

11/96

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique Et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur Et de la Recherche Scientifique

المدرسة الوطنية متعددة التقنيات

Ecole Nationale Polytechnique

Département : METALLURGIE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDE

Sujet:

**RECUPERATION DE L'ETAIN A
PARTIR DES SOLUTIONS DE
LIXIVIATION DU FER BLANC PAR
VOIE ELECTROLYTIQUE**

Proposé par :

M. M. KERKAR

Etudié par:

M. B. CHERNANE

Dirigé par :

M. M. KERKAR

PROMOTION
1996

E.N.P 10, Avenue Hassen Badi - El-Harrach - Alger

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique Et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur Et de la Recherche Scientifique

المدرسة الوطنية متعددة التقنيات

Ecole Nationale Polytechnique

Département : METALLURGIE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDE

Sujet:

**RECUPERATION DE L'ETAIN A
PARTIR DES SOLUTIONS DE
LIXIVIATION DU FER BLANC PAR
VOIE ELECTROLYTIQUE**

Proposé par :

M. M. KERKAR

Etudié par:

M. B. CHERNANE

Dirigé par :

M. M. KERKAR

PROMOTION
1996

E.N.P 10, Avenue Hassen Badi - El-Harrach - Alger

DEDICATIONS:

A ma mère

A mon père

A mes soeurs

A tous ceux qui me sont chers

je dédie ce modeste travail

REMERCIEMENTS:

Je tiens tous d'abord à exprimer ma profonde reconnaissance envers mon promoteur Mr *M KERKAR*, pour sa disponibilité et son aide très précieuse.

Je tiens à remercier Mr *M CHITROUB* pour sa disponibilité et son aide précieuse.

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

Et sans oublier tous les enseignants qui ont participé à mon encadrement durant toutes les années d'étude.

Je tient à remercier:

Mr *HAKIM*: Responsable du laboratoire de Génie d'Environnement.

Mr *MATENE* :Etudiant de département de Génie Civil.

En fin je voudrais adresser mes remerciements à tous ceux qui ont contribués de prés ou de loin à l'élaboration de ce mémoire.

SOMMAIRE



| | |
|-----------------------|---|
| Introduction générale | 2 |
|-----------------------|---|

CHAPITRE 1. Généralités

| | |
|---|----|
| 1.1 Généralités sur le fer-blanc | 4 |
| 1.1.1 Nature du fer-blanc | 4 |
| 1.1.2 Propriétés | 4 |
| 1.1.3 Utilisations | 4 |
| 1.1.4 Fabrication du fer-blanc | 5 |
| 1.2 Généralités sur la lixiviation | 7 |
| 1.2.1 Définition de la lixiviation | 7 |
| 1.2.2 Différents types de lixiviation | 7 |
| 1.3 Généralités sur l'électrolyse | 9 |
| 1.3.1 Cellule d'électrolyse | 9 |
| 1.3.2 Phénomène de surtension | 10 |
| 1.3.4 Phénomène de transport dans une cellule d'électrolyse | 12 |
| 1.3.5 Tension d'électrolyse | 12 |

CHAPITRE 2. Procédé de récupération par voie électrolytique à partir du produit de lixiviation alcaline de l'étain du fer-blanc

| | |
|--|----|
| 2.1 Introduction | 15 |
| 2.2 Lixiviation alcaline | 15 |
| 2.3 Filtration | 16 |
| 2.4 Electrolyse | 16 |
| 2.4.1 Dépôt des cations d'étain | 17 |
| 2.4.2 Codépôt d'autres métaux avec l'étain | 18 |

SOMMAIRE



| | |
|--|----|
| 2.4.3 Dégagement d'oxygène | 19 |
| 2.4.4 Décharge des ions H ⁺ | 20 |
| 2.5 Rendement faradique et énergétique | 21 |
| 2.5.1 Rendement faradique | 21 |
| 2.5.2 Rendement énergétique | 22 |

CHAPITRE 3. Influence des paramètres opératoires sur la lixiviation

| | |
|--|----|
| 3.1 Introduction | 25 |
| 3.2 Influence sur l'électrolyse | 25 |
| 3.2.1 Influence de la concentration de l'électrolyte | 25 |
| 3.2.2 Influence de la nature de l'électrolyte | 26 |
| 3.2.3 Influence de la densité du courant | 26 |
| 3.2.4 Influence de la température | 27 |
| 3.2.5 Influence de l'agitation de l'électrolyte | 27 |
| 3.2.6 Influence de la distance entre électrodes | 28 |
| 3.3 Paramètres de la lixiviation et leur influence | 29 |
| 3.3.1 Paramètres physiques | 29 |
| 3.3.2 Paramètres chimiques | 29 |

CHAPITRE 4. Technique expérimentales

| | |
|---|----|
| 4.1 Présentations des dispositifs expérimentaux | 31 |
| 4.1.1 Bain de lixiviation | 31 |
| 4.1.2 Dispositif de lixiviation | 31 |
| 4.1.3 Dispositif de filtration | 31 |
| 4.1.4 Dispositif d'électrolyse | 32 |
| 4.2 Mode opératoire | 32 |

SOMMAIRE



| | |
|--|----|
| 4.2.1 Préparation des échantillon du fer-blanc | 32 |
| 4.2.2 Préparation des électrodes | 36 |
| 4.3 Préparation des solutions | 36 |
| 4.4 Conditions générales des essais | 36 |
| 4.4.1 Mesure du temps de stabilisation du potentiel de corrosion | 36 |
| 4.4.2 Vitesse de balayage | 37 |
| 4.4.3 Test de fiabilité du matériel et du montage utilisé | 37 |
| 4.4.4 Précaution d'emploi | 38 |

CHAPITRE 5. Résultats et discussions

| | |
|--|----|
| 5.1 Présentation des résultats de la lixiviation et de l'électrolyse | 40 |
| 5.1.1 Introduction | 40 |
| 5.1.2 Lixiviation alcaline de l'étain du fer-blanc à la température ambiante | 40 |
| 5.1.3 Présentation des paramètres optimaux de l'électrolyse alcaline | 46 |
| 5.2 Etude potentiocinétique des échantillons du fer-étamé et fer désétamé | 49 |
| 5.2.1 Tracé de la courbe intensité-potentiel du fer-blanc | 49 |
| 5.2.2 Tracé de la courbe intensité-potentiel du fer-blanc désétamé | 49 |
| 5.2.3 Observation au microscope optique | 53 |
| 5.2.4 Opération de récupération de l'étain | 53 |
| 5.3 Résultats micrographiques | 54 |
| 5.3.1 Nature de précipité | 55 |
| 5.3.2 Résultats quantitatifs de la précipitation | 56 |
| 5.3.3 Présentation des résultats morphologiques | 56 |
| Conclusion générale | |
| Annexes | |
| Bibliographie | |

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

INTRODUCTION GENERALE

Bien que la raison initiale du désetamage soit la récupération de l'acier, le prix élevé de l'étain en fait un gain non négligeable. La récupération de l'étain à partir des déchets du fer blanc a été mise en oeuvre depuis plusieurs années^[1].

Le procédé de récupération consiste en une lixiviation du l'acier étamé dans une solution chaude de soude caustique contenant un agent oxydant suivie de l'électrolyse de stannate de sodium.

Quoiqu'il existe d'autres procédés, on cite :

- *Procédé au chlore;*
- *Procédé à l'acide chlorhydrique;*
- *Procédé à la potasse en milieu alcalin.*

Dans notre étude nous avons étudié le procédé de dépôt électrolytique à partir des produits de la lixiviation alcaline de l'étain du fer-blanc et de le comparer au procédé de la récupération électrolytique de l'étain du fer-blanc en milieu alcalin.

Ce travail consiste en une revue bibliographique sur le sujet, suivie d'une partie expérimentale, et d'une partie présentant les différents résultats ainsi que leurs analyses.

CHAPITRE 1

GENERALITES

Avant d'aborder le procédé de récupération de l'étain par voie électrolytique à partir du fer-blanc, nous allons donner un aperçu sur le fer-blanc ainsi que sur la lixiviation et l'électrolyse.

1.1 Généralités sur le fer-blanc

1.1.1 Nature du fer-blanc

Le fer blanc proprement dit, est un produit laminé ou plat, en acier doux ou extra doux, revêtu d'étain titrant au moins **99,97 %**. Le fer-blanc peut être livré en feuilles rectangulaires, ou bobines^[1].

1.1.2 Propriétés

La propriété la plus importante de l'étain, est sa bonne résistance à l'attaque chimique par les aliments et produits qui sont emballés en boîtes de fer-blanc. L'étain a une bonne déformabilité. Un bel aspect, et il est non toxique pour l'homme; on peut donc l'utiliser dans les applications au contact des aliments et boissons^[2].

1.1.3 Utilisations

La principale utilisation du fer-blanc est pour la fabrication des récipients d'emballage, et sert aussi à une multitude d'objets qui doivent être solides, légères et résistants à la corrosion^[2].

1.1.4 Fabrication du fer-blanc

Les feuilles ou les bandes utilisées pour la fabrication du fer-blanc sont en acier doux, ou en acier extra doux. Les feuilles sont revêtues d'étain de 0,4 à 2mm d'épaisseur, soit par immersion dans un bain d'étain en fusion (*fer-blanc étamé à chaud*); soit par dépôt électrolytique. Ce dernier procédé permet d'obtenir une couche d'étain plus régulière. L'étain déposé sur la bande est terne et mate. Pour lui donner un aspect brillant, la bande est chauffée à 300°C puis refroidie rapidement pour solidifier le revêtement^[2].

Cette opération engendre la formation d'une couche intermétallique $FeSn_2$ comme il est prévu dans le diagramme binaire $Fe-Sn$ (Fig1.1) et une observation transversale du fer-blanc montre éventuellement l'existence de cette couche (Fig1.2).

a- Passivation

Le fer-blanc est traité par la suite par moyen chimique, ou électrochimique afin de produire sur la surface d'étain un film mince et transparent de 0,02µm d'épaisseur. Ce traitement est pour éviter un jaunissement de la surface du fer-blanc, et facilite la tenue des revêtements organiques.

b- Huilage

Le huilage des bandes a pour but de réduire les dommages causés par les abrasions, faciliter la manipulation lors de la transformation du fer-blanc et obtenir des vernissages ou impressions correctes, on dépose généralement un film de 0,005µm d'épaisseur^[1].

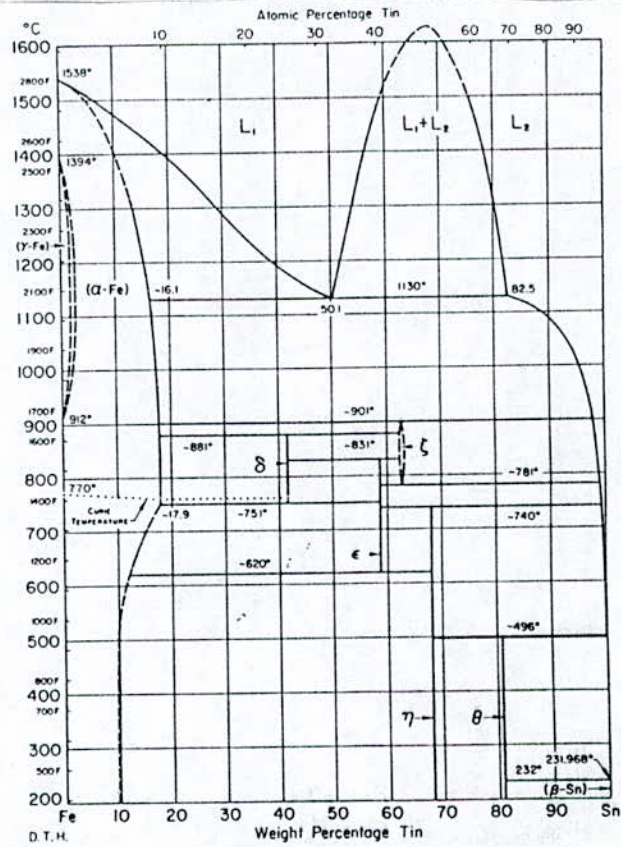


Fig1.1 : Diagramme d'équilibre du fer-étain^[1].

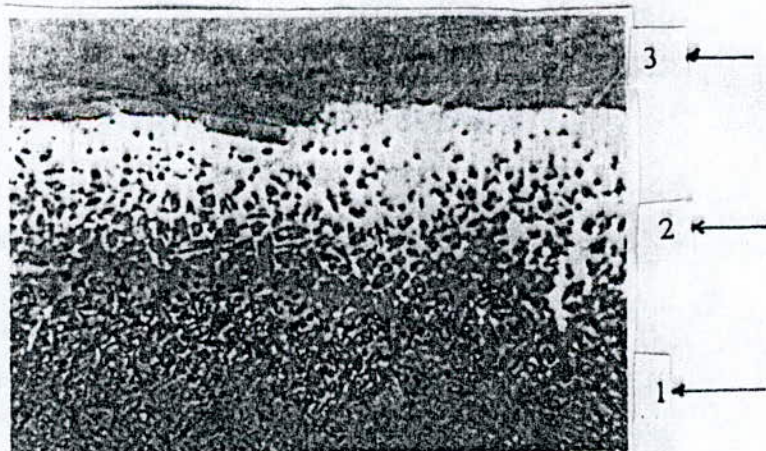


Fig1.2 : Microstructure d'une coupe transversale du fer-blanc (attaque au picral, grossissement: horizontal 2000, vertical 20000)^[1].

D'après la *Fig1.2* on distingue les trois principales couches formant le fer-blanc:

- 1- acier de base;
- 2- composé intermétallique $FeSn_2$;
- 3- étain.

1.2 Généralités sur la lixiviation

1.2.1 Définition de la lixiviation

Le terme lixiviation est utilisé pour caractériser l'opération de transférer en solution aqueuse, sous forme d'ions ou d'espèces solubles, l'éléments ou les éléments recherchés. Les opérations de dissolution sont, en générale, effectuées à chaud dans des cuves agitées^[3].

1.2.2 Différents types de lixiviation

Selon la nature utilisée, on distingue les lixiviations suivantes:

- à l'eau;
- acide;
- alcaline;
- complexante;
- oxydante.

a- Lixiviation à l'eau

L'eau est utilisée comme agent de lixiviation pour solubiliser les sulfates ($ZnSO_4$ par exemple) ou les chlorures formés à la suite de grillages sulfatants^[3].

b- Lixiviation acide

L'acide sulfurique est l'agent de lixiviation le plus utilisé, souvent à faible concentration. Il ne pose pas de problèmes graves de corrosion et il est efficace vis-à-vis de nombreux minerais.

On peut dissoudre par H_2SO_4 , de nombreux oxydes (CuS , ZnO , Fe_2O_3 , etc.), des composés complexes tels: $CuCO_3$, $Cu(OH)_2$ et Pt .

c- Lixiviation alcaline

Plus souvent la soude caustique ($NaOH$) est utilisée comme agent de lixiviation alcaline, elle permet de mettre en solution des éléments amphotères tels que l'aluminium, le tungstène, le molybdène, le vanadium, l'étain, le titane, le tantale, ...

Les avantages de ce type de lixiviation sont une corrosion faible et une bonne sélectivité, le fer que l'on rencontre dans presque tous les minerais, et dans le fer-blanc n'est pas lixivié^[3].

d- Lixiviation complexante

Certains métaux sont solubles en milieu oxydant. En milieu ammoniacal, des métaux comme le cuivre, le nickel, le zinc, le cobalt, etc., donnent des ions complexes solubles^[3]. En milieu carbonate, l'uranium et le thorium donnent des complexes solubles.

e- Lixiviation oxydante

De nombreuses réactions de lixiviation ont lieu en présence d'un oxydant très souvent l'oxygène, qui permet de transformer le composé métallique en une forme soluble ou plus facilement lixiviable^[3].

1.3 Généralités sur l'électrolyse

L'électrolyse est le moyen par lequel l'énergie électrique est transformée en énergie chimique, dans le sens des réactions non spontanées (à $\Delta G > 0$ par conséquent). Les électrodes sont les transformateurs d'énergie. L'oxydant affecte l'anode, tandis que la réduction affecte la cathode, et on montre que la nature des réactions électrochimiques dépendent de celle des électrodes, de leurs potentiel de fonctionnement ainsi que de la composition de l'électrolyte^[1].

1.3.1 Cellule d'électrolyse

Une cellule d'électrolyse est constituée de deux électrodes séparés 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 Fig1.3. Ainsi, nous avons :

à l'anode : dissolution du métal (oxydation)



à la cathode : réduction du métal (dépôt)



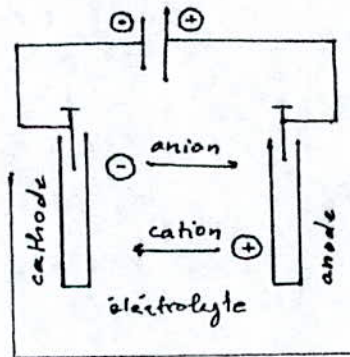


Fig1.3 : Cellule d'électrolyse

1.3.2 Phénomène de surtension

La surtension η est la différence entre la tension e appliquée de l'électrode et sa tension d'équilibre e_m :

$$\eta = E_{\text{appliquée}} - E_{\text{équilibre}} \quad (1.3)$$

Cette surtension est considérée comme la somme de différentes surtensions (*de concentration, d'activation, de résistance et de phase*)^[4].

a- Surtension de concentration :

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

$$\eta_c = RT/nF \ln(1 - i/i_l) \quad (1.4)$$

où : η_c : surtension

avec :
$$i_l = - n F D C_0 / N (1 - t_T) \quad (1.5)$$

i_l : densité de courant limite

D : coefficient de diffusion

C_0 : concentration de la solution

N : épaisseur de la couche de diffusion

t_T : nombre de transport de cation.

b- Surtension d'activation

Elle est la tension nécessaire pour qui ai lieu le transfert des charges électriques à travers la double couche électrique. Elle est donnée par l'équation de *Tafel* :

$$\eta_a = b \ln i / i_0 \quad (1.6)$$

où :

b : coefficient de *Tafel*

i_0 : densité de courant d'échange.

c- Surtension de résistance

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^[5]:

$$\eta_r = (R_{solution} + R_{film})I = (d/K + R_{film})I \quad (1.7)$$

avec :

d : distance des électrodes

K : conductivité

d- Surtension de phase

Elle est due au caractère ralenti lié à la formation d'une phase nouvelle.

1.3.4 Phénomène de transport dans une cellule d'électrolyse

Lors du déroulement d'une électrolyse, les substances réagissant aux électrodes doivent être transportées au sein de la solution vers les électrodes ou inversement. Ce comportement peut se faire selon trois modes^[3,5].

a- *Migration* : L'application d'une tension entre deux électrodes crée un champ électrique entraînant le déplacement des particules chargées. Le courant traversant l'électrolyte résulte de la migration des particules chargées (*cations et anions*).

b- *Diffusion* : Le déplacement des espèces est dû à différents gradients de concentration dans la solution. Si la vitesse de diffusion est inférieure à la vitesse de la réaction électrochimique, il en résulte une limitation de l'intensité de courant.

c- *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.

1.3.5 Tension d'électrolyse

Lorsqu'on applique une tension croissante, aux bornes d'une cellule d'électrolyse, 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 devient notable et que la décharge commence sur la cathode^[4]. 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 :

$$U = E_A - E_C + IR_{sol} \quad (1.8)$$

où :

E_A, E_C : tension de l'anode et de la cathode au courant I .

U peut s'écrire :

$$U = E_{A0} + \eta_A - E_{C0} + \eta_C + RI_{sol} \quad (1.9)$$

$$U = U_0 + \eta_A + \eta_C + RI_{sol} \quad (1.10)$$

avec :

E_{A0}, E_{C0} : tension de l'anode et de la cathode quand ($I = 0$).

η_A, η_C : surtension de l'anode et de la cathode respectivement.

La Fig2.4 représente la contribution des différents termes de l'équation à la différence de potentiel aux bornes.

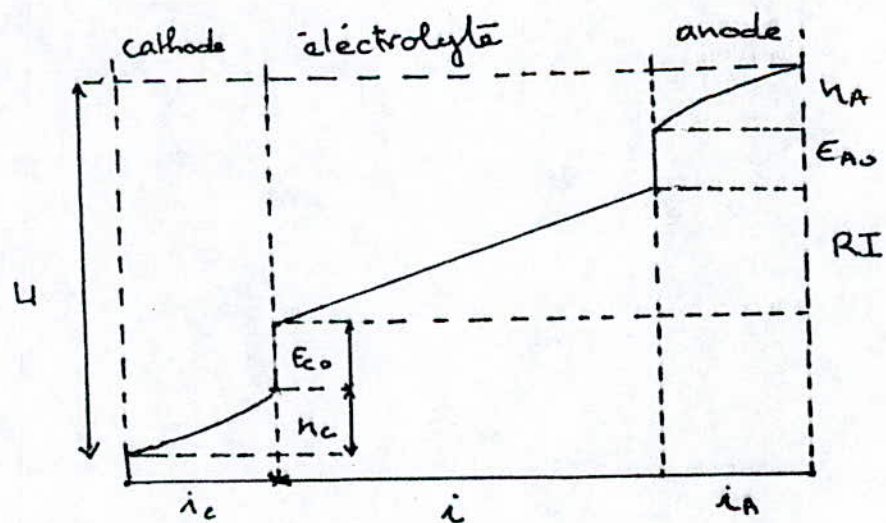


Fig2.4 : Grandeurs caractéristiques d'une cellule d'électrolyse^[9].

CHAPITRE 2

PROCEDE DE RECUPERATION PAR VOIE ELECTROLYTIQUE A PARTIR DU PRODUIT DE LIXIVIATION ALCALINE DE L'ETAIN DU FER-BLANC

2.1 Introduction

Le procédé de récupération de l'étain à partir des déchets de fer-blanc consiste en une lixiviation du fer-blanc dans une solution de soude caustique ($NaOH$) en présence d'un oxydant, la solution obtenue contient des sels complexes d'étain sera utilisée par la suite comme électrolyte pour la récupération par électrolyse.

Dans la cellule d'électrolyse on utilise deux électrodes, une anode inattaquable et une cathode sur laquelle le dépôt se forme.

2.2 Lixiviation alcaline

Dans ce procédé, les déchets de fer-blanc sont traités à chaud par une solution de soude caustique ($NaOH$) en présence d'un oxydant. Il résulte de cette attaque du stannate de sodium et éventuellement des sels de Pb et d' Al .

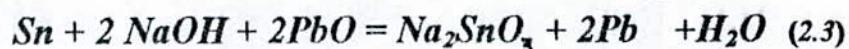
La réaction chimique est la suivante :



Pour accélérer la réaction on ajoute (*barbotage*) de l'oxygène :



On peut utiliser d'autres oxydants comme l'accélate de plomb $Pb(C_2H_3O_2)_2$, PbO , MnO_2 , $NaCO_3$, etc. Par exemple lorsqu'on utilise PbO la réaction chimique devient :



La température de lixiviation est de l'ordre de 80°C .

2.3 Filtration

La solution obtenue après lixiviation n'est pas pure, elle contient des impuretés et de précipités (*boue*). Pour éliminer cette boue on doit filtrer la solution à l'aide d'un papier filtre comme le montre la Fig2.1.

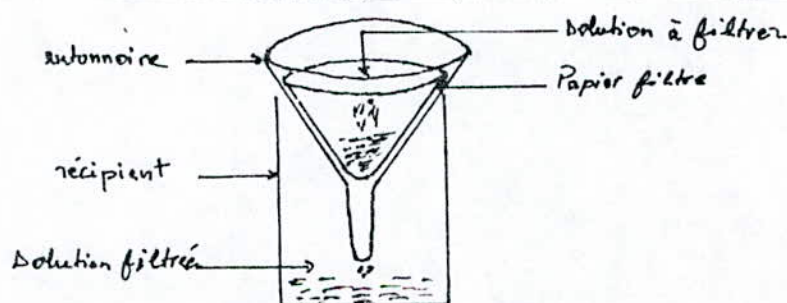


Fig2.1 : Dispositif de filtrage

2.4 Electrolyse

Ce procédé est utilisé pour récupérer l'étain (*sous forme de dépôt*), par électrolyse complexe (*sel complexe d'étain* ($\text{Na}_2\text{SnO}_3, \text{H}_2\text{O}$)). On plonge dans la solution deux électrodes, une anode inattaquable en graphite, ou en *Pb*, et une cathode sur laquelle se forme le dépôt. Le choix de la cathode est tel que la quantité et la qualité de dépôt soient meilleurs (*dépôt pulvérulent*).

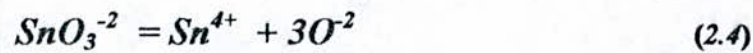
Au début de la manipulation on remarque la formation de dépôt d'étain sur la cathode, et éventuellement on observe un dégagement d'hydrogène sur la

cathode, et de l'oxygène sur l'anode. Le mécanisme de décharge des ions de Sn sera traité ultérieurement.

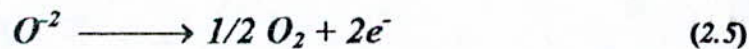
2.4.1 Déposition des cations d'étain

L'électrodeposition de l'étain suit en réalité un processus complexe, car elle est fonction de plusieurs paramètres tels que la densité de courant, la température, la nature du milieu, ... etc.

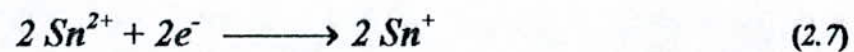
Dans le cas du dépôt cathodique d'étain en solution complexe (Na_2SnO_3, H_2O), le mécanisme de réduction d'étain est réalisé en plusieurs étapes. L'étain est présent en majeure partie sous forme d'ion complexe SnO_3^{-2} , cet ion est probablement dissocié suivant la réaction suivante^[6].



L'ion O^{-2} s'oxyde à l'anode en donnant de l'oxygène :



Le cation se réduit à l'état monovalent selon les réactions suivantes :



(Sn^{+} ion adsorbé : $adion$)

Il est possible que le processus global se produit 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 site d'adsorption disponible (s) l'adion diffuse ensuite en libérant le site (s) vers la position la plus stable. C'est à dire celle où il net en commun avec la solution la petite surface possible^[7,8].

2.4.2 Codéposition d'autres métaux avec l'étain

Pour que deux métaux soient réduits simultanément à la cathode, il faut qu'ils se trouvent sous forme ionique avec un même potentiel de décharge.

La condition de codéposition de deux métaux M_1 et M_2 revient donc à l'égalité :

$$E_1 = E_2 \quad (2.8)$$

avec:

$$E_1 = E_{01} + RT/nF \ln a_1 + \eta_1 \quad (2.9)$$

$$E_2 = E_{02} + RT/nF \ln a_2 + \eta_2 \quad (2.10)$$

$$E_{01} + RT/nF \ln a_1 + \eta_1 = E_{02} + RT/nF \ln a_2 + \eta_2 \quad (2.11)$$

où:

E_{0i} : potentiel standard

a_i : activité de l'élément

n_i : valence de l'élément

η_i : surtension

R : constante des gaz

T : température.

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 Fig2.2^{[8], [9]}.

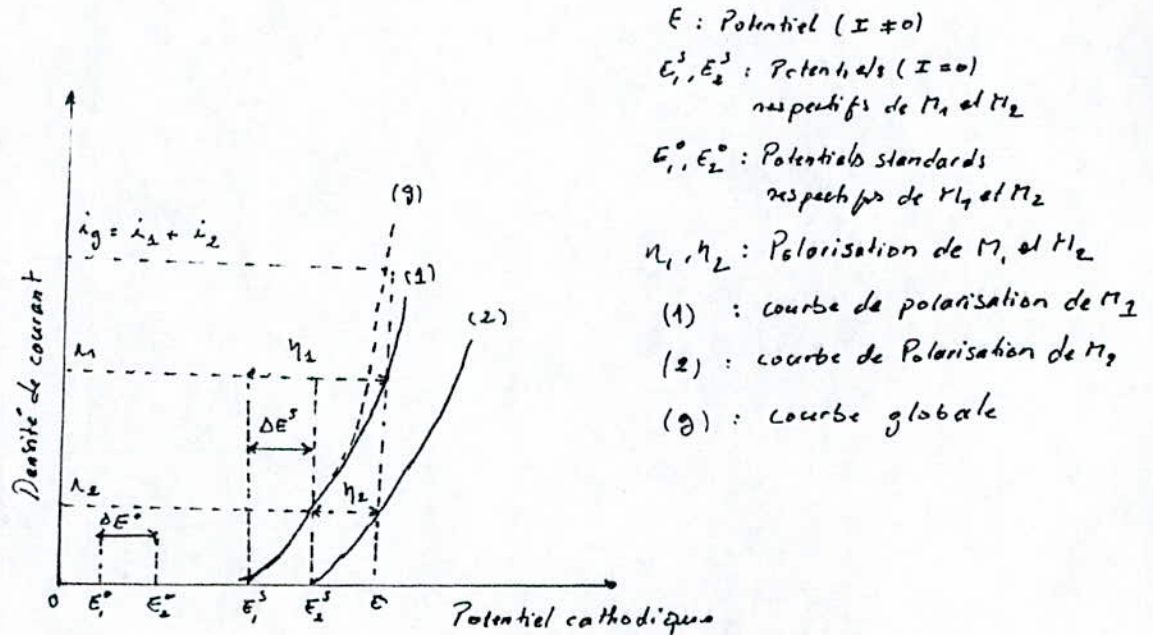
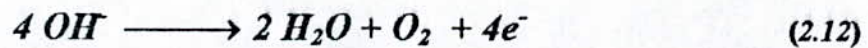


Fig2.2 : Courbes schématiques de polarisation relatives à une réduction simultanée des métaux M_1 et M_2 ^[8].

Les vitesses de décharge respectives de M_1 et M_2 sont représentées par les densités de courants i_1 et i_2 .

2.4.3 Dégagement d'oxygène

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 :



2.4.4 Décharge des ions H^+

Généralement la décharge des cations en solution aqueuse se produit en même temps que la décharge des ions H^+ de l'eau^[5].

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^[5].

Les principales caractéristiques de la surtension d'hydrogène sont :

- Elle croit 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 tensions observées lors de la décharge de H^+ apparaissent par l'intermédiaire d'une ou de plusieurs étapes :

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.

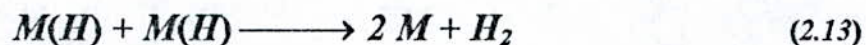
Les phénomènes 2 et 3 deviennent de plus en plus important au fur et à mesure que les réactions partielles suivantes se déroulent :

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



avec atome adsorbé 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.



2.5 Rendement faradique et énergétique

2.5.1 Rendement faradique

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}).

$$\rho_f = Q_r / Q_{th}$$

(Q_{th} voir annexe 2).

Ce rendement qui traduit l'efficacité d'une électrode 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 débitée par le générateur va être adsorbée par les réactions de dégagement de ces gaz et donc le rendement de récupération de l'étain sera inférieur à 1^[8,10].

2.5.2 Rendement énergétique

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 :

$$W_r = \rho_F U_{th} \cdot I \cdot t \quad (2.16)$$

$$W_{th} = U_r \cdot I \cdot t \quad (2.17)$$

avec :

U_{th} : différence de tension d'équilibre entre les deux électrodes.

U_r : différence de potentiel aux bornes de la cellule.

On obtient :

$$\rho_w = \rho_F \cdot U_{th} / U_r \quad (2.18)$$

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

CHAPITRE 3

*INFLUENCE DES PARAMETRES
OPERATOIRES SUR LA LIXIVIATION
ET L'ELECTROLYSE*

3.1 Introduction

La forme et la structure d'un dépôt métallique obtenus par voie électrolytique, dépendent, non seulement du métal, mais encore des conditions de l'électrolyse.

On peut, en effet, pour un même métal, en faisant varier les différents facteurs qui conditionnent l'opération, obtenir une grande variété dans la structure des dépôts, depuis les dépôts lisses, adhérents et réguliers jusqu'aux dépôts formes de gros cristaux.

3.2 Influence sur l'électrolyse

3.2.1 *Influence de concentration de l'électrolyte*

La concentration du sel dont on effectue l'électrolyse exerce une très grande influence sur la structure du dépôt. Une règle générale; une concentration élevée de l'électrolyte favorise toujours la formations d'une structure fine.

En effet, plus la concentration de l'électrolyte est élevée plus est nécessairement grande le nombre de cations dans la couche contiguë à la cathode; dans ces conditions la vitesse de formation des germes de cristallisation doit être favorisée par rapport à la vitesse de développement des cristaux. Le nombre des petits cristaux doit donc plus grande de la structure du dépôt plus fine^[6].

3.2.2 Influence de la nature de l'électrolyte

Depuis fort longtemps on sait que l'électrolyse des sels complexes donne des dépôts de meilleure qualité que celle des sels normaux.

Dans le cas des sels complexes, la séparation du métal à la cathode n'est pas le résultat d'une décharge ionique directe, mais celui d'une décharge secondaire.

Ce fait est en accord avec la théorie générale du mécanisme d'un dépôt métallique, la polarisation cathodique étant plus grande en solution de sels complexes que dans les solutions normales, ce qui augmente la vitesse de formation des germes, c'est à dire tendance à l'amélioration du dépôts^[6].

3.2.3 Influence de la densité du courant

A première vue on prévoit que les densités de courant élevées doivent favoriser la production de dépôts à structure fine; dans ces conditions, en effet, le nombre de cations déchargés sur la surface cathodique est accru; ce qui favorise la vitesse de formation de petits cristaux en augmentant le nombre de germes de cristallisation. En réalité, l'action de la densité de courant est complexe, mais les anomalies observées n'affirment pas cependant la conclusion précédente, car elles sont le plus souvent explicables. Pour des densités de courant très élevées le dépôt ne présente plus aucune uniformité ni aucune régularité de gros cristaux se développent à coté des petits. Cela s'explique par le rôle de la densité de courant qui provoque des appauvrissements cathodiques considérables.

En outre, du fait des hétérogénéités de la surface cristalline le champ superficiel ne peut être uniforme au voisinage des gros cristaux qui forment des arrêts sur le plan de l'électrode cathodique, le champ électrique est condensé,

ce qui correspond à un abaissement local du potentiel négatif, il en résulte que la décharge des ions se fait alors de préférence en ces points^[3,6].

3.2.4 Influence de la température

L'influence de ce facteur est également complexe. La température provoque, en effet, des effets antagonistes. D'une part, elle accroît la vitesse de diffusion des cations et de cette manière diminue l'appauvrissement de la concentration dans la zone contiguë à la cathode; pour cette raison elle constitue donc un facteur favorable à la formation de petits cristaux. Mais, d'autre part, une élévation de la température diminue la polarisation cathodique; or, on sait que les dépôts fins sont toujours accompagnés d'une polarisation élevée; à ce point de vue, donc, elle doit favoriser la formation d'une structure grossière. En outre, elle peut agir directement sur la vitesse de formation des cristaux; en raison de son action sur le développement des cristaux^[3,7].

3.2.5 Influence de l'agitation de l'électrolyte

Elle favorise en générale une influence favorable, et cela de plusieurs manières:

a) Elle tend à égaliser les concentrations. Par conséquent elle empêche les ions du métal de se raréfier exagérément dans le voisinage immédiat de la cathode.

Dans le cas où le potentiel du métal est situé au dessus de celui de l'hydrogène, l'agitation pourrait au remplacement des ions H^+ dans la pellicule cathodique et évite ainsi l'apparition d'hydrogène dans le dépôt.

b) Elle détache les bulles microscopiques d'hydrogène qui en grossissant formeront des "piqûres".

c) Elle empêche les particules solides (*boues provenant par exemple d'impuretés contenues dans les anodes, etc.*) de se déposer au fond des cuves et provoque alors l'insertion mécanique de ces particules dans le dépôt cathodique^[11].

3.2.6 Influence de la distance entre électrodes

Ce facteur a également une importance dans l'électrodeposition des métaux car :

Une augmentation de la distance entre électrodes peut entraîner la formation de protubérances importantes aux bords des électrodes (*Fig3.1.c*) à cause d'une concentration plus importantes 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 *Fig3.1.a*^[9].

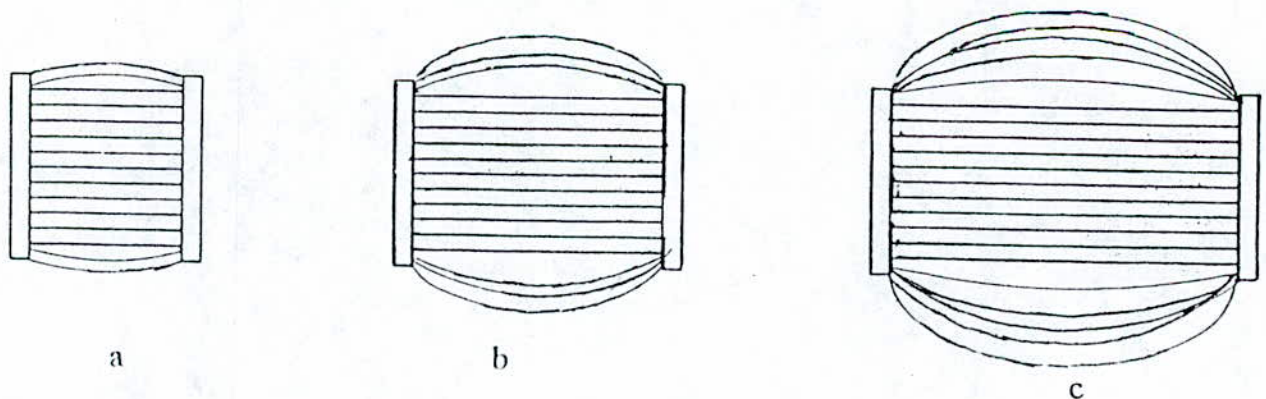


Fig3.1 : Distance entre électrode^[9].

3.3 Paramètres de la lixiviation et leur influence

La lixiviation a pour but de transformer un élément chimique de la phase solide (*métal*) à la phase liquide (*solution*). Elle fait, donc intervenir, d'une part, des phénomènes physiques de transfert, et d'autre part, des phénomènes chimiques de transformations des composés^[3].

3.3.1 Paramètres physiques

Il est nécessaire de réaliser une bonne mise en contact des phases solide et liquide. L'état de surface du métal a une influence directe sur la surface d'échange joue un rôle essentiel dans la cinétique de mise en solution.

Le transfert de l'espèce solubilisée de l'interface solide-liquide au sein de la solution constitue une étape importante de la cinétique. Afin d'accélérer le phénomène de transfert on réalisera une agitation de la solution (*mécanique ou par bullage d'un gaz comprimé*). L'élévation de la température accélère également le phénomène de transfert^[3].

3.3.2 Paramètres chimiques

Dans de nombreux cas, l'espèce présente dans le minerai ou le métal est transformée lors de la mise en solution par action d'un réactif chimique.

La vitesse de cette réaction dépend, d'une façon générale, de la concentration du réactif ajouté, de facteurs thermodynamiques tels la température et la pression dans le cas où intervient un élément gazeux réactif ou produit de la réaction.

CHAPITRE 4

*TECHNIQUES
EXPERIMENTALES*

Dans ce chapitre nous allons décrire les techniques expérimentales utilisées dans cette étude, en présentant d'abord le dispositif expérimental suivi du mode opératoire.

4.1 Présentations des dispositifs expérimentaux

Dans notre étude, nous disposons d'une chaîne de lixiviation et celle de l'électrolyse. Pour cela nous avons utilisé des dispositifs appropriés pour chaque expérience.

4.1.1 Bain de lixiviation

Le bain alcalin utilisé pour la lixiviation de l'étain est une solution alcaline de soude caustique ($NaOH$) avec du PbO ajouté à la solution comme oxydant afin de réduire le temps de lixiviation.

4.1.2 Dispositif de lixiviation

La lixiviation se fait par immersion des plaquettes de fer-blanc, dans la solution de $NaOH + PbO$, l'agitation et le chauffage sont assurés par un agitateur magnétique et une résistance électrique (*plaque chauffante*), le contrôle de la température est assuré par un thermocouple plongé dans le bain comme il est montré dans la *Fig4.1*.

4.1.3 Dispositif de filtration

Pour séparer les impuretés et les précipités de la solution de lixiviation, celle-ci est filtrée à l'aide d'un papier filtre posé dans un entonnoir comme le montre la *Fig2.1*.

4.1.4 Dispositif d'électrolyse

L'appareillage d'électrolyse regroupe les éléments suivants :

- Un générateur électrique qui est la source du courant continu nécessaire à la réalisation de l'électrolyse.
- Des appareils de mesure de la tension et du courant, et de contrôle de *pH* du bain.
- Une cellule d'électrolyse *Fig4.2*.

4.2 Mode opératoire

4.2.1 Préparation des échantillon du fer-blanc

Les tôles du fer-blanc fournies par l'*E.M.B* étaient recouvertes de vernis sur une seule face et le taux d'étain était de $5,2 \text{ g/m}^2$.

Les tôles étaient ensuite découpées en petits morceaux de 16 cm^2 , nous avons utilisé *400* plaques permettant de récupérer théoriquement $3,2 \text{ g}$ d'étain. Nous avons effectué plusieurs essais afin d'éliminer le revêtement organique (*vernis*). Les différents essais sont résumés dans le tableau suivant :

| <i>Types d'essais</i> | <i>Résultat obtenu</i> |
|--|---|
| <p>1. Essai par chauffage</p> <ul style="list-style-type: none"> - direct; - à 100 °C dans l'eau. | <ul style="list-style-type: none"> - Elimination du revêtement et disparition de l'étain. - Revêtement organique non éliminé. |
| <p>2. Essai mécanique (polissage)</p> | <ul style="list-style-type: none"> - Elimination du revêtement organique mais accompagnée d'une petite couche d'étain. |
| <p>3. Essai chimique</p> <ul style="list-style-type: none"> - dégraissage au trichlorotylène; - décapage au NaOH (2mm); - immersion dans HNO₃ (2mm). | <ul style="list-style-type: none"> - Dégradation de la plaque du fer-blanc sans pour autant une élimination organique complète. |
| <p>4. Essai par frottement avec coton imbibé de dissolvant pour vernis à angle.</p> | <ul style="list-style-type: none"> - Elimination du revêtement organique. |

Tableau 4.2 : Différentes méthodes d'essais d'élimination du revêtement organique sur le fer-blanc.

Le seul essai qui a donné des résultats satisfaisants était le quatrième essai, qui consiste en un frottement des plaques avec coton imbibé de dissolvant pour vernis à angle.

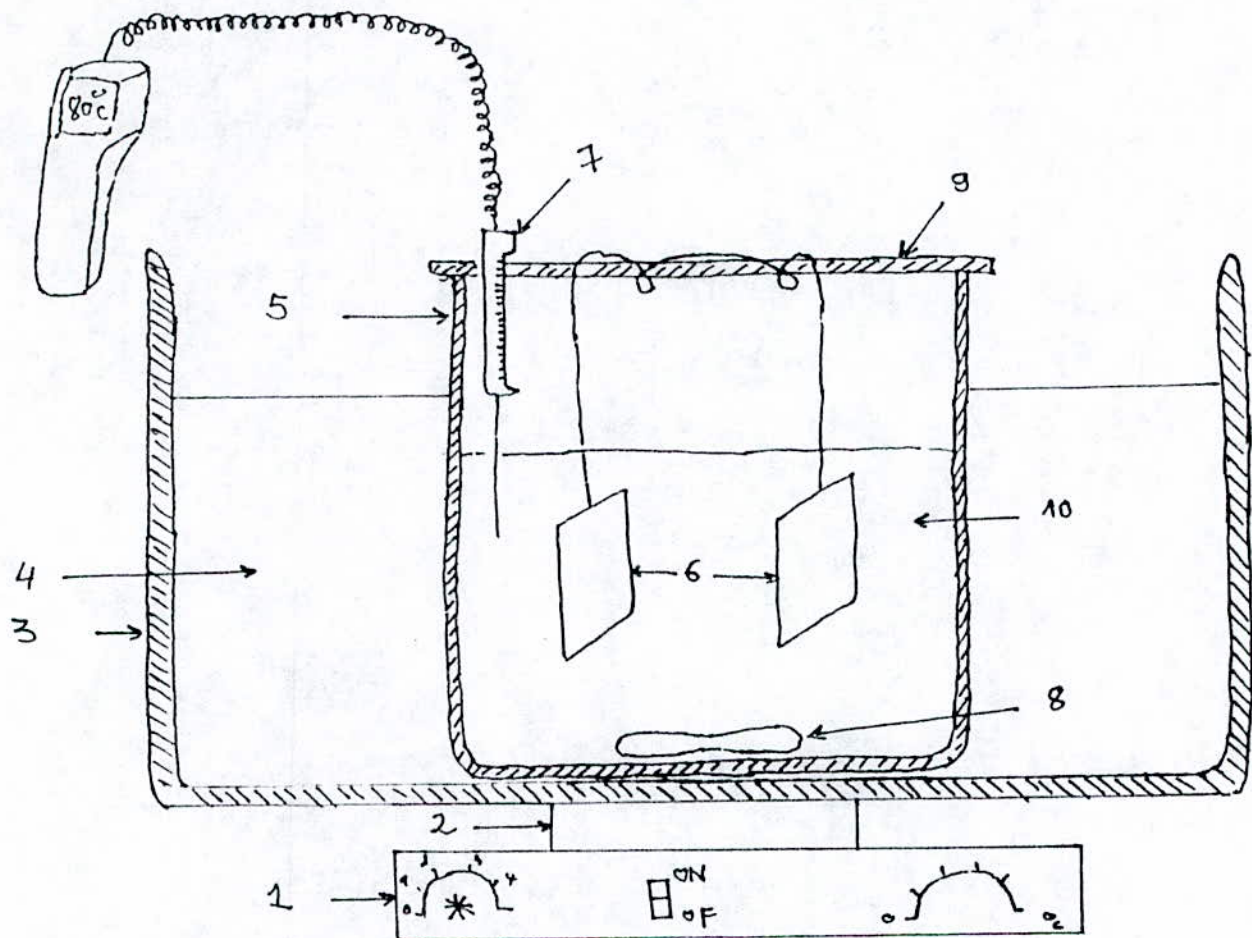


Fig4.1 : Dispositif de lixiviation.

1. Agitateur magnétique
2. Plaque chauffante
3. Bac métallique
4. Eau de robinet
5. Cuve de lixiviation
6. Plaques du fer-blanc
7. Thermocouple
8. Barreau magnétique
9. Porte Plaque
10. Solution de lixiviation

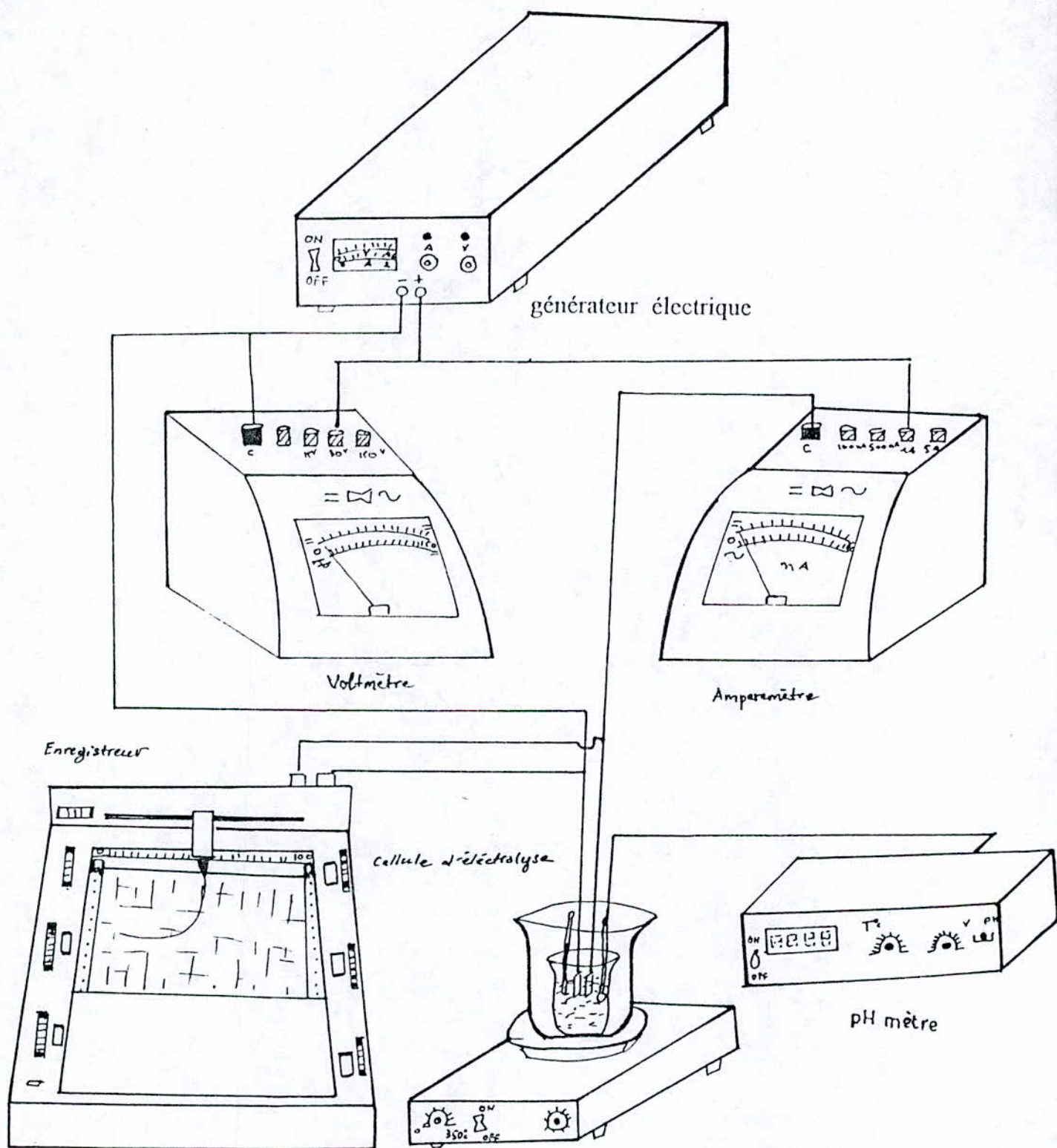


Fig4.2 : Dispositif expérimental.

4.2.2 Préparation des électrodes

a- Anode

L'anode utilisée dans nos expériences était du graphite antimoine, inattaquable permettant le passage du courant sans influencer sur l'expérience.

b- Cathode

Les cathodes utilisées dans l'électrolyse sont en acier doux, leur préparation est analogue à celle des plaques en fer-blanc, à la différence de la surface active qui a été choisie la plus petite possible ($1,5 \text{ cm}^2$) pour avoir les plus grandes densités de courant, et un dépôt pulvérulent.

Toutes les cathodes sont passées au polissage grossier (200,300,400) et fin (800,1000,1200) pour avoir un bon état de surface. Les pesées ont été effectuées pour les cathodes avant et après l'opération (électrolyse).

4.3 Préparation des solutions

La solution utilisée pour la lixiviation était la soude caustique en présence d'un oxydant tel que PbO , une solution de 5g/l de $NaOH$ avec 1g/l de PbO était choisie selon les résultats de l'étude précédente^[2]. La solution obtenue après lixiviation est utilisée par la suite dans nos expériences d'électrolyse (précipitation des électrolytiques de l'étain).

4.4 Conditions générales des essais

4.4.1 Mesure du temps de stabilisation du potentiel de corrosion

Pour connaître le potentiel de corrosion permettant de fixer le domaine de balayage il faut laisser l'échantillon dans la solution pendant 15mn avant de

commencer le balayage, ce temps correspond à une variation inférieure à 1mv/mn du potentiel de corrosion.

4.4.2 Vitesse de balayage

Le balayage de l'intervalle de tension se fait avec une vitesse de $0,5\text{mv/sec}$. Cette vitesse est supposée lente et correspond à un état proche du régime permanent (*stable*) métal-solution, elle est néanmoins assez rapide pour que la durée des expériences ne soit pas très longue.

4.4.3 Test de fiabilité du matériel et du montage utilisé

Dans le but de tester la fiabilité des appareils et du montage potentiocinétique, on a remplacé la cellule électrochimique par une résistance morte de $1\text{K}\Omega$, la variation du potentiel aux bornes de la résistance est donnée par la Fig4.3.

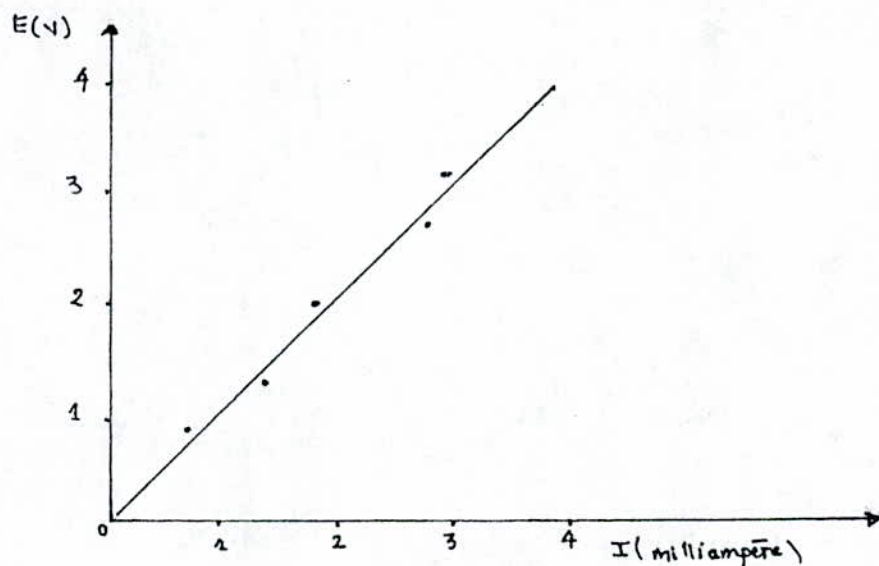


Fig4.3 : Test de fiabilité du montage électrique

Le résultat est conforme à la loi d'*Ohm*, donc notre montage est fiable et se prête bien à l'étude potentiocinétique.

4.4.4 Précaution d'emploi

Après s'être assuré de la fiabilité du potentiostat et du montage électrique utilisé nous avons vérifié pour chaque manipulation les points suivants :

- Le passage du courant à travers l'électrode du travail et l'électrode auxiliaire à l'aide d'un ohmmètre.
- L'étalonnage et le réglage des appareils de mesure.
- Le bon branchement du circuit électrique.

CHAPITRE 5

*RESULTATS
ET DISCUSSIONS*

Dans ce chapitre nous allons présenter et interpréter les résultats expérimentaux obtenus.

5.1 Présentation des résultats de la lixiviation et de l'électrolyse

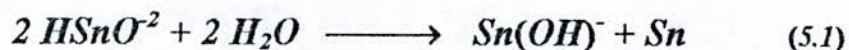
5.1.1 Introduction

Les résultats des études du groupe de physique des surfaces et interfaces^[13], seront utilisés dans notre travail comme base de référence.

5.1.2 Lixiviation alcaline de l'étain du fer-blanc à la température ambiante

A/ Influence de l'agitation et de la concentration de *NaOH*

D'après la *Fig5.1* représentant la variation de la fraction d'étain dissoute en fonction du temps pour une solution normale et une solution sursaturée en *NaOH*, on constate qu'il n'y a pas une différence notable entre ces deux solutions. Ceci est dû au fait que la température utilisée pour déterminer de l'étain dissout (*mesure de l'épaisseur*) ne permet pas de mettre en évidence que l'excès de *NaOH* permet à une partie de l'étain de se précipiter selon la réaction :



Par conséquent la courbe qui correspond à une concentration de *5g/l* de *NaOH* devrait être largement au dessous de celle qui correspond à *1g/l*.

On voit aussi que le temps de lixiviation est important, environ *5h* pour une lixiviation totale. La *Fig5.2* montre que l'agitation accélère légèrement la

réaction de lixiviation à la température ambiante. En effet, l'agitation permet au solvant d'être constamment en contact avec l'étain de la surface de la plaque.

En conclusion, l'agitation et la concentration en $NaOH$ ne changent pas beaucoup le temps de lixiviation qui reste environ de $5h$ à la température ambiante. Néanmoins il est préférable de lixivier l'étain dans une solution sursaturée en $NaOH$ et avec agitation et de voir la variation du temps de lixiviation avec d'autres paramètres comme la température.

B/ Influence de la température et de l'oxydant

D'après la *Fig5.3*, on constate que la température diminue le temps de lixiviation. En effet, le temps de lixiviation passe de 30 à $15mn$ en augmentant la température de $40^{\circ}C$. Ceci est dû au fait que la température augmente le coefficient de diffusion de l'étain et par conséquent l'apport de soluté à l'état solide est continu et rapide au niveau de l'interface liquide-solide.

La *Fig5.4* représente la variation de la fraction de l'étain dissout en fonction du temps en présence d'un oxydant comme le PbO . On constate que le gain de temps de lixiviation est très important. La lixiviation complète est obtenue pour un temps d'environ $2mn$. L'addition d'un oxydant change la réaction de lixiviation, elle devient avec le PbO :



La présence de l'oxydant évite la formation d'hydrogène qui gêne le contact entre le solvant et l'étain au niveau de la surface de la plaque.

En conclusion les paramètres optimaux de la lixiviation alcaline de l'étain à partir des déchets de fer-blanc sont :

- Une solution de $5g/l$ de $NaOH$;
- Température de lixiviation voisine de $80^{\circ}C$;
- Addition d'un oxydant comme PbO ($1g/l$).

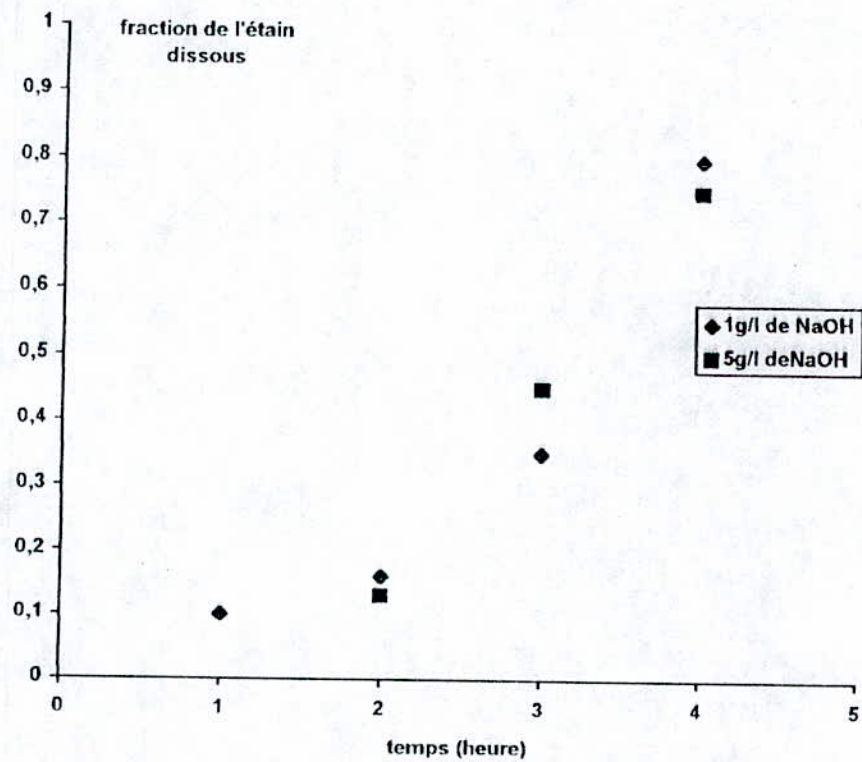


Fig5.1 : Variation de la fraction d'étain dissoute en fonction du temps sans agitation $T=25^{\circ}\text{C}$ [12].

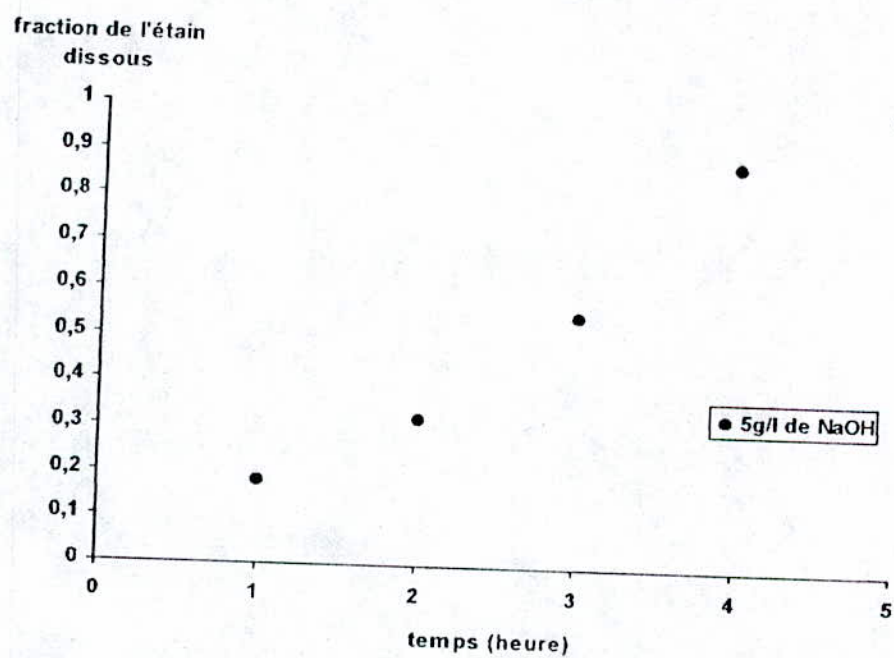


Fig5.2 : Variation de la fraction d'étain dissoute en fonction du temps avec agitation $T = 25^{\circ}\text{C}$ [12].

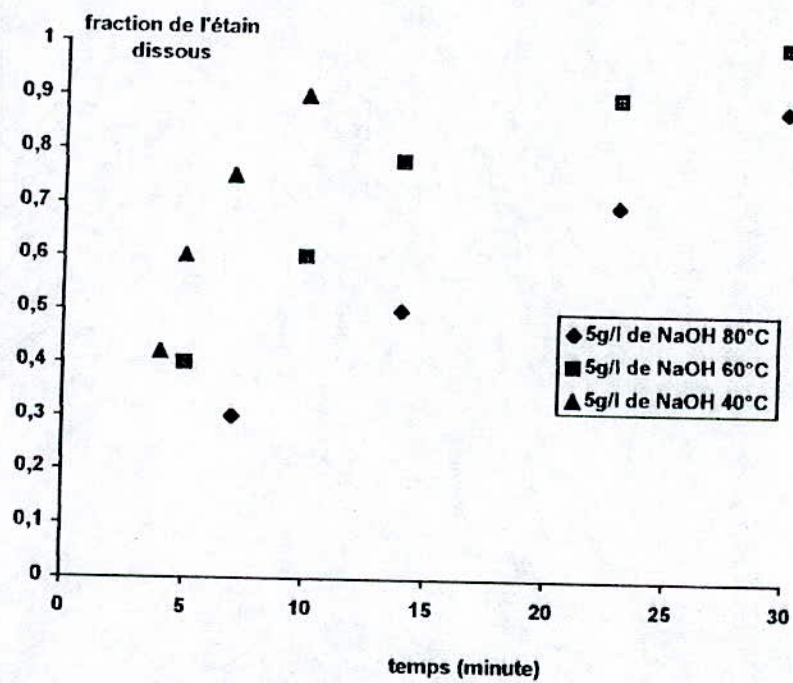


Fig5.3 : Variation de la fraction d'étain dissoute en fonction du temps avec agitation solution sursaturée (5g/l) de NaOH pour des températures de 40, 60, 80 °C [17].

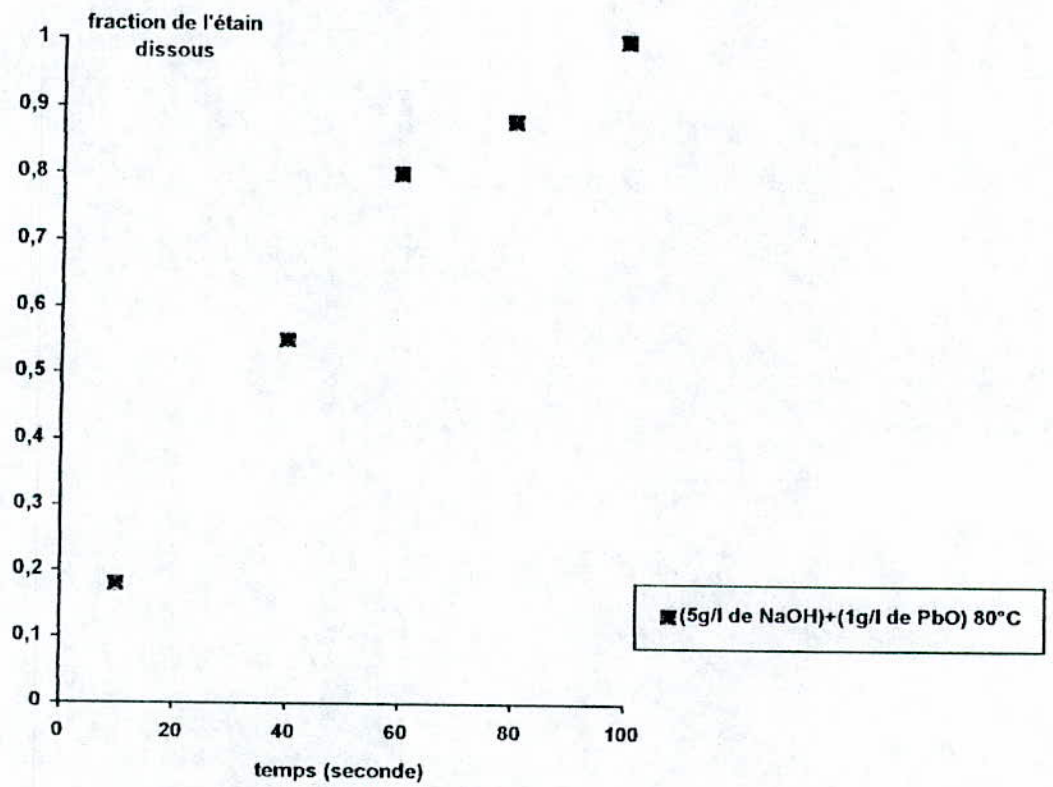


Fig5.4 : Variation de la fraction d'étain en fonction du temps avec agitation $T = 80^{\circ}\text{C}$ [12].

5.1.3 Présentation des paramètres optimaux de l'électrolyse alcaline

L'étude faite par *Otmani*^[9] consiste en une récupération de l'étain par voie électrolytique alcaline et l'influence des paramètres opératoires sur la qualité du dépôt et le rendement de la récupération. Ces paramètres opératoires sont la température, la densité de courant, la concentration du bain, l'agitation, et la distance entre électrodes.

On a observé d'après les résultats obtenus^[9] qu'une augmentation de la densité de courant *Fig5.5* agisse dans le même sens qu'une diminution de la température *Fig5.6*.

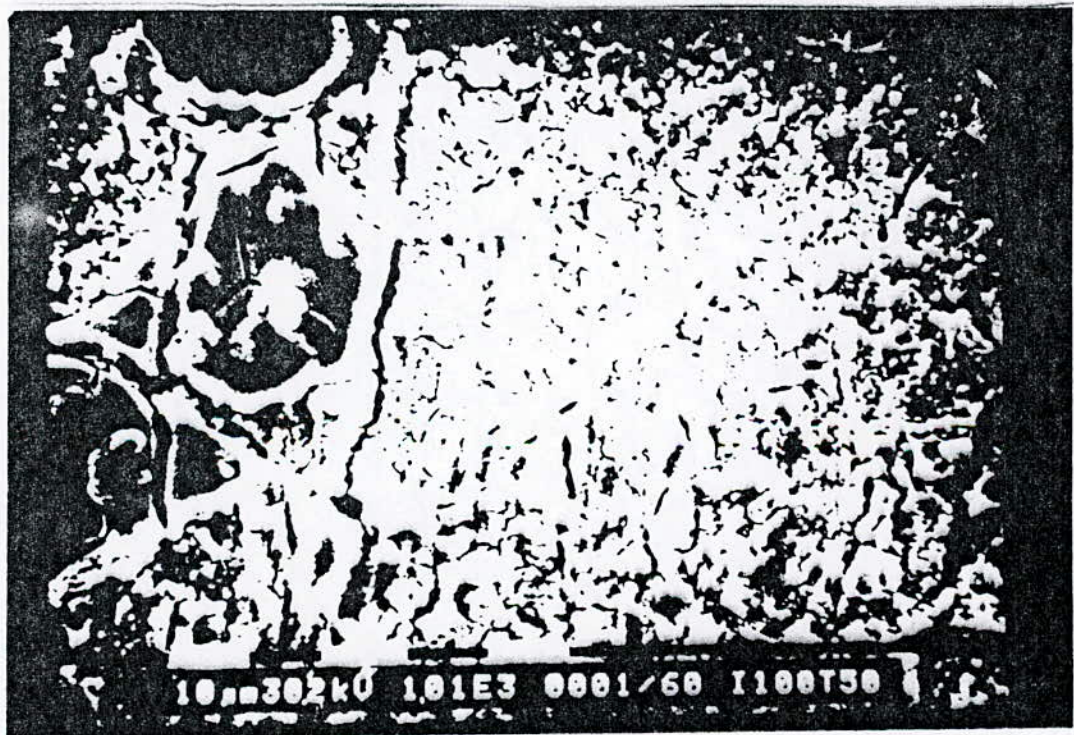
Le *Tableau5.1* montre l'évolution de la forme et de la structure du dépôt en fonction de la densité de courant et de la température.

| <i>Le dépôt</i> <i>En augmentant</i> | <i>Evolution de la forme du dépôt</i> | <i>Evolution de la structure</i> |
|---|--|--------------------------------------|
| <i>La densité de courant</i> | <i>Elle passe d'une forme spacieuse à une forme pulvérulente</i> | <i>Elle est plus fine</i> |
| <i>La température</i> | <i>Elle passe d'une forme pulvérulente à grains fins à une forme pulvérulente à grains grossiers</i> | <i>Elle est plus grossière</i> |

Tableau5.1 : Evolution morphologique du dépôt en fonction des paramètres opératoires.

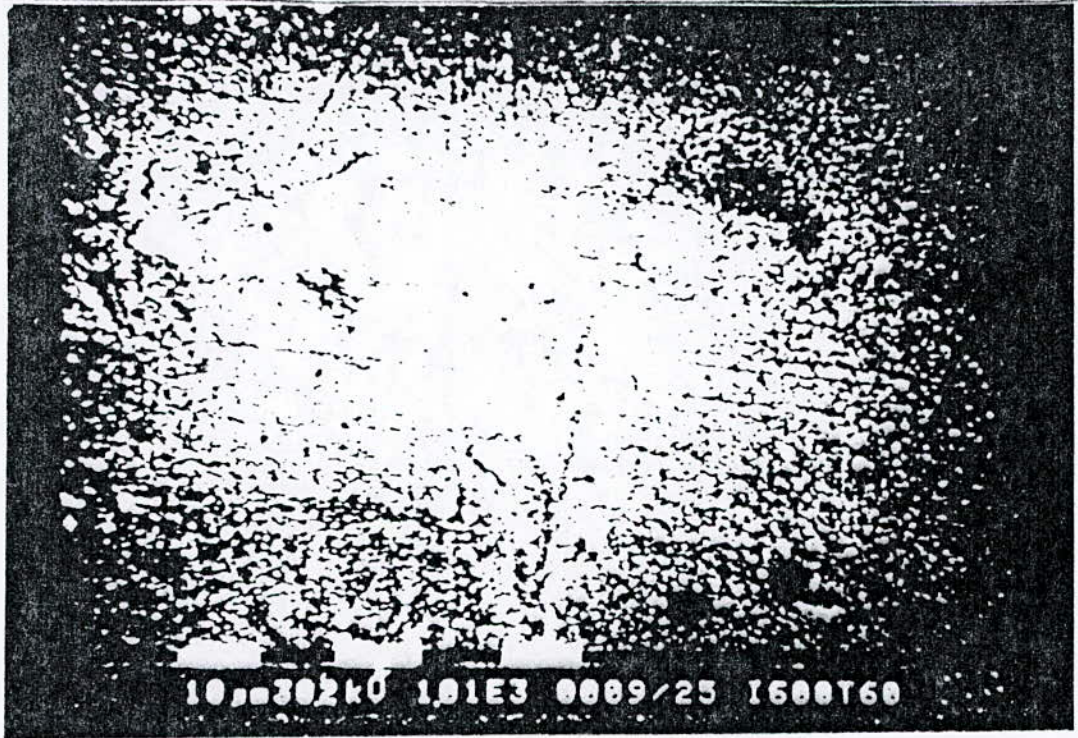


$i : 100 \text{ A/m}^2$



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

Fig5.5 : Forme du dépôt sur la surface de l'électrode
 ($T:60^\circ\text{C}$; $\text{NaOH}:10\text{g/l}$; $d:3\text{cm}$; $t:40\text{mn}$; cathode : acier).⁽³⁾



T : 25°C



T : 60°C

Fig5.6 : Forme du dépôt sur la surface de l'électrode
(i :600A/m²; NaOH:10g/l; d:3cm; t:40mn; cathode : acier)^[5]

5.2 Etude potentiocinétique des échantillons du fer-étamé et du fer désétamé

Afin de vérifier que la lixiviation de l'étain du fer-blanc est complète nous avons procédé au tracé des courbes *intensité-potentiel* du fer-blanc et du fer désétamé.

5.2.1 Tracé de la courbe intensité-potentiel du fer-blanc

La Fig5.7 présente le dispositif expérimental nécessaire qui permet 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 potentiocinétique, qui consiste à effectuer un balayage de tension dans l'intervalle de $-1,5$ à $0,5\text{v}$ avec une vitesse de balayage de $0,5\text{mv/sec}$ entre la plaque en fer-blanc (*surface active de 1cm^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 multiampermètre. Une fois l'expérience est terminée nous avons tracé la courbe $\log i - E$ (Fig5.8).

Cette courbe ne montre aucune caractéristique du fer-blanc et ceci montre que seul l'étain était exposé à la solution.

5.2.2 Tracé de la courbe intensité-potentiel du fer-blanc désétamé

De la même manière nous avons tracé la courbe intensité-potentiel du fer-blanc à la fin de la lixiviation. Les résultats sont représentés par la Fig5.9. Ces résultats montrent que presque ou tout l'étain est lixivié du fer-blanc. Ceci peut s'exprimer par la similitude de la courbe $\log i = f(E)$ du fer-blanc désétamé et celle du fer pur^[9,13].

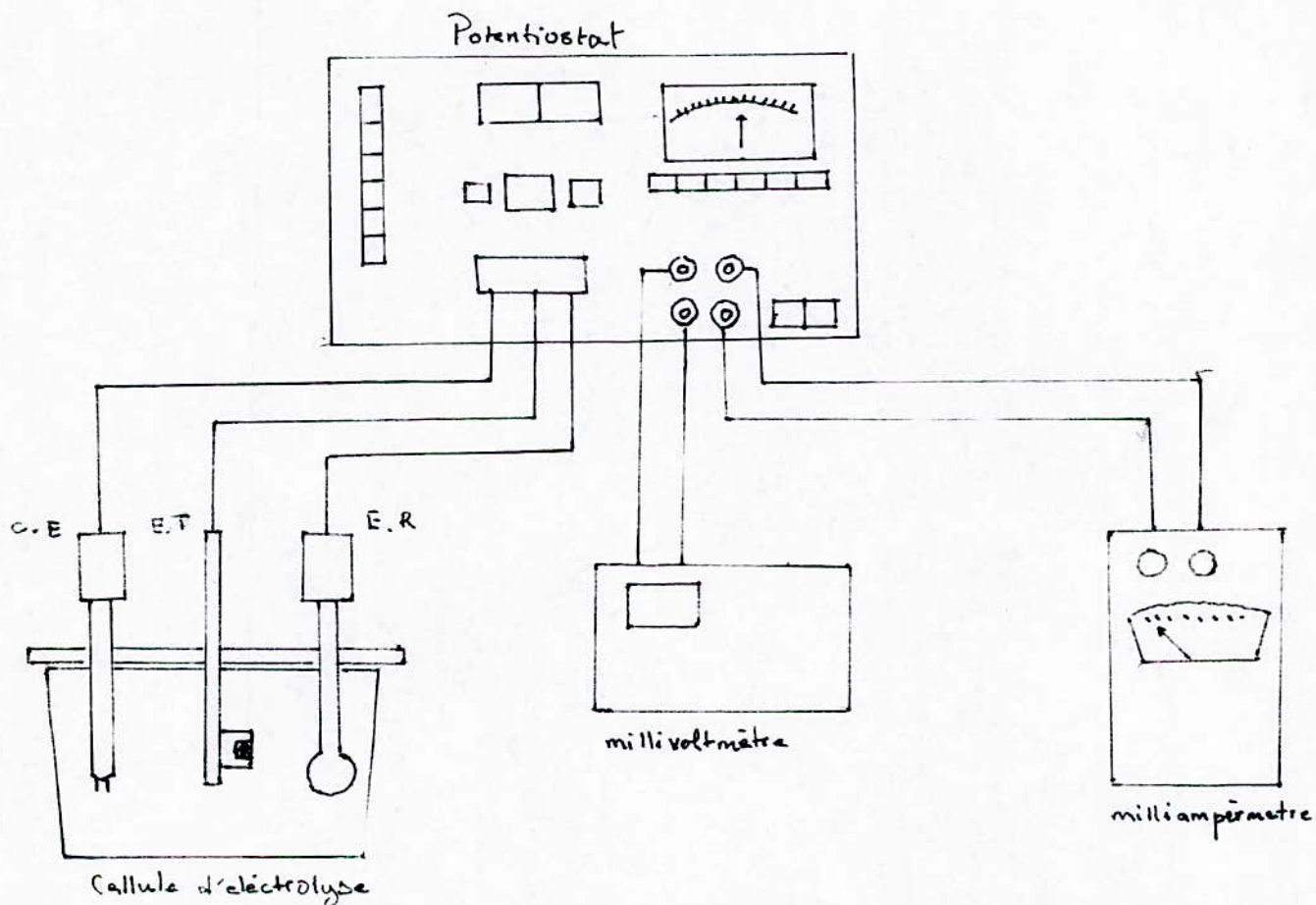


Fig5.7 : Dispositif expérimental permettant de tracer les courbes de polarisation.

E.R : Electrode de référence (Ag-AgCl)

E.T : Electrode de travail (fer-blanc, fer désétamé)

C.E : Contre électrode de platine

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

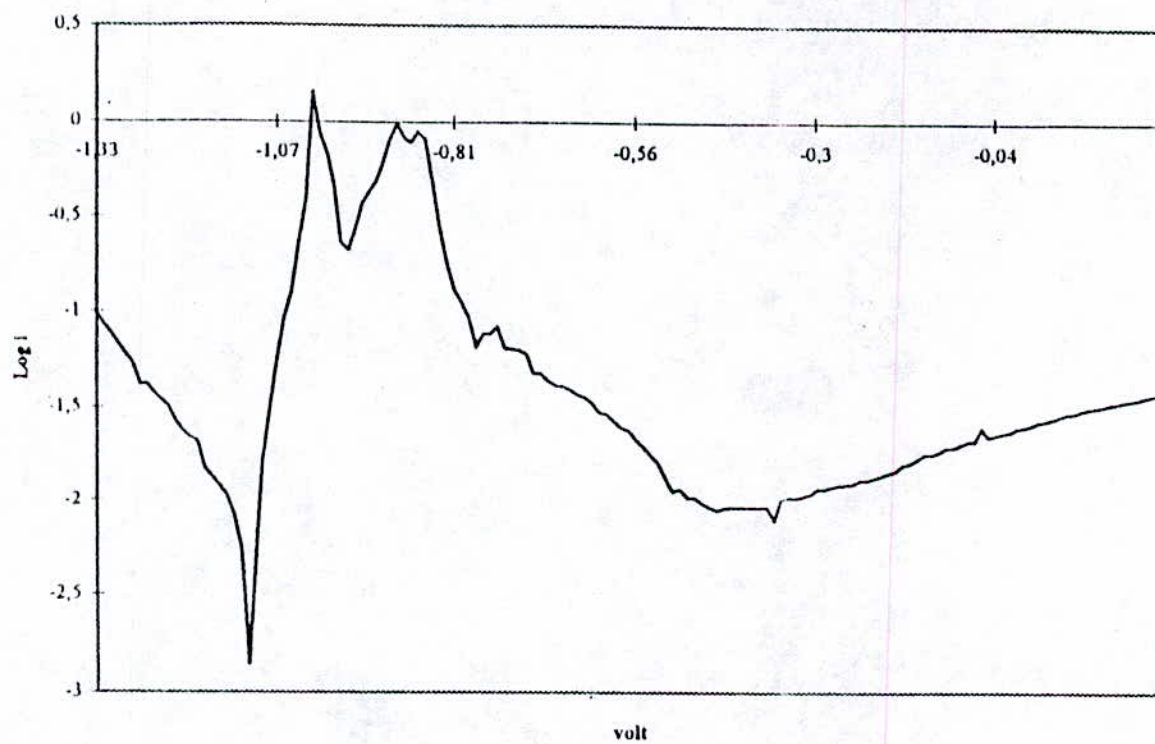


Fig5.8 : Courbes de polarisation ($\log i - E$) du fer-blanc
(10g/l de NaOH $T = 20^{\circ}\text{C}$).

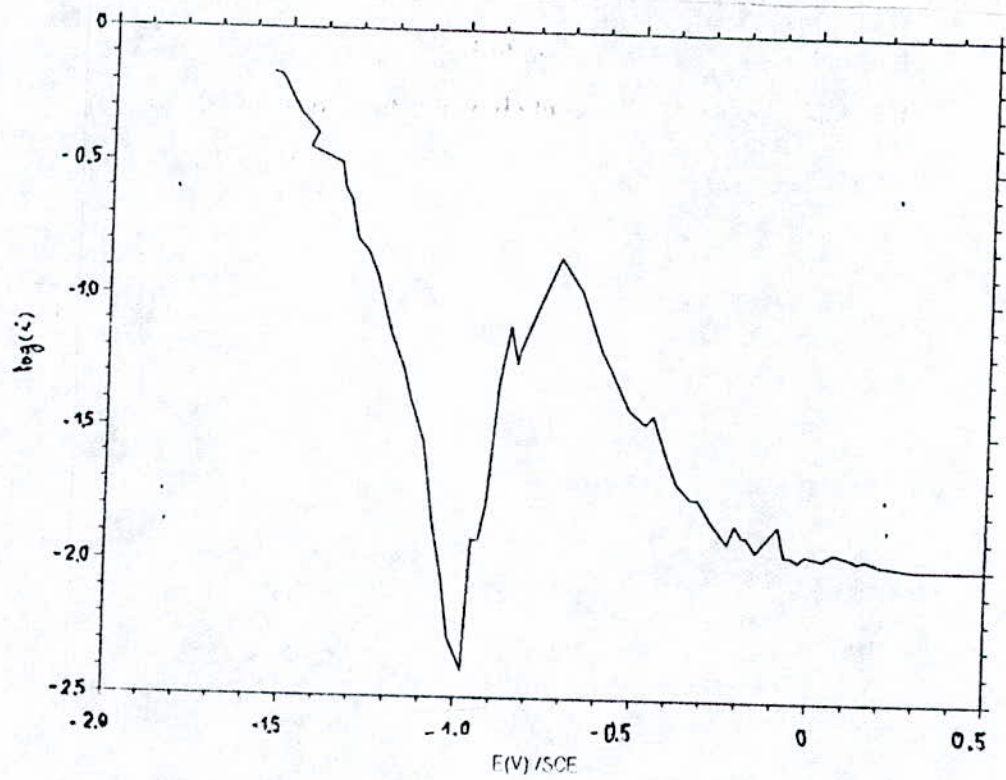


Fig5.9 : Courbes de polarisation ($\log i - E$) du fer-désétamé (10g/l de NaOH $T = 20^{\circ}C$).

5.2.3 Observation au microscope optique

Nous avons effectué des séries d'observations au microscopes.

- Observation transversale de la couche de dépôt d'étain, l'échantillon (*cathode*) est découpé transversalement et enrobé pour permettre de distinguer le substrat du dépôt, l'échantillon est polie puis attaqué pendant *10s* au nital.
- Observation des surfaces de dépôt brut sous polissage ni attaque, avec un grossissement utilisé de *200* fois.
- Observation de grossissement *500* × pour permettre de révéler la forme du dépôt.

Ces observations ont lieu au laboratoire de métallographie du département métallurgie de l'école *E.N.P.*

5.2.4 Opération de récupération de l'étain

Une fois le circuit fermé *Fig4.2* on constate un dégagement de gaz intense au niveau des électrodes (*cathode et anode*), qui s'estompe au fur et à mesure.

Quand 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 qualité d'étain déposée est inférieure à celle qui est resté en solution.

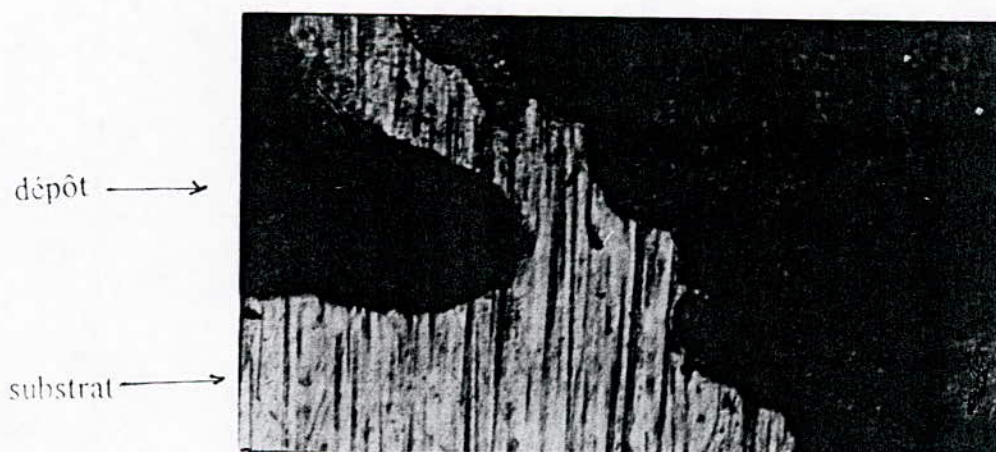
On constate qu'après chaque opération d'électrolyse une coloration jaune de la solution avec formation d'un précipité jaune-orange.

Il faut remarquer aussi, que la durée choisie pour effectuer l'électrolyse dépasse largement le temps théorique nécessaire du dépôt.

Et en fin, la récupération de l'étain des cathodes s'est faite mécaniquement en les grattant avec une lame. Les quantités d'étain obtenues sont faibles, l'opération de récupération est effectuée avec aisance sur les cathodes en acier, car un grattement léger a suffit à réduire le dépôt en poudre .

5.3 Résultats micrographiques

Le dépôt obtenu lors de la récupération électrolytique de l'étain est un dépôt mât, régulier (Fig5.10) sur la surface de la cathode en acier avec des protubérances sur les bords de la cathodes présentées sous formes de zones plus sombres que sur la surface.



*Fig5.10 : Dépôt électrolytique d'étain sur l'acier
(vue de dessus).*

Une observation transversale du dépôt montre un film très mince d'une épaisseur moyenne de $10\mu\text{m}$ Fig5.11.

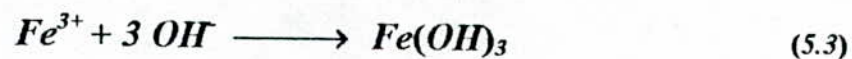


Fig5.11 : Observation transversale du dépôt
(attaque au nital, grossissement 200)

5.3.1 Nature de précipité

Le raisonnement suivant se fera sans l'apport d'analyse expérimentale. D'après les références bibliographiques^[14,15] le précipité obtenu après la lixiviation dont une petite quantité passe en solution même après filtration devrait être un hydroxyde ferrique ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) avec probablement de l'hydroxyde stannique ($\text{Sn}, 2\text{H}_2\text{O}$) vu la couleur du précipité obtenu.

Le précipité ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) est formé dans les bases fortes par réactions de NaOH avec l'ion Fe^{+3} , selon la réaction :



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

5.3.2 Résultats quantitatifs de la précipitation

Les résultats obtenus de la pesée des cathodes sont résumés dans le Tableau 5.3

| i (A/m ²) | m_i (g) | m_f (g) | m (g) |
|-------------------------|-----------|-----------|---------|
| 400 | 2,65 | 2,95 | 0,30 |
| 800 | 2,50 | 2,82 | 0,32 |
| 1600 | 2,35 | 2,70 | 0,35 |

Tableau 5.3. : Résultats de la pesée.

D'après les résultats de la pesée, la masse obtenue (*déposée*) est faible ce qui correspond à un rendement de récupération de l'ordre de 30%, dû probablement à une perte d'une quantité d'étain en poudre dans la solution électrolytique et ce est dû à la surtension élevée.

$$\rho = \frac{\text{masse déposée réellement}}{\text{masse théorique}} = \frac{0,97 \text{ g}}{3,20 \text{ g}} = 0,3016 \approx 30\%$$

5.3.3 Présentation des résultats morphologiques

Les résultats morphologiques précipités concernant l'influence de la densité de courant de la température sur la morphologie du dépôt.

a- Influence de la densité de courant

Les morphologies obtenues par observation au microscope optique avec grandissement 500 fois montrent l'influence de la densité de courant sur le dépôt.

En variant la densité de courant tout en gardant les autres paramètres (*température, distance des électrodes*) constants.

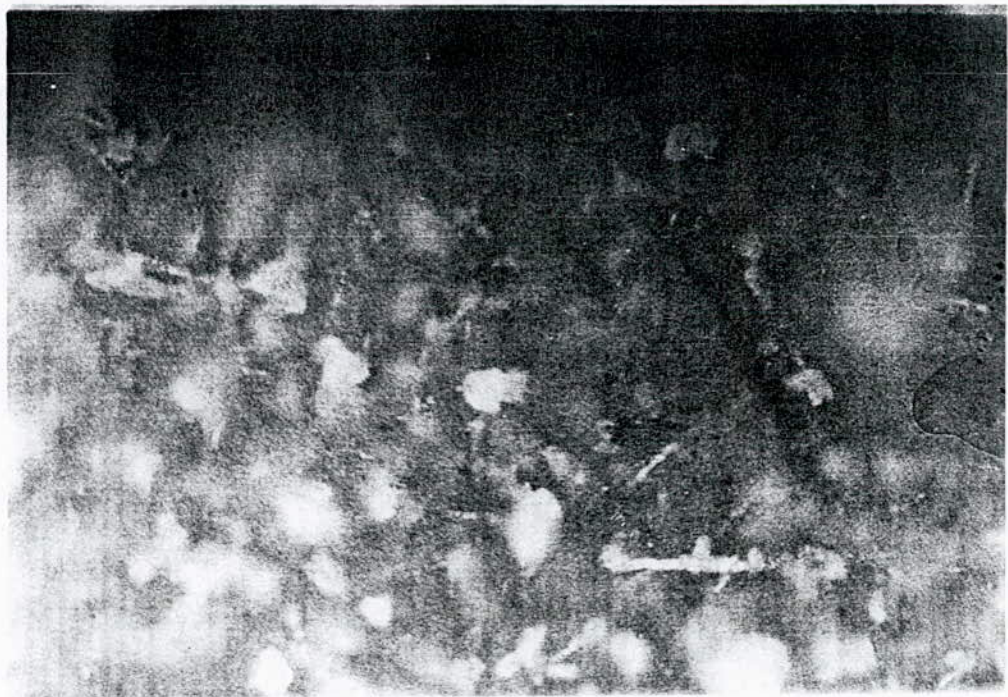
En augmentant ainsi la densité de courant le dépôt passe d'une forme à grains grossiers (*rocailleuse*) à une forme à grains fins (*pulvérulente*)
Fig5.12.

A. La structure du dépôt devient de plus en plus fine à mesure qu'on augmente la densité du courant. On peut expliquer ce fait en admettant que l'élévation de la densité du courant accroît la proportion du métal, qui, au lieu de développer les cristaux déjà formés, se dépose irrégulièrement en constituant de nouveaux germes cristallins. Le nombre de cristaux qui recouvre la surface cathodique devient alors plus grand et, par suite, ces cristaux sont nécessairement plus petits.

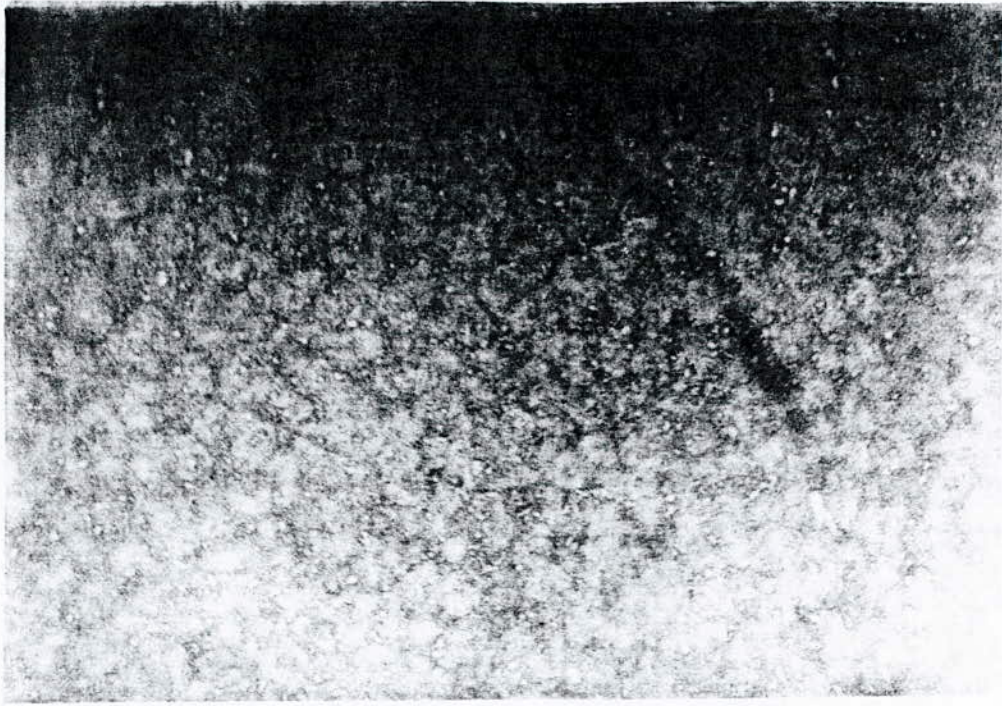
Au surplus, la décharge des ions et la cristallisation du métal ne sont peut-être pas complètement simultanées. On concevrait alors facilement que, pour une vitesse déterminée de la cristallisation du métal qui se dépose, les cristaux formés soient d'autant plus petits que le dépôt est produit plus rapidement.

B. Mais les densités de courant trop élevées amènent le "*brûlage*" du dépôt par l'action des causes déjà indiquées: dislocalisation de l'assemblage cristallin par le dégagement d'hydrogène, et surtout interposition, entre les cristaux, d'oxyde ou d'hydroxyde qui ne sont plus détruits par l'acide, celui-ci ayant disparu de la pellicule cathodique en même temps qu'étaient libérés les ions H^+ .

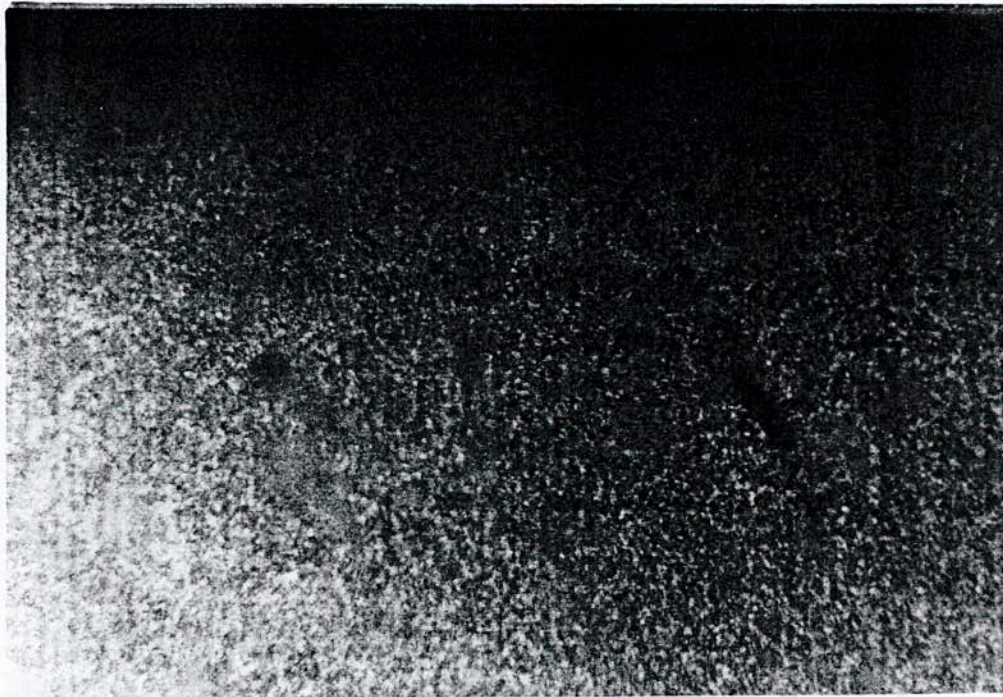
C. Lorsque la densité du courant est voisine de la valeur pour laquelle il y a brûlage, la finesse de la structure rend souvent le dépôt brillant (*notamment sur les arrêtes, est très dur*).



$i: 400 \text{ A/m}^2$ $t: 40 \text{ mn}$



$I=800 \text{ A/m}^2 \quad t=1^{\text{h}} 20 \text{ mn}$



$i:1600 \text{ A/m}^2 \quad t:2^{\text{h}} 40 \text{ mn}$

Fig5.12 : Forme du dépôt sur la face de l'électrode
($T : 60^{\circ}\text{C}$, $d : 3\text{cm}$, cathode : acier).

b- Influence de la température

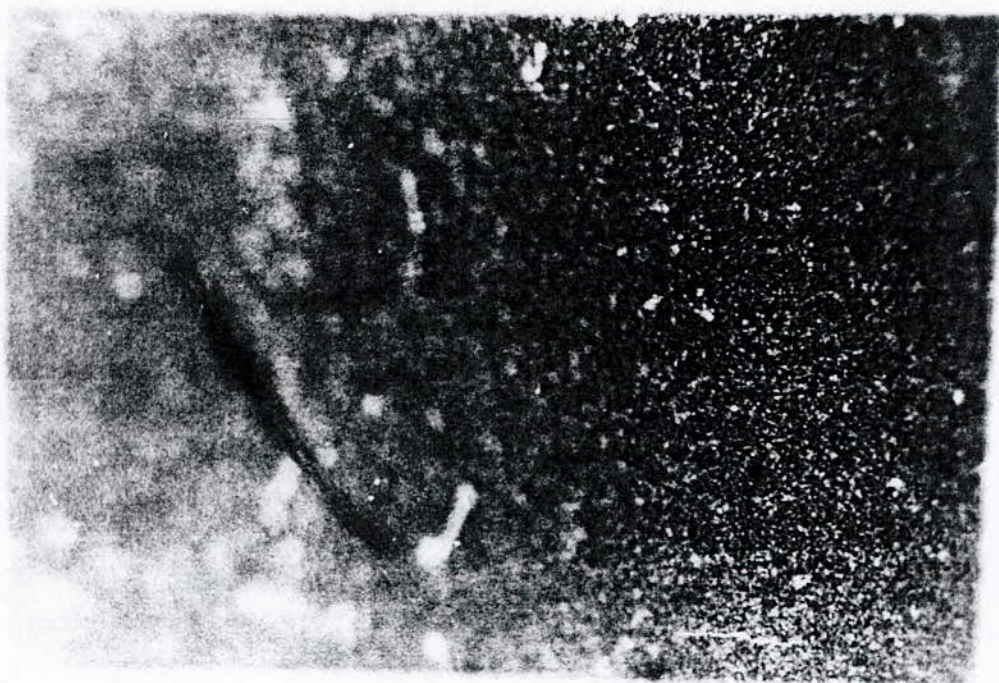
De la même façon que précédemment on fixe les autres paramètres (*densité de courant, distance entre électrode ...*) et on fait varier la température, la microscopies montrent une évolution nette du dépôt, en effet, en augmentant la température la forme du dépôt passe, d'une forme pulvérulente à grains fins à une forme à grains grossiers à la face de l'électrode
Fig5.13.

A. L'élévation de la température accroît les vitesses de diffusion et tend donc, comme l'agitation du bain, à empêcher les ions *M* ou *H* de se raréfier exagérément dans le pellicule cathodique. La formation de dépôts spongieux peut être ainsi évitée malgré l'accroissement de la densité du courant. Il y a "recul" de la densité supérieur de celle-ci (*début du brûlage*).

B. Les dépôts sont formés de cristaux d'autant plus gros que la température d'électrolyse est plus élevée.

C. Le chauffage des bains diminue la tendance de certains dépôts (*nickel, fer, etc.*) à l'exploitation/lavage. Les tensions externes sont alors moins que l'on opère à froid.

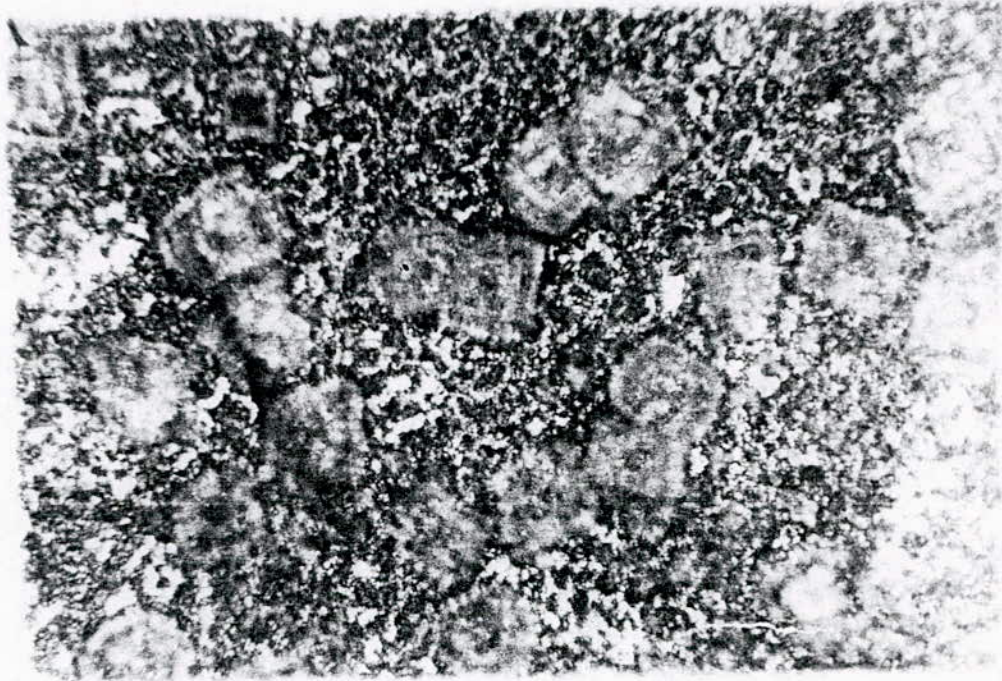
D. Le chauffage de certains solutions y produits des transformations chimiques nuisibles. En particulier, il accélère fâcheusement l'altération des bains ().



T:25°C t:1^h 20 mn



T:45°C t:1^h 20 mn



$T: 60^{\circ}\text{C}$ $t: 1^{\text{h}} 20 \text{ mn}$

*Fig5.13 : Forme du dépôt sur la face de l'électrode
($i : 800\text{A/m}^2$, cathode : acier).*

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'étude que nous avons effectuée consiste en la récupération de l'étain à partir de produit de la lixiviation du fer-blanc dans une solution de soude caustique en présence d'un oxydant. Mais nous avons également étudié l'influence de la densité de courant, de la température et de 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 **400 à 1600 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.

Cependant, au cours des expériences nous avons été confrontés à des problèmes pratiques tel 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 étudie d'autres aspects du signet, à savoir:

CONCLUSION GENERALE

- 1-** 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

Potentiel 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)

$$E_{spécifique} = I \quad E dt / m_{th}$$

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 même évolutions que l'influence des paramètres opératoires.

Annexe 3

Propriétés physiques et mécaniques de l'étain

- Propriétés physiques

| | |
|---------------------------------|----------------|
| Nombre atomique | 50 |
| Poids atomique | 118.69 |
| Valence | 2 et 4 |
| Résistivité à 20°C | 16.2 μ 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 /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

Bibliographie

- [1]. *“La Récupération et recyclage des déchets métalliques”*, Paris économie de matières, 1978.
- [2]. *B.T.K. Barry, C.J.Thwaites “Tin and its alloys and compounds”*, Ellis, 1983.
- [3]. *“Technique de l'ingénieur, traité métallurgique”*, J. 1807, M.1591, M.2458, M.7960.
- [4]. *M. Fouletier, J.B. Mathieu “Les application de l'électrochimie à la métallurgie ”*, Pluralis, 1980.
- [5]. *G. Millazo “Electrochimie”*, Dunod, 1969.
- [6]. *R. Audubert “Electrolyse”*, Presse universitaire de France, 1953.
- [7]. *E. Ghali “Electrochimie théorique”*, Edition Mir, Moscou, 1979.
- [8]. *J. Besson “Précis de thermodynamique et cinétique électrochimique”*, Marketing, 1984.
- [9]. *S. Otmani “Récupération de l'étain à partir du fer-blanc par voie électrolytique”*, P.F.E., ENP, 1995.
- [10]. *Pourbaix “Atlas des équilibrés”*.
- [11]. *A. Levasseur “L'électrochimie et l'électrométallurgie”*, Dunod, 1942.

BIBLIOGRAPHIE

- [12]. *N. Merghit* "Récupération de l'étain par lixiviation alcaline", P.F.E., ENP, 1996.
- [13]. *M. Kerkar, J. Robinson and J. Forty*, Faraday discus, chem SOC 89, (1990) 31.
- [14]. *H. Uhlig, R.W. Revie* : "Corrosion and corrosion control", 3^{eme} édition Jhon Wiley & Sons, 1985.
- [15]. *O. Maaradji* "Récupération et caractérisation de poudre de Zn obtenue par voie électrolytique", P.F.E., ENP, 1995.