

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

9/94

وزارة التربية الوطنية  
MINISTERE DE L'EDUCATION NATIONALE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT

*Metallurgie*

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

## PROJET DE FIN D'ETUDES

### SUJET

*Production de poudre de zinc par  
voie électrolytique dans  
un milieu acide.*

Proposé par ;  
A. DAIMELLAH

Etudié par :  
L. YAHIAOUI

Dirigé par :  
A. DAIMELLAH

PROMOTION  
1994

المدسة الوطنية المتعدة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التربية الوطنية

MINISTERE DE L'EDUCATION NATIONALE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT *METALLURGIE*

المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

## PROJET DE FIN D'ETUDES

### SUJET

*PRODUCTION DE POUDRE DE ZINC  
PAR VOIE ELECTROLYTIQUE  
DANS UN MILIEU ACIDE*

Proposé par :

*A. DAIMELLAH*

Etudié par :

*L. YAHIAOUI*

Dirigé par :

*A. DAIMELLAH*

PROMOTION

1994



## SOMMAIRE

CHAPITRE I	
INTRODUCTION .....	1
CHAPITRE II PARTIE THEORIQUE	
II.1 PRINCIPES GENERAUX DE FORMATION DE POUVRE DE ZINC .....	3
II.1.1 Réaction à l'anode .....	3
II.1.2 Réaction à la cathode .....	4
II.2 PROCESSUS DE L'ELECTRODEPOSITION .....	5
II.2.1 Anciennes théories .....	5
II.2.2 Théories actuelles .....	6
II.3 TYPES DE DEPOTS METALLIQUES .....	8
II.4 INFLUECE DES DIVERS PARAMETRES SUR LES CARACTERISTIQUES DE LA POUVRE DE ZINC .....	9
II.4.1 Parametres lies à la constitution du bain .....	10
II.4.1.1 Influence de la concentration de .....	10
l'électrolyte	
II.4.1.2 Influence de la conductivité .....	11
II.4.1.3 Influence des agents additifs .....	12
(inhibiteurs)	
II.4.2 Paramètres opératoires .....	13
II.4.2.1 Influence de la température .....	13
II.4.2.2 Influence de la densité de courant .....	14
II.4.2.3 Influence de l'agitation .....	15
II.5 PROCESSUS DE DECHARGE DE L'ION ( $H^+$ ) .....	16
II.6 TENSION D'ELECTROLYSE .....	19
II.7 RENDEMENT DE LA CELLULE D'ELETROLYSE .....	20
II.8 ROLE DE L'ACIDE SULFURIQUE DANS L'ELECTROLYSE .....	22



II.9 INTERET DU pH DANS L'ELECTROLYSE .....	23
CHAPITE III PARTIE EXPERIMENTALE	
III.1 DISPOSITIF EXPERIMENTAL .....	25
III.2 COMPOSITION DU BAIN ELECTROLYTIQUE POUR L'ETUDE DE	
L'INFLUENCE DES DIFFERENTS PARAMETRES .....	26
III.2.1 Choix des paramètres opératoires .....	26
III.2.1.1 Concentration en acide sulfurique.....	26
III.2.1.2 Température de la cellule .....	27
III.2.1.3 Densité de courant.....	27
III.2.2 Variation de la densité de courant .....	27
III.2.3 Variation de la concentration de l'acide .....	28
III.2.4 Variation de la température .....	28
III.2.5 Variation de la concentration de l'ion .....	29
métallique	
III.2.6 Variation de la distance entre électrodes .....	29
III.2.7 Variation de l'agitation.....	30
III.3 CONTROLE DE LA TEMPERATURE .....	30
III.4 PREPARATION DES ELECTRODES .....	30
III.4.1 Découpage des électrodes .....	31
III.4.2 Polissage des électrodes .....	32
III.4.3 Disposition des électrodes .....	32
III.5 PRODUCTION DE LA POUDRE .....	32
III.6 LAVAGE DE LA POUDRE .....	33
III.7 DESAGGLOMERATION DE LA POUDRE .....	33

CHAPITRE IV RESULTATS ET INTERPRETATION

IV.1 PRESENTATION DE LA POUDRE OBTENUE .....	34
IV.1.1 ASPECT MORPHOLOGIQUE .....	34
IV.1.1.1 Effet de la densité de courant .....	35
IV.1.1.2 Effet de la concentration en acide sulfurique .....	37
IV.1.1.3 Effet de la température .....	39
IV.1.1.4 Effet de la distance entre électrodes .....	41
IV.2 ASPECT ENERGETIQUE.....	42
IV.2.1 Effet de la densité de courant .....	42
A- La tension de la cellule .....	42
B- La tension stabilisée de la cellule.....	44
C- L'énergie spécifique .....	45
D- La productivité .....	47
E- Le rendement faradique .....	48
IV.2.2 Effet de la concentration de l'acide .....	49
A- La tension de la cellule.....	49
B- La tension stabilisée de la cellule .....	50
C- L'énergie spécifique .....	51
IV.2.3 Effet de la température.....	52
A- La tension de la cellule .....	52
B- La tension stabilisée de la cellule .....	53
C- L'énergie spécifique .....	54
IV.2.4 Effet de la distance entre électrodes .....	55
A- La tension de la cellule.....	56
B- La tension stabilisée de la cellule .....	56
C- L'énergie spécifique .....	57
CONCLUSION GENERALE .....	58
ANNEXES .....	60
BIBLIOGRAPHIE .....	62

## DEDICACES



Je dedie ce modeste travail à:

- Mon père
- Ma mère
- Mes frères et soeurs

Et à toute la famille

Sans oublier:

- Khaled
- Ali
- Mohamed
- B. MEDJAHED

Ainsi que:

- A.SARRI

L. YAHIAOUI



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
المكتبة — BIBLIOTHEQUE  
Ecole Nationale Polytechnique

A TOUS CEUX QUI ME SONT CHERS



## REMERCIEMENTS

Je remercie vivement tous ceux qui m'ont aidé et contribué à ce que ce travail soit mené à terme, et sans lesquels ce présent travail n'aurait certainement pas abouti, notamment:

- Le promoteur Mr: A. DAIMELLAH
- Mr: ABADLI
- Mr: F. HELLAL.

Je voudrais également remercier tous les enseignants du département de Métallurgie de l'école nationale polytechnique pour leur contribution à ma formation.

Ainsi que chacun de mes collègues de la promotion pour les moments agréables que nous avons passé ensemble.

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
المكتبة — BIBLIOTHEQUE  
École Nationale Polytechnique

---

---

CHAPITRE I  
INTRODUCTION

---

---



## INTRODUCTION

La préparation des poudres métalliques prend sans cesse de l'importance, car leur utilisation permet de réaliser des objets difficiles à fabriquer par d'autres méthodes comme la fonderie et le forgeage: préparation de **Comprimés poreux** (qui subissent par la suite, une impregnation pour la fabrication des coussinets etc...) qu'il est impossible d'obtenir autrement; travail des métaux très durs; préparation de poudre pour réactions catalytiques etc...

Il existe différentes méthodes de préparation de poudres métalliques : mécanique, chimique, atomisation et électrolytique.

Ce dernier procédé reste parmi les mieux adaptés pour la production de bon nombre de poudres métalliques, ce choix est lié essentiellement aux caractéristiques que confère la poudre produite, parmi ces caractéristiques citons :

- La forme et la taille des grains
- L'état de surface
- La pureté de la poudre

Le procédé électrolytique permet d'obtenir une poudre de très grande pureté ayant une granulométrie homogène qui varie de 0.1 à 30 $\mu$ m selon les conditions opératoires [1].

Le but de ce travail se résume donc, dans l'étude des effets de certains paramètres, à savoir la température du bain, la concentration en acide sulfurique et la densité de courant au niveau de la cathode, sur les caractéristiques qui en résultent pour une poudre de Zinc, et en fin faire une comparaison entre les deux procédés (acide et alcalin) du point de vue énergétique.

---

---

CHAPITRE II  
PARTIE THEORIQUE

---

---



II.2 PRINCIPES GÉNÉRAUX DE LA FORMATION DE LA POUDRE DE ZINC:II.1.1 Réactions au niveau de l'anode :

Les métaux passivables jouent un rôle très important dans l'industrie électrochimique. Outre leur bonne résistance à la corrosion, ils constituent le matériau de base des anodes dites "insolubles", c'est à dire d'électrodes qui sont le siège de la réaction anodique **sans** y participer directement, c'est le cas d'un dépôt des métaux comme le Zinc en milieu sulfaté, la réaction anodique principale est le dégagement d'oxygène



Un des critères essentiels de choix d'un matériau d'anode "insoluble" est son faible courant de corrosion, et aussi sa surtension de dégagement d'oxygène peu élevée.

Tableau N°1 - Les surtensions de dégagement d'oxygène sur différents matériaux dans une solution de  $H_2SO_4$  (2N à 25°C) et pour différentes densités de courant [1].

Matériaux	Surtension(volt)			
	$10 A/m^2$	$10^2 A/m^2$	$10^3 A/m^2$	$10^4 A/m^2$
Fe	0.40	0.56	0.82	1.29
Pb	0.52	1.09	1.18	1.26
Ni	0.56	0.75	1.05	1.24
Ag	0.47	0.76	0.88	1.09

Dans la plupart des procédés de récupération électrolytique des métaux en milieu sulfurique, on utilise des alliages de plomb, et dans le cas du zinc, du cadmium, ou du manganèse, en milieu sulfaté on utilise en général du plomb allié à 1% d'Argent et cela pour accroître la résistance à la dissolution.

### II.1.2 Réactions au niveau de la cathode:

Le choix d'une cathode en aluminium est lié aux propriétés que détient ce matériau, parmi lesquelles citons:

- Il augmente la surtension d'hydrogène
- Il facilite la séparation du dépôt de Zinc de la cathode
- Il est bon marché

Les réactions principales cathodiques sont, le dégagement

d'hydrogène et le dépôt de Zinc:



## II.2 PROCESSUS DE L'ELECTRODEPOSITION:

Lors de l'électrodéposition d'un métal, on distingue deux mécanismes difficilement dissociables: le transfert de charge et l'intégration de l'atome au réseau cristallin. Deux types de théories ont été proposées pour traiter ces mécanismes.

### II.2.1 Anciennes théories :

Lors du dépôt électrolytique, on prenait comme base, lors d'un processus de décharge, les étapes suivantes:

- Déshydratation de l'ion ou perte des molécules d'eau de solvation.

- Neutralisation de l'espèce ionique par saut d'un ou plusieurs électrons du métal suivant la réaction:



- Fixation de l'atome sur un centre actif (un site de la cathode) et réunion d'un certain nombre de ces atomes pour constituer un germe de cristallisation sans aucune structure d'où l'élaboration de l'édifice cristallin.



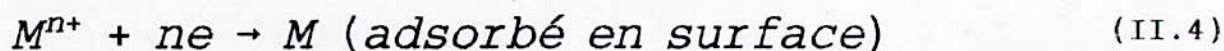
Le dépôt cathodique est le résultat de deux processus:

- Formation de germes
- Grossissement cristallin de ces germes

Si la vitesse de grossissement des germes est supérieure à celle de leur formation, le dépôt se fait sous forme de gros cristaux. Dans le cas contraire, il est constitué par une agglomération de petits cristaux.

### II.2.2 Théories actuelles:

Les théories actuelles sur la formation des dépôts infirment le processus dit de "neutralisation". En effet, il a été remarqué que le centre de l'ion positif se trouve, lors de cette réduction, situé à plusieurs angströms du réseau cristallin. Au cours du transfert de charge, il ne se formerait pas d'atomes proprement dit. On schématise le mécanisme de transfert de charge à l'interface électrode-solution, suivant:



M ne représente pas un atome; on le désigne sous le nom "d'adion", c'est un ion adsorbé .

Le processus global se décompose en deux étapes:

- Formation d'un atome neutre M adsorbé sur la cathode
- L'incorporation de cet atome adsorbé au réseau cristallin.

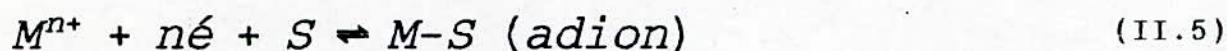
La fixation d'un adion nécessite la présence d'un site



d'adsorption disponible (S) et correspondra à l'ensemble (M-S); (S) n'est pas nécessairement une imperfection du métal. Le site est libéré quand l'adion s'incorpore au réseau cristallin.

Nous formulerons donc les deux étapes d'un processus de transfert-cristallisation:

-Transfert



-Cristallisation



L'adion diffuse vers les imperfections du métal. Il migre pour chercher sa position la plus stable où il met en commun avec la solution la plus petite surface possible. Il ya donc migration sur les arêtes, puis migration vers les coins [7].

En résumé, les anciennes théories adméttent la simultanéité du transfert de charge et de la cristallisation: l'ion se décharge directement sur une imperfection du réseau du métal. Cependant, les théories actuelles adméttent deux réactions séparées: transfert et cristallisation.

### II.3 TYPES DE DEPOTS METALLIQUES:

Théoriquement et expérimentalement, on a pu montrer depuis longtemps que la morphologie d'un dépôt électrolytique dépend dans une large mesure des conditions d'électrolyse.

Les facteurs susceptibles de conditionner la qualité d'un dépôt électrolytique sont:

- La densité de courant
- La concentration en ions métalliques
- La concentration en ions électroinactifs
- La température
- L'agitation
- La présence d'inhibiteurs de cristallisation.

La morphologie d'un dépôt est en fait fortement influencée par la vitesse de germination d'une part et par la vitesse de croissance des germes métalliques d'autre part.

Si la vitesse ou la cinétique de germination est faible et celle de la croissance est élevée, on obtiendra de gros grains, si l'inverse se produit, on obtiendra des grains fins.

En jouant sur les facteurs qui conditionnent la qualité du dépôt à savoir: la densité de courant, la concentration en ions métalliques, l'agitation, la température, la présence ou non des inhibiteurs; on peut distinguer ainsi cinq grands types de dépôts [1]:

- 1- Cristaux sans orientation privilégiée (S O)
- 2- Cristaux orientés suivant le substrat (R O)
- 3- Cristaux orientés dans le champ (T C)
- 4- Cristaux maclés (C M) qui correspondent à une structure de transition entre (R B) et (T C)
- 5- Les cristaux isolés, orientés dans le champ (I C) qui sont généralement des structures dendritiques ou spongieuses, ce type de dépôt ne permet pas, en général de recouvrir parfaitement la surface de base.

#### II.4 INFLUENCE DES DIVERS PARAMETRES SUR LES CARACTERISTIQUES

##### DE LA POUDRE:

La structure des dépôts dépend de plusieurs facteurs comme la nature du métal à déposer (certains métaux comme le cuivre, le bismuth et l'antimoine ont tendance à donner des dépôts à grains fins par contre d'autres métaux comme l'Argent, le Plomb, le thallium et l'étain donnent plus facilement des dépôts à gros grains [6]), et les conditions d'électrolyse à savoir la densité de courant, la température, la concentration en ions métalliques, concentration en acide sulfurique, l'agitation et les agents additifs.



II.4.1 Paramètres liés à la composition du bainélectrolytique:II.4.1.1 Influence de la concentration de l'électrolyte:

L'influence de ce facteur est limitée pour les fortes densités de courant au niveau de la cathode car la vitesse de décharge est très élevée. L'appauvrissement en ions dans la région contigüe à la cathode est donc considérable, et la diffusion est impuissante à compenser cette perte, cependant, la vitesse de développement des cristaux est favorisée par rapport à celle de la formation des germes, le dépôt se présente donc sous forme de gros cristaux.

Par contre pour des densités de courant peu élevées, l'accroissement de la concentration de l'électrolyte favorise la formation d'une structure fine; en effet, plus la concentration de l'électrolyte est élevée, plus le nombre de cations dans la couche contigüe est grand, cependant la vitesse de formation de germes de cristallisation est favorisée par rapport à celle du développement des cristaux. De plus, une augmentation de concentration indique une diminution de l'épaisseur de la couche de diffusion dont la concentration augmente par diffusion des ions. Elle réduit la polarisation cathodique ce qui favorise l'accroissement de la couche de croissance avec formation de cristaux plus ou moins gros, tandis que des cristaux plus fins sont favorisés par une concentration faible [2].



II.4.1.2 Influence de la conductivité:

La résistance de la solution  $R_{sol}$  est égale à:

$$R_{sol} = \rho \cdot l / s \dots\dots\dots 1$$

$\rho$ : Résistivité de l'électrolyte ( $\Omega.cm$ )

$l$ : Distance entre électrodes (cm)

$s$ : Section du conducteur électrolytique ( $cm^2$ )

On appelle conductibilité spécifique ou conductivité  $\gamma$ , l'inverse de la résistivité:

$$\gamma = 1/\rho = l/s \cdot R_{sol} \dots\dots\dots 2$$

Cette conductibilité traduit l'aptitude plus ou moins grande d'un bain à conduire le courant.

Pour un électrolyte faible, de coefficient de dissociation  $\alpha$ , la conductivité équivalente est:

$$\gamma = \alpha \cdot F ( u + v ) \dots\dots\dots 3$$

Pour un électrolyte fort (complètement dissocié), on a la relation suivante:

$$\gamma = F ( u + v ) \dots\dots\dots 4$$

$u$  et  $v$  : Mobilités du cation et de l'anion ou vitesses limites dans un champ unitaire, elles s'expriment en  $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ .

Si on remplace dans la relation (4) un cation par le proton  $H^+$  dont la mobilité est très grande, la conductivité augmente.

D'après la relation (2),  $\gamma$  dépend du rapport  $l/s$ , c'est à dire des dimensions des électrodes et de leurs dispositions.

La conductivité augmente lorsque les concentrations et les mobilités augmentent; de ce fait,  $R_{sol}$  diminue et pour une intensité  $I$  donnée, la tension  $U$  est plus faible, d'où un gain énergétique.

#### II.4.1.3 Influence des agents additifs (inhibiteurs):

De nombreuses substances, généralement organiques, de poids moléculaire élevé et souvent colloïdales, ont une action notable sur les caractéristiques physiques et chimiques du dépôt, c'est à dire qu'elles inhibent la croissance des cristaux et favorisent la formation continue de nouveaux germes cristallins. Les colloïdes agissent selon un mécanisme faisant intervenir un phénomène d'adsorption de surface sur les germes de la couche de croissance. Les colloïdes les plus efficaces permettant de réduire la grosseur des grains des dépôts cathodiques sont, en réalité, ceux qui s'adsorbent en surface et peuvent ainsi agir comme colloïdes protecteurs. La surface d'adsorption occupe en partie, celle de la cathode, la densité de courant efficace augmente aux endroits non recouverts, ce qui entraîne une augmentation de la polarisation qui crée à son tour des conditions favorables à la formation de nouveaux germes.

On admet alors que le colloïde se comporte en quelques sortes comme un diaphragme adhérent plus ou moins à la cathode et contrôlant le phénomène de décharge ionique ainsi que la croissance des cristaux.

Les inhibiteurs les plus couramment utilisés à l'échelle industrielle sont:

- La gélatine
- La thiourée
- La quinoleine etc...

#### II.4.2 Paramètres opératoires:

##### II.4.2.1 Influence de la température:

L'intérêt principal d'une élévation de température est d'accroître le maximum admissible la densité de courant, ainsi que toutes les vitesses aussi bien des réactions électrochimiques que de diffusion des cations. Cependant elle constitue un facteur favorable à la formation d'une structure grossière dans le cas où le dépôt s'accompagne d'un dégagement d'hydrogène, la température peut modifier différemment les surtensions et de ce fait, avantager l'un ou l'autre processus, donc le rendement.

Ce facteur exerce une influence sur la vitesse de croissance des cristaux, la viscosité du milieu, la production des tensions internes, la vitesse de décomposition de certains sels, ...etc.

La température permet d'augmenter la solubilité des sels, et donc l'obtention de solutions plus concentrées.



Tableau N°2: L'effet de la température sur la surtension pour différentes réactions [17].

Réactions	Surtension (volt)		
	15(°C)	55(°C)	95(°C)
	$\text{Fe}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Fe}$	0.220	0.030
$\text{Co}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Co}$	0.250	0.015	0.050
$\text{Ni}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Ni}$	0.330	0.190	0.050

#### II.4.2.2 Influence de la densité de courant:

La densité de courant pour un dépôt électrolytique conditionne non seulement sa vitesse, mais aussi sa structure, son aspect et sa répartition.

Une augmentation de la densité de courant facilite, directement, la formation de nouveaux noyaux (germes), en augmentant le nombre d'ions déchargés par unité de surface et, indirectement aussi, car l'acroissement de densité de courant influe sur divers autres facteurs dont dépend aussi la nature de dépôt.



Un accroissement de la densité de courant provoque une baisse de la concentration des cations dans la couche de diffusion, de telle sorte que ces ions se trouvent plus éloignés des surfaces de croissance des cristaux déjà formés. Par ailleurs, la polarisation cathodique augmente. La formation de nouveaux germes s'en trouve donc facilitée et les grains cristallins du dépôt sont plus fins [2].

En outre, du fait des hétérogénéités de la surface cristalline, le champ superficiel ne peut être uniforme au voisinage des cristaux, le champ électrique est condensé, ce qui correspond à un abaissement local du potentiel négatif; et en résulte que la décharge des ions se fait alors de préférence en ces points.

#### II.4.2.3 influence de l'agitation:

L'effet de ce facteur est similaire à celui de la température. L'agitation favorise les échanges entre le catholyte et le sein de la solution, elle permet de minimiser l'influence de la diffusion au niveau des électrodes [2].

Dans la plupart des cas, l'agitation permet d'accroître la densité de courant au niveau de la cathode; de plus, elle provoque le départ des bulles de gaz d'oxygène et d'hydrogène qui se forment respectivement au niveau de l'anode et de la cathode.

II.5 PROCESSUS DE DECHARGE DE L'ION (H<sup>+</sup>):

La décharge de l'ion (H<sup>+</sup>) est l'un des processus cathodiques les plus importants. Cette décharge donne naissance à l'hydrogène gazeux. La tension électrique à laquelle se décharge l'ion (H<sup>+</sup>) ne coïncide avec la tension électrique à l'équilibre que pour l'électrode de platine-platiné, alors que pour les autres électrodes des surtensions plus ou moins élevées sont nécessaires. Ces dernières sont variables et dépendent de divers facteurs qui ne sont pas faciles à contrôler et à reproduire.

Les caractéristiques principales de la surtension d'hydrogène sont les suivantes :

- 1- Elle croît en valeur absolue, lorsque la densité de courant  $J$  augmente, suivant l'équation de Tafel:

$$\eta = a + b \cdot \log |J| \quad (\text{II.7})$$

$a$  et  $b$ : des constantes

$J$ : la densité de courant

- 2- Elle diminue en valeur absolue en fonction d'un accroissement de la température.
- 3- Elle dépend de la nature chimique du matériau constitutif de l'électrode
- 4- Elle dépend d'autres facteurs comme l'état de surface de l'électrode, son traitement préalable, la pression d'hydrogène



gazeux, le pH de la solution, la présence ou non d'électrolytes étrangers.

Les grandeurs électrochimiques qui caractérisent le processus de la réaction de décharge de l'ion ( $H^+$ ) sont: la densité d'échange ( $J_0$ ) et le coefficient de transfert ( $\alpha$ ) qui peuvent être tous les deux déduits de l'équation de Tafel

(  $J_0$  à partir de  $\alpha$  et  $\alpha$  à partir de  $b$  ).

Les surtensions généralement importantes observées lors de la décharge de ( $H^+$ ) apparaissent par l'intermédiaire d'une ou plusieurs étapes lentes du processus d'électrode global



parmi les processus partiels déterminant la surtension on peut citer:

- 1- Le flux d'ions vers l'électrode
  - 2- La déshydratation des ions ( les ions  $H^+$  libres n'existent pas en solution aqueuse mais sont solvatés, le symbole  $H^+$  est utilisé pour simplifier )
  - 3- La décharge d'ions
  - 4- La formation de molécules
  - 5- L'élimination d'hydrogène gazeux provenant de l'électrode
  - 6- La diffusion de l'hydrogène à l'intérieur de l'électrode
- Les phénomènes ( 1, 5 et 6 ) ne deviennent importants que pour des

conditions expérimentales particulières, par contre les phénomènes ( 3 et 4 ) deviennent de plus en plus importants au fur et à mesure que les réactions partielles suivantes se succèdent :

1- Réduction de l'ion hydrogène en hydrogène atomique sur le métal M de l'électrode

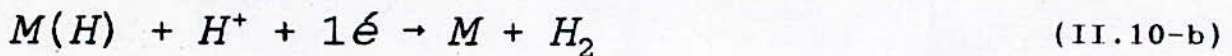


M(H) désigne l'atome H adsorbé sur le métal

2-a La combinaison de l'hydrogène atomique pour former la molécule  $H_2$  :



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



Cette réaction(II.10-b) peut être subdivisée en deux étapes successives; la formation d'une molécule-ion hydrogène  $H_2^+$  adsorbé sur le métal:





et sa réduction



Toutes les théories satisfaisantes proposées pour expliquer la surtension d'hydrogène admettent que l'étape (II.9), (II.10-a) ou (II.10-b), est l'étape qui détermine la vitesse de la réaction. La théorie de décharge lente admet que la réaction déterminante est la réaction (II.9), tandis que la théorie catalytique admet que la réaction (II.10-a) est la réaction déterminante. Pour la théorie électrochimique, c'est la réaction (II.10-b-2)

#### II.6 TENSION D'ELECTROLYSE:

Si on appelle  $R_{sol}$  la résistance de la solution

et  $E^+$ : tension de l'anode correspondant au courant  $I$ .

$E^-$ : tension de la cathode correspondant au courant  $I$ .

Donc la tension aux bornes de la cellule d'électrolyse est:

$$U = (E^+_I - E^-_I) + R_{sol}I \quad (\text{II.11})$$

Cette tension dépend ainsi de:

- la tension de l'anode
- la tension de la cathode
- la résistance de la solution (composition de l'électrolyte et distance entre électrodes).

Si on veut minimiser U, donc les coûts, il faut avoir une valeur  $(E^+ - E^-)$  et une résistance  $R_{sol}$  aussi faible que possible, sans toute fois oublier la valeur de la tension de décomposition de l'électrolyte. C'est donc la tension qui impose l'intensité et c'est cette dernière qu'il est surtout nécessaire de considérer[7].

#### II.7 RENDEMENT DE LA CELLULE D'ELECTROLYSE:

On définit le rendement faradique par la relation suivante:

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

$Q_r$  : Masse métallique réellement obtenue (en g)

$Q_{th}$  : Masse métallique qui aurait dû être théoriquement déposée (en g)

$$Q_{th} = MIt / Fn \quad (\text{loi de faraday})$$

F: Constante de Faraday

M: Masse atomique du métal(en g)

n: Valence de l'ion déposé.

I: Intensité de courant (en A)

t: Durée de l'électrolyse( en sec)

Le rendement faradique caractérise l'efficacité de l'électrolyse, et comme le dépôt du Zinc est accompagné d'un dégagement d'hydrogène, le rendement sera nettement inférieur à 1. La densité de courant utilisée ne sera pas en totalité utilisée pour la décharge de l'ion métallique  $Zn^{2+}$ , une partie de cette densité servira à la décharge de l'ion  $H^+$



On définit les rendements  $\rho_1$  et  $\rho_2$  de chacune des deux réactions:

$$\rho_1 = I_1 / I \quad \text{et} \quad \rho_2 = I_2 / I$$

ou encore

$$\rho_1 = 1 / (1 + I_2 / I_1)$$

et

$$\rho_2 = 1 / (1 + I_1 / I_2)$$

$I_1, I_2$ : Densités de courant partielles relatives à chacune des réactions 1 et 2 avec  $I = I_1 + I_2$ .

On doit noter que les impuretés plus nobles que le Zinc en se décomposant, facilitent considérablement le phénomène de redissolution et réduisent notablement la surtension d'hydrogène, *et* par conséquent diminuent le rendement faradique.



De faibles teneurs en antimoine ont un effet catastrophique sur le rendement cathodique ( baisse de 50% pour une teneur de 0.1 mg/l d'antimoine) [1].

### II.8 ROLE DE L'ACIDE SULFURIQUE DANS L'ELECTROLYSE:

Les avantages présentés par l'utilisation de l'acide sulfurique comme électrolyte inerte sont les suivants:

- 1- Il augmente la conductance du bain
- 2- Il est bon marché
- 3- Il n'est pas volatil et on peut l'utiliser à concentrations et températures élevées
- 4- Il n'attaque pas le plomb qu'on peut ainsi utiliser comme anode insoluble

L'acidification de l'électrolyte par l'acide sulfurique c'est à dire par un électrolyte étranger ayant un ion en commun avec l'autre électrolyte (  $ZnSO_4$  ), augmente la polarisation cathodique. Cependant, cette augmentation est largement compensée par la diminution de la résistance de la cellule et, par la suite, de la chute ohmique (IR). Ainsi, le rendement énergétique de la cellule se trouve finalement amélioré [2].

### II.9 INTERET DU pH DANS L'ELECTRODEPOSITION:

On ne doit pas oublier que les solutions aqueuses d'électrolytes, soumises à l'électrolyse, contiennent toujours des

ions  $H^+$  qui peuvent se décharger sur la cathode au lieu des cations du métal à déposer. Toutefois, ceci se produit seulement à condition qu'une tension supérieure à celle qui est indispensable pour faire apparaître l'hydrogène, soit nécessaire pour la déposition du métal considéré. Par conséquent, si on connaît le potentiel d'oxydation en présence des concentrations données en leurs ions dans la solution et si on tient compte de la surtension d'hydrogène sur le métal, il ne sera pas difficile de prévoir théoriquement ce qui apparaîtra à la cathode.

Le Zinc par exemple ( $E^*(Zn^{2+}/Zn) = -0.76 V$ ), peut apparaître en opérant sur des solutions acides en raison de la surtension élevée de l'hydrogène sur ce métal ( $\eta_{H_2} = -0.75V$  pour  $J=100 A/m^2$ ). Toutefois le dépôt du Zinc ne sera pas total en présence d'une concentration considérable en ions  $H^+$  et il deviendra plus complet si:

- La concentration de l'acide décroît.
- Un acide faible est substitué à l'acide fort.
- Des solutions alcalines ou amoniacales sont utilisées [3].

---

---

CHAPITRE III  
PARTIE EXPERIMENTALE

---

---



III.1 DISPOSITIF EXPERIMENTAL:

L'ensemble du matériel utilisé pour la production de la poudre de Zinc est représenté par le schéma suivant:

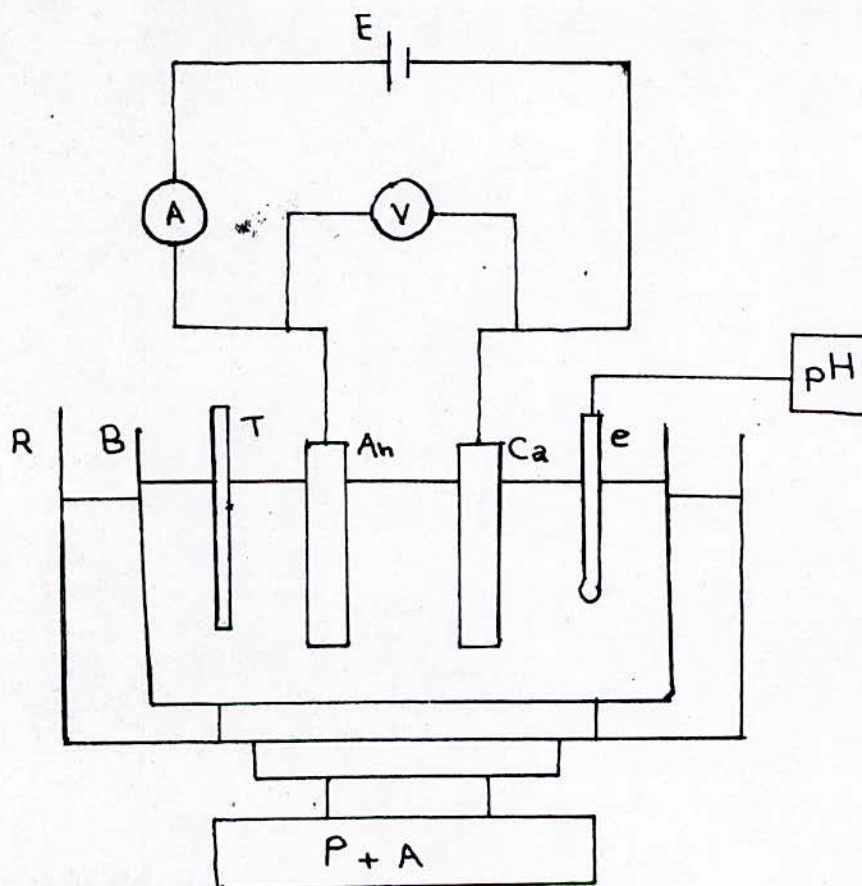


Fig N°1 : Montage utilisé pour l'obtention de la poudre de Zinc

E: Générateur de tension et de courant

V: Voltmètre

A: Ampèremètre

An: Anode en plomb

Ca: cathode en Aluminium

T: Thermomètre

e: Electrode de référence (KCl/Ag/AgCl)

(P+A): Plaque chauffante et Agitateur

B: Cellule d'électrolyse (becher)

R: Récipient métallique (cristallisoire)

### III.2 COMPOSITION DES BAINS ELECTROLYTIQUES POUR L'ETUDE DE L'EFFET DES DIFFERENTS PARAMETRES:

Pour l'étude de l'effet de chaque paramètre, on donne un tableau qui contient les conditions d'électrolyse avec lesquelles est produite la poudre, tout en variant le paramètre à étudier. Pour l'inhibiteur, on a utilisé pour toutes les séries d'expériences une teneur de 5 mg/l de gélatine [8].

#### III.2.1 Choix des paramètres opératoires:

##### III.2.1.1 Concentration en acide sulfurique:

Pour l'étude de l'influence de la concentration en acide sulfurique, on a choisi un intervalle de 90 - 140 g/l. Ce choix est dû essentiellement à la disponibilité de l'acide sulfurique ou autre, si non on aurait pu utiliser des concentrations plus élevées pour avoir une bonne conductance, donc un gain énergétique important.

III.2.1.2 Température de la cellule:

L'intervalle choisi pour l'étude de l'influence de la température est: 30 - 50°C. Les températures ambiantes favorisent la formation de la poudre de Zinc; et ce sont des températures optimales du point de vue de la consommation énergétique, du rendement faradique et de la corrosion des anodes de plomb [10].

III.2.1.3 Densité de courant:

Pour mettre en évidence l'influence de la densité de courant, on a choisi un intervalle: 1800- 2400 A/m<sup>2</sup>. Ce sont des densités élevées, mais on ne peut pas aller plus bas, car on aura un dépôt plus compact.

III.2.2 Variation de la densité de courant:

Tableau N°3 : Conditions opératoires pour l'étude de l'effet de la densité de courant

Jcathodique (A/m <sup>2</sup> )	[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] (g/l)	[Zn] g(/l)	Température (°C)	Distance (mm)	agitat_ion
1800	100	20	30	20	faible
2000					
2200					
2400					



III.2.3 Variation de la concentration de l'acide sulfurique:

Tableau N°4 : Conditions opératoires pour l'étude de l'effet de la concentration de l'acide sulfurique

[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] (g/l)	J cath. (A/m <sup>2</sup> )	[Zn] (g/l)	Température (°C)	Distance (mm)	Agitation
90	2000	20	30	20	Faible
100					
120					
140					

III.2.4 Variation de la température:

Tableau N°5 : Conditions opératoires pour l'étude de l'effet de la température

Température (°C)	J cath (A/m <sup>2</sup> )	[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] (g/l)	[Zn] (g/l)	Distance (mm)	Agitation
30	2000	100	20	20	Faible
40					
50					

III.2.5 Variation de la concentration de l'ion  $Zn^{2+}$ :

Tableau N°6 : Conditions opératoires pour l'étude de l'effet de la concentration en ions métalliques

[Zn] (g/l)	J cath (A/m <sup>2</sup> )	[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] (g/l)	Température (°C)	Distance (mm)	Agitation
20					
30	2000	100	30	20	Faible

III.2.6 Variation de la distance entre électrodes:

Tableau N°7 : Conditions opératoires pour l'étude de l'effet de la distance entre les électrodes

Distance (mm)	J cath (A/m <sup>2</sup> )	[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] (g/l)	[Zn] (g/l)	Température (°C)	Agitation
20					
30	2000	100	20	30	Faible

III.2.7 Variation de l'agitation:

Tableau N°8 : Conditions opératoires pour l'étude de l'effet de l'agitation

Agitation	J cath (A/m <sup>2</sup> )	[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] (g/l)	[Zn] (g/l)	Température (°C)	Distance (mm)
Sans agitation					
Avec agitation	2000	100	20	30	20

III.3 CONTROLE DE LA TEMPERATURE:

Pour le chauffage du bain à la température désirée, on a utilisé une plaque chauffante assemblée avec un agitateur magnétique qui assure l'agitation en même temps que le chauffage. Un bain thermostaté est utilisé pour le maintien de la température en cas de variation, indiquée par un thermomètre plongé dans l'électrolyte durant l'expérience.

III.4 PREPARATION DES ELECTRODES:

Les électrodes utilisées sont:

- Une électrode en aluminium (99.78 % *AL*)
- Une électrode en plomb dont on ignore la composition chimique (pas de moyens d'analyse ).



III.4.1 Découpage des électrodes:

Comme générateur de tension et de courant, on dispose d'un générateur (3A et 60V).

La surface d'électrode immergée dans la solution est fixée à  $12\text{cm}^2$ . On varie la densité de courant, en faisant varier l'intensité de courant. On doit toutefois indiquer que la surface de la cathode considérée est la somme des deux surfaces exposées à l'électrolyse.

Le tableau ci-joint donne les intensités de courant utilisées durant la production de la poudre.

Tableau N°9: Dimensions d'électrodes et intensités de courant utilisées pour varier les densités de courant.

dimensions de la cathode (cmxcm)	J cathodique ( $\text{A}/\text{m}^2$ )	Intensité de courant (A)
2.5 X 2.4	1800	2.16
	2000	2.40
	2100	2.52
	2200	2.64
	2400	2.88

#### III.4.2 Polissage des électrodes:

Les électrodes de plomb ont subi un polissage fin (1000), par contre les électrodes d'aluminium, ont subi un polissage avec les papiers abrasifs allant de (320) jusqu'à (1000), pour avoir un bon état de surface. Les électrodes de plomb et d'aluminium sont percées avant d'être polies, et cela pour y introduire les fils conducteurs en les reliant au générateur de tension.

#### III.4.3 Disposition des électrodes:

Pour bien maintenir une distance fixe entre les électrodes durant la phase de production, on a choisi une plaque en plexiglas, dotée de trous alignés et équidistants de 5mm, à travers lesquels on introduit les fils conducteurs et cela pour des distances entre électrodes désirées.

Toutefois, on doit noter que les fils conducteurs auxquels sont attachés les électrodes ne sont pas immergés dans la solution (électrolyte), sinon, on aura un dépôt de cuivre à la place du zinc.

#### III.5 PRODUCTION DE LA POUDRE:

Avant le lancement de la production il faut s'assurer que toutes les conditions (température, concentration, densité de courant etc...) sont les conditions désirées.

Une fois le circuit fermé, un dégagement intense d'oxygène et d'hydrogène s'observe respectivement au niveau de l'anode et de la cathode. A noter que la durée de la production pour chaque expérience est fixée à 2 heures. Vu la moyenne adhérence du dépôt d'une part, et l'oxydation rapide du Zinc ~~au~~ contact de l'air d'autre part, le dépôt n'est enlevé de la cathode qu'à la fin de l'expérience, et cela malgré qu'une telle durée a tendance à augmenter la surface active, donc de diminuer la densité de courant réelle.

#### III.6 LAVAGE DE LA POUDRE:

L'électrode d'aluminium est plongée directement dans du méthanol pour quelques minutes à la fin de chaque expérience, et cela pour éviter l'oxydation du dépôt par l'oxygène de l'air. On le laisse sécher pendant 24 heures afin de s'assurer que le méthanol s'est totalement évaporé.

#### III.7 DESAGGLOMERATION DE LA POUDRE:

Après s'être assuré que la poudre est complètement séchée, on la désagglomère pour pouvoir l'observer au microscope .



---

---

CHAPITRE IV  
RESULTATS ET INTERPRETATIONS

---

---

#### IV.1 PRESENTATION DE LA POUDRE OBTENUE:

Le dépôt obtenu électrolytiquement se présente en deux couches. La première est une couche de structure homogène, adhérente, de faible épaisseur et uniforme sur toute la surface de la cathode d'aluminium. Par contre la deuxième est un dépôt pulvérulent de couleur grisâtre, condensée sous forme de petites dendrites (vue macroscopique) aux arêtes et aux coins de la cathode. La surface la plus active est celle en face de l'anode de plomb, car on a plus de dépôt sur cette surface que sur l'autre, cela est dû certainement aux lignes de courant qui convergent de préférence vers la surface la plus exposée. On doit noter qu'une cathode d'acier inox est utilisée pour étudier l'effet de la nature de la cathode sur les caractéristiques du dépôt mais de mauvais résultats ont été obtenus (un dépôt très adhérent) et cela pour les mêmes conditions que celles utilisées avec la cathode d'aluminium.

##### IV.1.1 ASPECT MORPHOLOGIQUE:

Comme on a pas pu faire l'observation au microscope électronique à balayage (MEB) et cela pour des raisons qui nous dépassent, on s'est contenté de l'observation au microscope optique avec un grossissement de ( $G=200$ ). Les photos prises au microscope optique ne nous permettent pas de voir l'effet des différents paramètres (densité de courant,

concentration en acide, température et distance entre électrodes), on va se contenter de les présenter seulement.

#### IV.1.1.1 Effet de la densité de courant:

On maintient les autres paramètres constants et on fait varier  $J$ :  $[H_2SO_4] = 100g/l$  ;  $T = 30^\circ C$  ;  $[Zn] = 20g/l$  ;  $d = 20mm$

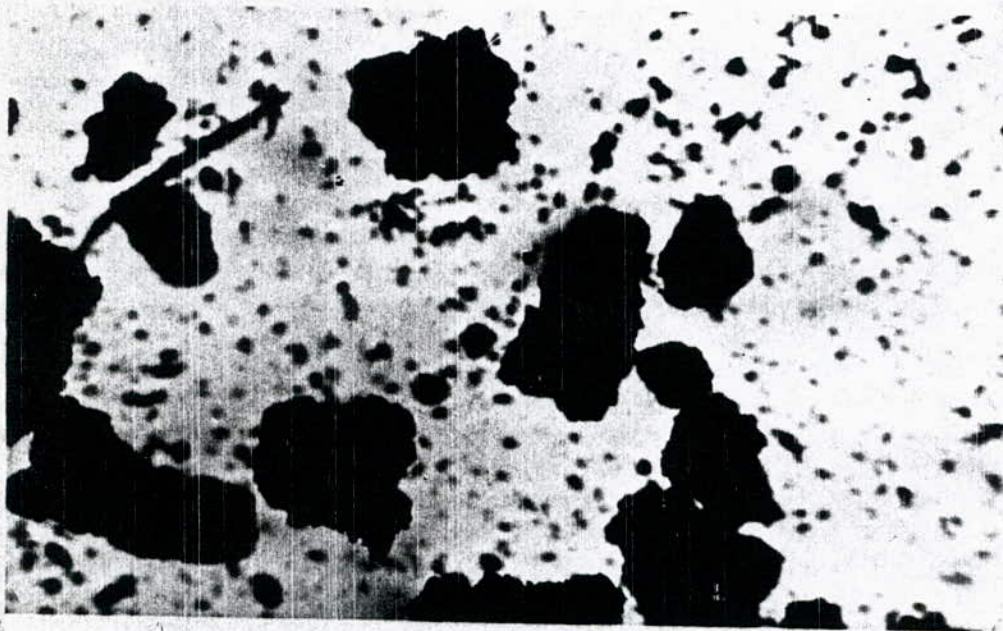


Fig N° 2 : Forme de la poudre pour:  $J = 1800A/m^2$  ;  $G = 200 \times$



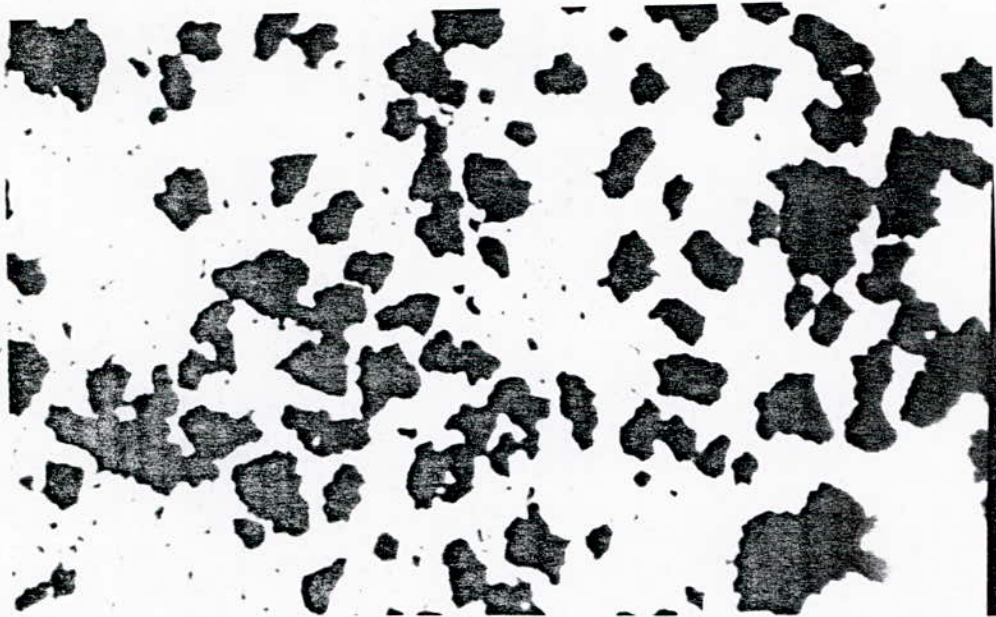


Fig N°3 : Forme de la poudre pour:  $J=2000A/m^2$ ;  $G=200 \times$

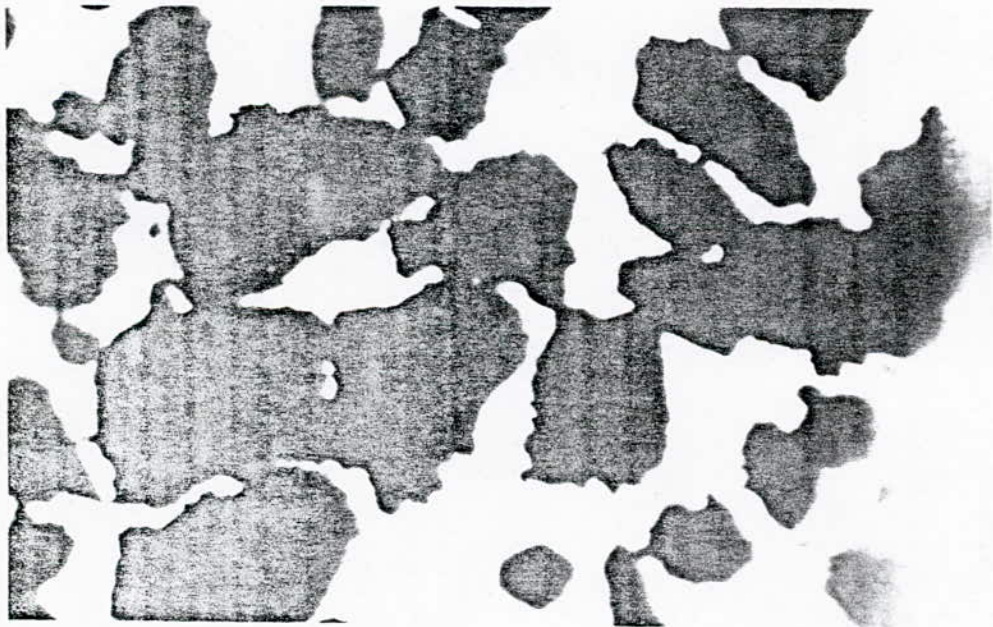


Fig N°4 : Forme de la poudre pour:  $J=2200A/m^2$ ;  $G=200 \times$

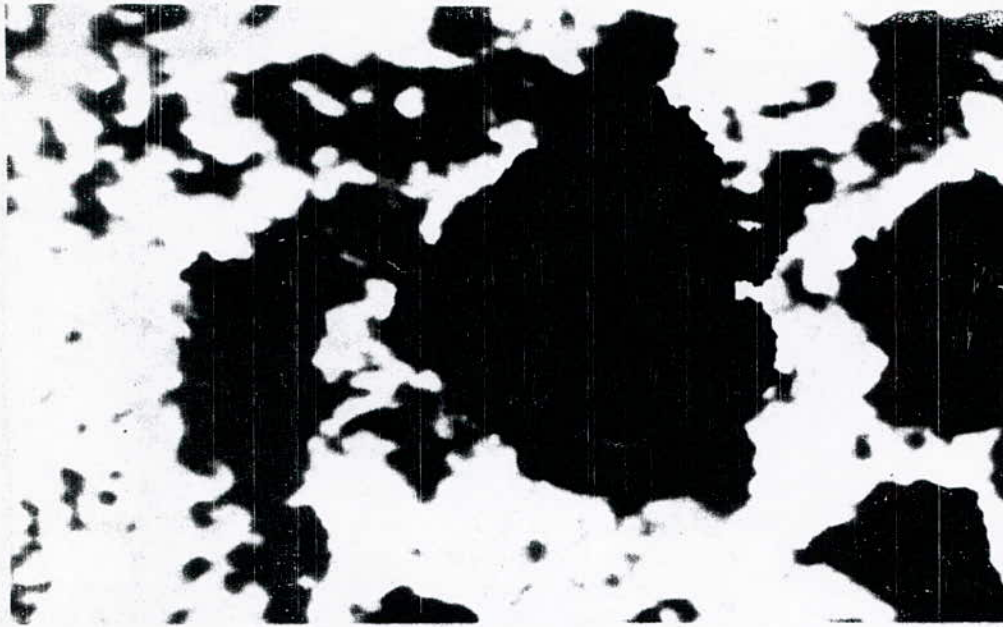


Fig N°5 : Forme de la poudre pour:  $J=2400A/m^2$ ,  $G=200X$

V.1.1 2 Effet de la concentration en acide sulfurique:

ou :  $J=2000A/m^2$ ;  $[Zn]=20g/l$ ;  $T=30^{\circ}C$ ;  $d=20mm$

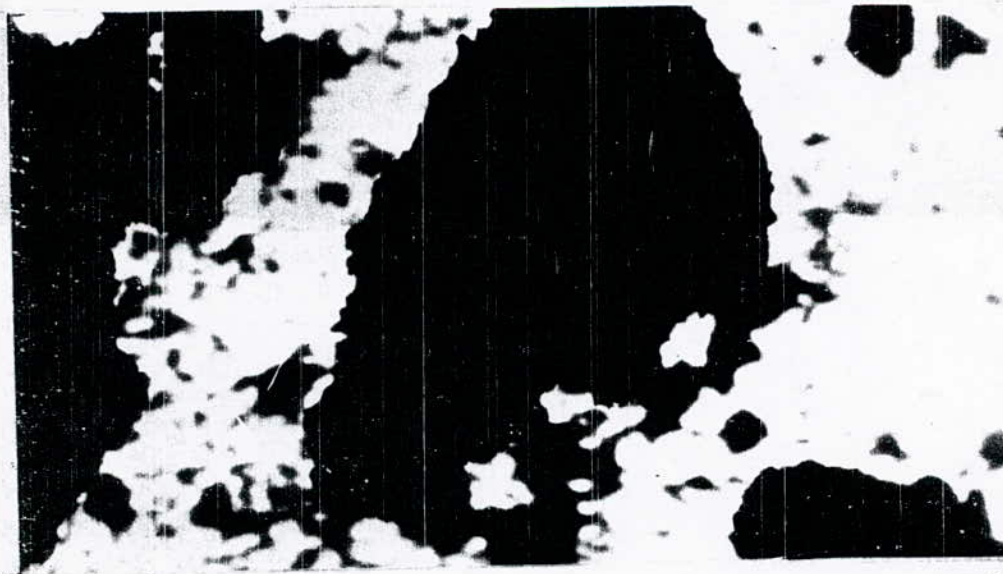


Fig N°6 : Forme de la poudre pour:  $[H_2SO_4]=90g/l$ ;  $G=200X$



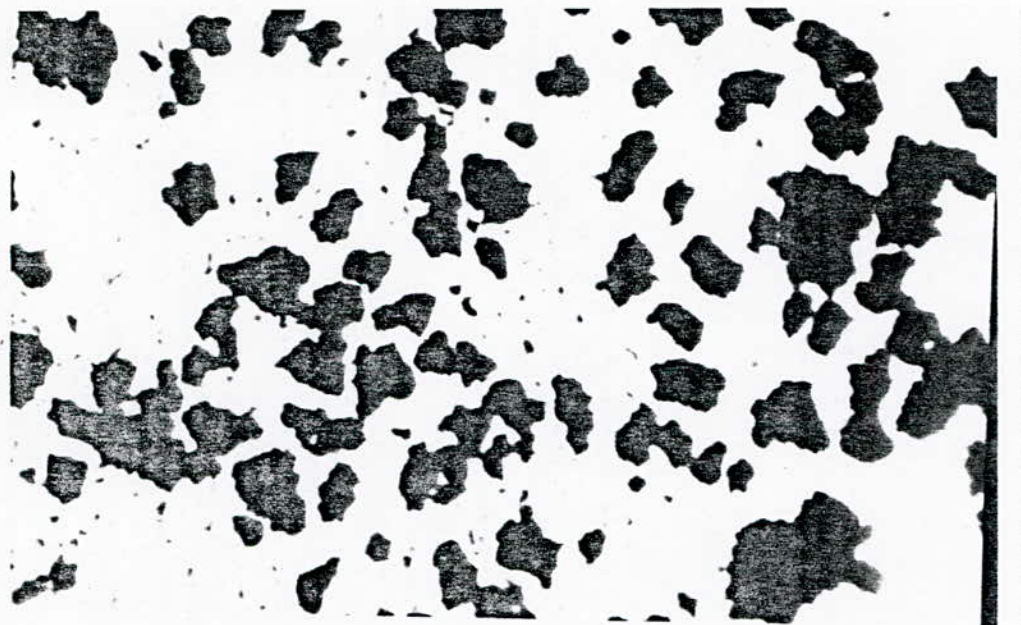


Fig N°7 : Forme de la poudre pour:  $[H_2SO_4]=100g/l; G=200x$

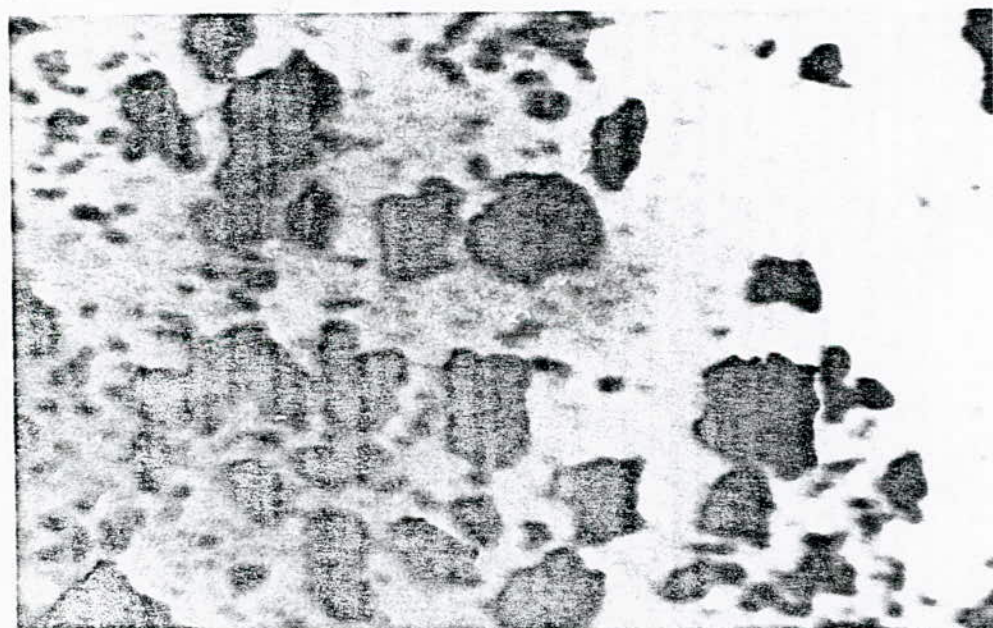


Fig N°8 : Forme de la poudre pour:  $[H_2SO_4]=120g/l G=200x$



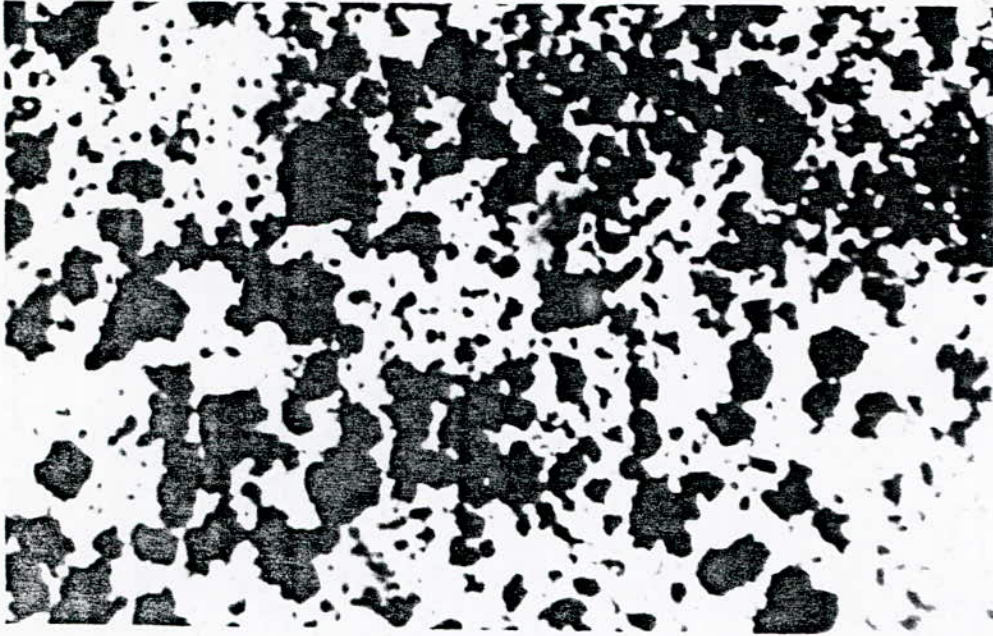


Fig N°9 : Forme de la poudre pour:  $[H_2SO_4]=140g/l$ ;  $G=200X$

#### IV.1.1.3 Effet de la température:

Pour  $J=2000A/m^2$ ;  $[H_2SO_4]=100g/l$ ;  $[Zn]=20g/l$ ;  $d=20mm$

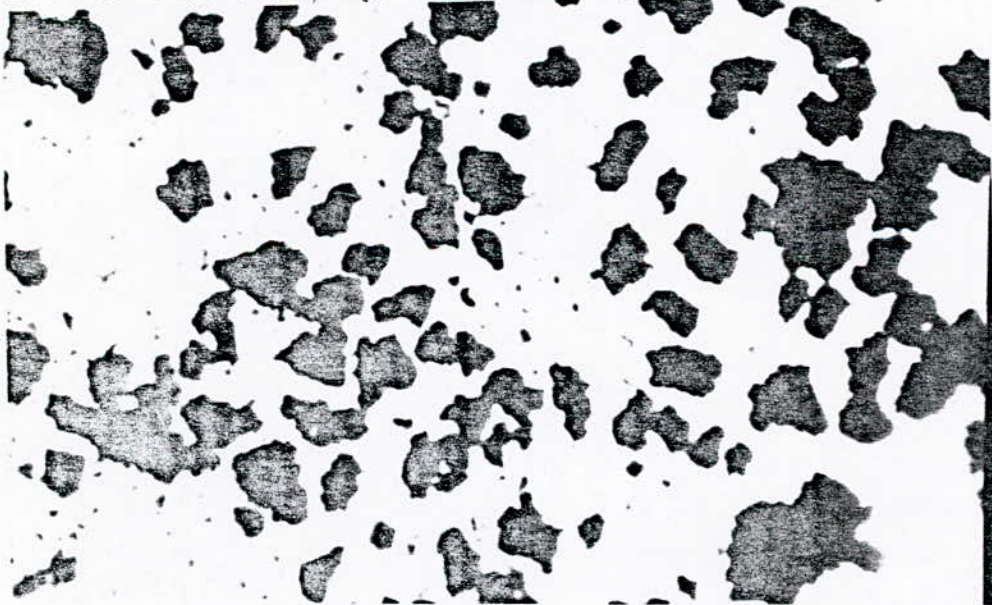


Fig N°10 : Forme de la poudre pour:  $T=30^{\circ}C$ ;  $G=200X$

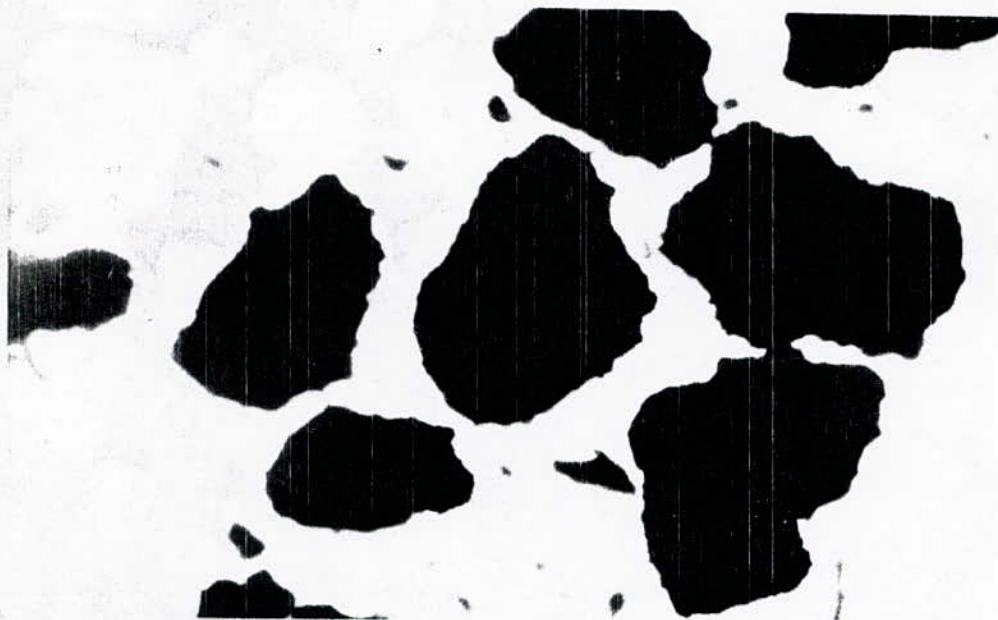


Fig N°11 : Forme de la poudre pour:  $T=40^{\circ}\text{C}$ ;  $G=200\times$

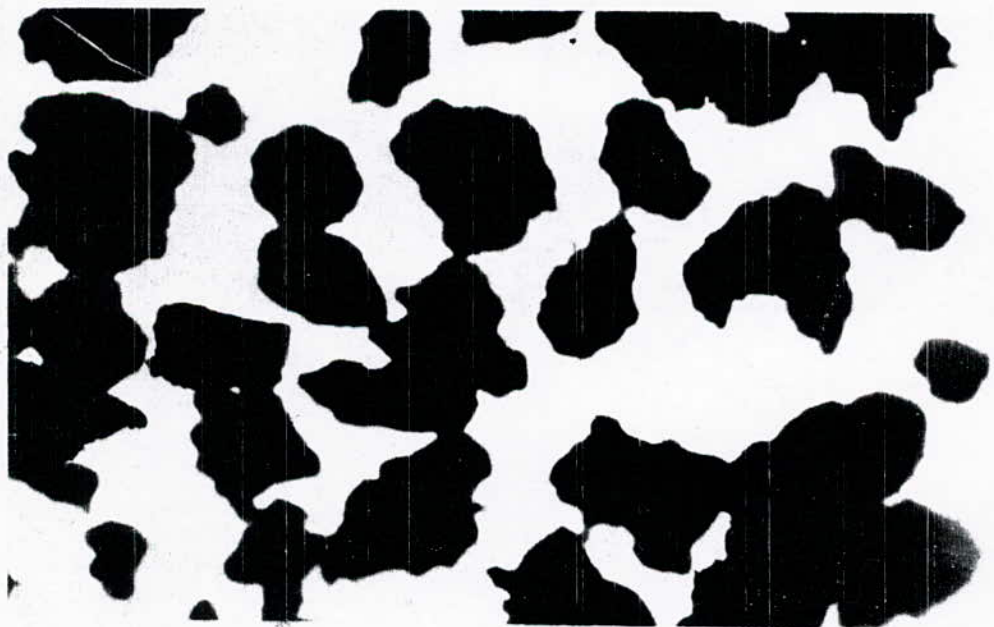


Fig N°12 : Forme de la poudre pour:  $T=50^{\circ}\text{C}$ ;  $G=200\times$



IV.1.1.4 Effet de la distance entre électrodes:

Pour:  $J=2000A/m^2$ ;  $[H_2SO_4]=100g/l$ ;  $[Zn]=20g/l$ ;  $T=30^\circ C$



Fig N°13 : Forme de la poudre pour;  $d=20mm$ ;  $G=200\times$

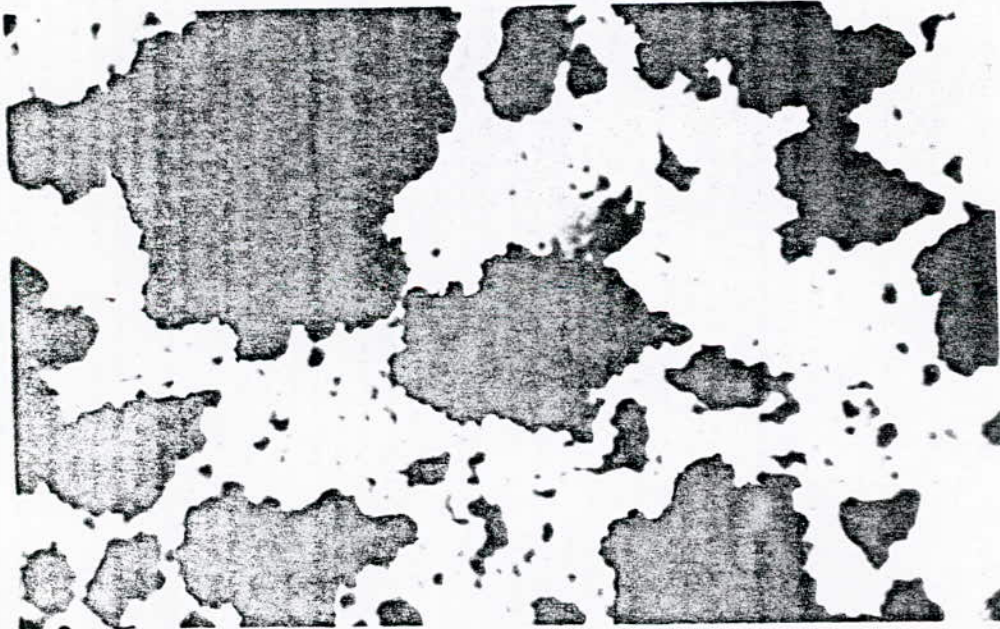


Fig N°14 : Forme de la poudre pour:  $d=30mm$ ;  $G=200\times$



IV.2 ASPECT ENERGETIQUE:

L'énergie spécifique est définie comme l'énergie consommée en Kwh pour la production de 1Kg de Zinc, elle est directement liée à la tension de la cellule, donc elle évolue dans le même sens que la tension en fonction des paramètres expérimentaux.

Elle est donnée par la relation suivante:

$$\text{Energie spécifique} = K \cdot U_{A/C} \cdot 100 / \rho_f \quad (\text{Kwh/Kg})$$

$$\text{avec: } K = 26.8 / P_{eq} = 0.8198$$

$$U_{A/C} = \text{tension entre l'anode et la cathode (V)}$$

$$\rho_f = \text{rendement faradique}$$

Nous allons étudier l'influence des différents paramètres expérimentaux sur l'aspect énergétique, à savoir, la tension de la cellule, la tension stabilisée, l'énergie spécifique, la productivité et le rendement faradique.

IV.2.1 Effet de la densité de courant sur:A- la tension de cellule:

D'après les résultats obtenus sur l'évolution de la tension de cellule en fonction du temps et pour différentes densités de courant (Fig 15) on peut donner les interprétations suivantes:

Au début de l'électrolyse, la tension de la cellule a tendance à diminuer rapidement au fur et à mesure que le dépôt se fait, cela est du à la diminution de la densité de courant réelle du fait de la diminution de la surface active et aussi, la surtension d'hydrogène qui est considérée au début de l'électrolyse comme celle de la cathode d'aluminium, par contre,

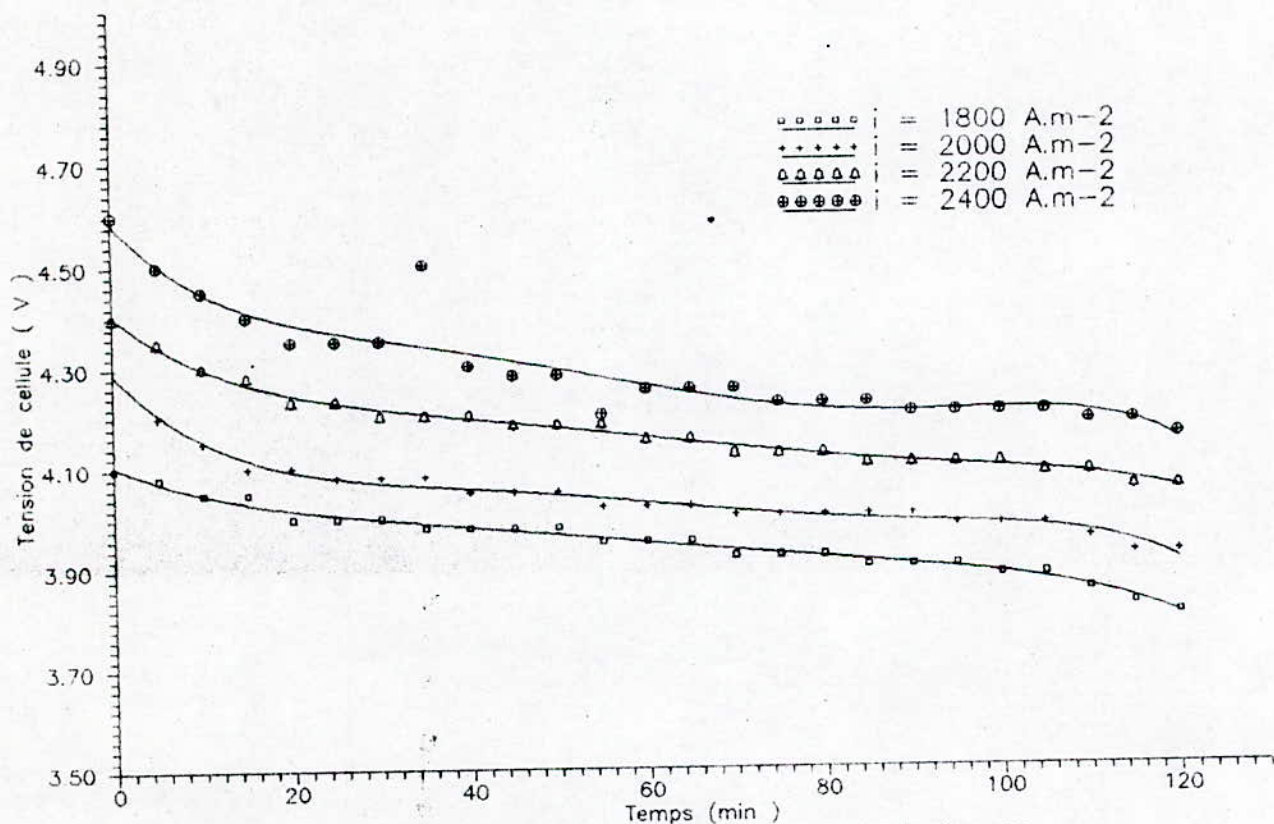


Fig 15: Evolution de la tension de cellule au cours du temps pour différentes densités de courant



après que la surface de celle-ci est entièrement recouverte de Zinc, c'est la surtension d'hydrogène du Zinc qui est à considérer.

Cette diminution de tension peut être expliquée, encore, par la diminution de la distance entre électrodes, donc de la résistance de l'électrolyte (cf II.4.1.3) et cela par l'augmentation de l'épaisseur du dépôt.

Au début de l'électrolyse, la diminution de la tension de cellule est d'autant plus importante que la densité de courant appliquée est grande.

Une stabilisation de la tension est remarquée après 60mn d'électrolyse. Cette stabilisation peut être justifiée par une stabilisation de la surface active, donc, de la densité réelle.

#### B- Tension stabilisée:

Tab 10 : Variation de la tension stabilisée après 60mn en fonction de la densité de courant pour:  
 $[H_2SO_4]=100g/l$ ,  $[Zn]=20g/l$ ,  $T=30^\circ C$  et  $d=20mm$ :

densité de courant $J(A/m^2)$	1800	2000	2200	2400
Tension stabilisée (V)	3.95	4.02	4.18	4.20



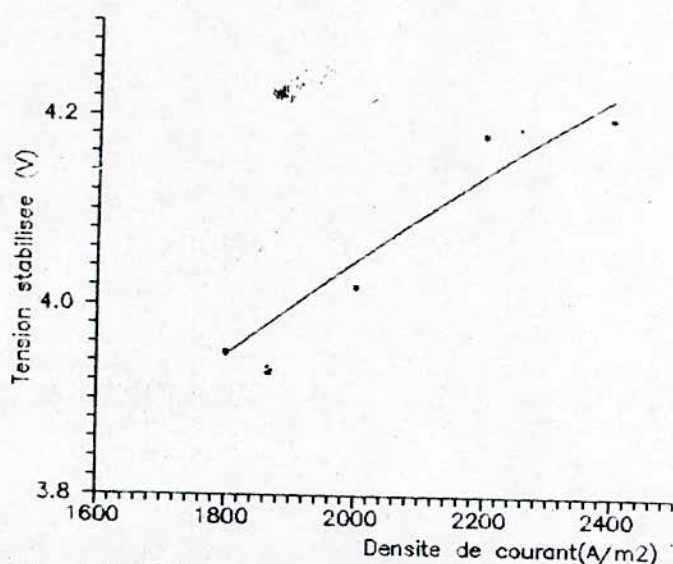


Fig 16: Evolution de la tension stabilisee en fonction de la densite de courant pour:  $[H_2SO_4]=100g/l$ ,  $[Zn]=20g/l$ ,  $T=30^\circ C$ ,  $d=20mm$

#### B- L'énergie spécifique:

D'après la formule de l'énergie donnée en (IV.2), on obtient les résultats donnés sur le tableau suivant :

Tab N°11: Variation de l'énergie spécifique en fonction de la densité de courant pour,  $[H_2SO_4]=100g/l$ ,  $[Zn]=20g/l$ ,  $T=30^\circ C$  et  $d=20mm$ :

Densité de courant $J$ ( $A/m^2$ )	1800	2000	2200	2400
Energie spécifique (Kwh/Kg)	4.58	4.72	4.87	5.03

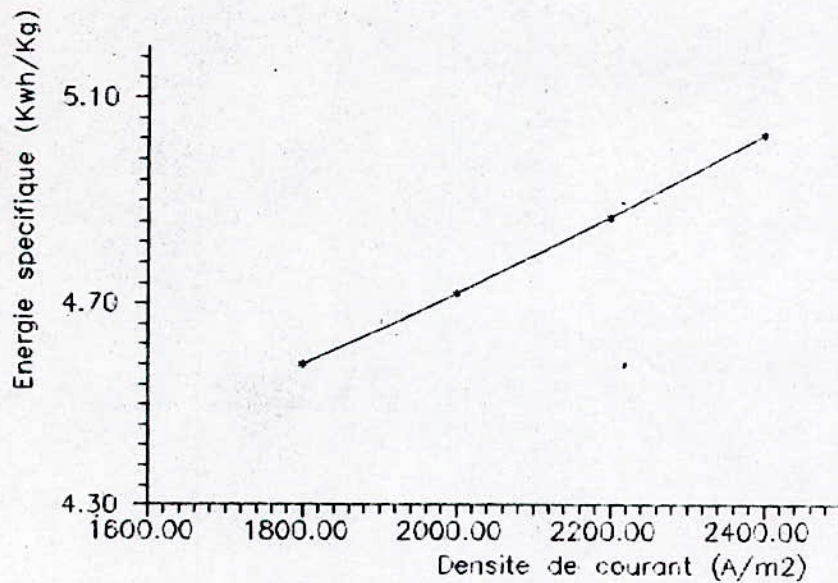


Fig N° 17: Evolution de l'energie specifique en fonction de la densite de courant pour:  
[H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]=100g/l, [Zn]=20g/l, T=30 C, d=20mm

L'énergie spécifique évolue dans le même sens que la densité de courant, donc pour avoir un gain énergétique, de faibles densités de courant sont utilisées sans qu'elles passent au dessous de la densité limite pour laquelle on obtient de la poudre.

C- Productivité:

La productivité journaliere est définie comme la quantité de Zinc produite par unité de surface et par jour de production.

$$\text{productivité} = \frac{m}{s \cdot t} \quad (\text{Kg/m}^2 \cdot \text{j})$$

où:

m: La masse de Zinc réellement produite (Kg)

s: La surface utilisée pour la production ( $\text{m}^2$ )

t: Le temps de production (jour)

Tab N°12 : Variation de la productivité journaliere en fonction de la densité de courant pour:

$[\text{H}_2\text{SO}_4] = 100\text{g/l}$ ;  $[\text{Zn}] = 20\text{g/l}$ ,  $T = 30^\circ\text{C}$  et  $d = 20\text{mm}$

Densité de courant $J$ ( $\text{A/m}^2$ )	1800	2000	2200	2400
Productivité ( $\text{Kg/m}^2 \cdot \text{j}$ )	37.94	42.16	46.38	50.59

D'après les résultats obtenus de l'énergie spécifique et de la productivité, on remarque qu'on est entre deux choix, un gain énergétique ou une grande productivité. Donc les valeurs trouvées nous informent que la densité de courant ( $J = 2000\text{A/m}^2$ ) est optimale.



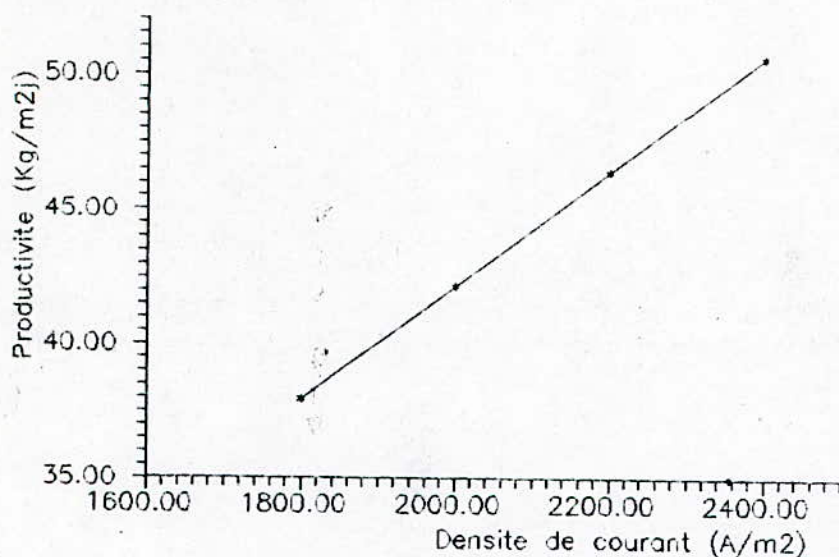


Fig 18: Evolution de la productivite en fonction de la densite de courant pour:  
[H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] = 100g/l, [Zn] = 20g/l, T = 30 C, d = 20mm

#### C- Rendement faradique:

Le rendement faradique varie dans le sens contraire à la densité de courant, cela est expliqué par le fait que la densité partielle utilisée pour la décharge de l'ion H<sup>+</sup> est d'autant plus importante que, la densité de courant totale est élevée, la solution est acide ou la surtension d'hydrogène est faible.

Le rendement calculé atteint est de 72% . C'est le rendement qu'on a utilisé pour le calcul de la productivité.

## IV.2.2 Effet de la concentration en acide:

## B- Tention de la cellule:

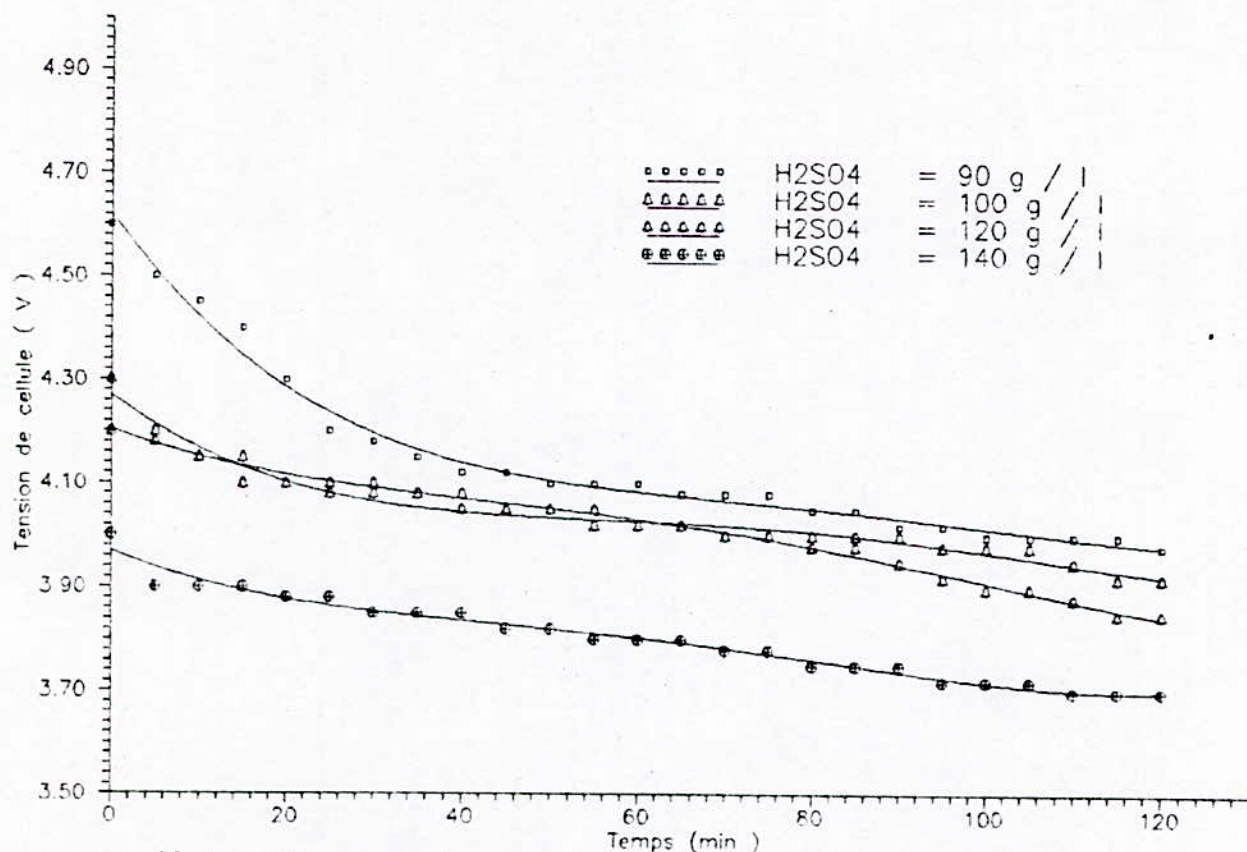


Fig 19 : Evolution de la tension de cellule au cours du temps pour différentes concentrations.

Comme l'indique la (fig 19), la tension de la cellule diminue lorsque la concentration de l'acide augmente, cela est dû au fait que la conductivité de l'acide donc de l'électrolyte, augmente lorsque la concentration augmente. Donc la tension se trouve diminuée.

## B- Tension stabilisée

Tab 13; Variation de la tension stabilisée en fonction de la concentration de l'acide pour:  
 $J=2000A/m^2$ ,  $[Zn]=20g/l$ ,  $T=30^\circ C$  et  $d=20mm$

Concentration de l'acide $[H_2SO_4]$ (g/l)	90	100	120	140
Tension stabilisée (V)	4.1	4.02	4.02	3.80

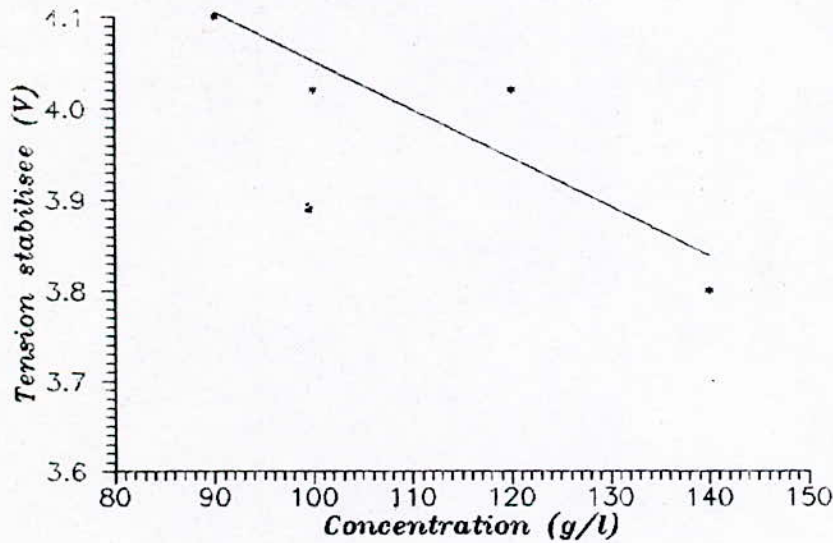


Fig 20: Evolution de la tension stabilisée en fonction de la concentration d'acide pour:  $J=2000A/m^2$ ,  $T = 30^\circ C$ ,  $[Zn] = 20 g/l$ ,  $d=20 mm$



## C- L'énergie spécifique:

Tab 14: Variation de l'énergie spécifique en fonction de la concentration de l'acide pour:

$J=2000A/m^2$  ,  $[Zn]=20g/l$ ,  $T=30^\circ C$  et  $d=20mm$

$[H_2SO_4]=(g/l)$	90	100	120	140
Energie spécifique Kwh/Kg	5.04	4.76	4.73	4.47

On peut conclure que les concentrations élevées présentent un gain énergétique important (0.57Kwh/Kg pour une élévation de 50g/l)

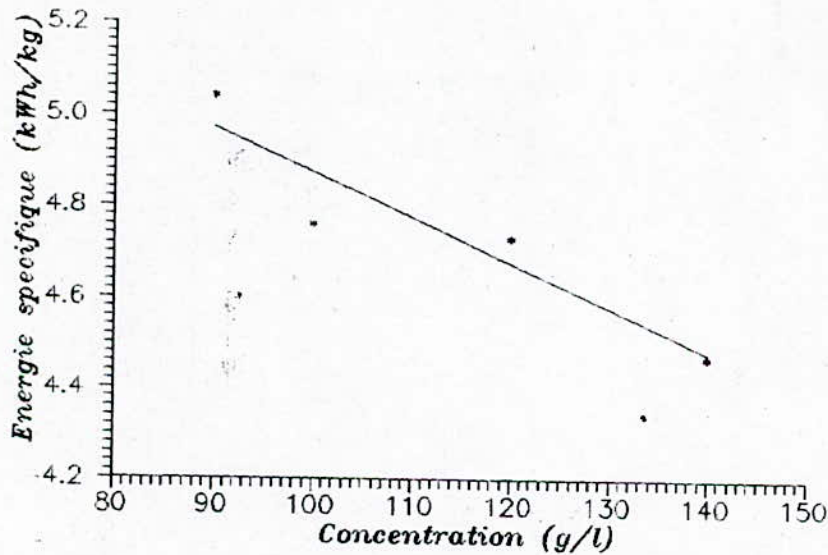


Fig 2A: Evolution de l'énergie spécifique en fonction de la concentration d'acide pour:  $J=2000A/m^2$ ,  $T = 30^\circ C$  ,  $[Zn] = 20 g/l$ ,  $d=20 mm$

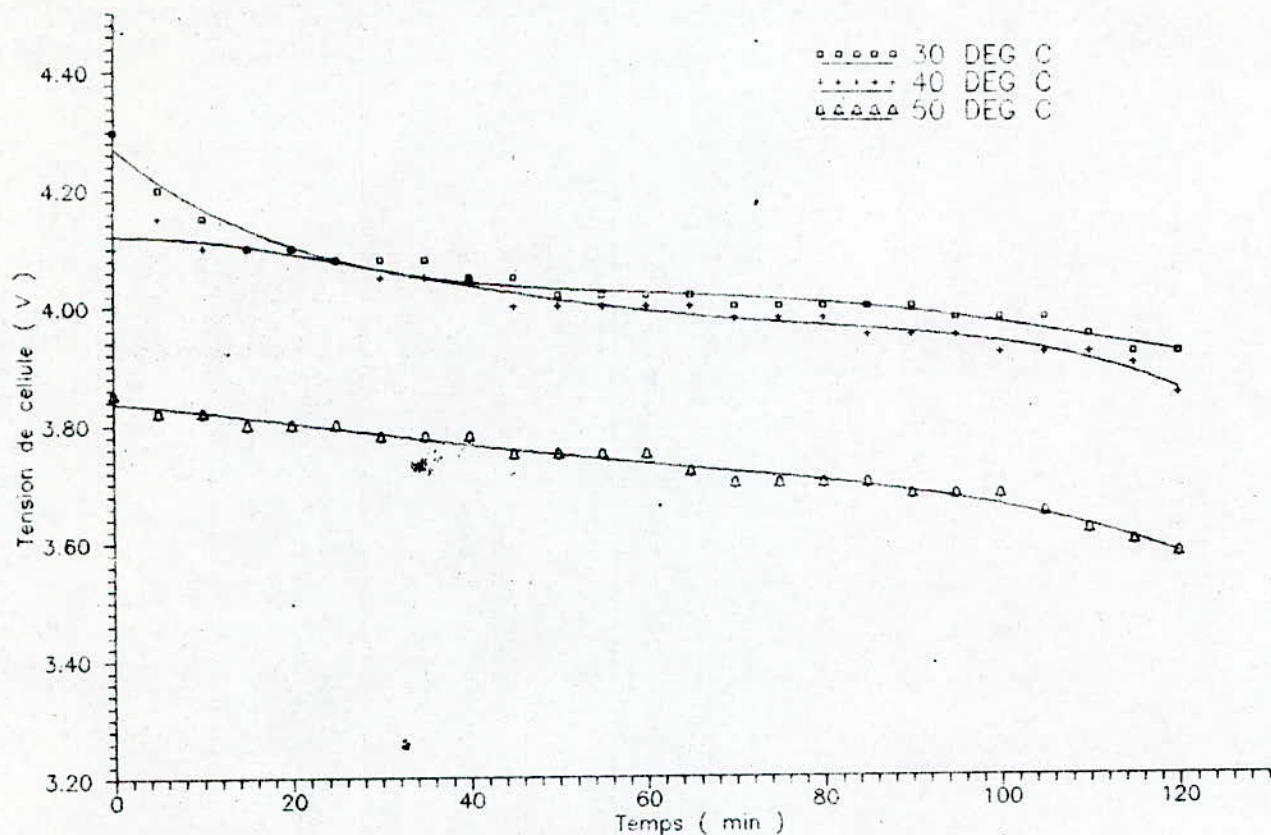
IV.2.3 Effet de la température:A- la tension de la cellule:

Fig 21: Evolution de la tension de cellule au cours du temps pour différentes températures

Pour des températures différentes, la diminution de la tension de cellule est due principalement à l'augmentation de la conductivité, donc de la résistance de la solution et cela pour des concentrations plus élevées en acide sulfurique.

De plus, les températures élevées causent aussi la diminution des différentes surtensions, de transfert et de concentration, donc de la tension de cellule.

B- Tension stabilisée

Tab 15 : Variation de la tension stabilisée en fonction de la température pour:

$J=2000 \text{ A/m}^2$ ,  $[\text{H}_2\text{SO}_4]=100/\text{l}$ ,  $[\text{Zn}]=20\text{g/l}$  et  $d=20\text{mm}$

Température (°C)	30	40	50
Tension stabilisée(V)	4.02	4.00	3.75

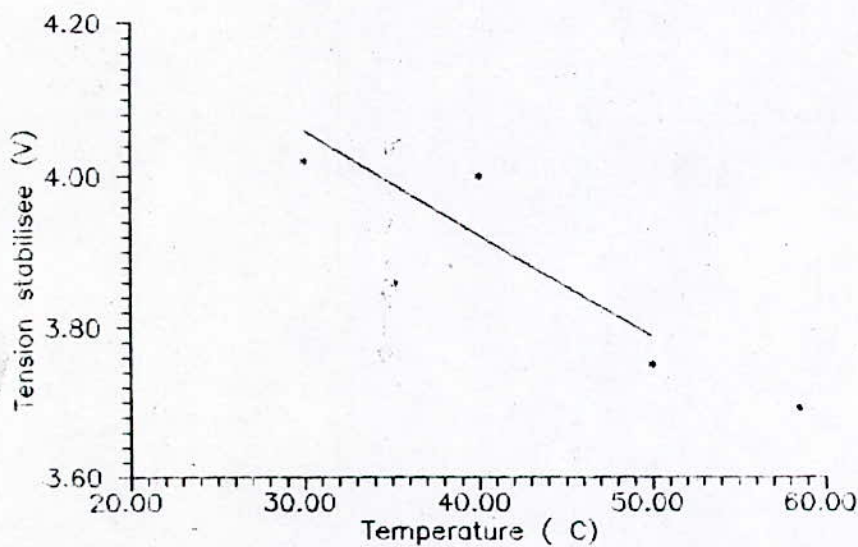


Fig 23 : Evolution de la tension stabilisée en fonction de la température pour:  
 $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 100\text{g/l}$ ,  $[\text{Zn}] = 20\text{g/l}$ ,  $J=2000\text{A/m}^2$ ,  $d=20\text{mm}$



C- Energie spécifique

Tab 46 : Variation de l'énergie spécifique en fonction de la température pour:

$J=2000A/m^2$ ,  $[H_2SO_4]=100g/l$ ,  $[Zn]=20g/l$  et  $d=20mm$

Température (°C)	30	40	50
Energie spécifique (Kwh/Kg)	4.76	4.66	4.35

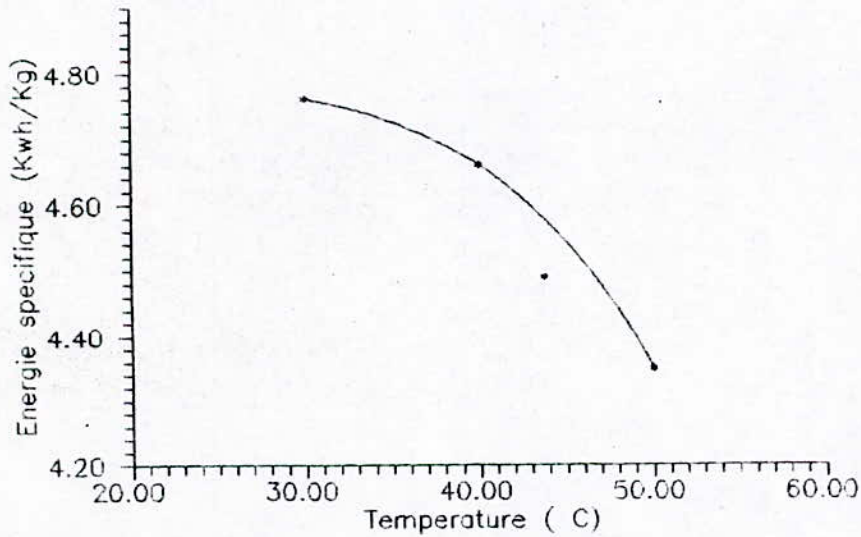


Fig 24 : Evolution de l'energie specifique en fonction de la temperature pour:  $J=2000A/m^2$ ,  $[H_2SO_4] = 100g/l$ ,  $[Zn] = 20g/l$ ,  $d=20 mm$

D'après les résultats obtenus sur le tableau (16), l'énergie spécifique varie dans le sens contraire de la température. Les hautes températures présentent un gain énergétique (de 0.410Kwh/Kg pour une variation de 20°C), mais présentent en parallèle un désavantage (oxydation des anodes de plomb et rendement faible)[10].

#### IV.2.4 Effet de la distance entre électrodes:

##### A- tension de la cellule:

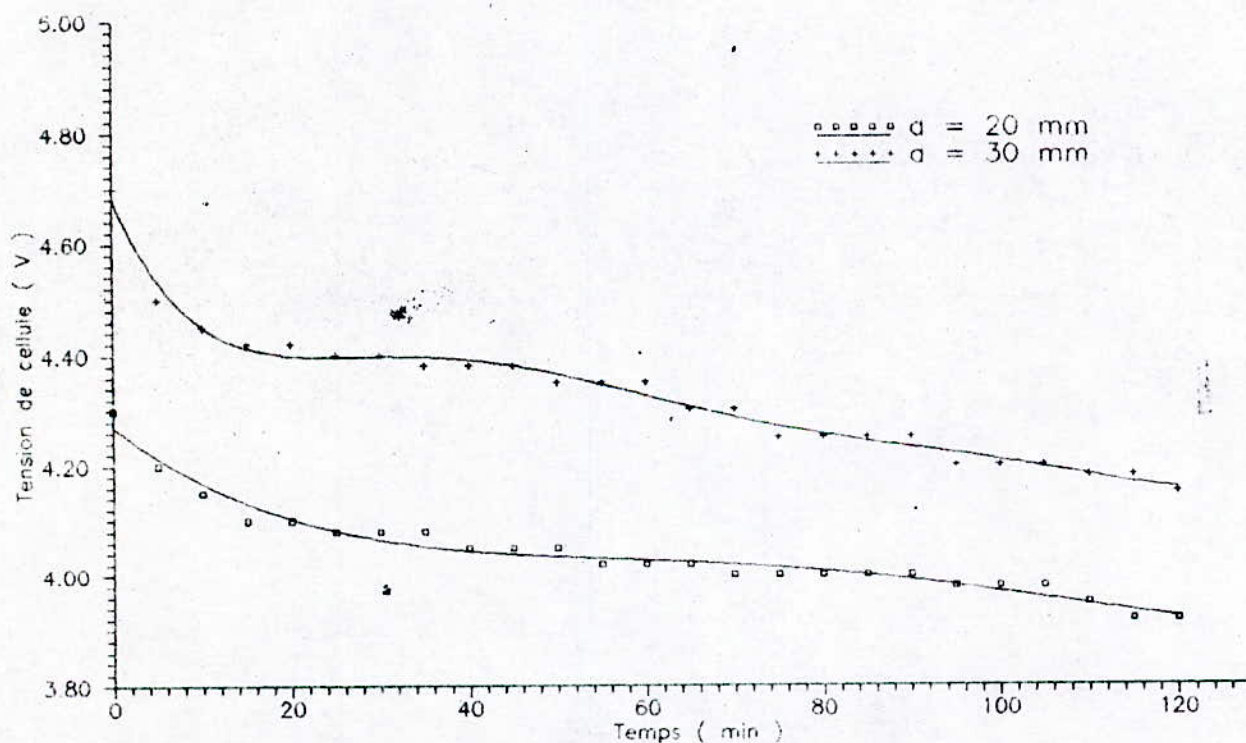


Fig 25: Evolution de la tension de cellule au cours du temps pour différentes distances entre électrodes

La tension de la cellule dépend de la résistance de l'électrolyte, donc de la distance entre l'anode et la cathode (cf II.6), ainsi une augmentation de la distance entraîne une augmentation de la tension.

B- Tension stabilisée:

Tab 17: Variation de la tension stabilisée de la cellule après 60mn en fonction de la distance entre les électrodes pour:  $J=2000A/m^2$ ,  $[H_2SO_4]=100g/l$ ,  $[Zn]=20g/l$  et  $T=30^\circ C$

Distances entre les électrodes (mm)	20	30
Tension stabilisée (V)	4.02	4.35



C- Energie spécifique:

Tab N°18 : Variation de l'énergie spécifique en fonction de la distance entre les électrodes pour:  
 $J=2000A/m^2$ ,  $[H_2SO_4]=100g/l$ ,  $[Zn]=20g/l$ ,  $T=30^\circ C$

Ditances entre les électrodes (mm)	20	30
Energie spécifique(Kwh/Kg)	4.76	5.16

Donc les petites distances entres les électrodes présentent un gain énergétique, mais dans le cas où une poudre de forme dendritique est désirée, de grandes distances sont à utilisé. En effet, une augmentation de la distance favorise une condensation des lignes de courants aux bords de la cathode, ce qui entraine un développement dendritique en ces points [18].

---

---

CONCLUSION GENERALE

---

---

Conclusion générale:

Dans le présent travail nous nous sommes fixés comme objectif principal la production de la poudre de Zinc par voie électrolytique en milieu acide, en tenant compte de l'aspect économique.

Nous avons étudié l'influence de la densité de courant, de la concentration en acide sulfurique, de la température, ainsi que la distance entre électrodes, sur les caractéristiques de la poudre. Malheureusement les analyses (observation microscopique, analyse chimique, taille des grains) n'ont pas été faites sinon on aurait pu voir l'influence des divers paramètres sur l'aspect morphologique de la poudre produite.

Les rendements énergétiques (énergie spécifique, et rendement faradique) atteints sont respectivement ( 4.76 kWh/kg et 72% ). Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par A.P. Brown [9], une énergie spécifique de 3.26 kWh/kg et un rendement de 90% à une densité de courant de 500 A/m<sup>2</sup> et une température de 35°C. Cependant le rendement faradique est très faible, mais on aurait pu avoir un rendement meilleur si l'on avait utilisé des anodes de plomb ( 99% Pb et 1% Ag ) ou des concentrations plus élevées en acide sulfurique.

Après une petite comparaison faite entre les deux procédés, alcalin et acide, on peut conclure que le procédé alcalin est meilleur par rapport au procédé acide.



Tableau 19: Comparaison entre le procédé acide et alcalin [18].

	Procédé acide $J=2000A/m^2$	Procédé alcalin $J=1000A/m^2$
Energie spécifique (Kwh/Kg)	4.72	2.35
productivité ( $Kg/m^2.j$ )	42.16	28.62
Rendement Faradique (%)	72	97.76

Toute fois, il faut signaler que ces résultats restent insuffisants pour les raisons suivantes:

L'observation microscopique, mesure de la taille des grains, analyse chimique, l'analyse de la surface spécifique, ainsi que celle de la densité apparente n'ont pas été effectuées.

Pour ces raisons là, on peut dire que ce sujet mérite d'être complété.

## ANNEXE I

### Constantes physiques du Zinc

Masse atomique .....	65.38 g
Numéro atomique .....	30
Rayon atomique .....	0.138 nm
Systeme cristallin .....	H.C
	a=0.2664 nm    b=0.49469 nm c/a=1.8569
Masse volumique (à 25°C).....	7.133 Kg/m <sup>3</sup>
Température de fusion .....	419.5 °C
Température d'ébullition .....	907.0 °C
Capacité thermique ( entre 20 et 100 °C)...	397.6 J/Kg.K
Conductivité thermique .....	110.9 W/mK
Résistivité électrique .....	5.916 μΩ.cm

### Propriétés mécaniques du Zinc

Module de young E (Zn pur à 20°C)....	70.10 <sup>3</sup> à 100.10 <sup>3</sup>
Coefficient de poisson .....	0.2 à 0.3
Résistance à la traction .....	14Kg/mm <sup>2</sup>
Dureté.....	30-35 HB
Limite d'élasticité.....	7Kg/mm <sup>2</sup>

## ANNEXE II

Classification des potentiels normaux ( par rapport à  
l'électrode d'hydrogène )

Réactions d'électrodes	Potentiels normaux de réduction $E^{\circ}$ (Volt) à 25°C
$\text{Al}^{3+} + 3e \rightarrow \text{Al}$	- 1.660
$\text{Ti}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Ti}$	- 1.630
$\text{Zr}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Zr}$	- 1.530
$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Zn}$	- 0.763
$\text{Cr}^{3+} + 2e \rightarrow \text{Cr}$	- 0.74
$\text{Fe}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Fe}$	- 0.440
$\text{Cd}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cd}$	- 0.403
$\text{Co}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Co}$	- 0.277
$\text{Ni}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Ni}$	- 0.250
$2 \text{H}^{+} + 2e \rightarrow \text{H}_2$	- 0.000
$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}$	+ 0.337
$\text{Ag}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Ag}$	+ 0.800
$\text{Pd}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Pd}$	+ 0.987
$\text{Pt}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Pt}$	+ 1.200
$\text{Au}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Au}$	+ 1.500



## BIBLIOGRAPHIER

- 1- **M.FOULETIER**  
Les Applications de l'électrochimie à l'hydrométallurgie  
éditions Pluralis 1980
  
- 2- **G.MILAZZO**  
Electrochimie TOME I et II  
Dunod 1969
  
- 3- **U.ALEXEEV**  
Analyse Quantitatives  
3<sup>ème</sup> edition MIR \_ MOSCOU .
  
- 4- **J.BENARD**  
Métallurgie Générale  
2<sup>ème</sup> edition 1984
  
- 5- **Jean BESSON**  
Précis de Thermodynamique et Cinétique électrochimique  
Ellipse 1984
  
- 6- **R.AUDUBERT René**  
Electrolyse
  
- 7- **L.LACOURCELLE**  
Protection contre la corrosion
  
- 8- **S.E.Afifi, A.R.Ebaid, M.M.Hegazy and A.K.Barakat**  
The effect of additives on Zinc deposited from Zinc  
sulfate solution  
**J.O.M** janvier 1992
  
- 9- **JEAN.ST-PIERE, DOMINIQUE.L.PIRON**  
Electrowinning of Zinc from alkaline solution  
" Journal of Applied Electrochemistry 16 (1986)

- 10- L.Ph.BERUBE, D.MATHIEU et D.L.PIRON  
Application de courants périodiques inverses à  
l'électroextraction du Zinc  
"Canadian Metallurgical quarterly" 1983
- 11- FRANK WILLIS, E.J.CLUGSTON  
Production of electrolytic copper powder  
Journal of the electrochemical society  
April 1959
- 12- W.M.Shafer and C.R.Harr  
Electrolytic iron powders - Production and Properties  
"Journal of the Electrochemical Society"  
July 1958
- 13- DHARMENDRA KUMAR and A.K.GAUR  
Electrochemical studies on production of electrolytic  
copper powders  
"J. Electrochem. Soc.India" Mars 1973
- 14- Métal Hand book  
Powder Metallurgy Volume 7
- 15- POURBAIX  
Atlas des Equilibres
- 16- A.J.Bard, L.R.Faulbner  
Electrochimie, Principes, Méthodes et Applications  
Edition Masson 1983
- 17- Y.GRITLI  
Production de poudre de cuivre par vois électrolytique  
Sujet de PFE Juin 93 ENP
- 18- O.MAARADJI  
Production et caractérisation de poudre de zinc  
obtenue électrolytiquement en milieu alcalin  
Sujet de PFE Juin 94 ENP