple .

Les facteurs étudiés sont : la densité de courant , la température , la distance entre électrodes et la nature de la cathode .

Ces facteurs provoquent un changement dans l'aspect énergétique et morphologique du dépôt .

5-2-1- résultats morphologiques .

L'augmentation de la densité de courant et la diminution de la température agissent dans le même sens (figures 24 à 27)

En effet , en augmentant la densité de courant , la forme du dépôt varie d'une forme spongieuse à une forme pulvérulente , à cause d'une vitesse de formation des germes très élevée par rapport à la vitesse de croissance de ces germes .

Cela s'explique par le fait qu'en augmentant la densité de courant , la diffusion n'est plus capable de satisfaire la croissance des germes devant l'augmentation des germes formes , Cette augmentation est également favorisée par la présence d'inhibiteur dans la solution (gélatine) , ses molécules viennent s'adsorber sur les centres actifs . Ces derniers deviennent inaccessibles aux atomes métalliques qui migrent en d'autres points de la cathode en donnant naissance à des germes nouveaux (figure 25)

Par contre , une augmentation de la température agit d'une part en augmentant la vitesse de croissance des germes déjà formés au détriment de l'apparition de nouveaux germes et d'autre part en diminuant la surtension cathodique ce qui favorise la formation de grains grossiers (figure 26) .

5-2-2- résultats énergétiques :

Les figures (28,30,33et35) , illustrent la variation de la tension de la cellule en fonction du temps .

En effet , la diminution de la tension de la cellule au fur et à mesure que le dépôt se forme , est due principalement à une réduction de la densité de courant réelle causée par l'augmentation de la surface active de la cathode .

La diminution de la tension de la cellule est d'autant plus rapide que la densité de courant appliquée est grande . Cela s'explique par le fait qu'en augmentant la densité de courant , les grains formés sont fins (Figures 24) , ce qui fait que la surface spécifique des grains augmente et donc une surface cathodique plus grande , ce qui provoque une diminution de la tension de la cellule (figure 28).

La diminution de la tension de la cellule est également favorisée par l'augmentation de la température qui provoque un accroissement de la conductivité du bain (figure 32)

par une augmentation des mobilités des ions en réduisant ainsi la surtension de résistance et donc de la tension de cellule (figure 30).

La réduction de la distance entre électrodes a le même effet sur la tension de la cellule que l'augmentation de la température (figure 33).

La stabilité de la tension est observée après 20 mn (Figures 30,32) dûe principalement à la stabilisation de la surface active de la cathode et donc la densité de courant , en stabilisant ainsi toutes les reactions et les surtensions correspondantes au niveau de la cathode .

5-3-conclusion .

On peut dresser le tableau 11 récapitulatif résumant les conditions optimales de point de vue énergétique nécessaire à la récupération de l'étain à partir de fer blanc dans une solution de soude

densité de courant (A/m ²)	température (°C)	concentration de NaOH(g/l)	distance entre électrodes (cm)	cathode	temps mn
200	60	10	2	acier	25

Tableau 11 : conditions optimales

CONCLUSION

Chapitre VI

chapitre 6: Conclusion générale

L'étude que nous avons effectuée consiste principalement en la récupération par voie électrolytique de l'étain (sous forme de dépôt qui se décolle ou de dépôt pulvérulent) à partir du fer blanc dans une solution chaude de soude exempte d'oxydant et de poudre d'étain. Mais nous avons également étudié l'influence de la densité de courant, de la température, de la distance entre électrodes et la nature de la cathode sur les caractéristiques du dépôt.

Les résultats obtenus sont :

- un dépôt pulvérulent d'étain pour des densités de courant variant de 200 à 600 A/m².
- une évolution morphologique du dépôt conforme à la théorie des dépôts électrolytiques, c'est-à-dire que le dépôt passe d'une structure à grains grossiers à une structure à grains fins, après une augmentation de la densité de courant, ou une réduction de la température.
- les paramètres optimaux proposés (en tenant compte des conditions expérimentales spécifiques à notre étude) sont :

i : 200 A/m²

T: 60°C

NaOH: 10g/l

t : 25mn

cathode : acier

Cependant, au cours des expériences nous avons été confrontés à des problèmes pratiques tels que :

- il n'y avait pas un catalyseur de réaction
- tension de cellule élevée entraînant des énergies spécifiques élevées qui empêchent d'atteindre des rendements élevés.

Ces résultats restent malgré tout perfectibles, si on étudiait d'autres aspects du sujet, à savoir :

- 1- l'influence d'autres paramètres (concentration du bain, agitation, additifs, rendements)
- 2- une caractérisation poussée du dépôt, des électrodes et de l'électrolyte, analyse d'image,.....)
- 3- une approche énergétique pour translater les résultats à l'industrie.

ANNEXES

Annexe 1

Potentiels normaux E_0
(% à l'électrode normale à hydrogène) [2]

Réactions d'électrodes	Potentiels normaux de réduction E^0 (v/ENH)
$Fe^{2+} + 2e^- = Fe (s)$	- 0.44
$Sn^{2+} + 2e^- = Sn (s)$	-0.14
$Sn^{4+} + 2e^- = Sn^{2+}$	+0.14
$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$	+0.77

Annexe 2

Calcul du temps théorique d'électrolyse [9]

Loi de Faraday

$$Q_{th} = M I t / 96500 n$$

Avec :

M : la masse atomique de l'étain (g)

n : la valence de l'ion déposé

I : l'intensité de courant (A)

t : durée de l'électrolyse (s)

Q_{th} : masse théoriquement déposée

Calcul de l'énergie spécifique (kwh/kg) [14]

$$E_{spécifique} = I \int_0^t E dt / m_{th}$$

Energie spécifique est l'énergie consommée en kwh/kg pour la production de 1kg d'étain, elle directement liée à la tension de cellule, donc elle prend les mêmes évolutions que l'influence des paramètres opératoires.

Annexe 3

Propriétés physiques et mécaniques de l'étain [4]

- Propriétés physiques

Nombre atomique	50
Poids atomique	118.69
Valence	2 et 4
Résistivité à 20°C	16.2 $\mu\Omega\text{cm}$
Equivalent électrochimique	
Sn ²⁺	0.61503 mg/c
Sn ⁴⁺	0.30751 mg/c
Point de fusion	231.88°C
Point d'ébullition	2625°C
Chaleur latente de fusion	7.08 kg/g atm
Chaleur latente de vaporisation	296.4 kg/g atm
Chaleur spécifique à 20°C	222. J/kg k
Entropie à 25°C	57.5 J/kmol
Conductivité thermique à 20°C	65 W/mk

- Propriétés mécaniques

Résistance à la traction	14.5 N/mm ²
Module de young	49.9 kN/mm ²
Module de rigidité	18.4 kN/mm ²
Résistance à la fatigue	2.5 N/mm ²
Dureté	
à 20°C	3.9 HB
à 100°C	2.3 HB
à 200°C	0.9 HB

Bibliographie

- 1- "La récupération et recyclage des déchets métalliques" paris Economie de matières premières 1978
- 2- "Techniques de l'ingénieur, traité métallurgie"
J. 1802 , M. 1591, M. 2458, M. 7960
- 3- Document technique "processus de fabrication des produits d'emballage"
- 4- B.T.K.Barry , C.J.Thwaites "Tin and its alloys and compounds" Ellis 1983
- 5- G.Milazzo "Electrochimie" Dunod 1969
- 6- E.Ghali "Electrometallurgie" Publication del'universite de laval 1988
- 7- H.Uhlig, R.W.Revie "Corrosion and corrosion control" 3ème édition
John wiley & Sons , 1985
- 8- L.Antropov "Electrochimie théorique" Edition Mir.Moscou,1979
- 9- M.Fouletier ,J.B.Mathieu , "Les applications de l'électrochimie à l'hydrométallurgie"
Winand 1980
- 10- Metals Handbook "vol. 2" American society for metals 8th edition 1964
- 11-Pourbaix " Atlas des équilibres " **Gauthier - Villars Paris 1963**
- 12-A.Kara Simane " Etude d'un revêtement d'alliage Ni-Zn élaboré par électrodéposition PFE , ENP 1991
- 13-R.Audubert " Electrolyse " Presse Universitaire de France ,1953
- 14-O.Maaradji "Récupération et caractérisation de poudre de Zn obtenu par voie électrolytique PFE , ENP 1994
- 15-M.Reyne "Les plastiques. polymères ; transformations ,et applications " editeur /Hermes 1991
- 16-V.Alexeev "Analyse quantitative" 3ème edition Mir.Moscou ,
1980