



HAL
open science

Valorisation de boues d'électrozingage par lixiviation puis complexation et dépôt électrochimique d'alliages zinc-nickel

Israël Rodriguez-Torres

► **To cite this version:**

Israël Rodriguez-Torres. Valorisation de boues d'électrozingage par lixiviation puis complexation et dépôt électrochimique d'alliages zinc-nickel. Sciences de l'ingénieur [physics]. Institut National Polytechnique de Lorraine, 1999. Français. NNT: 1999INPL119N . tel-01749926

HAL Id: tel-01749926

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01749926v1>

Submitted on 29 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

136019434 1

99 INPL 19M

**ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES INDUSTRIES CHIMIQUES
LABORATOIRE DES SCIENCES DU GENIE CHIMIQUE**

THESE

1999 RODRIGUEZ-TORRES

Présentée à

F.

L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Pour obtenir le titre de

Docteur de l'I.N.P.L.

Spécialité: Génie des Procédés

Par

Israel RODRIGUEZ-TORRES

Ingénieur en Génie Chimique Industriel
de l'E.S.I.Q.I.E. - I.P.N. (Mexique)

Master en Chimie
U.A.M. -Iztapalapa (Mexique)

Sujet:

Service Commun de la Documentation
INPL
Nancy-Brabois

**VALORISATION DE BOUES D'ELECTROZINGAGE PAR
LIXIVIATION PUIS COMPLEXATION ET DEPOT
ELECTROCHIMIQUE D'ALLIAGES ZINC-NICKEL.**

Soutenu publiquement devant la commission d'examen le 10 novembre 1999:

Président:	M. François LAPICQUE
Rapporteurs:	M. Jean-Marie LECUIRE M. Patrick OZIL
Examineurs:	M. J.C. CATONNE M. Gérard VALENTIN

Remerciements.

Ce travail a été réalisé au sein du groupe de Transferts et Réactions Electrochimiques et Polyphasiques (TREP) du Laboratoire des Sciences du Génie Chimique (LSGC). Je remercie le Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) du Mexique m'avoir accordé une bourse pour faire mes études en France.

Je tiens à remercier M. Gérard Valentin de m'avoir accueilli sous sa responsabilité et d'avoir accepté la direction scientifique de mes travaux qu'il a su orienter, tout en me laissant une grande autonomie.

Je voudrais exprimer ma gratitude à M. François Lapicque pour toute l'attention qu'il a bien voulu porter à mes travaux, pour m'avoir fait profiter de ses conseils et de ses qualités scientifiques et, enfin pour sa participation très active à l'élaboration de ce mémoire.

Je suis reconnaissant aux Professeurs Jean-Marie Lecuire du Laboratoire d'Electrochimie des Matériaux de Metz, Patrick Ozil de l'ENSSEG à Grenoble et J.C. Catonné du Laboratoire d'Electrochimie Industrielle du CNAM Paris d'avoir accepté d'examiner mon travail et de se joindre au jury.

Toute ma reconnaissance au personnel du LSGC. En particulier à Mme Simone Chanel pour sa précieuse contribution lors des analyses de spectrophotométrie d'absorption atomique, sans elle j'aurais difficilement pu mener à bien une partie de ma thèse. A M. J.F. Remy pour son aide à l'obtention des clichés par microscopie électronique de balayage. A Mme Christine Artz pour son aide et son amitié.

Mes sincères remerciements aux thésards du LSGC pour m'avoir fait passer un inoubliable séjour en France. En particulier, à Fabrice pour ses cours de français, ses conseils scientifiques et surtout son amitié. A Anthony (mon copain de karaté), Bénédicte, Benoît, Chafik, Christophe D. (pour m'avoir supporté trois ans dans le même bureau), Christophe H. (le Mexique, le ski de haut risque et les longues discussions), Christophe V., Elise, Emmanuel, François, Ivana, Jean-Christophe, Kike (con el único que podía hablar en español), Madelon (ma hollandaise préférée), Martin, Mohamed, Olivier, Peter, Richard, Samuel. A Anne, Céline (LCPM) et Pascale (LTS). Aux autres ex-thésards: Antonio, Karine, Corinne, Jorge (esas fiestas señor!), Moez, Sandrine et Susanne. Mes amis à Nancy: Amélie, Clarisse, David, Fabienne, Isabelle, Norbert, Sandrine et la famille Rodella. Et autant d'autres que j'ai connu pendant mes trois années ici. A toutes ces personnes ma grande reconnaissance pour leur amitié, leurs conseils, leur sympathie et l'ambiance chaleureuse et amicale qu'ils ont su créer.

Ma gratitude à M. Ignacio González et Mme Mercedes Oropeza du Laboratorio de Electroquímica de l'UAM-Iztapalapa pour m'avoir encouragé à faire un doctorat en France.

Enfin, je voudrais remercier mes parents pour leur soutien tout au long de mon chemin professionnel. D'ailleurs, sans eux, je n'aurais pas eu le courage de faire une thèse à l'étranger.

Résumé.

Cette thèse a pour objet l'étude de la récupération des métaux contenus dans des boues produites par l'industrie de revêtement par voie électrolytique de tôles d'acier. Il est en effet nécessaire de développer des procédés de traitement de ces rejets et notre étude a plus particulièrement concerné un procédé de valorisation de boues d'électrozingage.

Une étude thermodynamique a été conduite afin de déterminer les conditions chimiques adéquates pour mener à bien la complexation des métaux avec l'ammoniac. Les essais de lixiviation, réalisés sur des échantillons issus de deux usines de galvanoplastie, montrent la dissolution sélective et efficace des sels de zinc et de nickel.

Une partie de ce mémoire est consacrée à la recherche bibliographique sur la codéposition de zinc-nickel ainsi que sur l'étude expérimentale du comportement électrochimique de ces métaux dans des milieux ammoniacaux synthétiques. Avec l'objectif de produire un alliage zinc-nickel à partir de ces bains, nous avons effectué de nombreux dépôts électrochimiques sur une électrode à disque tournant, puis observé ces dépôts au microscope électronique à balayage. Malgré les résultats prometteurs obtenus, nous avons montré par des calculs thermodynamiques que la pression de vapeur d'ammoniac en équilibre avec le bain électrolytique était préjudiciable à un développement plus approfondi de ce procédé.

Nous avons alors proposé la glycine comme alternative à l'utilisation d'ammoniac. A cette fin, le même protocole d'étude que pour l'ammoniac a été utilisé. Le zinc et le nickel peuvent être récupérés à partir des deux types de boues par complexation avec la glycine avec de bons rendements. Le traitement électrolytique des solutions de lixiviation dans un réacteur discontinu a montré que, si le zinc était déposé de manière satisfaisante, la déposition de nickel semblait être inhibée par la glycine.

Abstract.

This work was aimed at investigating the recovery of valuable metals contained in sludges issued in steel plate plating factories. As a matter of fact, processes for the treatment of these wastes have to be developed, and our contribution has mainly concerned a valorisation process for zinc plating sludges.

Thermodynamic calculations were carried out to determine the suitable conditions for complexation of zinc and nickel using ammonia. Leaching trials with solid samples issued from two factories, have shown the selective and efficient dissolution of both metal salts.

A part of this dissertation deals with literature survey on co-deposition of zinc and nickel, together with the experimental investigation of the electrochemistry of these elements from synthetic ammonia-containing baths. In view to produce Zn-Ni alloy, numerous deposits were prepared at a rotating disk electrode and observed by electronic scanning microscopy. In spite of the promising results obtained, thermodynamic calculations of gas-liquid equilibria could show that the ammonia pressure over the electrolytic bath was high enough to hinder the further development of such process.

An alternative solution to the use of ammonia was then suggested and glycine was considered through a similar approach. Zinc and nickel can be recovered with high yields from the two types of sludges by leaching using glycine. The electrolytic treatment of the leaching solutions in a discontinuous reactor showed that zinc could be deposited with satisfactory yields; in contrast, nickel deposition seems to be inhibited by glycine.

Resumen.

Este trabajo tiene por objetivo, estudiar la posibilidad de recuperación de metales contenidos en lodos producidos en las industrias de laminado de acero. En los últimos años ha sido indispensable desarrollar procesos para el tratamiento de estas descargas y la contribución principal de este estudio, se refiere a un proceso de valorización de lodos generados en las plantas de galvanización electrolítica con zinc.

Un estudio termodinámico fue llevado a cabo para determinar las condiciones químicas apropiadas de complejación de zinc y níquel con amoníaco. Los experimentos de lixiviación, efectuados sobre muestras de descargas generadas en dos fábricas de galvanoplastia, mostraron una disolución selectiva y eficiente de ambos metales.

Una parte de esta disertación incluye la literatura sobre la co-deposición de zinc y níquel así como un estudio del comportamiento electroquímico de estos elementos en medio amoniacal. Con el fin de producir una aleación de zinc-níquel a partir de estos medios, numerosos depósitos fueron preparados sobre un electrodo de disco rotatorio y observados por microscopía de exploración electrónica. A pesar de los resultados alentadores obtenidos, los cálculos termodinámicos del equilibrio gas-líquido mostraron que la presión de vapor del amoníaco era bastante alta, por lo que la puesta en marcha de un proceso de tratamiento a base de amoníaco no parece ser la solución ideal.

En este trabajo se propone la glicina como alternativa al uso de amoníaco. El protocolo de trabajo empleado con el amoníaco, es utilizado para desarrollar el proceso de tratamiento con la glicina. Los resultados de lixiviación mostraron que el zinc y el níquel pueden ser lixiviados con este aminoácido a altos rendimientos. El tratamiento electrolítico de las soluciones de lixiviación en un reactor discontinuo, mostró que el zinc es depositado de manera satisfactoria mientras que la deposición de níquel parece ser inhibida por la glicina.

Table de matières.

1.	Introduction générale.	1
1.1	Sources de pollution par des métaux.	1
1.2	Boues d'électrozingage.	4
1.3	Lixiviation de métaux avec l'ammoniac.	5
1.3.1	Le procédé EZINEX®.	6
1.3.2	Valorisation des boues d'hydroxydes issues des stations d'épuration.	8
1.4	Conclusions.	8
	Bibliographie du Chapitre 1.	9
2.	Analyse thermodynamique du système Zn(II)-Ni(II)-NH₃-H₂O.	12
2.1	Complexation d'ions métalliques.	12
2.2	Diagrammes de zones de prédominance.	14
2.2.1	Système Zn(II)-NH ₃ -H ₂ O.	16
2.2.2	Système Ni(II)-NH ₃ -H ₂ O.	19
2.3	Conclusions.	21
	Bibliographie du Chapitre 2.	23
3.	Lixiviation de la boue d'électrozingage avec l'ammoniac.	24
3.1	Composition et premiers essais.	24
3.2	Résultats de la lixiviation de la boue belge SIKEL avec le système NH ₃ -NH ₄ ⁺ .	25
3.3	Conclusions.	31
4.	Résumé de l'électrodéposition de zinc et nickel.	32
4.1	Codéposition de zinc et nickel.	32
4.2	Cations en solution.	33
4.3	Bains utilisés pour la déposition.	34
4.3.1	Bains alcalins.	34
4.3.2	Bains de chlorures.	34
4.3.3	Bains de sulfates et autres.	35
4.4	Electrochimie de la déposition.	35
4.4.1	Zone de déposition normale.	36
4.4.2	Zone de transition.	37

4.4.3	Zone de déposition anormale.	38
4.5	Microstructure des alliages électrodeposités de zinc-nickel.	40
4.6	Conclusions.	42
	Bibliographie du Chapitre 4.	42
5.	Electrodéposition de zinc et nickel dans des solutions synthétiques.	45
5.1	Introduction.	45
5.2	Facteurs mis en jeu dans le dépôt d'ions métalliques.	45
5.3	Méthode expérimental.	48
5.4	Voltamétrie du système Zn(II)-Ni(II)-NH ₄ Cl, pH= 5.	50
5.4.1	Déposition de Zn dans le système Zn(II)-NH ₄ Cl-H ₂ O.	50
5.4.2	Déposition de Ni dans le système Ni(II)-NH ₄ Cl-H ₂ O.	52
5.4.3	Dépôt de Zn-Ni dans le système Zn(II)-Ni(II)-NH ₄ -H ₂ O	53
5.5	Voltamétrie du système Zn(II)-Ni(II)-NH ₃ -NH ₄ Cl, pH= 10.	54
5.5.1	Déposition de Zn dans le système Zn(II)-NH ₃ -H ₂ O.	54
5.5.2	Déposition de Ni dans le système Ni(II)-NH ₃ -H ₂ O.	56
5.5.3	Codéposition de Zn et Ni dans le système Zn(II)-Ni(II)-NH ₃ -H ₂ O.	57
5.6	Recherche d'une autre méthode expérimentale: dissolution anodique.	59
5.6.1	Dissolution anodique du codépôt zinc-nickel produit en milieu complexé.	60
5.6.2	Dissolution anodique d'un dépôt de nickel produit en milieux complexé.	61
5.7	Voltamétrie cyclique de Zn et Ni en milieu sulfate.	62
5.8	Conclusions.	65
	Bibliographie du Chapitre 5.	68
6.	Faisabilité de la récupération des métaux à partir de solutions de lixiviation avec le système NH₃-NH₄⁺.	70
6.1	Méthode expérimentale.	70
6.1.1	Matériel utilisé.	70
6.1.2	Solutions et réactifs.	70
6.1.3	Techniques utilisées.	71
6.2	Déposition de zinc-nickel sur l'électrode à disque tournant.	72
6.3	Courbes de polarisation à l'état stationnaire.	73
6.4	Aspects des dépôts.	75
6.5	Equilibre liquide-vapeur du système ammoniacal.	79
6.5.1	Equilibres thermodynamiques.	79
6.5.2	Paramètres de la corrélation de Pitzer pour évaluer les coefficients d'activité des espèces en solution.	82

6.5.3	Résultats de l'étude thermodynamique.	87
6.6	Conclusions.	90
	Bibliographie du Chapitre 6.	92
7.	Alternative à l'emploi de l'ammoniac.	94
7.1	Les acides aminés.	94
7.2	Etude thermodynamique.	97
7.3	Complexation des métaux avec la glycine.	101
7.3.1	Méthode expérimentale.	101
7.3.2	Résultats expérimentaux du traitement.	101
7.4	Voltamétrie de zinc-nickel dans des solutions synthétiques de glycine.	103
7.5	Déposition électrochimique des complexes Zn-Ni-glycine à partir des solutions de lixiviation.	106
7.6	Comparaison des systèmes glycine-NaOH versus $\text{NH}_3\text{-NH}_4^+$.	110
7.7	Conclusions.	113
	Bibliographie du Chapitre 7.	114
8.	Récupération d'ions métalliques dans un réacteur électrochimique.	115
8.1	Lixiviation des boues d'électrozingage à l'échelle préparative.	115
8.1.1	Essais préliminaires.	116
8.1.2	Essais de lixiviation avec des quantités plus faibles de complexant.	116
8.2	Description de l'appareillage utilisé.	118
8.2.1	La cellule d'électrolyse.	118
8.2.2	Description de l'électrode volumique utilisée.	119
8.2.3	Circulation des électrolytes.	121
8.3	Transfert de matière dans les électrodes volumiques.	122
8.4	Existence de réactions secondaires: stabilité de la glycine.	123
8.4.1	Etude bibliographique.	123
8.4.2	Confirmation expérimentale.	124
8.5	Electrodéposition des métaux contenus dans les solutions de lixiviation.	125
8.5.1	Voltamétrie des solutions de lixiviation.	125
8.5.2	Electrolyse des solutions de lixiviation.	127
8.6	Résultat globaux.	129
8.6.1	Aspect du dépôt.	129

8.6.2	Tensions de cellule.	129
8.6.3	Potentiel d'électrode.	130
8.6.4	Concentrations en cations métalliques.	131
8.6.5	Récupération électrochimique du zinc.	136
8.7	Conclusions.	139
	Bibliographie du Chapitre 8.	140
	Conclusions générales et perspectives.	142
	Annexes	146
	Annexe A.	146
	Annexe B.	153
	Annexe C.	156
	Annexe D.	158

Chapitre 1.

Introduction générale.



1. Introduction générale.

1.1 Sources de pollution par des métaux.

Selon un rapport récent du ministère de l'aménagement et du territoire [1], l'industrie du traitement de surfaces est responsable de 30 à 45 % environ de la pollution des eaux par des métaux. Cette industrie se caractérise par une multitude d'ateliers et une grande diversité de moyens. L'activité "traitement de surface" a pour objet de transformer ou de modifier la surface d'un objet afin de lui conférer des nouvelles propriétés. Cette transformation est motivée par des besoins qui sont essentiellement:

- le désir de modifier l'apparence de la pièce (décoration des objets),
- la nécessité de prolonger la longévité de la pièce (protection contre la corrosion),
- le besoin de modifier les caractéristiques mécaniques de la pièce, etc.

Les applications du traitement de surface peuvent être résumées sur la figure 1.1, où apparaît clairement que la protection contre la corrosion et l'usure mécanique constituent les deux domaines principaux.

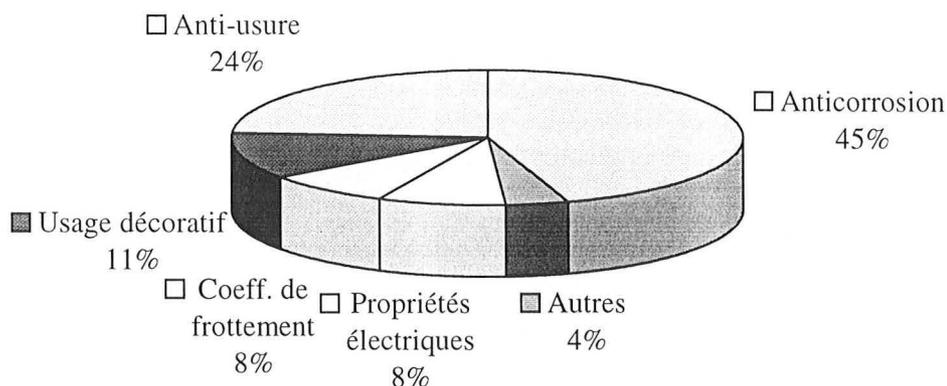


Figure 1.1 Secteurs d'activité du traitement de surface[1].

Un procédé classique de traitement de surface implique au moins trois étapes principales (figure 1.2): la préparation de la pièce à traiter, le dépôt de métaux sur la surface de la pièce, et le rinçage de cette dernière.

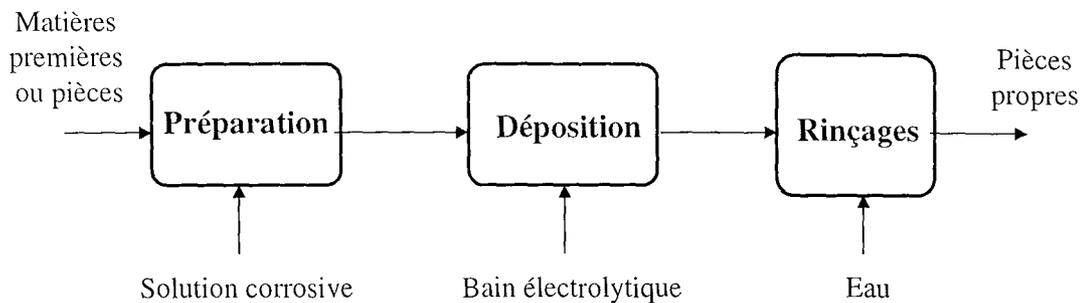


Figure 1.2 Les différentes étapes d'un procédé continu de dépôt.

Sur les pièces à traiter se trouvent souvent des corps tels que des graisses, des poussières, des peintures et il est indispensable de les enlever avant le traitement des pièces. La préparation des pièces est donc une étape où la surface du substrat subit très fréquemment un "décapage" pour assainir l'état du métal (par exemple: enlever les oxydes sur la partie superficielle de la pièce).

Lors de l'étape de déposition des métaux, on utilise des produits chimiques et des matériaux nécessaires au bon fonctionnement des bains électrolytiques.

Le rinçage final de la pièce rend la surface vierge de toute trace du bain d'électrodéposition. Le rinçage des pièces apparaît comme un traitement indispensable sur tout le procédé et il a pour objectifs essentiels:

- L'enlèvement de la couche de produit qui adhère à la surface de la pièce de façon à ne pas la mélanger avec les produits chimiques qui composent le bain suivant,
- l'arrêt de l'action chimique des produits sur la surface de la pièce et
- rendre la surface de la pièce propre et apte à être traitée par les produits chimiques de l'opération suivante.

Les grandes catégories de produits utilisés en traitement de surfaces sont: les lessives et des produits alcalins divers, les acides (chlorhydrique, sulfurique, nitrique), les cyanures, les métaux à déposer, les brillanters, les agents mouillants, les agents complexants et des sels divers.

La figure 1.3 illustre d'une manière plus claire les différents types de sources de pollution. L'exemple est basé sur le schéma classique d'un procédé électrochimique de recouvrement de tôles d'acier.

Dans l'étape de préparation, un bain fortement acide est utilisé pour le nettoyage des tôles et cette étape engendre le rejet de faibles quantités de l'acide employé avec des ions fer . L'étape de déposition des métaux génère plusieurs rejets, dont les principales sources sont: les

produits de réactions secondaires à l'anode, le remplacement périodique des bains électrolytiques et les gouttelettes de bain à la sortie des pièces de la cellule d'électrodéposition. Au final, le rinçage par de l'eau entraîne le rejet d'eaux polluées par les composants du bain.

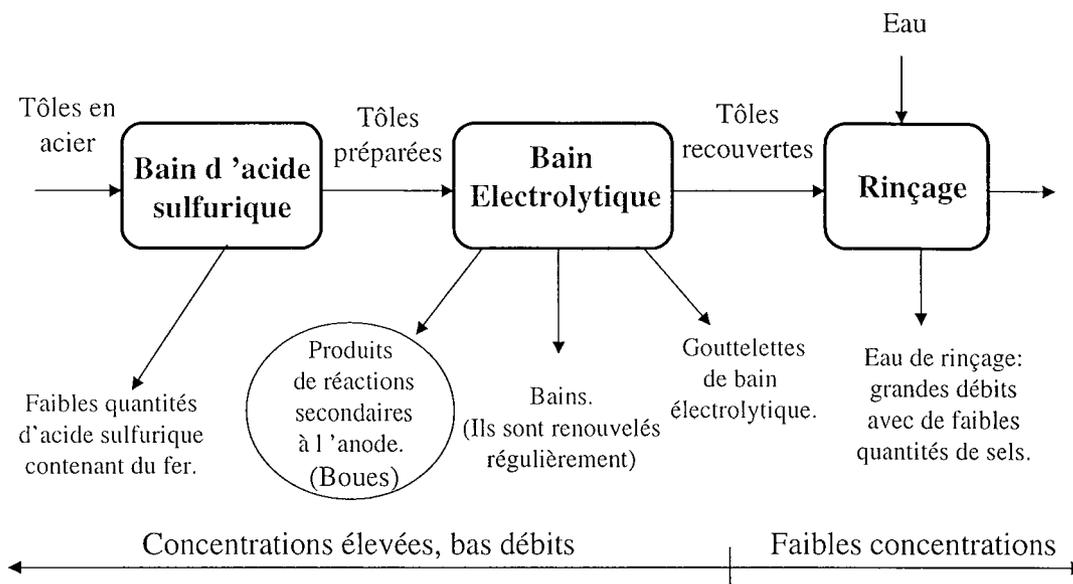


Figure 1.3 Procédé électrochimique classique de recouvrement de tôles d'acier et effluents produits.

Ces effluents, qui contiennent des composants toxiques, peuvent être traités de différentes façons et la méthode retenue dépendra du type d'agent contaminant. Les principaux traitements à effectuer sont les suivants:

- la destruction de l'anion nocif. Dans un effluent à traiter qui contient du cyanure très toxique, il est essentiel de procéder à une oxydation par ajout d'un oxydant puissant. Dans le cas de chrome hexavalent, il est nécessaire de le réduire en chrome trivalent au moyen d'un réducteur.
- la précipitation des sels métalliques sous forme d'hydroxydes à l'aide de soude et/ou de chaux.
- l'addition d'agents de floculation pour faciliter la formation de "flocs" qui vont aider à la précipitation des hydroxydes et des matières en suspension.
- la décantation, qui permet de séparer les solides du liquide. Pour diminuer les teneurs en métaux en phase liquide, on peut éventuellement utiliser des échangeurs d'ions spécifiques qui permettent la fixation des ions métalliques à la surface des résines.

Il est possible de compléter l'efficacité du décanteur par la filtration des eaux en sortie de la décantation. Les boues extraites d'un décanteur ne dépassent généralement pas 25 g/L de

matières sèches. Après ajout d'un épaisseur et suivie d'une nouvelle décantation, la teneur en boue peut atteindre 60 à 80 g/L environ. L'utilisation d'un filtre presse permet d'obtenir des concentrations en matières sèches encore plus importantes, de l'ordre de 300 g/L. L'utilisation d'un four d'évaporation permet d'augmenter fortement cette siccité.

1.2 Boues d'électrozingage.

Comme nous venons de le voir, l'industrie de traitement de surfaces par dépôt de zinc ou de son alliage produit à plusieurs niveaux des boues qui contiennent des métaux lourds communément appelées boues d'électrozingage. Ces boues résiduelles, produites par des réactions anodiques secondaires dans des unités d'électrozingage et issues d'opérations de rinçage, contiennent des métaux tels que le fer, le nickel et le zinc, en quantités importantes, à l'état d'hydroxydes ou de carbonates, auxquels s'ajoutent des chlorures ou des sulfates.

Actuellement, ces boues sont mises en décharge, solution coûteuse et pas très sûre. Ce stockage sera prochainement contraire aux réglementations européennes en raison du danger potentiel qu'il représente à long terme. La mise en décharge définitive des boues représente une perspective généralement peu attrayante. Il ne faut pas oublier que certaines de ces boues, actuellement sans valeur, sont plus riches en métaux valorisables ou industriels que bien des minerais extraits aujourd'hui [2].

Il serait donc intéressant d'établir un calcul d'ensemble; ceci montrerait probablement que moyennant un certain surcoût initial pour les procédés de détoxification des eaux résiduaires, on pourrait réaliser un traitement rationnel de ces boues, recycler les métaux et réduire les sources de pollution.

La valeur économique des boues d'électrozingage réside dans la quantité non négligeable de métaux tels que le zinc et nickel. Un procédé potentiel de traitement de ces rejets pour la récupération de ces métaux, tout en négligeant la présence du fer, est la lixiviation avec l'ammoniac. Les hydroxydes de zinc et de nickel y sont dissous sous forme de complexes solubles. L'hydroxyde de fer reste à l'état de précipité et le liquide est séparé du solide par filtration ou décantation. Dans une deuxième étape, les métaux en solution peuvent être récupérés électrochimiquement à partir de leurs formes complexées.

Les ions fer, zinc et nickel se différencient par leurs caractères acido-basiques et réagissent différemment avec l'ammoniac:

Fe^{3+} est non complexable par NH_3

Zn^{2+} est complexable par NH_3

Ni^{2+} est complexable par NH_3

La séparation des métaux par complexation avec l'ammoniac est une technique assez connue, et il existe des procédés qui utilisent cette méthode de traitement.

1.3 Lixiviation de métaux avec l'ammoniac.

La lixiviation à l'aide d'ammoniac est une technique assez répandue depuis des années, comme le montrent de nombreuses études sur ce sujet. Le domaine d'application de ce procédé est assez vaste et comprend en général la lixiviation de minéraux et le traitement de boues ainsi que des rejets industriels. On peut mentionner quelques applications de la lixiviation de minéraux, en utilisant des solutions ammoniacales: la lixiviation de la chalcopirite [3,4] ainsi que celle de la malachite [5], l'extraction de zinc à partir de ferrite [6], le traitement de sulfure minéral [7,8], et la lixiviation de composants de ferro-manganèse riches en cobalt [9].

Au cours des dernières années, le procédé de lixiviation avec l'ammoniac a été étendu à d'autres domaines. Par exemple, Chang et al [10] proposent une lixiviation d'une boue pétrochimique industrielle pour récupérer le cuivre. Une autre application intéressante est le traitement des nodules polymétalliques de la mer [11,12], où l'avantage de cette méthode réside dans le fait que les métaux tels que le cuivre, le nickel, et le cobalt restent dissous tandis que le manganèse et le fer sont rejetés avec les résidus. Actuellement le traitement de sols qui contiennent des métaux lourds ou de transition [13], la récupération des métaux contenus dans des catalyseurs de désulfuration épuisés [14] ou de cendres légères [15] et le traitement des oxydes de type Waelz [16] constituent d'autres champs d'utilisation de l'ammoniac.

Un exemple de l'application au niveau industriel de ce traitement est le procédé développé par la société QNI (Australie) appelé ASX (Ammoniacal Solvent Extraction) [17,18]. Ce procédé, appliqué à un minerai d'oxyde latérique, permet de séparer le nickel et le cobalt du minéral par une lixiviation ammoniacale (solution d'ammoniacque et de carbonate d'ammonium).

Un autre procédé connu est celui industrialisé à Nicaro (Cuba) [19]. La dissolution du nickel est faite par addition d'une solution ammoniacale de carbonate d'ammonium et avec aération pour apporter l'oxygène nécessaire à la réaction: le nickel passe sous la forme d'une amine complexe $Ni_9^{2+}(NH_3)_6$. Comme on peut le constater, l'utilisation de l'ammoniac trouve divers terrains d'application.

Le cas concret qui nous concerne est l'utilisation de l'ammoniac pour la récupération des métaux dans les rejets de l'industrie d'électrozingage. A ce sujet, on citera deux exemples qui se sont révélés d'un grand intérêt sur le cas à traiter. Le premier est la mise à point d'un procédé de récupération de zinc à partir de matériaux de rejets contenant plusieurs métaux et le deuxième est la valorisation des boues d'hydroxydes produites dans des ateliers de traitement de surface.

1.3.1 Le procédé EZINEX®.

Ce procédé de récupération de zinc est basé sur quatre opérations principales [20] comme le montre la figure 1.4.

- Lixiviation de mélanges de rejets contenant du zinc (oxydes de Waelz, poussières métalliques de fours, cendres de galvanisation, laitons de fonderie, etc.) .
- Cémentation des métaux plus électropositifs que le zinc.
- Electrorécupération du zinc dans une cellule électrochimique.
- Contrôle de l'augmentation des impuretés solubles dans le procédé.

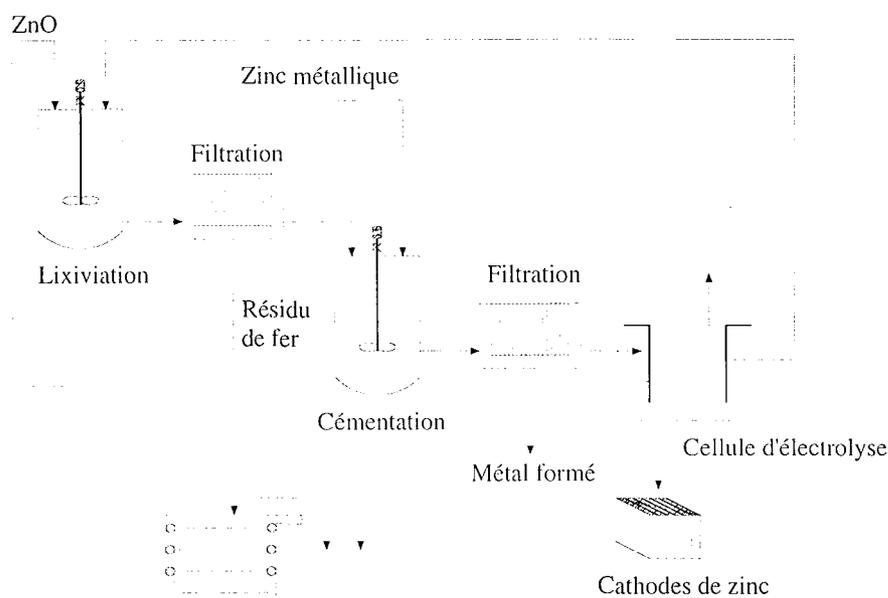
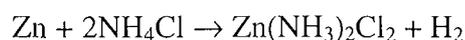
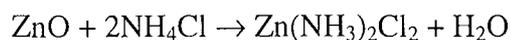


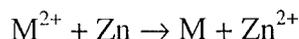
Figure 1.4 Etapes principales du procédé EZINEX®.

Une solution neutre de chlorure d'ammonium et de sodium est employée pour faire la lixiviation. Cette solution, chauffée entre 70 et 80°C, dissout le zinc et les métaux lourds selon une série de réactions de complexation, en formant des complexes ammoniacaux pour Zn, Cd, Cu, Ni, Ag, etc. Pour le zinc, la réaction est:



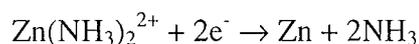
Les oxydes de fer, calcium, magnésium et aluminium ne sont pas solubles dans cette solution neutre. Dans le cas du calcium, la formation de complexes dépend fortement du pH. Après la

lixiviation, la solution contenant le zinc et les autres métaux est séparée du résidu à une température supérieure à 50°C. Ce liquide est purifié par cémentation. L'élimination des métaux qui sont plus électropositifs que le zinc est faite en ajoutant du zinc métallique sous forme de granulés. La réaction de cémentation (dépendant des métaux contenus dans la solution) est la suivante:

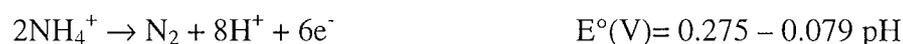


La cémentation peut être faite en une ou deux étapes, selon la composition du mélange de rejets introduit. La réaction de déplacement est très rapide et pratiquement sans production d'hydrogène à pH neutre. Après avoir enlevé le métal formé, la solution purifiée de zinc métallique est envoyée vers la cellule d'électrolyse.

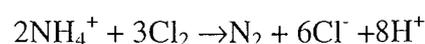
L'électrolyse des complexes ammoniacaux de zinc a lieu dans une cellule ouverte avec une cathode en titane et une anode en graphite. La conductivité de la solution est quatre fois élevée à celle d'une solution habituelle de sulfate de zinc et par conséquent, la chute ohmique est réduite d'environ 2.5 mV par millimètre d'espace interélectrode à une température de 50°C et 350 A/m². La réaction cathodique peut être représentée de la manière suivante:



La densité de courant est comprise entre 300 et 400 A/m². La concentration de zinc dans la cellule est fixée à 20 g/L. Le dépôt de zinc, exempt de dendrite à la surface de la cathode, est aidée par le chauffage avec vapeur et l'ajout d'un additif industriel. Le temps de déposition est de 24 à 48 heures en fonction de la densité de courant appliquée. La réaction se produisant à l'anode est la décomposition de l'ion ammonium;



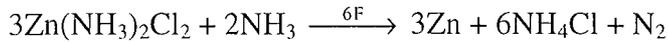
Cette réaction est thermodynamiquement possible mais en pratique, elle ne se produit pas sans un catalyseur en raison de sa cinétique lente. Le chlorure présent dans la solution joue le rôle de catalyseur; de manière plus précise, la réaction anodique peut être écrite comme suit:



La réaction globale est



L'anode de graphite ne produit globalement aucun autre gaz. A partir des réactions anodique et cathodique, la réaction globale dans la cellule se définit par:



La déposition de zinc, la consommation d'ammoniac et le dégagement d'azote se produisent ainsi dans la cellule. Le pH de l'électrolyte reste dans l'intervalle 6 à 6.5 contrôlé par l'addition d'ammoniac. À cette valeur de pH l'ammoniac ne s'évapore pas dans l'atmosphère. La consommation d'ammoniac est de 180 kg par tonne de zinc produit.

1.3.2 Valorisation des boues d'hydroxydes issues des stations d'épuration.

Bien que cette étude soit à caractère confidentiel et n'implique pas l'utilisation d'ammoniac comme moyen de lixiviation, on la mentionne car elle est réalisée pour le traitement des boues générées dans les ateliers de traitement de surface.

Une valorisation du Cr et du Ni est possible par voie pyrométallurgique. La valorisation du Zn des boues d'hydroxydes et des poussières issues du traitement pyrometallurgique est possible par voie hydrometallurgique en milieu basique. C'est cette dernière voie que Charpentier [21] a étudiée.

Le procédé comporte trois étapes. Une lixiviation dans une solution de soude à 250 g/L à 90°C permet d'extraire le zinc et le cuivre. Le résidu est filtré et lavé sur un filtre presse. Une cémentation par ajout de poudre de zinc permet d'extraire les métaux plus nobles que le zinc tel que le cuivre. Les teneurs des métaux autres que le zinc sont inférieures à 5mg/L en sortie de cémentation. L'électrodéposition du zinc est réalisée sur une cathode de magnésium à 40°C pour appauvrir la concentration en zinc de 45 à 15 g/L. Après électrolyse la solution est renvoyée intégralement dans le procédé. Le procédé ne génère donc pas d'effluents néfastes pour l'environnement et diminue la quantité de déchets en valorisant le zinc.

1.4 Conclusions.

Les boues d'hydroxydes métalliques issues des ateliers de traitement de surface contiennent des métaux de transition et sont considérées comme des déchets ultimes. Environ 190 000 tonnes sont produites en France [21] chaque année. Leur composition chimique est très variable d'un atelier à l'autre et elles sont composées en général de zinc, chrome, nickel, fer, chaux, sels et eau (>50 %).

La récupération des métaux contenus dans des boues produites dans l'industrie de dépôt sur tôles d'acier constitue le cadre de cette thèse. Pour le traitement de ces rejets, il est nécessaire de développer un procédé.

Ce mémoire décrit le procédé mis au point au LSGC pour le traitement des boues d'électrozingage. Ainsi, le chapitre deux expose l'étude thermodynamique faite pour déterminer les conditions chimiques adéquates pour mener à bien la complexation des métaux avec l'ammoniac. Le chapitre trois présente les résultats de la lixiviation faite sur une boue provenant de l'entreprise belge **Sikel** (Genk).

Le chapitre quatre est consacré à la recherche bibliographique sur la codéposition de zinc-nickel tandis que le chapitre cinq regroupe l'étude du comportement électrochimique de ces métaux dans des milieux ammoniacaux synthétiques.

La faisabilité de l'obtention d'un alliage de zinc-nickel à partir des solutions de lixiviation est étudiée dans le chapitre six. Pour déterminer les caractéristiques des alliages obtenus en milieu ammoniacal, nous avons effectué des électrodepôts sur une électrode à disque tournant, des clichés par microscopie à balayage électronique et un calcul thermodynamique pour déterminer la quantité de NH_3 dégagé vers l'atmosphère. Ce dernier nous a montré les inconvénients de l'emploi de l'ammoniac comme milieu de lixiviation.

Le chapitre sept propose une alternative à l'utilisation d'ammoniac: la glycine. Nous avons utilisé le même protocole d'étude que pour l'ammoniac pour mettre au point le procédé de traitement des boues. La partie de ce chapitre concernant la lixiviation montre les résultats sur deux genres de boues, l'une de l'entreprise belge **Sikel** (utilisée dans la chapitre trois) et l'autre de la société française **Anjou Electrolyse** (Vern-d'Anjou).

Le chapitre huit présente la récupération électrochimique des métaux (complexés avec la glycine) dans un réacteur électrochimique. Finalement les conclusions ainsi que les perspectives sont données à la fin de ce mémoire.

Bibliographie du Chapitre 1.

- [1]. L. Soufflot; "Le rejet zéro en traitement de surface", Direction de la prévention des pollutions et des risques, Ministère de l'aménagement du territoire et de l'environnement, France, 1998.
- [2]. R. Weiner; "Épuration des eaux résiduaires dans la Transformation et la Galvanisation des Métaux", Eyrolles, Paris, 1975.
- [3]. Y.C. Guan, K.N. Han; "The leaching kinetics of chalcopyrite (CuFeS_2) in ammonium iodide solutions with iodine", *Metallurgical and Materials transactions B- process metallurgy and Materials Processing Science*, **28** (1997) 979-985.
- [4]. S.L. Bell, G.D. Wetch, P.G. Bennett, W.C. Cooper; "Development of ammoniacal lixiviants for the in-situ leaching of Chalcopyrite", *Hydrometallurgy*, **39** (1995) 11-23.

- [5]. A. Kunkul, M. Muhtar Kocakerim, S. Yapici, A. Demirbag; "Leaching kinetics of malachite in ammonia solutions", *International Journal of Mineral Processing*, **41** (1994) 167-182.
- [6]. R.L. Nyirendad; "An appraisal of the CARON Zinc process when zinc ferrite is reduced to a magnetite containing product", *Minerals Engineering*, **3** (1990) 319-329.
- [7]. R.K. Sarveswara, R.K. Paramgura, R.P. Das, H.S. Ray; "The role of galvanic interaction during ammonia leaching of multi metal sulphides", *Mineral Processing and extractive Metallurgy review*, **11** (1992) 21-37.
- [8]. J.L. Limpo, J.M. Figueiredo, S. Amer, A. Luis; "The CENIM-LNETI process: a new process for the hydrometallurgical treatment of complex sulphides in ammonium chloride solutions", *Hydrometallurgy*, **28** (1992) 149-161.
- [9]. M. Niinae, N. Komatsu, Y. Nakahiro, T. Wakamatsu, J. Shibata; "Preferential leaching of Co, Ni, and Cu from Co-rich ferromanganese crusts with ammoniacal solutions using ammonium thiosulfate and ammonium sulphite as reducing agents", *Hydrometallurgy*, **40** (1996) 111-121.
- [10]. C.J. Chang, J.C. Liu; "Feasibility of copper leaching from an industrial sludge using ammonia solutions", *Journal of Hazardous Materials*, **58** (1998) 121-132.
- [11]. B.D. Pandey, R.K. Jana, V. Kumar, M.G. Bodas D.D. Akerkar; "Treatment of polymetallic sea nodules by ammoniacal reduction leaching", *Transactions of the Indian Institute of Metals*, **41** (1988) 319-338.
- [12]. V. Kumar, B.D. Pandey, D. Bagchi; "Application of Lix 84 for separation of copper, nickel and cobalt in ammoniacal leaching of ocean nodules", *Materials Transactions- JIM*, **32** (1991) 157-163.
- [13]. D.A. Clifford, Y. Ming, T. Nedwed; "Feasibility of extracting toxic metals from soil using anhydrous ammonia", *Waste Management*, **13** (1993) 207-219.
- [14]. I. Tsuboi, T. Hashimoto, E. Kunigita, I. Komasaawa, "Recovery of rare metals from spent desulfurizing catalyst", *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **19** (1993) 722-728.
- [15]. S. Akita, T. Maeda, H. Takeuchi, "Recovery of Vanadium and Nickel in fly ash from heavy oil", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **62** (1995) 345-350.

- [16]. V. Meseguer, L.J. Lozano, D. De Juan, "Tratamiento metalúrgico de los óxidos Waelz mediante lixiviación alcalina utilizando carbonato amónico", *Revista de Metalurgia*, **33** (1997) 101-112.
- [17]. J.G. Reid, "Oil to coal conversion at Greenvale, Extractive Metallurgy of Nickel and Cobalt". *The Metall. Soc.*, (1988) 325-334.
- [18]. The Queensland Nickel Joint Venture. Plaquette QNI 1992 14 p.
- [19]. Société ERAMET. "Métallurgie du nickel" dans "Matériaux métalliques: élaboration et recyclage des métaux", Techniques de l'ingénieur, M 2250, M 7, 12-1996.
- [20]. M. Olper, "The EZINEX® process. A new and advanced way for electrowinning zinc from a chloride solution". World Zinc 1993. I.G. Matthew, Ed. Australian Institute of Mining and Metallurgy. Parkville, Australia 1993. 491-494.
- [21]. P.E. Charpentier; "Etude de la valorisation des boues d'hydroxydes issues des stations d'épuration d'ateliers de traitement de surface", *Thèse de doctorat confidentielle*, INPG, France, 1997.

Chapitre 2.

Analyse thermodynamique du système Zn(II)-Ni(II)-NH₃-H₂O.



2. Analyse thermodynamique du système Zn(II)-Ni(II)-NH₃-H₂O.

La mise au point d'un procédé pour la récupération de métaux contenus dans les boues d'électrozingage implique plusieurs étapes. Comme cela a été mentionné dans le chapitre précédent, la lixiviation des boues constitue la première phase. Pour mener à bien cette première étape, il est essentiel de déterminer les conditions chimiques adéquates de complexation des métaux avec l'ammoniac. A cet effet, la construction de diagrammes de prédominance se révèle un outil d'utilisation intéressant.

2.1 Complexation d'ions métalliques.

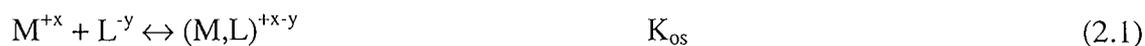
Dans les opérations chimiques en solution aqueuse mettant en jeu les métaux et leurs ions, l'utilisation de milieux complexants constitue un moyen pratique de séparation. Ce fait conduit à étudier tout d'abord, et ce dans la perspective d'une telle exploitation, les caractéristiques de l'action auxiliaire d'une complexation, et à établir son expression quantitative.

Les complexants remplacent les molécules d'eau dans la sphère d'hydratation d'un ion métallique dissous. Lors de la dissolution d'un métal, la présence de complexants favorise la formation d'ions dont l'état d'oxydation correspond au complexe plus stable. Les ligands entourent les ions métalliques ce qu'on appelle *sphères de coordination*. Une sphère de coordination peut être divisée en deux parties [1]:

- *Sphère de coordination interne*, constituée de ligands qui sont directement liés à l'ion métallique.
- *Sphère de coordination externe*, formée par les ligands associés (polarisée ou faiblement coordonnée) avec l'ion métallique.

Le nombre de coordination de l'ion (généralement 6 ou 4) est le nombre de ligands dans la sphère de coordination interne. Puisque la limite de la sphère de coordination interne au sein de la solution est vague, le nombre total de ligands associés est difficile à définir et il peut excéder le numéro de coordination.

Avec les systèmes aqueux, les molécules d'eau occupent généralement la plupart des sites dans les deux sphères de coordination. Dans le cas d'un ion métallique en solution dans l'eau (appelé M^{+x}, avec l'indice **aq**), tous les ligands sont des molécules d'eau. La complexation de ces "ions aqueux" par d'autres ligands est gouvernée par l'un des deux processus suivants:



L'équation 2.1 se rapporte à la substitution d'une ou plusieurs molécules d'eau de la sphère externe par le ligand (L^y), pour former un complexe de sphère externe, (M,L)^{+x-y}. L'équation 2.2 concerne la substitution d'un ou plusieurs ligands d'eau de la sphère interne pour former un complexe de sphère interne, (M-L)^{+x-y}. La sphère externe ou constante d'association d'une paire ion (à faible force ionique), où les coefficients d'activité sont égaux à un, est définie de la façon suivante:

$$K_{os} = \frac{[(M, L)^{+x-y}]}{[M^{+x}][L^{-y}]} \quad (2.3)$$

où [(M,L)^{+x-y}], [M^{+x}], et [L^{-y}] sont les concentrations des différentes espèces. De même, la constante de complexation de la sphère interne est définie par:

$$K_{is} = \frac{[(M-L)^{+x-y}]}{[(M, L)^{+x-y}]} \quad (2.4)$$

La constante d'équilibre de complexation, ou constante de stabilité, est déterminée par des mesures expérimentales pour de nombreux d'ions métalliques; elle est donnée par la réaction:



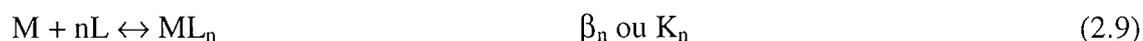
$$K_1 = \frac{[(M-L)^{+x-y}]}{[M^{+x}][L^{-y}]} = K_{is} K_{os} \quad (2.6)$$

Pour beaucoup d'ions, la substitution d'un ligand de la sphère interne par un ligand externe est très rapide et il n'est donc pas possible de distinguer les complexes de sphère interne et externe. Dans ce cas, les constantes d'équilibre mesurées (K₁) actuellement sont relatives à la combinaison des deux.

Pour d'autres ions, le déplacement d'un ligand entre sphère interne et sphère externe est très lent, et en conséquence, seul l'équilibre de la sphère externe peut être mesuré. Le ligand de molécules d'eau dans la sphère de coordination interne de l'ion métallique peut être successivement remplacé par d'autres ligands. Les équilibres sont caractérisés par les constantes d'équilibre partielles (*stepwise stability constants*)



Les constants globales de stabilité, β sont données par la réaction suivante:



Où $\beta_n = k_1 k_2 \dots k_n$

Comme l'ion hydroxyde OH⁻ doit être considéré en solution aqueuse comme un ligand particulier, du fait que les complexes correspondants peuvent se former par hydrolyse des ions métalliques, il faut prendre en compte la réaction suivante:



$$K_i = \frac{[M(\text{OH})_i]}{[M][\text{OH}^-]^i} \quad (2.11)$$

ceci permet de définir des constantes d'acidité des cations métalliques:



$$K_{Ai} = \frac{[\text{H}^+]^i [M(\text{OH})_i]}{[M]} = K_{\text{dis-H}_2\text{O}}^i K_i = (10^{-14})^i K_i \quad (2.13)$$

K_{Ai} désignant les constantes de formation globales des espèces $M(\text{OH})_i$ et $K_{\text{dis-H}_2\text{O}}$ est la constante de dissociation de l'eau. Même lorsque l'hydrolyse est faible, la formation des complexes hydroxydes résulte en une élévation du pH qui fait croître $[\text{OH}^-]$. Quelques rares cations seulement (Na^+ , K^+ , Tl^+ , etc.) échappent à cette règle en ne formant pas de complexe hydroxyde jusqu'à un pH voisin de 14.

2.2 Diagrammes de zones de prédominance.

Pour établir les espèces chimiques de Zn(II) et Ni(II) avec le NH₃ qui prédominent en solution, on procède à la construction de diagrammes de zones de prédominance (**DZP**). La définition des complexes est ici limitée aux combinaisons entre les cations métalliques (Zn^{2+} , Ni^{2+}), accepteurs de doublets électroniques, et les ligands (NH_4^+ , NH_3) anions ou molécules possédant des atomes porteurs de doublets libres.

Des réactions entre des ligands comme Cl⁻ et SO₄²⁻ (qui peuvent être présents dans les boues d'électrozingage) avec les cations ne sont pas prises en compte comme expliqué ci dessus. Les ions Ni²⁺ et Zn²⁺ lorsqu'ils sont en contact avec l'ion Cl⁻, forment des complexes NiCl⁺, ZnCl⁺, ZnCl₂(aq) ZnCl₃⁻, ZnCl₄²⁻. Les valeurs des constantes de formation des complexes $\text{MCl}_n^{(2-n)}$ et $\text{MCl}_{n-1}^{(3n)}$ sont de l'ordre de grandeur de 1 mole⁻¹ L [2-3], valeurs nettement plus faibles que celles des complexes avec l'ammoniac. Pour le cas de l'ion sulfate, les complexes formés sont:





Les constantes d'association ont été estimées par plusieurs auteurs au moyen de différentes méthodes. Les valeurs des constantes de stabilité sont comprises entre 111 – 309 et 145 – 646 mole⁻¹ L pour le zinc et nickel respectivement. Cette dispersion est due principalement à l'interprétation des résultats expérimentaux [4].

D'autres travaux font appel à des modèles mathématiques pour caractériser la non-idéalité des solutions électrolytiques ainsi que les constantes de stabilité. Wasykiewicz [4] a estimé les valeurs des constantes d'association du sulfate de zinc et du sulfate de nickel à 106.9 et 124.7 mole⁻¹ L respectivement à 25°C, dans un intervalle de molalité compris entre 0.001 – 3.5 mole kg⁻¹. Ces valeurs sont bien inférieures à celles des complexes de Zn et Ni avec l'ammoniac.

Dans un souci de simplification, les processus de complexation d'ions métalliques avec Cl⁻ et SO₄²⁻ seront donc négligés dans ce travail. De plus, la non-idéalité des solutions a été négligée en raison du grand nombre d'espèces formées. Les diagrammes ont été construits selon la méthode proposée par Rojas [5] en utilisant des données issues de différentes sources et en utilisant les constantes d'équilibre avec le produit de dissociation de l'eau à 10⁻¹⁴ mole² L⁻² à 25°C. Les données thermodynamiques utilisées sont présentées dans le tableau 2.1.

Tableau 2.1 Données utilisées pour la construction des DZP à 25°C.

Système	Equilibre	log K	Ref.
Zn(II)-NH ₃	Zn ²⁺ + NH ₃ → Zn(NH ₃) ²⁺	2.27	[6]
	Zn ²⁺ + 2NH ₃ → Zn(NH ₃) ₂ ²⁺	4.61	
	Zn ²⁺ + 3NH ₃ → Zn(NH ₃) ₃ ²⁺	7.01	
	Zn ²⁺ + 4NH ₃ → Zn(NH ₃) ₄ ²⁺	9.06	
H ⁺ -NH ₃	NH ₃ + H ⁺ → NH ₄ ⁺	9.27	[7]
Zn(II)-OH ⁻	Zn ²⁺ + 2OH ⁻ → Zn(OH) _{2(aq)}	10.40	[8]
	Zn ²⁺ + 3OH ⁻ → Zn(OH) ₃ ⁻	12.93	
	Zn ²⁺ + 4OH ⁻ → Zn(OH) ₄ ²⁻	14.82	
Zn(s)	Zn ²⁺ + 2OH ⁻ → Zn(OH) _{2(s)}	15.6	[7]
Ni(II)- NH ₃	Ni ²⁺ + NH ₃ → Ni(NH ₃) ²⁺	2.75	[6]
	Ni ²⁺ + 2NH ₃ → Ni(NH ₃) ₂ ²⁺	4.95	
	Ni ²⁺ + 3NH ₃ → Ni(NH ₃) ₃ ²⁺	6.64	
	Ni ²⁺ + 4NH ₃ → Ni(NH ₃) ₄ ²⁺	7.79	
	Ni ²⁺ + 5NH ₃ → Ni(NH ₃) ₅ ²⁺	8.50	
	Ni ²⁺ + 6NH ₃ → Ni(NH ₃) ₆ ²⁺	8.49	
Ni(II)-OH ⁻	Ni ²⁺ + 2OH ⁻ → Ni(OH) _{2(aq)}	8.1	[7]
	Ni ²⁺ + 3OH ⁻ → Ni(OH) ₃ ⁻	11.2	
	Ni ²⁺ + 4OH ⁻ → Ni(OH) ₄ ²⁻	11.9	
Ni(s)	Ni ²⁺ + 2OH ⁻ → 2Ni(OH) _{2(s)}	14.3	[8]

Le complexe qui forme le zinc avec l'ammoniac est [Zn(NH₃)_n]²⁺, et dans le cas du nickel, le complexe formé est [Ni(NH₃)_n]²⁺, le nombre de ligands autour de l'ion métallique est fonction de la concentration d'ammoniac.

2.2.1 Système Zn(II)-NH₃-H₂O.

A partir des les données thermodynamiques, on construit les diagrammes de zones de prédominance linéaires présentés dans la figure 2.1. La figure montre cinq zones de pH, où il est possible de proposer les différents équilibres représentatifs de la réaction:



Il est important de remarquer que, dans ce diagramme, le Zn'(II) est une définition approchée de la somme des différentes espèces de zinc dans l'eau (en solution sans complexant), donc sa définition formelle est:

$$[\text{Zn}'(\text{II})] = [\text{Zn}^{2+}] + [\text{Zn}(\text{OH})_2] + [\text{Zn}(\text{OH})_3^-] + [\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}] \quad (2.17)$$

Et pour l'ammoniac est,

$$[\text{NH}_3'] = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] \quad (2.18)$$

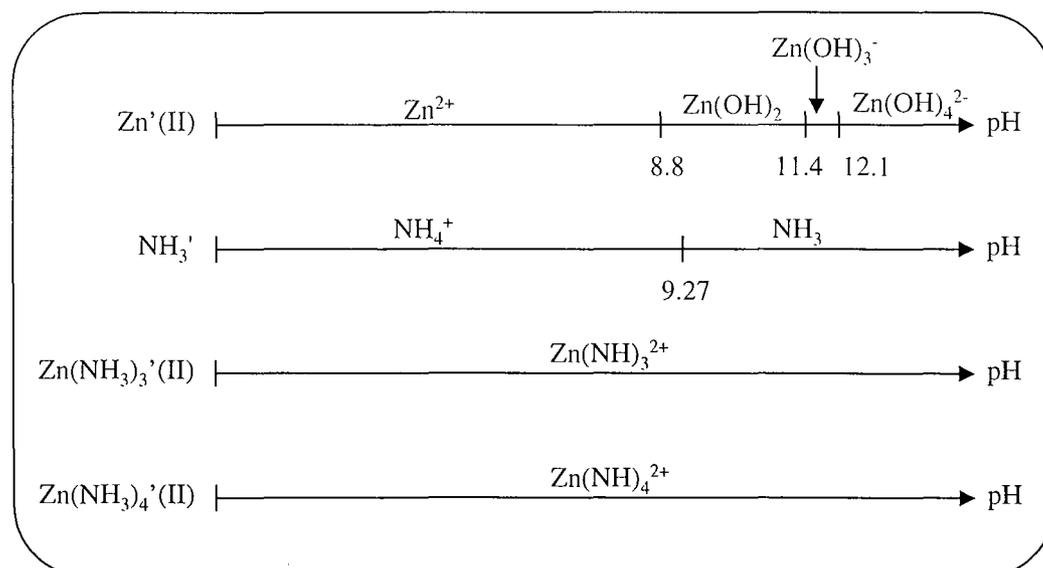


Figure 2.1 Diagrammes linéaires d'existence pour les espèces Zn'(II), NH₃' et Zn(NH₃)_n'(II) en fonction du pH.

En l'absence d'ammoniac, le Zn²⁺ prédomine en solutions acides ou neutres. L'espèce Zn(OH)₂ prévaut dans le domaine de pH 8.8 à 11.4, le Zn(OH)₃⁻ existe dans un étroit intervalle de pH et le Zn(OH)₄²⁻ est le complexe majoritaire pour des pH supérieurs à 12.1. La

présence de l'hydroxyde simple ZnOH⁺ semble improbable à cause de la valeur de la constante d'équilibre de formation comparée à la constante du Zn(OH)_{2(aq)}. ZnOH⁺ devrait exister pour un pH supérieur de 9.36 tandis que l'espèce Zn(OH)₂ prédomine au-dessus de 8.8.

Avec ces équilibres, on procède à la construction du diagramme de la figure 2.2 correspondant au système Zn'(II)-NH₃'-H₂O. Selon le diagramme, différentes formes du Zn'(II) en solution peuvent exister selon le pH et le pNH₃'. Le pNH₃' est défini comme l'opposé du logarithme de la concentration totale de complexant. Par exemple, à une concentration de 1 M de NH₃', la figure montre que le zinc prédomine sous sa forme libre (Zn²⁺) jusqu'à un pH ≤ 7.0; lorsque le pH augmente les complexes Zn(NH₃)₃²⁺ et Zn(NH₃)₄²⁺ sont formés. Dans une région de pH supérieure à 7.2 le complexe supérieur Zn(NH₃)₄²⁺ prédomine dans le système jusqu'à une valeur de 12.5; à des pH supérieurs, le complexe se décompose et la forme Zn(OH)₄²⁻ devient alors prédominante.

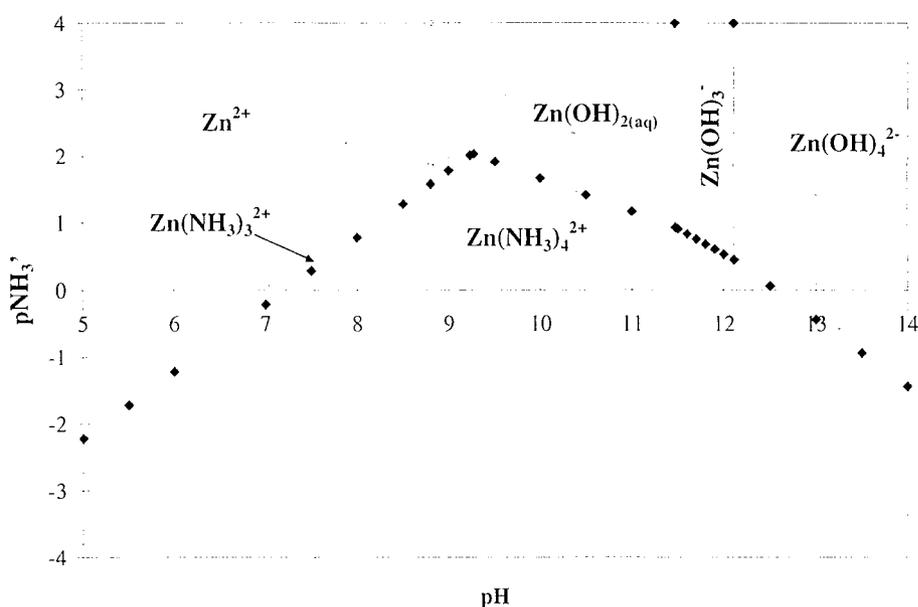
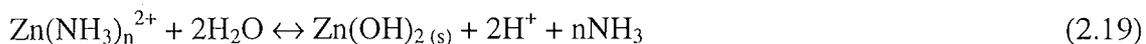


Figure 2.2 Diagramme de zones de prédominance pour le système Zn'(II)-NH₃'-H₂O, selon la méthode proposée par Rojas, T=25°C.

Selon la littérature consultée, l'hydroxyde de zinc se forme à un pH ≥ 7.7 [8] (en fonction de la concentration du métal en solution); il est donc nécessaire de construire d'autres diagrammes pour préciser la zone d'influence de formation de ce précipité dans le système. Dans la figure 2.3, on montre les diagrammes pour les espèces insolubles de zinc pour un pNH₃'= 0 et -0.6, dans lesquels figure la zone de formation de l'hydroxyde de zinc précipité.

On observe que, selon la concentration de ligand, les régions de prédominance de Zn²⁺ ainsi que celle de formation des complexes Zn(NH₃)₃²⁺ et Zn(NH₃)₄²⁺ sont modifiées. De plus, on peut redissoudre le précipité ou empêcher/retarder sa formation par complexation, ou

inversement détruire les complexes par formation du précipité. Ces deux phénomènes sont résumés par l'équilibre global:



L'équilibre est thermodynamiquement favorisé dans le sens de la formation d'ammoniac et de Zn(OH)_{2(s)}; en outre, un excès d'ammoniac stabilise le complexe alors qu'un excès de OH⁻ tend à le détruire en faveur de la formation de Zn(OH)_{2(s)}.

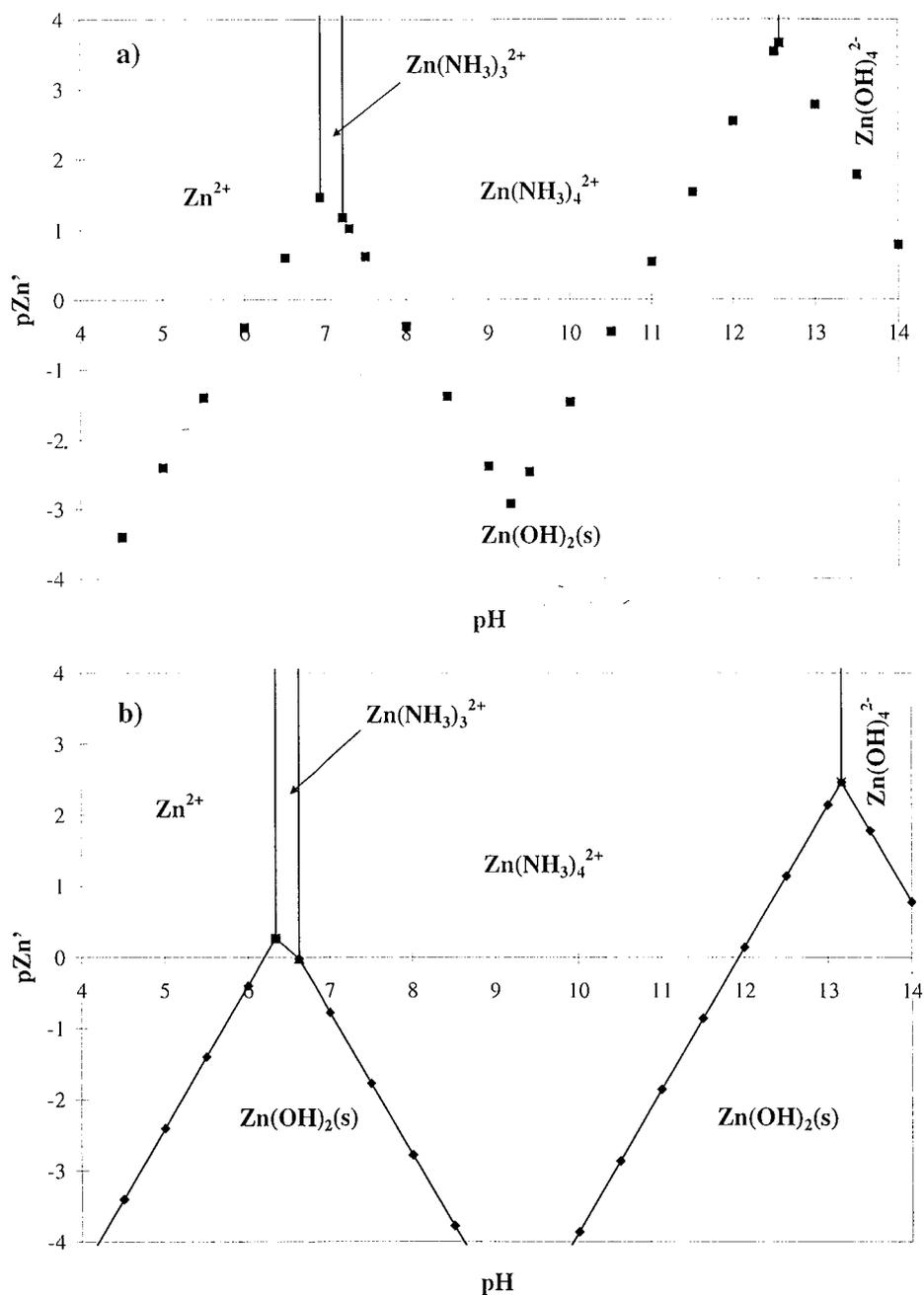


Figure 2.3 Diagrammes de zones de l'espèce insoluble Zn(OH)_{2(s)} qui précipite dans le système Zn'(II)-NH₃'-H₂O à différentes concentrations de NH₃'. a) pNH₃'= 0, b) pNH₃'= -0.6.

2.2.2 Système Ni(II)-NH₃-H₂O.

En prenant comme base de calcul les données thermodynamiques du tableau 2.1, on construit les diagrammes de zones de prédominance linéaires de l'espèce Ni'(II) (figure 2.4). Le diagramme montre cinq zones de pH où il est possible d'établir les différents équilibres de la réaction de complexation: Ni'(II) + nNH₃ ' → Ni(NH₃)_n'(II). Avec ces équilibres, de la même manière que pour le zinc, on procède à la construction du diagramme de zones du nickel. Egalement, pour le Ni'(II), il est important de signaler que le Ni'(II) est une définition approchée et graphique des espèces de nickel en solution sans complexant, dont la définition formelle est:

$$[\text{Ni}'(\text{II})] = [\text{Ni}^{2+}] + [\text{Ni}(\text{OH})_{2(\text{aq})}] + [\text{Ni}(\text{OH})_3^-] + [\text{Ni}(\text{OH})_4^{2-}] \quad (2.20)$$

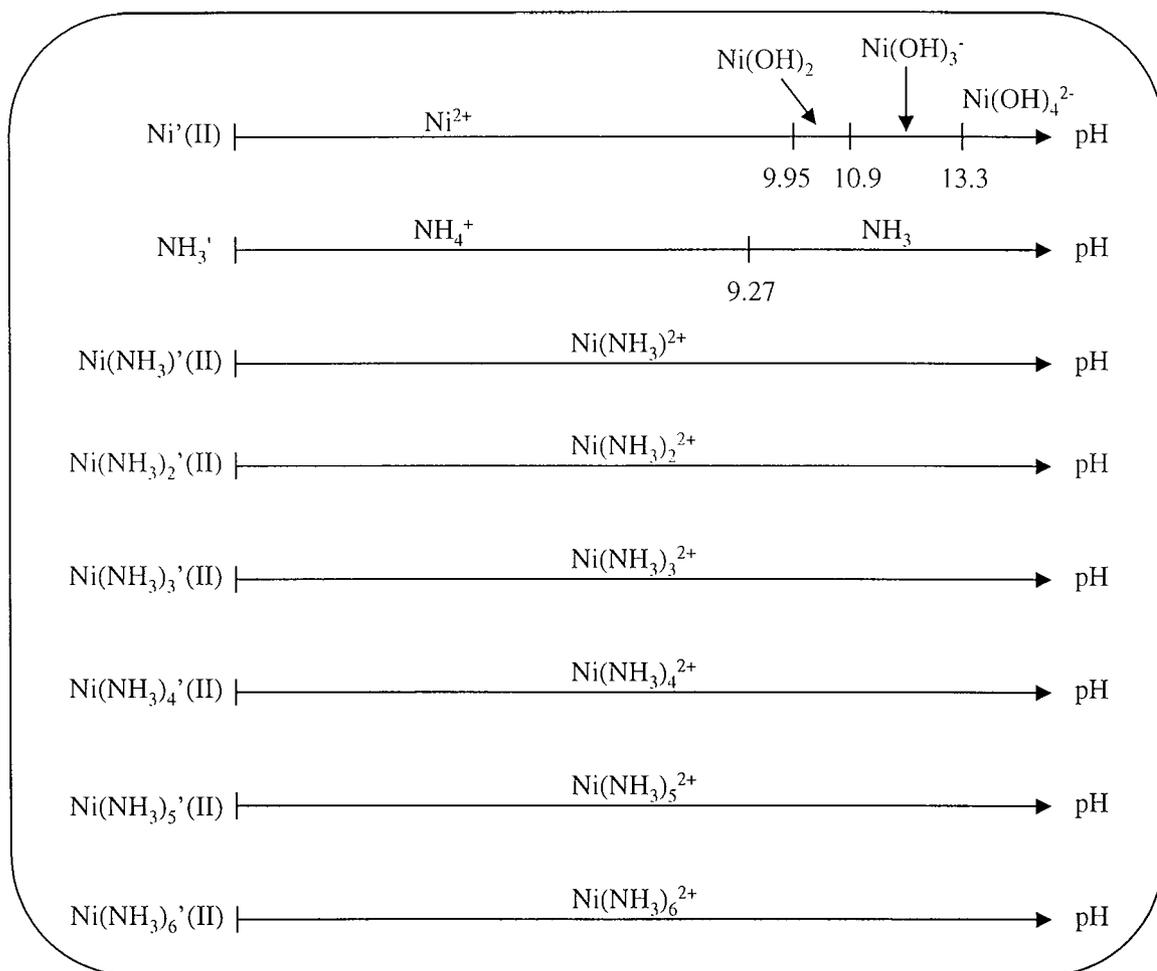


Figure 2.4 Diagrammes linéaires d'existence pour les espèces de Ni'(II), NH₃' , Ni(NH₃)_n'(II) en fonction du pH.

En absence d'ammoniac, le nickel divalent est sous la forme Ni²⁺ au-dessous de 9.95. Au-dessus de cette limite de pH les hydroxydes prédominants sont Ni(OH)₂ jusqu'à 10.9, Ni(OH)₃⁻ dans l'intervalle de 10.9 – 13.3, et Ni(OH)₄²⁻ dans des milieux très alcalins. La

présence de l'hydroxyde simple NiOH⁺ semble improbable à cause de la valeur de la constante d'équilibre de formation comparée avec la constante du Ni(OH)_{2(aq)}. NiOH⁺ devrait exister pour un pH supérieur de 10.42 tandis que l'espèce Ni(OH)₂ prédomine au-dessus de 9.95.

A la même concentration de NH₃' (1 M) que pour le zinc, la figure 2.5 montre le nickel complexé sous plusieurs formes dans un intervalle de pH compris entre 6.5 et 13, mais on remarque que, si les complexes de NH₃ sont pratiquement détruits à pH ≤ 6 et si les complexes supérieurs Ni(NH₃)_n²⁺ prédominent dans un grand intervalle de pH, ceux-ci se trouvent également détruits à pH > 12.5, puisque Ni(OH)₄²⁻ devient prédominant.

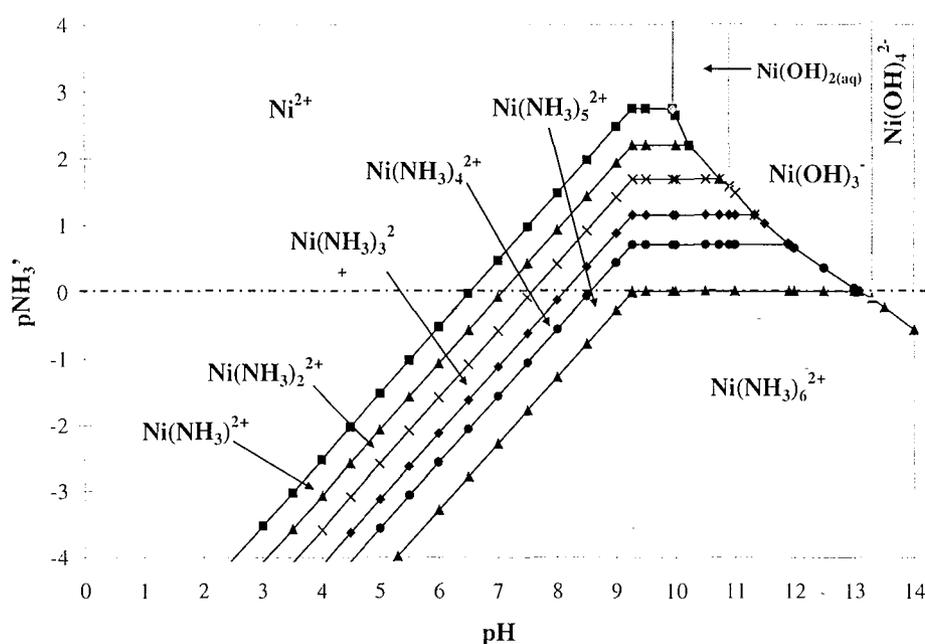


Figure 2.5 Diagramme de zones de prédominance pour le système Ni(II)-NH₃-H₂O, selon la méthode proposée par Rojas[5].

Comme pour le cas du zinc, le nickel commence à précipiter à un pH ≥ 8.3 [8] (en fonction de la concentration de nickel en solution), il est donc utile d'établir d'autres diagrammes pour déterminer la région d'influence du précipité dans le système.

La figure 2.6 représente les diagrammes pour pNH₃'= 0 et -0.6, dans lesquels figure la zone de formation de l'hydroxyde de nickel insoluble. Le comportement des espèces du nickel est le même que celui obtenu pour les espèces de zinc, où les zones de prédominance sont fonction de la concentration en NH₃' utilisée.

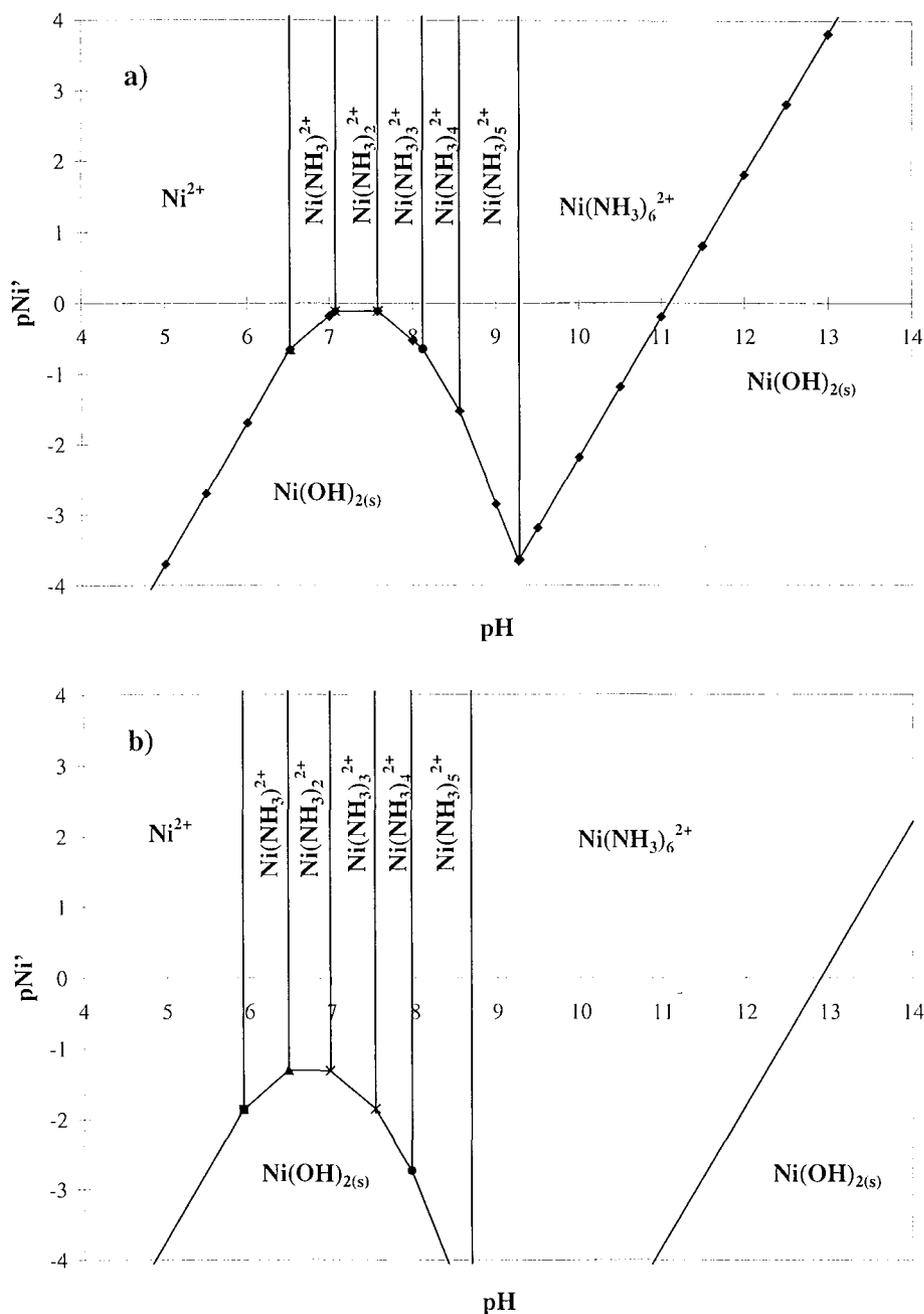
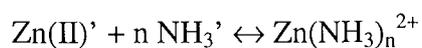
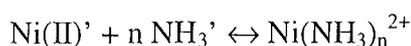


Figure 2.6 Diagramme de zones pour l'espèce insoluble Ni(OH)_{2(s)} dans le système Ni(II)-NH₃-H₂O, à différentes concentrations de NH₃. a) pNH₃' = 0, b) pNH₃' = -0.6.

2.3 Conclusions.

Cette étude thermodynamique permet de prévoir la complexation des espèces Zn(II), Zn(OH)_{2(aq)}, Zn(OH)₃⁻, Zn(OH)₄²⁻, Ni(II), Ni(OH)_{2(aq)}, Ni(OH)₃⁻ et Ni(OH)₄²⁻ par l'ammoniac, avec les réactions:





en établissant d'une manière générale la construction des diagrammes de zones de prédominance. L'annexe A présente les différents équilibres entre les espèces où les équations représentent les limites entre les différentes régions de prédominance.

Les diagrammes des espèces insolubles indiquent que la précipitation du zinc et du nickel est empêchée par l'effet de complexation de NH₃. Conformément aux diagrammes de zones de prédominance, les espèces de Zn(II) et Ni(II) existent à des pH alcalins sous forme de complexes solubles d'ammoniac. Ces métaux sont complexés dans un grand intervalle de pH, mais cette région dépendra de la concentration en complexant employé.

En accord avec les objectifs de ce travail, la région de pH pour effectuer les lixiviations de la boue d'électrozingage sera entre 8 et 10 (région de complexation maximale pour les cations) en employant différentes quantités d'ammoniac (en fonction de la concentration de métaux à récupérer). On vérifiera également, en accord avec les figures 2.3 et 2.6, qu'il est possible d'avoir les espèces Zn(II) et Ni(II), sous la forme de complexes d'ammoniac, à des pH basiques sans observer le précipité d'hydroxyde de chaque métal dans la solution et en laissant le fer dans la phase solide.

Nomenclature.

<i>Symboles latins</i>	<i>Définition</i>
DZP	diagramme de zones de prédominance
<i>k</i>	constante de d'équilibre partielle ou consécutive (mole ⁻¹ L)
<i>K</i>	constante d'équilibre globale de complexation ou de formation de l'espèce ML _n (mole ⁻ⁿ L ⁿ)
<i>K_l</i>	constante d'équilibre ou stabilité expérimentalement mesurée (mole ⁻¹ L)
<i>K_{Ai}</i>	constante d'équilibre globale d'acidité de l'espèce <i>i</i> (mole ⁱ L ⁻ⁱ)
<i>K_{dis-H₂O}</i>	constante de dissociation de l'eau (mole ² L ⁻²)
<i>K_i</i>	constante de formation globale de l'espèce <i>i</i> (mole ⁻ⁱ L ⁱ)
<i>K_{is}</i>	constante de complexation de la sphère interne (sans unités)
<i>K_{os}</i>	constante de complexation de la sphère externe (mole ⁻¹ L)
<i>L</i>	ligand en solution
<i>M</i>	ion en solution
<i>M,L</i>	complexe de sphère externe
<i>M-L</i>	complexe de sphère interne
<i>n</i>	nombre ou indice d'espèces
<i>p</i>	opposé du logarithme de la concentration totale d'une espèce

Symboles grecs

β

Définition

constante globale de stabilité ou de complexation (mole⁻ⁿ Lⁿ)

Exposants

+

cation

-

anion

Bibliographie du Chapitre 2.

[1]. J.D. Birkett, I. Bodek, A.E. Glazer, C.F. Grain, D. Hayes, A. Lerman, D.B. Lindsay, C.P. Loret, J. Hooi Ong; "Section 2: Description of individual processes, 2.9: complexation", "Environmental Inorganic Chemistry: Properties, Processes and Estimation Methods". Edited by I. Bodek, W.J. Lyman, W.F. Reelch, D.H. Rosenblatt, Pergamon Press, U.S.A., 1988.

[2]. L.G. Sillén and A.E. Martell; "Stability constants of metal-ion complexes", Supplement No.1, *The Chemical Society*, London, 1971.

[3]. H. McConnell and N. Davidson; *Journal of the American Chemical Society*, **72** (1950) 3164.

[4]. S. Wasylkiewicz; "Ion association in aqueous solutions of electrolytes. II. Mathematical model for sulphates of bivalent metals", *Fluid Phase Equilibria*, **57** (1990) 277-296

[5]. A. Rojas-Hernández; "El Método de Especies y Equilibrios Generalizados para el estudio de Sistemas Químicos en Equilibrio bajo condiciones de Amortiguamiento: Teoría y Algoritmos de los Diagramas de Zonas de Predominio", *Ph.D. Thesis*, UAM-Iztapalapa, México, 1995.

[6]. J. Bjerrum; "Metal Amine Formation in Aqueous Solution", *Thesis*, Copenhagen, 1941; reprinted by P. Haase and Son, 1957.

[7]. Kotrlý S et L Šucha; "Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry", Ellis Horwood, Chichester, 1985.

[8]. A. Ringbom; "Complexation in Analytical Chemistry", Interscience Publishers, London, 1963.

Chapitre 3.

Lixiviation de boue d'electrozingage avec l'ammoniac.



3. Lixiviation de boue d'électrozingage avec l'ammoniac.

Ce chapitre décrit la composition chimique des boues utilisées et les résultats du traitement d'un des solides avec l'ammoniac.

3.1 Composition et premiers essais.

Le tableau 3.1 montre la composition chimique de deux différents types de boue, une provenant de l'entreprise belge **Sikel** (Genk) et l'autre de la société française **Anjou Electrolyse** (Vern-d'Anjou). La composition des métaux a été déterminée sur la moyenne des résultats de cinq analyses de solide.

La première boue contient une très grande quantité d'eau avec une faible concentration de zinc. La teneur de Ca(II) dans la boue belge est due à l'addition massive d'hydroxyde de calcium aux eaux de rinçage pour la formation du solide. La deuxième boue (Anjou) a été complètement séchée avant d'être stockée. Elle contient une grande concentration de zinc avec seulement des traces de nickel et des quantités substantielles de fer.

Tableau 3.1 Composition en métaux (% wt.) des boues d'électrozingage à traiter.

Composition	Sikel	Anjou Electrolyse
Fe	1.67	4.1
Zn	3.4	20
Ni	0.64	0.25
Na	0.027	0.35
Ca	34.7	1.187
H ₂ O	45.4	0

Les résultats donnés dans ce qui suit correspondent à la lixiviation de la boue belge **SIKEL** à l'échelle de laboratoire. Cette étude est présentée sous la forme des concentrations des métaux recueillis dans une solution complexée à 25°C et à plusieurs valeurs de pH, en utilisant pour cela différentes quantités d'ammoniac. Des températures plus élevées ne sont pas recommandées à cause de la volatilité de l'ammoniac. Les premiers essais expérimentaux de lixiviation ont été faits dans une cellule d'une capacité de 100 ml et la température était régulée à l'aide d'un bain thermostaté.

Les conditions chimiques imposées lors de la lixiviation ont été choisies sur la base des résultats des études thermodynamiques des systèmes Zn'(II)-NH₃'-H₂O et Ni'(II)-NH₃'-H₂O. Lorsque la boue est traitée avec l'ammoniac, le solide qui précipite est séparé de la solution et dissous en acide chlorhydrique (lorsque c'est possible); puis les deux solutions résultantes sont analysées par spectrophotométrie d'absorption atomique.

Avant de commenter les résultats, il est utile de préciser certains détails expérimentaux puisque la mise en oeuvre de la lixiviation de la boue a présenté quelques difficultés. Les premiers essais ont été réalisés directement avec une solution tampon de $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 2.5 M, $\text{pH} = 9.27$; les concentrations d'ammoniac et de chlorure d'ammonium ont été calculées en fonction des valeurs des concentrations en métaux à récupérer. Le tableau 3.2 montre les résultats de ces premières expériences pour la boue de la société **Sikel**.

Tableau 3.2 Analyses de la solution lixiviation de la boue Sikel sans dissoudre l'échantillon. $T = 25^\circ\text{C}$, $V_{\text{lix}} = 100$ ml.

W_b (g)	Milieu	Type de Solution	pH_{final}	[Zn(II)] (mg/l)	[Ni(II)] (mg/l)
0.5003	NH_3 '	Lixiviation	9.26	208.5	1.2
	HCl	Solide résiduel	0.01	8.95	32.05
0.5008	NH_3 '	Lixiviation*	7.14	147.3	1.9
	HCl	Solide résiduel	-0.07	19.1	29.5

*On a laissé l'agitation pendant la nuit, pendant environ 16 heures.

On observe que la concentration de zinc en solution complexée est acceptable par rapport à la quantité qui reste dans le solide. Par contre, le nickel n'est que faiblement complexé: selon ce tableau, la quantité de ce métal qui reste dans le solide est largement supérieure à celle récupérée dans la solution.

On convient alors de dissoudre d'abord la boue à l'aide d'un acide avant de procéder à la complexation du zinc et du nickel avec l'ammoniac, cela devra améliorer la récupération des espèces avec l'ammoniac. Un autre problème qu'on abordera par la suite, pour cette boue en particulier, est la concentration en calcium du solide à traiter.

3.2 Résultats de la lixiviation de la boue belge SIKEL avec le système $\text{NH}_3\text{-NH}_4^+$.

Avant d'être soumise à la complexation, la boue a été dissoute par une solution d'acide chlorhydrique à 36% vol. Le volume d'acide employé a été déterminé sur la base de différents essais en prenant comme base 1.5 g de boue. Après avoir dissous l'échantillon, on ajoute 2.67 g de NH_4Cl soit 0.5 mole et on laisse sous agitation environ 20 minutes. Puis le pH final désiré est ajusté par ajout d'une solution aqueuse d'ammoniac à 33% vol, et mesuré après trente minutes d'avoir ajouté l'ammoniac. Lors de l'ajout de la solution l'ammoniac on apprécie la formation d'un solide de couleur marron dû au fer qui précipite. Le solide forme est séparé par filtration et le volume de la solution est ajusté à 100 mL.

Le tableau 3.3 montre les résultats obtenus des analyses sous la forme des concentrations de métaux de la solution de la lixiviation à différentes valeurs de pH final. Selon le tableau et comme on pouvait s'y attendre, le pH croît avec le volume d'ammoniac ajouté. Le tableau

montre que les concentrations du zinc et nickel sont supérieures dans la solution complexée à celles dans le précipité formé, indiquant ainsi l'efficacité de la complexation de ces ions.

Tableau 3.3 Lixiviation de la boue d'électrozingage belge Sikel à différents pH de lixiviation. 0.5 M NH_4Cl , $T= 25^\circ\text{C}$, $V_{\text{lix}}= 100 \text{ ml}$, $W_b= 1.5 \text{ g}$.

Type	pH	[Fe(III)]	[Zn(II)]	[Ni(II)]	[Ca(II)]
		ppm	ppm	ppm	ppm
Lixiviation	7.54	0.9	324	76.8	4540
Précipité		251.3	186	19.2	765
Lixiviation	8.011	1.08	369	88.54	5258
Précipité		249.8	152	7.46	350.8
Lixiviation	8.28	1.08	435	93.28	5231
Précipité		249.87	80	2.1	310.5
Lixiviation	8.57	3.6	439	93.14	5139
Précipité		251.4	71	2.7	377.9
Lixiviation	8.84	1.42	420	97.92	5215
Précipité		245.8	90	3.2	389.6
Lixiviation	9.32	1.76	437	94.76	5228
Précipité		256.8	71	1.7	345.7
Lixiviation	9.405	1.5	476.25	89.125	5550
Précipité		248.7	17.3	3.05	272.3
Lixiviation	9.454	1.7	470	91.425	5498.75
Précipité		255.3	19.85	3.69	388.1
Lixiviation	9.6	1.6	485	91.55	5427.5
Précipité		240.9	24.25	4.3	412

La figure 3.1 et 3.2 montrent les quantités de zinc et nickel en solution en fonction du pH final de lixiviation. Le Zn(II) récupéré dans la solution ammoniacale est de l'ordre de grandeur de 460 ppm. Sur cette base, le pourcentage de récupération de métal est de 96.9%. La figure 3.1 montre que la concentration de zinc augmente avec le pH pour atteindre un palier autour de pH 8. Pour un pH supérieur à 9.4, la concentration semble toutefois subir une autre augmentation.

Dans le cas de la complexation du nickel, figure 3.2, la concentration en solution est d'environ 90 ppm, correspondant à un pourcentage de métal complexé dans la solution de 97.3%. La concentration croît avec le pH en dessous de 8 pour atteindre un maximum puis la concentration de nickel diminue pour des pH au delà de 8.8.

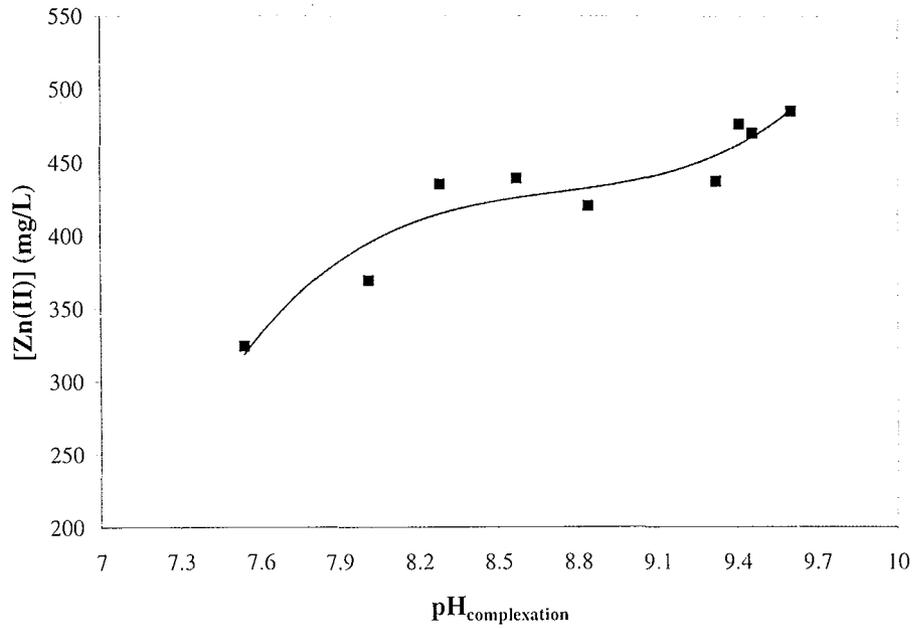


Figure 3.1 Concentration de Zn(II) mesurée dans la solution en fonction du pH de complexation. 0.5 M NH₄Cl, T= 25°C, V_{f-liq}= 100 ml, W_b= 1.5 g.

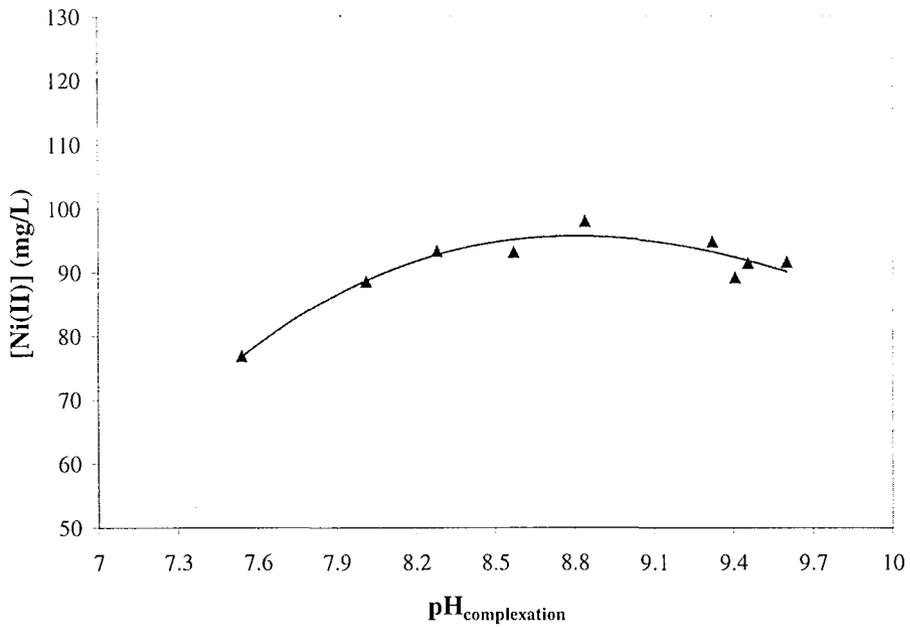


Figure 3.2 Concentration de Ni(II) mesurée dans la solution en fonction du pH de complexation. 0.5 M NH₄Cl, T= 25°C, V_{f-liq}= 100 ml, W_b= 1.5 g.

La figure 3.3 montre la concentration de Fe(III) qui reste dans la solution en fonction du pH de complexation. On observe que la quantité de fer est voisine de 2 mg L⁻¹ et reste constante dans tout l'intervalle de pH étudié.

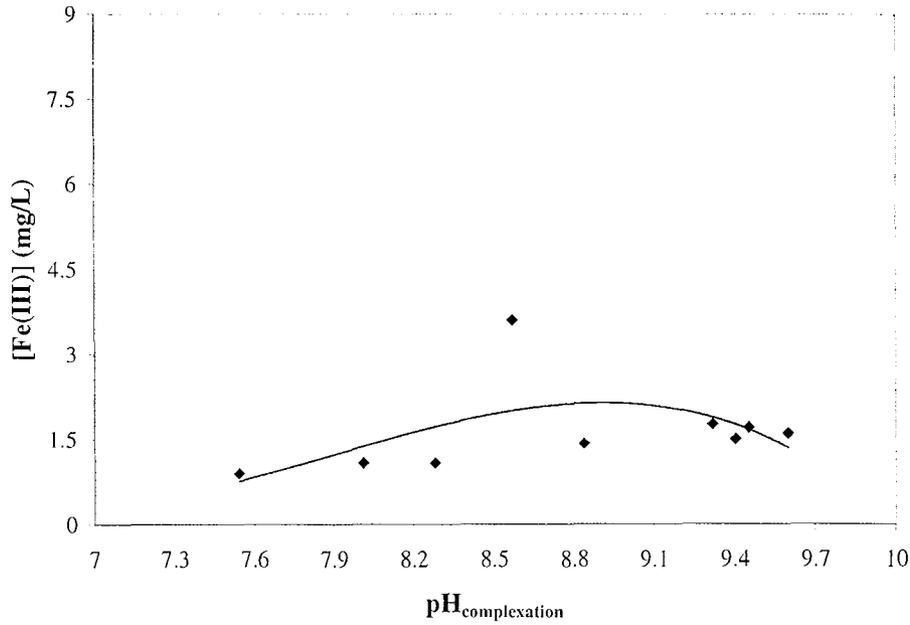


Figure 3.3 Concentration de Fe(III) mesurée dans la solution en fonction du pH de complexation. 0.5 M NH₄Cl, T= 25°C, V_{lix}= 100 ml, W_b= 1.5 g.

La figure 3.4 présente le diagramme de zones de prédominance des ions calcium en solution ammoniacale. On observe que la quantité de calcium qui peut être complexée dépendra de la concentration de NH₃ ainsi que du pH du système. En tout cas la quantité de Ca(II) qui reste dans le liquide est assez importante, et il faudra donc la prendre en compte dans le calcul de la quantité d'ammoniac nécessaire à la complexation.

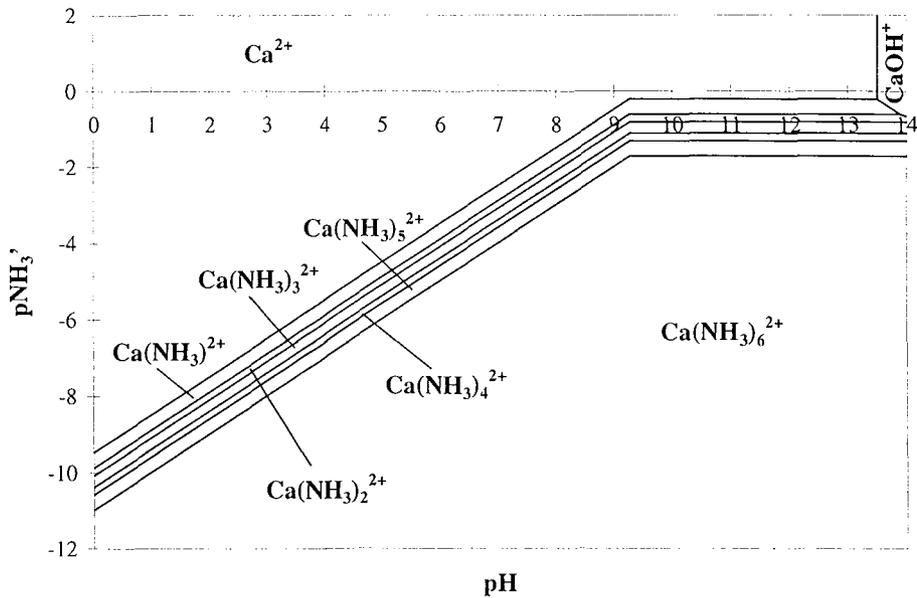


Figure 3.4 Diagramme de zones de prédominance pour le système Ca(II)'-NH₃'-H₂O.

La figure 3.5 montre que la concentration de calcium présente dans la solution de lixiviation est d'environ 5 g L^{-1} quelque soit le pH entre 7.5 et 10. Cette valeur est très élevée et, afin de réduire la concentration de cette espèce, on a envisagé de remplacer les anions Cl^- , qui viennent du HCl , par des ions sulfate, puisque le calcium précipite facilement avec ces derniers.

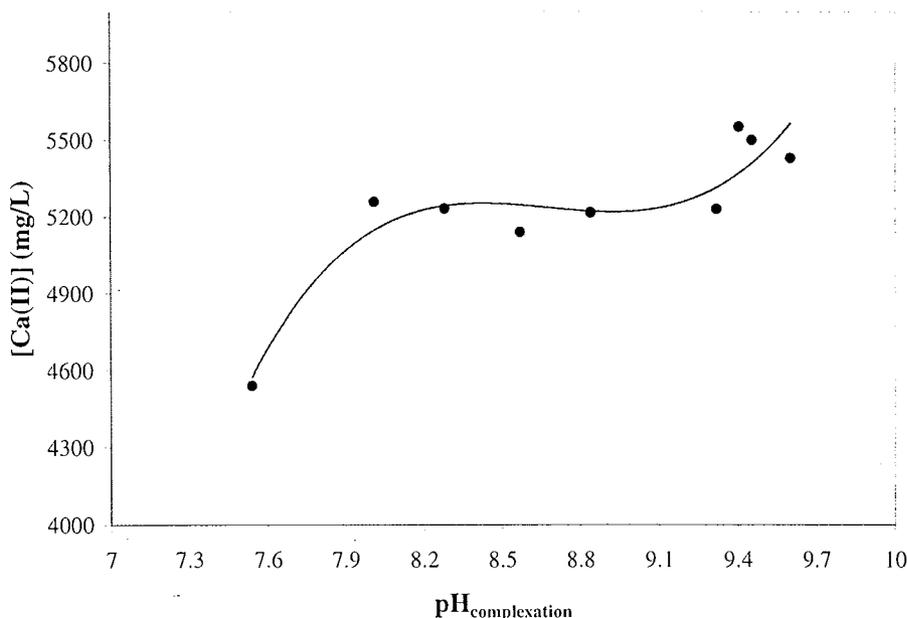


Figure 3.5 Concentration de Ca(II) mesurée dans la solution en fonction du pH de complexation. . 0.5 M NH_4Cl , $T = 25^\circ\text{C}$, $V_{\text{lix}} = 100 \text{ ml}$, $W_b = 1.5 \text{ g}$.

Une alternative est de substituer le sel NH_4Cl par $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, ce qui permettrait de garder l'ion NH_4^+ pour constituer la solution tampon. La deuxième possibilité est de substituer l'acide chlorhydrique par l'acide sulfurique. Cet acide représente un choix convenable de par sa capacité dissolvante et son apport d'ions SO_4^{2-} au système. On a testé chaque possibilité séparément et les tables 3.4 et 3.5 montrent les résultats obtenus.

Le tableau 3.4 présente les résultats de complexation avec le sulfate d'ammonium. Le procédé est le même que celui décrit précédemment.

Tableau 3.4 Analyses de la lixiviation de la boue Sikel avec du sulfate d'ammonium. $T = 25^\circ\text{C}$, $V_{\text{NH}_3} = 15 \text{ ml}$, $0.25 \text{ M } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

W_b (g)	Milieu	Type de solution	pH_{final}	[Zn(II)] (mg L^{-1})	[Ni(II)] (mg L^{-1})	[Ca(II)] (mg L^{-1})
1.5026	NH_3	Lixiviation	9.063	481.25	85.2	502
	HCl	Solide résiduel	-	-	-	-

Lors de l'ajout du sel d'ammoniac, le calcium commence à précipiter même à des pH acides. L'addition d'ammoniac provoque la précipitation de fer ainsi que la quasi-totalité du calcium.

Ce solide est assez épais et on a donc laissé sous agitation pendant 30 minutes avant de procéder à la filtration. Le précipité est très insoluble et nous n'avons analysé que la solution de complexation. Le tableau illustre le fait que les quantités de zinc et nickel récupérées sont du même ordre de grandeur que lorsqu'on utilise le chlorure d'ammonium, mais la concentration de calcium a été réduite 10 fois par rapport aux résultats du tableau 3.3.

Le table 3.5 présente les concentrations obtenues en remplaçant l'acide utilisé. Selon les calculs et en prenant comme base la même quantité molaire d'acide chlorhydrique, on utilisera un volume de 3.18 ml de H₂SO₄ à 96%. Il existe aussi l'éventualité d'effectuer les essais de dissolution de la boue prenant en compte le même volume d'acide à des fins de comparaison.

A notre avis, il faut procéder avec la première option, puisque ces acides présentent des constantes de dissociation différentes, ce qui implique qu'à des volumes et des concentrations égaux, les quantités molaires d'ions H⁺ sont différentes. L'introduction d'acide sulfurique pour la dissolution de la boue, produit du sulfate de calcium insoluble même à des pH acides; une fois l'ammoniac ajouté les espèces de Zn(II) et Ni(II) restent en solution, et le fer est éliminé et la majeure partie du calcium précipite. Les valeurs obtenues des concentrations des métaux dans la solution montrent que la lixiviation de la boue **Sikel**, en utilisant de l'acide sulfurique comme agent de dissolution et NH₃ comme complexant peut être effectuée d'une manière convenable.

Tableau 3.5 Lixiviation de la boue d'électrozingage Sikel à différents volumes de NH₃. 0.5 M NH₄Cl, T= 25°C, V_{fix}= 100 ml, W_b= 1.5 g. Ces échantillons ont été dissous avec l'acide sulfurique.

Type	V _{NH3} (ml)	pH	[Zn(II)] (mg L ⁻¹)	[Ni(II)] (mg L ⁻¹)	[Ca(II)] (mg L ⁻¹)
Lixiviation	11.4	9.3	417.5	70.025	468.625
Lixiviation	15	9.4	452.5	84.5	428.625
Lixiviation	20	9.7	462.5	83.375	455.375

Après avoir examiné les deux options séparément, on a effectué des expériences en combinant l'acide sulfurique pour dissoudre la boue, le sulfate d'ammonium pour former la solution tampon et l'ammoniac pour complexer les métaux. En plus, la substitution des ions Cl⁻ par les ions SO₄²⁻ réduit le risque de formation de chlore gazeux pendant l'électrorécupération des métaux dans une cellule électrochimique. Le tableau 3.6 présente les résultats obtenus.

On observe que, en utilisant de l'acide sulfurique pour dissoudre dans un premier temps la boue d'électrozingage et du sulfate d'ammonium pour former la solution tampon, les valeurs des concentrations des métaux en solution à pH > 9.6 sont acceptables: les rendements de récupération de Ni(II) et Zn(II) dépassent 95% et les quantités de calcium et de fer sont raisonnables.

Tableau 3.6 Lixiviation de la boue d'électrozingage à différents volumes de NH₃. 0.5 M de NH₄⁺, 0.25 M (NH₄)₂SO₄, T= 25°C, V_{lix}= 100 ml, W_b= 1.5 g. Ces échantillons ont été dissous avec l'acide sulfurique.

Type	pH	[Fe(III)] (mg L ⁻¹)	[Zn(II)] (mg L ⁻¹)	[Ni(II)] (mg L ⁻¹)	[Ca(II)] (mg L ⁻¹)
Lixiviation	8.42	1	452	80.12	626
Lixiviation	8.78	0.9	445	87.34	581
Lixiviation	9.38	0.86	409	75.78	560

3.3 Conclusions.

La traitement de la boue Sikel en utilisant une solution de NH₃-sulfate d'ammonium est menée de manière très satisfaisante. Les conditions chimiques pour les premiers essais ont été choisies sur la base des résultats de l'étude thermodynamique des zones de prédominance des systèmes Zn(II)-Ni(II)-NH₃-H₂O. Cependant, on remarque dans cette étude que le procédé de lixiviation dépend fortement de la composition chimique de la boue d'électrozingage à traiter. Il conviendrait de vérifier l'efficacité de la technique mise au point pour le deuxième lot de boue (Anjou Electrolyse).

Les concentrations du Fe(III) dans la solution de lixiviation sont complètement réduites à moins de 2 ppm dans la plupart des essais.

Après passage en solution de la boue d'électrozingage, les deux métaux peuvent être électrodéposés à partir des solutions. Le chapitre suivant est consacré à une revue bibliographique de la littérature relative à l'électrodéposition de ces deux métaux.

Nomenclature.

<i>Symboles latins</i>	<i>Définition</i>
T	température (°C)
V _{lix}	volume final de la solution de lixiviation (mL)
V _{NH3}	volume d'ammoniac ajouté (mL)
W _b	masse de l'échantillon de la boue (g)

Chapitre 4.

Electrodéposition d'alliages zinc-nickel: une étude bibliographique.

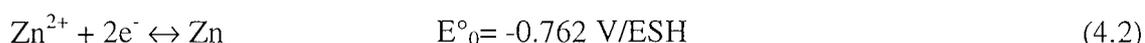


4. Electrodeposition d'alliages zinc-nickel: une étude bibliographique.

4.1 Codéposition de zinc-nickel.

La réduction du prix de production de recouvrement de surfaces et la nécessité d'une meilleure résistance à la corrosion, ont donné lieu à l'étude et la recherche de procédés pour la protection des surfaces. Une solution possible est l'utilisation de revêtements de zinc [1], toutefois l'électrocrystallisation du zinc faiblement inhibée présente une tendance naturelle à donner des dépôts dont les propriétés mécaniques sont moyennes sauf avec une grande vitesse de circulation d'électrolyte. Le développement d'alliages de zinc présente un intérêt considérable (par exemple des couches de zinc-nickel sur acier) car ces alliages donnent une meilleure protection à la corrosion que les films de zinc pur et ils possèdent de meilleures propriétés mécaniques.

La déposition d'alliages zinc-nickel a fait l'objet de nombreux travaux depuis deux ou trois décennies en raison de l'intérêt apporté par ces alliages pour la protection de tôles ou de pièces métalliques. En effet, l'alliage Zn-Ni possède des propriétés assez comparables à celles du cadmium, tout évitant les graves problèmes de pollution soulevés par le rejet de cadmium dans les effluents industriels [2]: les normes de rejet de ce métal dans les eaux usées industrielles sont inférieures à 0.1 ppm en France et même 0 ppm en Allemagne. La codéposition de zinc et nickel correspond aux stœchiométriques suivantes :



Le zinc est un métal relativement peu noble, avec un potentiel d'équilibre plusieurs centaines de millivolts plus cathodiques que celui de bien des métaux du groupe du fer (cobalt, nickel, fer par exemple). On pourrait ainsi s'attendre à ce que la déposition électrochimique de nickel et de zinc conduise à un alliage plus riche en nickel qu'en zinc.

En fait, il est bien connu que la déposition est anormale puisque, sauf à des densités de courant très faibles, la teneur en zinc dans l'alliage formé est nettement supérieure à celle dans le bain électrolytique. Néanmoins, comme on le verra par la suite, la proportion de zinc et de nickel dans l'alliage formé dépend principalement des conditions opératoires tels que densité de courant, composition du bain (pH et surtout rapport Ni/Zn) et température du bain (l'élévation de la température favorise la déposition de nickel).

Selon Fukushima *et al* [3] la réaction est anormale en raison de la formation d'une couche d'hydroxyde sur la surface de l'électrode, ce qui gêne la décharge des ions nickel vers la surface. Swathirajaan [4] propose que ce comportement anormal de déposition est dû à la

surtension de déposition du zinc sur un noyau de nickel. Cependant, les interactions entre le nickel, le zinc et le dégagement secondaire d'hydrogène ne sont pas encore claires.

Classiquement, une teneur de nickel de l'ordre de 12-15 wt % permet un revêtement d'une bonne qualité, même à des épaisseurs de l'ordre de quelques micromètres: excellent recouvrement, peu de contraintes mécaniques pour des pièces fortement sollicitées comme des pièces de moteur [5] et excellente résistance à la corrosion [6]. Il existe plusieurs phases de l'alliage Zn-Ni, selon la teneur en nickel et donc les conditions de production [7, 8].

Certains alliages pourront être un mélange de deux phases et, par exemple, de nombreux alliages produits à la surface de tôles sont des mélanges des deux structures γ et δ . La stabilité électrochimique de l'alliage dépend du potentiel appliqué et de la structure. Selon Swathirajan [4], les potentiels de corrosion des phases η , γ et α sont respectivement égaux à -1.0, -0.94 et -0.57 V/ECS, soit -0.76, -0.70 et -0.34 V/ESH. Ainsi, soumis à un certain potentiel suffisamment anodique, l'alliage subit une transformation par dissolution du zinc et change progressivement de phase : $\delta \rightarrow \gamma \rightarrow \beta$ puis α .

4.2 Cations en solution.

Les cations de zinc et nickel sont partiellement complexés avec de nombreux anions et des molécules d'eau. En premier lieu, en solution dans l'eau pure, Ni^{2+} est complexé par six molécules d'eau alors que Zn^{2+} l'est par quatre molécules. En milieu sulfate, les cations se complexent partiellement selon l'équilibre:



où la constante d'association K est comprise entre 145 et 646 $\text{m}^3 \text{ kmol}^{-1}$ pour Ni^{2+} et dans la plage 111-309 $\text{m}^3 \text{ kmole}^{-1}$ pour le zinc [9]. De même, en milieu chlorure, peuvent être considérés les équilibres:



Il existe ainsi toute une série d'équilibres et les constantes de complexation d'un chlorure par un cation déjà partiellement complexé est de l'ordre de l'unité. Ainsi, la constante de formation de NiCl^+ est de l'ordre de 1.5 $\text{m}^3 \text{ kmole}^{-1}$ et celle de ZnCl_2 à partir de Zn^{2+} est d'environ 0.64 $\text{m}^6 \text{ kmole}^{-2}$ (valeur calculée à partir des enthalpies libres de formation).

Globalement, de par les ordres de grandeur de constantes de complexation par les ions sulfate et chlorure, les sels correspondants de nickel et de nickel sont en grande partie dissociés, mais en toute rigueur, il conviendrait de prendre en compte l'existence de complexes avec ces ions dans le calcul des équilibres en solution. Le taux de complexation par les chlorures n'est toutefois par le même pour les deux cations métalliques: Ni^{2+} est souvent considéré comme

libre alors que le zinc divalent existe également sous les formes ZnCl_2 et ZnCl_4^{2-} [8]. Par ailleurs, les deux cations peuvent s'associer aux ions hydroxyde OH^- comme nous l'avons vu dans le chapitre 2.

Pratiquement, les sels de zinc et de nickel sont solubles à des pH inférieurs à 6 ou 7 (en fonction de la concentration des espèces en solution). Au-delà de cette valeur, il y a formation des hydroxydes peu solubles $\text{Ni}(\text{OH})_{2(s)}$ et $\text{Zn}(\text{OH})_{2(s)}$. Pour un pH fortement basique (au-delà de 12.5), la formation de zincate, ZnO_2^{2-} - ou de ses formes mono- ou dihydratées- permet la mise en solution du zinc divalent.

4.3 Bains utilisés pour la déposition.

Pour des raisons de solubilité des hydroxydes de nickel et de zinc évoquées plus haut, la plupart des bains électrolytiques sont acides, voire neutres. Néanmoins, certains auteurs ont envisagé l'utilisation de bains alcalins, comme expliqué ci-dessous.

4.3.1 Bains alcalins.

Pfiz et Strube [5] ont reporté l'utilisation de bains fortement alcalins dans lesquels le zinc est sous forme zincate, et donc en solution. Un complexant doit être ajouté à la solution pour permettre la mise en solution d'un complexe qu'il s'agit de former au détriment de l'hydroxyde de nickel insoluble.

La teneur en nickel est généralement faible, de l'ordre de 6 à 8 wt %. Les auteurs allemands préconisent l'ajout d'une polymère à 40-60 g L^{-1} possédant des fonctions amines, fonctions bien stables en milieu alcalin (NaOH à 115-135 g L^{-1}).

La présence d'une amine macromoléculaire permet d'augmenter la quantité de nickel dans le dépôt à 13-15 wt % environ. Le dépôt, moins sujet à des contraintes, est constitué de grains plus petits que celui produit sans amine: la texture du dépôt est le fait d'une part d'une teneur plus forte en nickel, et peut être, d'autre part, à une certaine inhibition de la surface lors de la croissance cristalline. Nous estimons que cette inhibition pourrait être due à la nature polymérique de l'amine qui jouerait le rôle d'additifs de déposition, comme des polyalcools (PEG par exemple) ou des copolymères d'alcools insaturés et de chlorhydrines, par exemple.

4.3.2 Bains chlorures.

De nombreux travaux reposent sur l'utilisation de chlorure de nickel et de zinc à des concentrations de l'ordre de quelques dixièmes de mole L^{-1} , voire davantage, pour chacun des

deux sels; toutefois, des concentrations nettement plus faibles ont parfois été considérées pour certains travaux plus fondamentaux.

Parmi les bains en milieu chlorure, on peut citer le bain Roehl [10], breveté en 1969, ou bien celui développé par Boeing et décrit de manière détaillée par Hsu [2]. On introduit généralement un ou plusieurs électrolytes supports qui permettent d'augmenter la conductivité du milieu, mais confèrent également des propriétés tampons à ce milieu, réduisant ainsi la possible augmentation du pH par co-dégagement d'hydrogène. Le pH des milieux est soit de l'ordre de 1.5 par ajout d'acide chlorhydrique ou sulfurique, soit plus proches de 5. Les électrolytes supports les plus fréquemment ajoutés sont :

- Chlorure de sodium (Albalat *et al.* [11], Gomez *et al.* [12]),
- Chlorure de potassium (Wu *et al.* [13], Chassaing et Wiart [8]),
- Chlorure d'ammonium, en utilisant le pouvoir tampon du couple ammonium-ammoniac (Wu *et al.* [13], Barcelo *et al.* [14], Abibsi *et al.* [15], Elkhatabi *et al.* [16], Fratesi et Roventi [17], Swathirajan [4]),
- Acide acétique, en jouant sur l'équilibre acide-base du couple acide acétique-acétate (Lin et Selman [18], Matthias *et al.* [19,20], Abd El Rehim *et al.* [21]),
- Acide borique: plus de la moitié des auteurs font appel à cet acide dont nous détaillerons plus loin le rôle.

Par ailleurs, de nombreux auteurs, comme l'équipe de Müller, en Espagne, développent des mélanges d'additifs pour améliorer texture et propriétés des dépôts.

4.3.3 Bains sulfates et autres.

Les commentaires généraux donnés pour les bains de chlorure sont toujours valables, tant pour les concentrations que pour le pH et l'ajout d'électrolyte support ou d'additifs. Les électrolytes supports considérés sont, soit du sulfate de sodium [3], du gluconate de sodium (Raman *et al.* [22]), du chlorure d'ammonium [6], ou encore de l'acide sulfurique. Comme pour les bains de chlorure, l'acide borique est fréquemment utilisé. D'autres sels de zinc et de nickel, comme les sulfamates ou les citrates ont également été proposés.

4.4 Electrochimie de la déposition.

Bien que de nombreux travaux sur cette déposition aient été publiés, il semble que les plus significatifs, c'est à dire ceux permettant une meilleure compréhension de la déposition, soient

ceux publiés par l'UPR 15 à Paris et portant soit sur les milieux chlorures [8], soit sur les milieux sulfates [23, 24]. Néanmoins, on ne peut ignorer les contributions de Lin et Selman [18,25], Swathirajan [4,26] et, plus récemment celles de Elkhatabi [16,27]. Trois principales méthodes expérimentales sont appliquées pour l'étude de cette déposition:

- Essais de déposition à courant ou potentiel fixe: mesure du potentiel ou du courant en régime stationnaire et relation avec l'épaisseur et la composition du dépôt.
- Voltammétrie linéaire ou cyclique afin d'observer les pics de déposition (balayage cathodique) ou de dissolution (balayage anodique) (cf. par exemple Swathirajan, Elkhatabi).
- Mesures d'impédance, dans le but de mettre en évidence d'éventuelles espèces intermédiaires adsorbées.

Globalement, les courants enregistrés lors du tracé de courbes voltammétriques de réduction d'ions Ni^{2+} ou Zn^{2+} seuls dans l'électrolyte sont généralement plus élevés que ceux mesurés à partir d'une solution des deux sels métalliques. Ceci est particulièrement vrai pour le zinc: la présence de nickel dans la solution inhibe la déposition de zinc comme celle de nickel [8].

Les courbes intensité-potentiel en régime permanent présentent trois régions principales correspondant à des zones de déposition particulières [23]. A faible polarisation de l'électrode, le courant augmente puis présente un maximum, la présence de ce maximum de l'ordre de 10 mA cm^{-2} a été confirmée en milieu chlorure avec de la glycine [28], avant de redécroître. Le courant devient ainsi très faible à un potentiel de l'ordre de -1.40 V/ESS , soit de l'ordre de -1.0 V/ECS .

Ce premier domaine est appelé domaine de déposition normale; cette valeur de potentiel (environ) correspond à un minimum bien marqué de courant, le domaine situé au voisinage du minimum est appelé zone de courant de transition. Enfin, à de plus fortes polarisations de l'électrode (troisième zone), le courant augmente rapidement à des valeurs pouvant arriver jusqu'à 80 mA cm^{-2} . Examinons plus en détail ces trois zones.

4.4.1 Zone de déposition normale.

A de faibles densités de courant, c'est à dire en deçà de $5\text{-}10 \text{ mA cm}^{-2}$ pour une solution relativement concentrée en sels des deux métaux ($\text{Ni}^{2+}/\text{Zn}^{2+} = 1.45$), la teneur en nickel est supérieure (80-95 %wt) à celle du zinc dans l'alliage, comparativement à la composition du bain électrolytique: ceci explique le qualificatif normale de la déposition.

Les rendements en courant sont faibles: le courant partiel de déposition de zinc est très faible, celui relatif à la réduction de Ni^{2+} est modéré et on assiste à un important dégagement

d'hydrogène dont le courant partiel ne varie guère avec le potentiel. En milieu sulfate peuvent se produire des inclusions de soufre dont le degré d'oxydation n'est pas déterminé et qui peut correspondre à la présence de soufre atomique (obtenu par réduction de sulfate) ou de sulfate. Selon Fabri Miranda *et al.* [29], la codéposition peut être décrite par le mécanisme suivant:



Le complexe $\text{ZnNi}_{\text{ads}}^+$ est l'espèce réactionnelle intermédiaire, non consommée par la production de nickel métallique et d'hydrogène. Ce complexe est un précurseur et catalyse la transformation de la phase Ni- α (équation 4.6) et il joue aussi le rôle d'un catalyseur pour l'adsorption d'hydrogène (équation 4.7). Le dépôt d'alliage est de type α , c'est à dire contenant de modestes quantités de zinc. Néanmoins l'important dégagement d'hydrogène à ces potentiels pourrait s'accompagner d'une incorporation significative d'hydrogène dans le réseau cristallin de l'alliage qui posséderait alors une certaine fragilité. Le balayage anodique du potentiel révèle un pic de dissolution de la phase d'alliage vers -0.56 V/ECS.

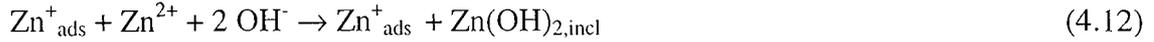
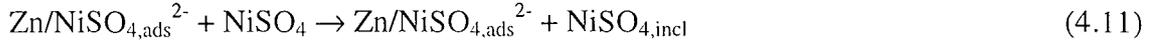
En milieu acide le dégagement d'hydrogène est plus important qu'en milieu plus neutre. Le dépôt produit est constitué de petits grains nodulaires (phase Ni- α) et la surface est relativement sombre. A des pH plus élevés (de l'ordre de 3 par exemple), le dépôt est presque noir et semble être constitué de petits feuillets dont la croissance est perpendiculaire au plan du substrat. Dans de telles solutions, la teneur du dépôt en soufre peut être très importante [23] alors que celle d'hydrogène inséré serait plus faible.

La proportion de nickel dans la solution électrolytique a un effet important sur la composition du dépôt: les phases α sont généralement produites à partir de bains relativement riches en sels de nickel. Par ailleurs le dégagement d'hydrogène est favorisé par l'écoulement rapide de la solution ce qui montre que la décharge de l'ion H^+ est contrôlée par les phénomènes de diffusion-convection. Cette réaction semble favorisée par un électrolyte contenant à la fois des chlorures et des sulfates.

4.4.2 Zone de transition.

Cette zone correspond à un rapport de titres zinc/nickel dans le dépôt déjà plus élevé que dans la solution. La courbe intensité-potential présente un minimum dans cette région relativement

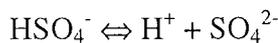
étroite et, pour une solution relativement concentrée en sels de zinc et de nickel, la densité de courant est de l'ordre de quelques dizaines d'ampères par mètre carré. Le mécanisme réactionnel proposé [29] en milieu sulfate fait intervenir d'autres espèces adsorbées comme Zn^+_{ads} .



On remarquera dans ce mécanisme la présence de sulfate de nickel adsorbé ($Zn/NiSO_{4,ads}^{2-}$) et inclus ($NiSO_{4,incl}$) dans le dépôt: le sulfate de nickel agit comme précurseur de la déposition anormale, examinée dans le paragraphe suivant. De plus, le dégagement d'hydrogène ne figure plus dans ce mécanisme vu que le dégagement dans cette zone est très faible.

Selon ce mécanisme, l'espèce intermédiaire $ZnNi^+_{ads}$ est transformée en Zn^+_{ads} et en nickel métallique, ce qui résulte à la fois en une diminution de la vitesse de formation d'hydrogène, et une augmentation de la teneur en zinc dans l'alliage (puisque cette espèce joue le rôle de catalyseur dans la zone de déposition normale; équations 4.6 et 4.7). Le dégagement d'hydrogène est décrit par certains auteurs comme moins important dans ce domaine de potentiel que dans la première zone alors que le modèle proposé par Chassaing [8] conduit à une densité de courant de courant i_H constante entre -1 et -1.12 V/SCE.

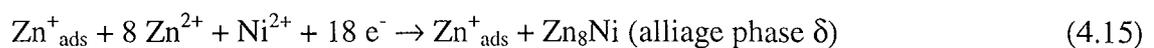
La réaction 4.11 est facilitée par l'augmentation du pH à cause du déplacement local d'équilibre:

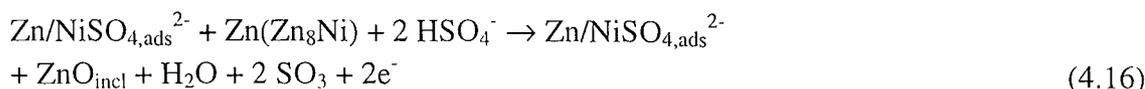


qui favorise la formation d'ions SO_4^{2-} . Enfin, le mécanisme ne fait pas intervenir l'hydroxyde de nickel dont la formation ne se produit qu'à des pH plus élevés. Cette zone fait très vite place au domaine de déposition anormale.

4.4.3 Zone de déposition anormale.

A partir des différentes sources expérimentales recueillies en milieu sulfate, Fabri Miranda *et al.* ont proposé le mécanisme suivant:





La déposition anormale, observée depuis des dizaines d'années, a soulevé bon nombre de discussions. On a tout d'abord évoqué la formation d'hydroxyde de zinc par l'augmentation locale du pH lors du dégagement d'hydrogène qui inhiberait le dépôt de nickel. Toutefois, l'importance réduite de cette réaction secondaire ne pourrait être la cause d'une élévation accrue du pH interfacial et la précipitation de l'hydroxyde de zinc à la surface de l'électrode.

On a également avancé l'"underpotential deposition" de zinc sur une surface d'alliage; cependant, ce phénomène ne peut expliquer la présence d'une zone de transition et correspond, de plus, généralement à des monocouches métalliques (zinc dans le cas présent): la formation de dépôts d'alliage de forte épaisseur ne peut être expliquée par le possible abaissement du potentiel (en valeur absolue) nécessaire à la déposition de zinc.

L'importance (au moins relative) du dégagement d'hydrogène décroît fortement en raison de la rapide augmentation des courants partiels de déposition: le rendement en alliage déposé augmente rapidement pour atteindre 95-98 % à des densités de courant de l'ordre de 50 mA cm⁻² [23]. En termes du modèle proposé, il paraît que la réaction cathodique 4.10 joue un rôle plus important dans la déposition anormale, puisque cette réaction transforme l'espèce ZnNi⁺_{ad} (qui facilite le dépôt de Ni) à Zn⁺_{ad} qui favorise la formation de dépôts riches en zinc (équation 4.14). La proportion de zinc dans le solide formé est de plus en plus importante, malgré la valeur bien négative du potentiel standard du couple Zn/Zn²⁺, et la déposition est ainsi anormale.

Les alliages produits dans ce domaine sont généralement de phase δ ou sont constitués d'un mélange de phases γ et δ, selon les conditions expérimentales. La quantité de soufre inclus dans le dépôt diminue considérablement avec le potentiel (en valeur relative) et passe en dessous de 0.1 %, ce qui améliore la qualité des dépôts.

L'aspect et la morphologie du dépôt de l'alliage sont parfois décrits dans les articles: le dépôt est constitué de petits cristaux nodulaires dont la taille est généralement inférieure au micromètre. Toutefois la qualité de l'aspect de la surface peut dépendre de la source bibliographique.

Dans des conditions opératoires pas vraiment différentes, le dépôt peut être décrit comme régulier, assez compact et de surface brillante et claire, ou alors comme possédant une surface grise, sombre et mate et d'une certaine irrégularité: c'est le cas notamment d'auteurs qui veulent vanter le mérite des mélanges d'additifs mis au point et préconisent ainsi leurs bains électrolytiques, seuls aptes selon eux à la production de dépôts réguliers, compacts et brillants.

L'accélération des phénomènes de convection-diffusion n'a guère d'effet sur les courbes intensité-potential: contrairement à la décharge de H^+ , les réductions des cations métalliques ne sont guère contrôlées par la diffusion. La surface du dépôt est sensiblement plus régulière à faible vitesse de rotation du disque tournant, ce qui pourrait correspondre à un courant de dégagement d'hydrogène plus faible et à un rendement faradique de déposition plus élevé. Par ailleurs, la diminution du pH semble favorable à la déposition de zinc et ainsi les phases δ sont généralement produites en milieu acide; en revanche, le léger dégagement d'hydrogène n'est guère sensible au pH.

Un dernier point qu'il convient de discuter est l'effet de l'acide borique introduit dans tant de bains industriels. De Nora [30] a observé que l'addition de 30 g/l d'acide borique empêche la formation des hydroxydes sur la surface de la cathode. Cette concentration est maintenue dans la plupart des procédés de déposition du nickel.

Selon Pushpavanam et Balakrishnan [31] et d'autres études plus anciennes, cet acide réduit le dégagement d'hydrogène par adsorption spécifique sur les sites habituellement occupés par H^+ . De plus, cette adsorption préférentielle entre en concurrence avec celle des ions zinc adsorbés (mais s'agit-il de Zn^{2+} ou de Zn^+_{ads} ?) et les deux auteurs concluent globalement que l'acide borique réduit les formations de Zn métallique et d'hydrogène moléculaire.

Par ailleurs, selon Hoare [32], l'acide agit comme un catalyseur homogène qui réduit la surtension de déposition de nickel: cette hypothèse complète l'interprétation de Tilak [33] selon laquelle l'ion Ni^{2+} , complexé par l'acide borique en $Ni(H_2BO_3)_2$, est plus facilement réduit en nickel métallique. Cependant, les études fondamentales de Hoare n'ont pu mettre en évidence l'existence d'acide borique à la surface de l'électrode et l'auteur exprime quelques doutes quant à l'effet néfaste de cet acide sur le dégagement d'hydrogène

4.5 Microstructure des alliages electrodeposés de zinc-nickel.

La constitution de l'alliage de zinc-nickel à 200°C, température la plus faible à laquelle il a été étudié, est présentée sur la figure 4.1.

Le diagramme montre qu'ils existent six différentes phases de zinc-nickel: la phase η qui contient moins de 0.05% de nickel et peut être considérée comme du zinc pur, la phase δ , les phases γ' et γ qui peuvent coexister avec la phase β' , laquelle prédomine dans une très large région, et enfin la phase α qui est généralement composé du nickel.

La microstructure d'un électrodépôt de zinc-nickel a été étudiée par Lustman [34], qui a identifié plusieurs de ces phases par leurs caractéristiques de surface, la distribution de phases et l'effet de bande. Il a trouvé les phases suivantes: α , γ ou γ' (avec une forte teneur en zinc), et les phases δ ou η . Les deux dernières n'ont pas été identifiées avec exactitude.

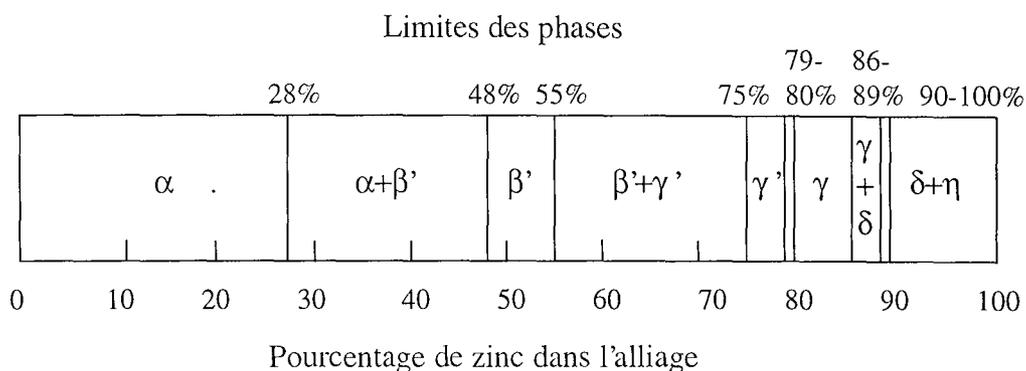


Figure 4.1 Constitution d'équilibre de l'alliage zinc-nickel à 200°C [35].

En fonction des conditions de dépôt, le dépôt peut être obtenu soit comme une phase simple soit comme un mélange de deux phases. Les alliages polyphasiques sont de deux types: (1) bandes alternées de deux différents alliages, par exemple une couche d'alliage α suivie par une bande d'alliage γ ; (2) dendrites d'une phase riche en zinc située dans la matrice d'une autre phase, par exemple, dendrites de η ou δ au sein d'une matrice γ . La phase β' n'a pas été mise en évidence par cet auteur.

Les caractéristiques principales de ces phases peuvent être résumées en fonction de la teneur en nickel ainsi que les conditions de production de la forme suivante:

- La phase α est une solution solide de zinc dans du nickel et possède une structure cubique face centrée; le taux de zinc est limité à 28 % selon Brenner [7], 35 % selon Chassaing *et al* [8].
- La phase β' est moins riche en nickel et le taux de zinc varie entre 28 et 75 %; cette phase ne peut être produite en forme stable par codéposition à la surface d'une électrode. Cette phase de transition peut coexister avec la phase α pendant la déposition pour après cesser d'exister et seule existe la solution solide (γ') [7].
- Les phases γ et γ' sont davantage riches en zinc; la phase γ est fréquemment mentionnée dans la littérature comme phase intermédiaire et possède une structure centrée qui correspond à la composition nominale Ni_5Zn_{21} , soit avec une teneur en nickel de l'ordre de 18%.
- La phase δ correspond à la stœchiométrie Ni_3Zn_{22} , voire $NiZn_8$, soit une teneur massique voisine de 12%; cette phase peut être produite généralement par électrodéposition à partir d'une solution deux fois plus riche en sels de zinc qu'en sels de nickel et à haute densité de courant.
- La phase η est une solution solide de nickel dans le zinc. La solubilité de Ni dans la structure hexagonale est de l'ordre d'un pour-cent.

4.6 Conclusions.

A partir de cette étude se dégagent quelques remarques intéressantes. La plupart des travaux portant sur la déposition d'alliage Zn-Ni sont faits à des pH acides. Les milieux basiques ont été peu étudiés tout comme la déposition de zinc et nickel en milieu ammoniacal.

Les conditions opératoires tels que la densité de courant, la température, le pH, les additifs organiques, la capacité des solutions tampons, la concentration des différents constituants, etc. déterminent les changements de la cinétique d'électrodeposition, la composition et la morphologie du codépôt.

Etant donné que la littérature sur l'électrodeposition de zinc et nickel en milieu basique est peu abondante, il nous semble nécessaire mener une étude électrochimique pour établir le comportement électrochimique de l'alliage de zinc et nickel en milieu ammoniacal.

Bibliographie du Chapitre 4.

[1]. L. Felloni, R. Fratesi, E. Quadrini; G. Roventi; "Electrodeposition of zinc-nickel alloys from chloride solution", *J. Appl. Electrochem.*, **17** (1987) 574-582.

[2]. G.F. Hsu; "Zinc-Nickel Alloy Plating: An Alternative to Cadmium", *Plat. Surf. Finish.*, **71** (1984) 52-55.

[3]. H. Fukushima, T. Akiyama, K. Higashi, R. Kammel, M. Karimkhani; "Electrodeposition behaviour of zinc-nickel alloys from sulphate baths over a wide range of current density", *Metall.*, **42** (1988) 242-247.

[4]. S. Swathirajaan; "Electrodeposition of zinc-nickel alloy phases and electrochemical stripping studies of the anomalous codeposition of zinc", *J. Electroanal. Chem.*, **221** (1987) 211-228.

[5]. R. Pfiz, G. Strube; "A New Development for the Electrolytic Deposition of Zinc-Nickel Alloy with 12-15% Nickel from an Alkaline Bath", *Transactions of the Institute of Metal Finish*, **74** (1996) 158-160.

[6]. R.G. Baker, C.A. Holden; "Zinc-Nickel Alloy Electrodeposits: Rack Plating", *Plat. Surf. Finish.*, **72** (1985) 54-57.

[7]. A. Brenner; "Electrodeposition of alloys. Principles and Practice", Volume II, Academic Press, New-York (1963).

- [8]. E. Chassaing, R. Wiart; "Electrocristalization mechanism of Zn-Ni Alloys in chloride electrolytes", *Electrochimica Acta*, **37**, 3, (1992) 545-553.
- [9]. S. Wasylkiewicz; "Ion Association in Aqueous Solutions of Electrolytes. II. Mathematical Model for Sulfates of Bivalent Metals", *Fluid Phase Equilibria*, **57** (1990) 277-296.
- [10]. E.J. Roehl; US Patent 3,420,754 (1969).
- [11]. R. Albalat, E. Gómez, C. Müller, M. Sarret, E. Vallés, J. Pregonas; "Electrodeposition of zinc-nickel alloy coatings: influence of a phenolic derivate", *J. Appl. Electrochem.*, **20** (1990) 635-639.
- [12]. E. Gómez, C. Müller, M. Sarret, E. Valles, J. Pregonas; "Zinc-Nickel Electroplating System", *Metal Finish.*, **90** (1992) 87-91.
- [13]. Z. Wu, L. Fedrizzi, P.L. Bonora; "Electrochemical studies of zinc-nickel codeposition in chloride baths", *Surface & coatings Technology*, **85** (1996) 170-174.
- [14]. G. Barceló, J. García, M. Sarret, C. Müller, J. Pregonas; "Properties of Zn-Ni deposits from ammonium baths", *J. Appl. Electrochem.*, **24** (1994) 1249-1255.
- [15]. A. Abibsi, J.K. Dennis, N.R. Short; "The Effect of Plating Variables on Zinc-Nickel Alloy Electrodeposition", *Trans. Inst. Metal. Finish.*, **69** (1991) 145-148.
- [16]. F. Elkhatabi, M. Sarret, C. Müller; "Chemical and phase compositions of zinc+nickel alloys determined by stripping techniques", *J. Electroanal. Chem.*, **404** (1996) 45-53.
- [17]. R. Fratesi, G. Roventi; "Electrodeposition of zinc-nickel alloy coatings from a chloride bath containing NH_4Cl ", *J. Appl. Electrochem.*, **22** (1992) 657-662.
- [18]. Y.P. Lin, R. Selman; "Electrodeposition of corrosion-resistant Ni-Zn Alloy. I. Cyclic Voltammetric Study", *J. Electrochem. Soc.*, **140** (1993) 1299-1303.
- [19]. M.F. Mathias, C.M. Villa, T.W. Chapman; "A model of zinc-nickel electrodeposition in an industrial-scale cell", *J. Appl. Electrochem.*, **20** (1990) 1-10.
- [20]. M.F. Mathias, T. W. Chapman; "The composition of Electrodeposited Zinc-Nickel alloy Coatings", *J. Electrochem. Soc.*, **134** (1987) 1408-1416.
- [21]. S.S. Abd El Reihm, E.E. Fouad, S.M. Abd El Wahab, H. H. Hassan; "Electroplating of Zinc-Nickel Binary Alloys from Acetate Baths", *Electrochim. Acta*, **41** (1996) 1413-1418.

- [22]. V. Raman, M. Pushpavaman, S. Jayakrishnan; "A Bath for the Deposition of Bright Zinc-Nickel Alloy", *Met. Finish.*, **81** (1983) 85-90.
- [23]. F.J. Fabri Miranda, O.E. Barcia, O.R. Mattos, R. Wiart; "Electrodeposition of Zn-Ni Alloys in sulfate electrolytes. I. Experimental Approach", *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 10, (1996) 3441-3448.
- [24]. F.J. Fabri Miranda, O.E. Barcia, S.L. Diaz, O.R. Mattos, R. Wiart; "Electrodeposition of Zn-Ni Alloys in Sulfate Electrolytes", *Electrochimica Acta*, **41** (1996) 1041-1049.
- [25]. Y.P. Lin, J.R. Selman; "Electrodeposition of Ni-Zn Alloy. II. Electrocrystallization of Zn, Ni, and Ni-Zn alloy", *J. Electrochem. Soc.*, **140** (1993) 1304-1310.
- [26]. S. Swathirajan; *J. Electrochem. Soc.*, **133** (1986) 671-680.
- [27]. F. Elkhatabi, G. Barceló, M. Sarret, C. Müller; "Electrochemical oxidation of zinc + nickel alloys in ammonium baths", *J. Electroanal. Chem.*, **49** (1996) 71-76.
- [28]. V.G. Roev, N.V. Gudin; "New Aspects of Zinc-Nickel Alloy Co-deposition", *Trans. IMF*, 74, 5, (1996) 153-157.
- [29]. F.J. Fabri Miranda, O.E. Barcia, O.R. Mattos, R. Wiart; "Electrodeposition of Zn-Ni Alloys in sulfate electrolytes. II. Reaction Modelling", *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 10, (1996) 3449-3457.
- [30]. V. De Nora; "Studies of the Electrodeposition of alloys of nickel-zinc", *Met. Ital.*, **32** (1940) 187-192.
- [31]. M. Pushpavanam, K. Balakrishnan; "Zinc-nickel alloy Electrodeposition from uncomplexed acid bath", *J. Appl. Electrochem.*, **26** (1996) 283-290.
- [32]. J.P. Hoare; "On the Role of Boric Acid in the Watts Bath", *J. Electrochem. Soc.*, **133** (1986) 2491-2494.
- [33]. B.V. Tilak, A.S. Gendron, M.A. Mosoiu; "Borate buffer equilibria in nickel refining electrolytes", *J. Appl. Electrochem.*, **7** (1977) 495-500.
- [34]. B. Lustman; "Study of the deposition potentials and microstructures of electrodeposited nickel-zinc alloys". *Trans Electrochem. Soc.*, **84** (1943) 363-375.
- [35]. "Metals Handbook"; rev. ed., p. 1236, Am. Soc. For Metals, Cleveland Ohio, 1948.

Chapitre 5.

**Electrodéposition de zinc et
de nickel à partir de bains
ammoniacaux synthétiques.**



5. Electrodeposition de zinc et de nickel à partir de bains ammoniacaux synthétiques.

5.1 Introduction.

Avant d'effectuer la déposition des ions Zn(II) et Ni(II) à partir des solutions de lixiviation en milieu ammoniacal, il est préférable d'étudier le comportement électrochimique de ces métaux à partir de bains synthétiques. La méthode expérimentale utilisée dans ce travail est la voltamétrie cyclique.

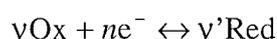
La connaissance des caractéristiques fondamentales des réactions électrochimiques est obtenue, sur le plan expérimental, au moyen des courbes (voltammogrammes) exprimant la relation entre le courant et le potentiel d'électrode. La technique consiste à réaliser un balayage cyclique du potentiel de l'électrode de travail et à enregistrer l'intensité du courant en fonction du potentiel d'électrode appliqué [1]. Cette technique permet de mettre en évidence les phénomènes électrochimiques en solution et de déduire, suivant le cas, les potentiels d'équilibre ou de réaction, les constantes de vitesse de réaction ou d'équilibre et les coefficients de diffusion des espèces en solution.

De plus, un voltammogramme indiquant les potentiels auxquels les processus se produisent peut être rapidement obtenu. En raison de ces capacités, la voltamétrie cyclique est presque toujours retenue pour la première étude d'un système électrochimique, bien que des techniques parfois plus performantes sont également disponibles pour la détermination plus précise des paramètres cinétiques [2].

5.2 Facteurs mis en jeu dans le dépôt d'ions métalliques.

La déposition électrochimique a par but de produire des métaux à partir de sels de ces métaux contenus en solution. Actuellement les métaux les plus couramment déposés sont Cu, Ni, Zn, Pb Co, Cd, Ag et Au. Les principaux paramètres qui déterminent la déposition d'ions métalliques sont:

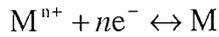
a) *Le potentiel de réduction.* Dans un premier temps, la réaction d'électrode est représentée par l'équation suivante:



dont l'expression du potentiel d'équilibre du couple Ox/Red, en considérant une solution idéale (γ_{Ox} et γ_{Red} égaux à 1), est donnée par l'équation de Nernst comme:

$$E_{\text{eq/ESH}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{[\text{Ox}]^v}{[\text{Red}]^v} \quad (5.1)$$

Ainsi, le potentiel d'équilibre de l'électrode en présence d'un ion métallique en solution est déterminé par l'équation de Nernst et il est fonction de la stœchiométrie de la réaction des espèces métalliques présentes en solution. Le potentiel d'équilibre thermodynamique de la réaction



par rapport à l'électrode normale d'hydrogène est décrit comme:

$$E_{\text{eq}} = E_{M^{n+}/M} = E_{M^{n+}/M/ESH}^0 + \left(\frac{RT}{nF} \right) \cdot \ln [M^{n+}] \quad (5.2)$$

et à 298 K la forme approximative est:

$$E_{\text{eq}} = E_{M^{n+}/M}^0 + \frac{0.059}{n} \log [M^{n+}] \quad (5.3)$$

où $E_{M^{n+}/M}^0$ est le potentiel standard de ce couple. Si le potentiel de l'électrode est plus bas que le potentiel d'équilibre, $E < E_{M^{n+}/M}$, le dépôt de l'ion M^{n+} se produit à des surtensions cathodiques $\eta = (E - E_{M^{n+}/M}) < 0$, tandis qu'à des potentiels $E > E_{M^{n+}/M}$, la phase métallique est thermodynamiquement instable et se dissout à des surtensions anodiques, $\eta = (E - E_{M^{n+}/M}) > 0$.

Pour des processus irréversibles, la vitesse d'électrolyse sera très faible à des potentiels proches de ceux prédits par les équations de Nernst et les processus de réduction se produisent à une vitesse appréciable à des potentiels plus négatifs. A des surtensions négatives relativement élevées ($\eta = E - E^0$) la densité de courant j , en supposant un ordre de réaction de 1, est donnée par;

$$j = -nF[M^{n+}]^* k^0 \exp\left(\frac{-n\beta F}{RT}(E - E_{M^{n+}/M}^0)\right) \quad (5.4)$$

Où k^0 est la constante de vitesse de réaction standard de la réaction électrochimique et β est le coefficient de transfert de charge (β a parfois une valeur proche à 0.5, mais ce n'est pas toujours le cas).

Lorsque la première couche du métal est réduite sur l'électrode, le potentiel nécessaire pour le déposer sur la surface est plus négatif que celui nécessaire à la simple réduction de l'ion M^{n+} sur l'électrode. Cette différence de potentiel est connue comme surtension de nucléation et elle représente l'énergie thermodynamique nécessaire pour former un noyau stable.

Dans certains cas, le processus de dépôt peut être contrôlé par la vitesse des réactions homogènes consécutives. Dans ce cas, la réaction consécutive est indépendante du potentiel mais le potentiel de dépôt peut être changé vers des valeurs plus négatives pour produire certaines espèces intermédiaires ou bien catalyser la réaction désirée.

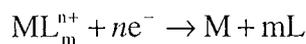
b) Le pH. Le potentiel de dépôt peut être affecté par le pH de la solution: les variations de concentration de protons peuvent conduire à un changement des espèces prédominantes dans la solution, ce qui peut modifier la valeur du potentiel de réduction des espèces métalliques. Un dégagement d'hydrogène se produit assez souvent lors de l'électrodeposition de métaux à des pH acides, et le courant est souvent représenté comme étant la somme des courants de déposition du métal et de dégagement d'hydrogène.

c) Agents complexants. L'utilisation d'agents complexants a par but d'obtenir une meilleure adhérence du dépôt par une croissance plus lente de ce dépôt. En présence d'un agent complexant, l'ion métallique peut être impliqué dans un processus homogène réversible avant d'être déposé à l'électrode:



$$\beta_{ML_m^{n+}} = \frac{[ML_m^{n+}]}{[M^{n+}][L]^m}$$

L'expression du potentiel d'électrodeposition du couple ML_m^{n+}/M défini par l'équation de Nernst est modifiée en:



$$E_{eq} = E_{ML_m^{n+}/M}^0 + \frac{2.303RT}{nF} \log \frac{[ML_m^{n+}]}{[L]^m} \quad (5.5)$$

où à T= 298 K pour

$$E_{ML_m^{n+}/M}^0 = E_{M^{n+}/M}^0 - \frac{0.059}{n} \cdot \log \frac{[ML_m^{n+}]}{[M^{n+}][L]^m} = E_{M^{n+}/M}^0 - \frac{0.059}{n} \cdot \log \beta_{ML_m^{n+}} \quad (5.6)$$

Ainsi pour l'équation 5.5 devient:

$$E_{ML_m^{n+}/M} = E_{M^{n+}/M}^0 - \frac{0.059}{n} \log \beta_{ML_m^{n+}} + \frac{0.059}{n} \cdot \log \frac{[ML_m^{n+}]}{[L]^m} \quad (5.7)$$

Dans la pratique, la complexation est suffisamment forte pour que $[ML_m^{n+}]$ représente l'intégralité du métal introduit: $[ML_m^{n+}] \approx [M]_{total}$. Si on néglige la contribution du ligand

dans l'expression 5.7, en supposant que [L] est de l'ordre de 1M, la différence de potentiel d'équilibre entre la réduction en milieu complexant et non complexant est égal à

$$-\frac{0.059}{n} \log \beta_{ML_n^{n+}} \quad (5.8)$$

La présence de complexant devrait donc se traduire par un déplacement de potentiel d'équilibre dont l'expression est donnée ci-dessus.

5.3 Méthode expérimentale.

L'installation expérimentale utilisée est présentée sur la figure 5.1. Les expériences ont été réalisées à l'aide d'une cellule à trois électrodes d'une capacité de 100 ml. Un dispositif d'entraînement du disque tournant PAR EG&G RDE616 a été utilisé lorsque le contrôle hydrodynamique de la solution est nécessaire. Le potentiel est asservi à l'aide d'un potentiostat PAR EG&G 273A et un micro-ordinateur assure le contrôle des paramètres ainsi que l'acquisition automatique des données.

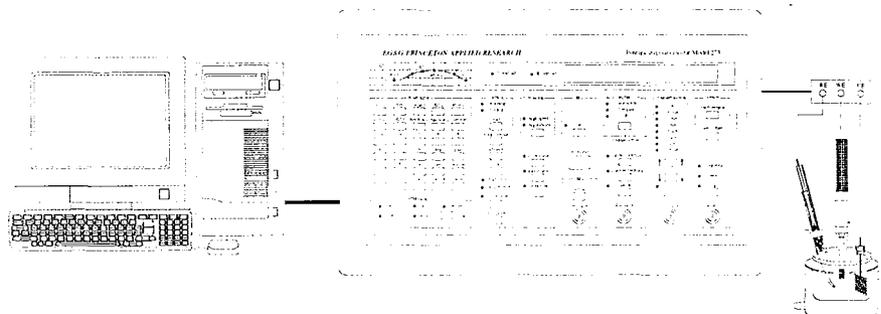


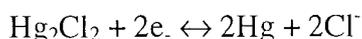
Figure 5.1 Dispositif expérimental utilisé pour les expériences de voltamétrie cyclique.

Une électrode en platine de diamètre 4 mm a été utilisée. Il est habituel de considérer le platine comme une électrode inattaquable en solution aqueuse (comme l'or ou le graphite). En réalité, une oxydation du platine a bien lieu, avec formation d'une très fine pellicule d'oxyde de platine (PtO_x avec $x \approx 2$, une faible quantité d'électricité seulement est donc nécessaire pour recouvrir toute la surface d'électrode) [3]. Cet oxyde est conducteur et permet à d'autres réactions électrochimiques de se produire à sa surface.

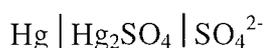
La vitesse de la réaction d'électrodeposition et de dissolution, ainsi que la structure et la qualité d'un dépôt, ne dépendent pas seulement du potentiel de l'électrode, mais aussi, de manière très importante, de l'état de la surface. Pour cette raison la préparation de la surface du substrat avant les expériences constitue une étape importante. De manière générale il existe trois méthodes de préparation du substrat: polissage manuel, attaque chimique et polissage mécanique automatique. Ce sont les techniques classiques de préparation des substrats.

Entre chaque expérience, la surface de l'électrode doit être rigoureusement nettoyée pour éliminer tout grain de dépôt antérieur. Ceci a deux conséquences, la première est d'avoir une surface libre de particules qui peuvent polluer le dépôt, et la deuxième est d'assurer une bonne reproductibilité des expériences. Dans notre étude, à l'issue de chaque voltammogramme, l'électrode de travail est soigneusement polie sur support feutré avec de la pâte diamantée de granulométrie successivement de 6, 3 puis 1 μm et rincée dans l'eau distillée.

La contre-électrode est une grille de titane platinée et le potentiel imposé est mesuré par rapport à une électrode au calomel saturée (ECS) ou une électrode au sulfate de mercure saturée (ESS) selon le cas. Les électrodes au calomel ou au sulfate sont fréquemment utilisées au laboratoire comme électrode de référence. L'électrode au calomel est constituée de mercure, de chlorure mercurique et de chlorure de potassium: $\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Cl}^-$ et la réaction d'électrode est:



Lorsque le chlorure de potassium est saturé (électrode ECS), le potentiel de l'électrode au calomel par rapport à l'ESH (électrode standard à hydrogène) à 25°C est $E_{\text{ECS/ESH}} = 0.241 \text{ V}$. Le potentiel réversible de l'électrode au calomel dépend uniquement de l'activité des ions chlorure dans l'électrolyte. L'électrode de référence au sulfate de mercure Hg_2SO_4 représentée par la chaîne:



remplace avantageusement l'électrode au calomel lorsque la solution dans laquelle elle doit être plongée ne contient pas d'ions chlorure. Son potentiel par rapport à l'ESH à 25°C est $E_{\text{ESS/ESH}} = 0.658 \text{ V}$ si le milieu K_2SO_4 est saturé. Le tableau C.2 dans l'annexe C présente quelques valeurs de potentiels d'électrode de référence à 25 °C par rapport à l'ESH.

Finalement pour éliminer l'oxygène dissous, un débit d'azote traverse la solution pendant 20 minutes avant de commencer les expériences et la température de l'électrolyte est réglée à l'aide d'un bain thermostaté à 25°C ($\pm 0,5^\circ\text{C}$).

En l'absence de toute convection, c'est-à-dire dans le cas d'une électrode fixe, les réactions électrochimiques se produisent en suivant le régime de diffusion naturelle des espèces électroactives en solution. La possibilité d'effectuer une exploration voltamétrique dans ces conditions apparaît comme une simplification technique, par rapport à l'électrode à disque tournant. Par ailleurs, la durée d'enregistrement d'un voltammogramme en régime de diffusion- convection (stationnaire) étant assez longue, on peut chercher à la réduire notablement grâce à un balayage de potentiel beaucoup plus rapide; toutefois il faut alors renoncer à l'établissement du régime stationnaire (ou pseudo-stationnaire).

Si l'immobilité de l'électrode constitue une simplification instrumentale par rapport à l'électrode tournante, des précautions plus grandes sont en revanche nécessaires pour éviter la convection parasite par vibrations ou convection naturelle d'origine thermique. L'importance relative de celle-ci est minimisée par la diminution de la durée d'obtention du voltammogramme qui pratiquement, ne doit pas dépasser 1 minute, ce qui correspond à une vitesse de balayage de potentiel minimal de l'ordre de 50 mVs^{-1} [3].

On a démontré que la voltamétrie linéaire de balayage pouvait être utilisée comme technique in situ pour la caractérisation de couches minces électrodéposées d'alliages binaires [4]. Puisque les caractéristiques anodiques des voltammogrammes sont très liées au type de l'alliage électrodéposé, nous présentons dans tous les cas la partie anodique de dissolution pour essayer d'identifier les différentes phases formées pendant la déposition des alliages.

5.4 Voltamétrie du système Zn(II)-Ni(II)-NH₄Cl à pH= 5.

Une bonne connaissance de la réaction électrochimique de déposition des ions zinc et nickel non complexés est nécessaire pour mieux comprendre les effets du complexant NH₃ dans le processus de déposition. Les diagrammes de zones de prédominance pour les systèmes Zn'(II)-NH₃'-H₂O et Ni'(II)-NH₃'-H₂O montrent que les ions de ces métaux sont sous leur forme libre, c'est à dire non complexée à des pH < 6.0 (en fonction de la concentration totale d'ammoniac dans la solution [NH₃']).

Les solutions ont été préparées sur la base d'une concentration de 0.22 mole L^{-1} de Zn²⁺, 0.12 mole L^{-1} de Ni²⁺, en employant NH₄Cl comme électrolyte support. Le pH de la solution a été ajusté à 5 en ajoutant une solution ammoniacale à 30%. Les solutions ont été préparées à partir de réactifs Prolabo® et d'eau permutée.

Des voltammogrammes des métaux seuls dans un milieu identique à ceux employés pour l'étude de la déposition de l'alliage sont utilisés pour interpréter les voltammogrammes de déposition de l'alliage.

5.4.1 Déposition de Zn dans le système Zn(II)-NH₄Cl-H₂O.

Le voltammogramme sur la figure 5.2 correspond à une solution de 0.22 M de ZnCl₂ en milieu chlorure d'ammonium (NH₃'= 2 M) à pH= 5, T= 25°C pour deux différentes limites de potentiel cathodique à une vitesse de balayage à 50 mVs^{-1} . Chaque courbe montre un seul processus de réduction lors du balayage cathodique ainsi qu'un seul pic d'oxydation lors du balayage anodique.

Lorsque la réduction du Zn(II) en Zn métallique intervient au cours du balayage de potentiel, le voltammogramme présente généralement une allure compliquée par suite du caractère non-

stationnaire du phénomène d'électrocrystallisation. La partie cathodique, au balayage aller, présente un pic de diffusion du cation métallique, la surtension cathodique correspondant principalement à la nucléation (formation de germes cristallins du métal sur la surface de l'électrode). Le croisement des courbes aller et retour (-1.12 V/ECS) correspond au fait que le processus de dépôt, qui se poursuit au début du balayage retour, s'effectue alors par croissance cristalline sur une surface de zinc, et la surtension alors nécessaire est plus faible qu'en présence de nucléation.

Le voltammogramme peut ainsi "repasser" par le même potentiel de début de dépôt avant d'aborder la partie redissolution anodique de la couche métallique formée lors du balayage cathodique. Cette dissolution donne lieu à un pic anodique, étroit et relativement symétrique, analogue à un pic d'adsorption (puisque, comme pour une espèce d'électroactive adsorbée, le métal ne diffuse pas). Un second balayage ne redonne pas exactement le même voltammogramme, dans la mesure où la surtension de nucléation est quelque peu changée par la modification d'état de surface subie par l'électrode lors du premier cycle.

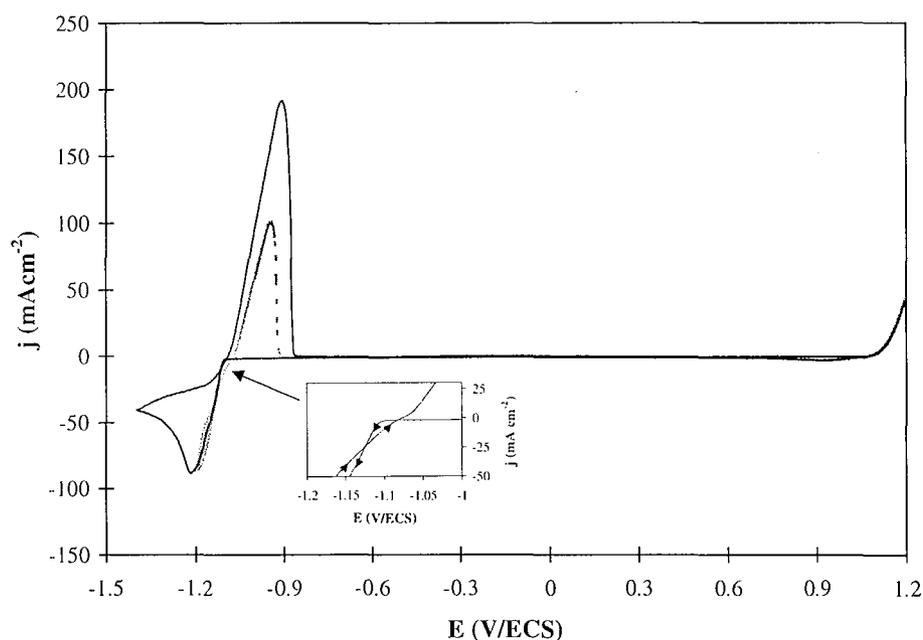


Figure 5.2 Voltammogramme cyclique de $ZnCl_2$ 0.22M et NH_4Cl 2M, $\nu = 50 \text{ mVs}^{-1}$, $pH = 5$, $T = 25^\circ C$ à différentes limites de potentiel, (---) -1.2 et (—) -1.4 V/ECS.

En donnant à la limite du potentiel cathodique des valeurs plus négatives (-1400 mV), le processus de dissolution présente seulement un accroissement du courant de pic, c'est à dire, qu'aucun pic supplémentaire d'oxydation n'apparaît suite au changement de la limite du potentiel cathodique. Seule est visible une augmentation de la quantité de métal déposé.

On observe que la déposition massive du zinc se produit à un potentiel de -1200 mV/ECS et le pic qui correspond à la dissolution du métal apparaît à -950 mV/ECS. Cela est en accord avec les résultats obtenus par Elkhatabi [5] qui obtient le pic de dissolution au même potentiel mais

sur une électrode en carbone vitreux et en utilisant la méthode de dissolution potentiodynamique en milieu chlorure. Un pic de dissolution un peu plus anodique est obtenu par Pushpavanam [6,7] (-920 mV), en utilisant la voltamétrie cyclique, en milieu sulfate. Lin [8] a observé un pic de dissolution en milieu chlorure à environ de -950 mV/ECS en régime non stationnaire.

5.4.2 Déposition de Ni dans le système Ni(II)-NH₄Cl-H₂O.

Pour le nickel (figure 5.3), la déposition commence à -0.53 V/ECS et le processus présente une augmentation régulière de la valeur de courant jusqu'à -0.9V/ECS qui peut être attribuée à la formation de β -Ni avec une forte teneur d'hydrogène [9-10]. La formation de Ni pur est observée près de -1.05 V/ECS (deuxième voltammogramme tracé jusqu'à -1.2V/ECS)

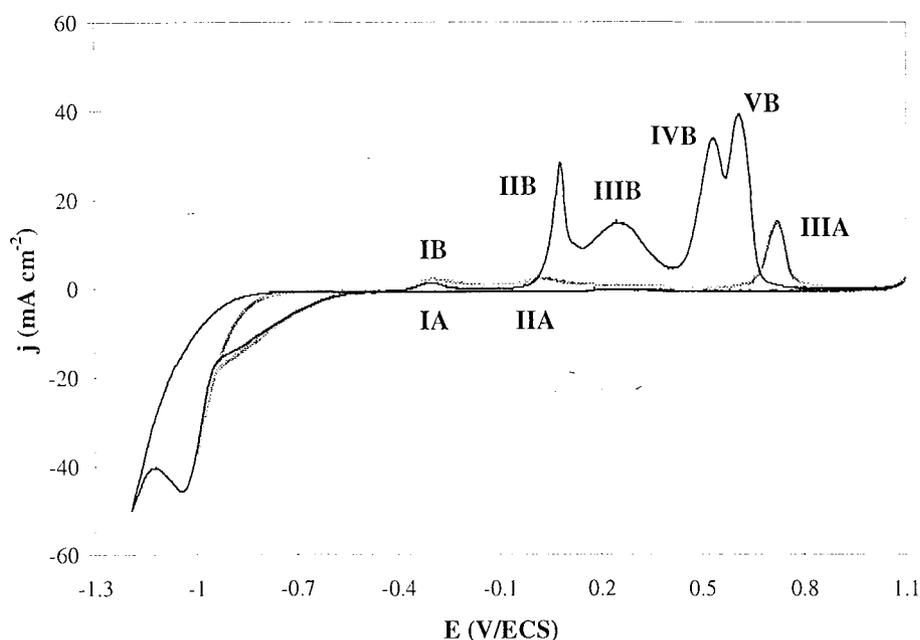


Figure 5.3 Voltammogramme cyclique de NiCl₂·6H₂O 0.12M et NH₄Cl 2M, $v= 50 \text{ mVs}^{-1}$, pH= 5, T=25°C à différentes limites de potentiel, (---) -1.0 et (—) -1.2 V/ECS.

Le premier voltammogramme tracé jusqu'à un potentiel de -1.0 V/ECS présente trois pics d'oxydation. Le balayage anodique révèle un petit pic à -290 mV (IA) qui correspond à la dissolution de β -Ni [9-10], un autre à -24 mV/ECS (IIA) et un grand pic de dissolution (IIIA) pour des potentiels plus positifs (720 mV/ECS).

La limite du potentiel exerce une influence sur le second voltammogramme comme le montre la figure 5.3. Pour une limite de potentiel cathodique de -1.2 V/ECS, le processus de dépôt suit la même tendance, mais les pics correspondant à la dissolution du métal sont différents, sauf le pic de dissolution de β -Ni (IB). On peut observer l'apparition de nouveaux pics à 80 (IIB), 250 (IIIB), 530 (IVB) et 606 mV/ECS (VB) respectivement. Cela indique que

différentes phases de dépôts sont formées pour différents zones de potentiel de déposition. Cette forme de comportement avec une large zone de réduction et différents produits de dissolution (en fonction du potentiel imposé) a été observée antérieurement [11,12] pour des concentrations de nickel de l'ordre de 10^{-2} M en milieu chlorure sur une surface de carbone vitreux et de palladium, respectivement.

Les différentes morphologies du dépôt peuvent être corrélées à l'importance relative d'étapes de déposition à différents potentiels, comme l'ont suggéré d'autres auteurs. En particulier Ragauskas et Leuksminas [12] ont reporté, pour le dépôt de nickel sur des électrodes de palladium en milieu chlorure, des courbes identiques à celles obtenues ici. Les dépôts produits par ces auteurs présentent des caractéristiques différentes selon la valeur du potentiel limite de déposition.

5.4.3 Dépôt de Zn-Ni dans le système Zn(II)-Ni(II)-NH₄Cl-H₂O.

La figure 5.4 présente les courbes de déposition et de dissolution potentiodynamiques de zinc-nickel à 50 mV s^{-1} . La déposition commence à partir de -1.1 V/ECS et un pic cathodique est observé à -1.2 V/ECS , potentiel très voisin de celui de la déposition du zinc.

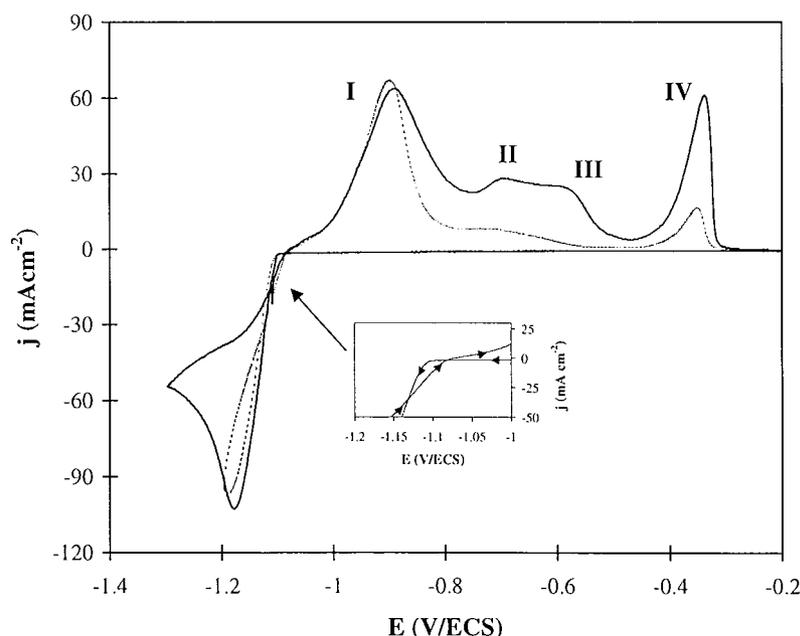


Figure 5.4 Voltammogramme cyclique de ZnCl_2 0.22M + $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.12M et NH_4Cl 2M , $v=50\text{mVs}^{-1}$, $\text{pH}= 5$, $T= 25^\circ\text{C}$, à différentes limites de potentiel, (---) -1.2 et (___) -1.3 V/ECS .

Le balayage anodique révèle un pic de dissolution à -350 mV/ECS (IV) et d'autres pics pour des potentiels plus négatifs (I, II et III). Selon Elkhatabi [5] et Swathirajaan [13], le pic apparaissant à -350 mV/ECS (IV) est dû à la dissolution du nickel, alors que les pics à des

potentiels plus négatifs correspondent à la dissolution du zinc présent dans différentes phases de l'alliage zinc-nickel (I, II et III).

Selon plusieurs auteurs [5,8,13], le premier pic anodique (I) correspond à la dissolution du Zn des phases η et γ de l'alliage zinc-nickel. Wu [7] et Elkhatabi [5] ont établi que le pic observé à un potentiel voisin de -590 mV/ECS (III) traduit la dissolution du zinc à partir de la phase γ ($\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$), mais cette conclusion est conditionnée par le rapport de concentration entre le nickel et le zinc ($\text{Ni}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$) dans la solution. Pour le deuxième pic à -700 mV/ECS (II), il n'y a pas encore de certitude quant à la phase de l'alliage correspondant.

Lors de l'augmentation absolue de la limite du potentiel cathodique, la valeur du courant reste la même pour le pic I tandis qu'elle augmente pour les pics II, III et surtout IV. Ceci pourrait être expliqué par la présence d'une quantité de nickel plus importante quand la quantité de métaux déposés augmente.

La figure 5.4 met en évidence que la codéposition de zinc-nickel est un processus qui est influencé par la présence du zinc puisqu'on peut observer que, pendant le balayage de retour, la courbe i - E passe par le même potentiel à un courant faible (indiqué par une flèche sur la figure) qu'au balayage aller. De plus, les potentiels pour lesquels apparaissent le produit de dissolution de l'alliage sont très proches de celui du zinc, ce qui permet d'affirmer la grande influence de ce dernier dans le procédé de l'obtention du codépôt.

5.5 Voltamétrie du système Zn(II)-Ni(II)-NH₃-NH₄Cl, pH= 10.

Après avoir déterminé le comportement électrochimique des métaux en milieu chlorure en absence d'ammoniac (sans complexation), d'autres expériences ont été réalisées avec des solutions ammoniacales, à des pH plus alcalins et dans lesquelles les ions Zn^{2+} et Ni^{2+} sont totalement complexés.

5.5.1 Dépôt de Zn dans le système Zn(II)-NH₃-H₂O.

La figure 5.5 a) présente le voltammogramme relatif au zinc à $\text{NH}_3 = 4\text{M}$, pH= 10 et $T = 25^\circ\text{C}$. La complexation des cations métalliques, par réaction avec l'ammoniac (molécules porteuses de doublet électronique libre, formant des liaisons de coordination avec les cations, accepteurs de doublet), a pour effet général d'abaisser la réactivité apparente vis-à-vis d'autres réactifs.

Selon la figure 5.5, leur pouvoir oxydant devient plus faible et leur réduction électrochimique par conséquent plus difficile à réaliser (dans la mesure où la loi de déplacement des équilibres est respectée, c'est-à-dire où les réactions sont suffisamment rapides): des potentiels d'électrode plus cathodiques que lorsque les cations sont libres sont nécessaires pour déposer le métal à la surface de l'électrode.

On observe que le processus de déposition ainsi que la dissolution suivent la même tendance que celle observée en milieu non complexé, mais le potentiel du pic de déposition est 220 mV plus cathodique que pour le zinc libre (figure 5 (b)). Le pic correspondant à la déposition du zinc se situe autour de -1500 mV/ECS et le pic d'oxydation du métal apparaît à -1130 mV/ECS.

Pech-Canul *et al* [14] étudiant le dépôt de zinc à partir de solutions alcalines (NaOH 0.1 M) à un pH= 12.5, ont observé le pic de dissolution du métal à un potentiel voisin de -1300 mV/ECS. Cela est assez proche de la valeur relevée pour le zinc en milieu complexé.

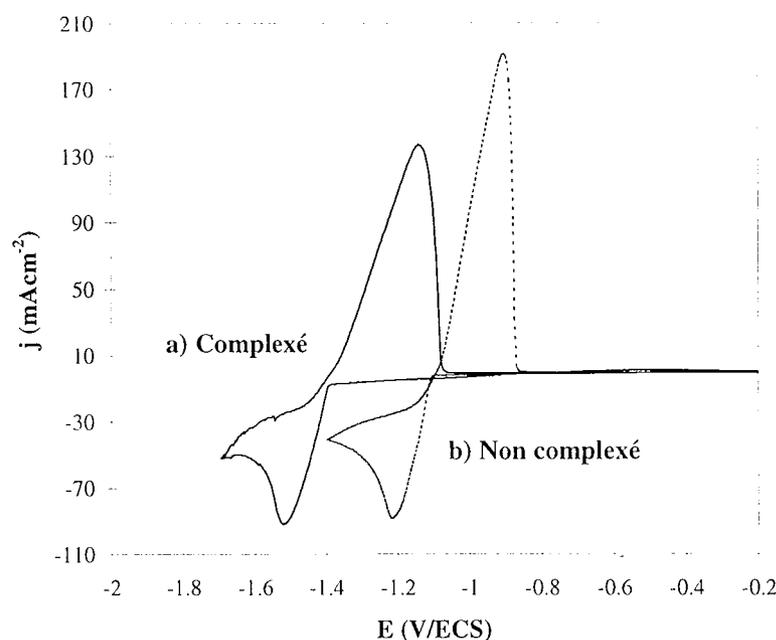


Figure 5.5 Comparaison des courbes courant - potentiel du zinc complexé et non complexé. a) Voltammogramme du système ZnCl_2 0.22 M et NH_3 = 4 M, $\nu = 50 \text{ mVs}^{-1}$, pH= 10, T= 25°C. b) Zn non complexé.

La déposition de zinc est connue pour impliquer des espèces adsorbées de Zn(I) et d'hydrogène atomique adsorbé. Le mécanisme de déposition à partir de bains contenant de l'ammoniac peut être modifié par le changement de la concentration de H^+ près de la surface de l'électrode et aussi par la forte complexation des cations de Zn^{2+} par l'ammoniac. L'étude par voltamétrie ne permet toutefois pas de conclure sur le mécanisme de déposition.

En négligeant la surtension de réduction de l'ion complexé, le potentiel minimal cathodique pour réduire les ions zinc peut être estimé à partir de l'équation 5.7. La différence calculée de la valeur du potentiel de déposition entre l'espèce complexé et le cation libre est de l'ordre de -317 mV. A partir des valeurs expérimentales des milieux complexé et non complexé, l'écart est d'environ -290 mV. Le bon accord entre les deux valeurs semble indiquer que le décalage de potentiel est dû à la complexation des ions Zn^{2+} par l'ammoniac.

5.5.2 Déposition de Ni dans le système Ni(II)-NH₃-H₂O.

Le comportement électrochimique du nickel dépend de son état de complexation. Sur la figure 5.6 sont représentés les voltammogrammes obtenus en utilisant une vitesse de balayage de 50 mVs⁻¹ à différentes limites de potentiel cathodique.

Il apparaît deux étapes de réduction du métal (pics I et II) dans le processus de déposition. Pendant la dissolution, deux pics correspondant au processus d'oxydation sont mis en évidence. Le pic proche de -0.47 V/ECS (III) peut être attribué à la dissolution de nickel de la phase β. Le deuxième pic de dissolution (IV) est observé à +0.65 V.

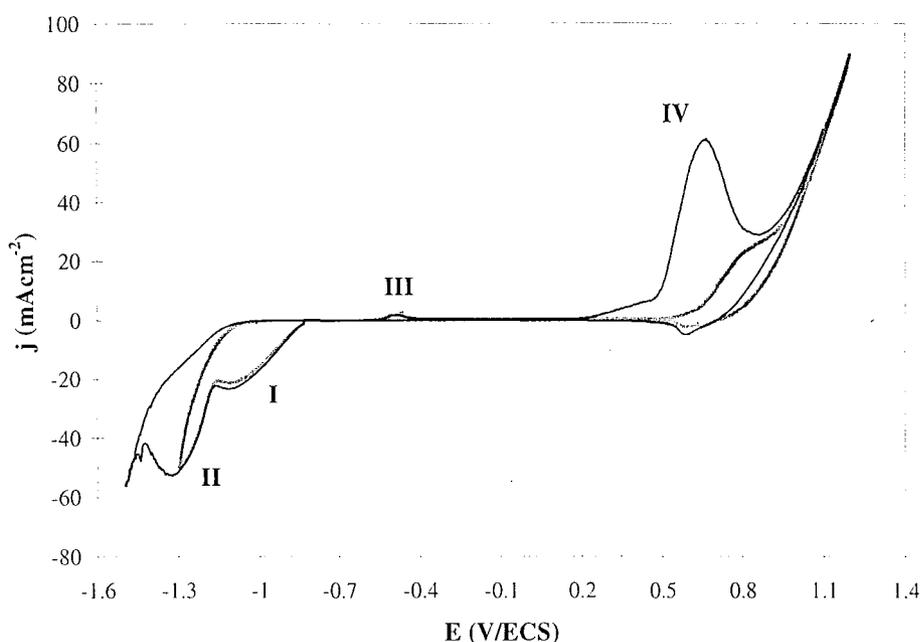


Figure 5.6 Voltammogramme cyclique de NiCl₂·6H₂O 0.12M et NH₃= 4M, $v= 50 \text{ mVs}^{-1}$, pH= 10, T=25°C. à différentes limites de potentiel, (—) -1.3 V et (---) -1.5 V/ECS.

La complexation du milieu conduit à un comportement différent des sels métalliques. Ainsi que le montre la figure 5.6, la déposition massive du nickel est 280 mV plus cathodique qu'en milieu chlorure simple (figure 5.3). De plus, pour le processus de dissolution du métal, les pics sont différents de ceux obtenus dans un milieu non complexé, puisqu'en milieu complexé seuls deux pics d'oxydation peuvent être mis en évidence.

Par ailleurs, une observation est rendue possible par la variation de la limite de potentiel cathodique: la différence entre les deux voltammogrammes se situe seulement sur l'importance du pic IV. Ainsi, les produits de dissolution ne changent pas lorsque la limite de potentiel est plus négative. Ceci est contraire à ce que l'on avait observé en milieu non complexé où les produits de dissolution dépendent de la limite de potentiel cathodique [11,12]. Un autre point important, est qu'en milieu complexé le premier pic de déposition du

nickel est plus important que dans le bain classique, ce qui veut dire que le milieu complexé facilite cette première étape de réduction.

Le déplacement des pics de déposition par la complexation est discutée ci-dessous. La présence de NiOH^+ a été reportée [15-16] pour des $\text{pH} > 4.0$; cette espèce est connue pour fournir l'espèce adsorbée intermédiaire NiOH_{ads} via un premier transfert d'électron. Comme l'ont suggéré Epelboin et Wiart [15], l'espèce intermédiaire réagit avec NiOH^+ pour former du nickel métallique selon la réaction globale:



L'augmentation de la valeur du pH devrait favoriser la formation de NiOH^+ , même si l'hydroxyde $\text{Ni}(\text{OH})_2$ prédomine, et augmenter la vitesse de formation de l'espèce intermédiaire NiOH_{ads} sur la surface de l'électrode. En conséquence, le processus de déposition de nickel serait favorisé et la valeur du potentiel de réduction décalée vers des potentiels moins cathodiques. En fait, la complexation du $\text{Ni}(\text{II})$ par l'ammoniac provoque une réduction de la concentration de l'espèce NiOH^+ et de la formation de NiOH_{ads} .

De plus, le mécanisme de réduction dans des solutions contenant de l'ammoniac peut être différent de celui suggéré par Epelboin et Wiart. Les deux réactions qui peuvent être envisagées sont:

- Réduction directe du complexe $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ par l'intermédiaire d'une ou de plusieurs étapes électrochimiques.
- Réduction de Ni^{2+} libéré de la décomplexation de $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$, cette première étape étant provoquée par la réduction de l'espèce électroactive près de la surface de l'électrode.

Egalement pour le nickel, on a estimé le potentiel cathodique minimal de dépôt. L'écart de la valeur de potentiel entre les deux milieux est de -307 mV . La différence obtenue par méthode graphique donne une valeur de -302 mV , ce qui permet de supposer que le changement de la valeur de potentiel de déposition n'est pas dû au changement de pH de 5 à 10 mais à l'effet complexant de l'ammoniac, comme pour le zinc. Cependant les résultats expérimentaux sous forme de courbe i - E , ne permettent pas de conclure sur le mécanisme de déposition.

5.5.3 Codéposition de Zn et Ni dans le système $\text{Zn}(\text{II})$ - $\text{Ni}(\text{II})$ - NH_3 - H_2O .

La courbe de déposition et de dissolution potentiodynamiques du codépôt de zinc-nickel en milieu chlorure-ammoniacal est présentée sur la figure 5.7. La vitesse de balayage a été fixée à 50 mVs^{-1} et la température à 25°C .

Un pic de déposition de l'alliage est observé à -1530 mV/ECS, et son oxydation correspond à un pic de dissolution à -585 mV/ECS (II) et à d'autres à des potentiels plus négatifs (-785 mV/ECS). Le pic de réduction est 350 mV/ECS plus cathodique que celui en milieu non complexé. On observe que les pics d'oxydation sont très larges, et ainsi, il est possible de penser qu'ils traduisent l'existence de plusieurs processus de dissolution et ainsi l'existence de plusieurs phases d'alliage Zn-Ni.

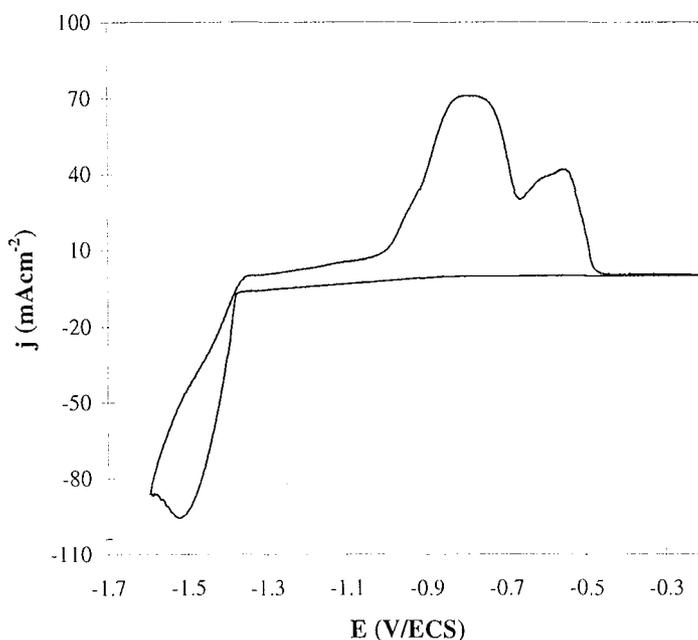


Figure 5.7 Voltammogramme cyclique de ZnCl_2 0.22 M + $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.12 M et NH_3 = 4 M, $\nu=50\text{mVs}^{-1}$, $\text{pH}= 10$, $T= 25^\circ\text{C}$.

Afin de mieux mettre ces processus en évidence, nous avons réduit la vitesse de balayage à 10mVs^{-1} , cf. figure 5.8 . La résolution des pics est en effet améliorée par l'abaissement de la vitesse de balayage, puisqu'il est possible de mettre en évidence l'apparition de quatre processus à des potentiels très proches les uns des autres mais la position des pics est cependant affectée par la diminution de la vitesse de balayage.

Le premier massif de pics montre deux processus d'oxydation à des potentiels très proches (-885 et -790 mV/ECS). On observe aussi que le deuxième massif a deux pics, un à -655 mV et l'autre à -610 mV/ECS. Comme pour le système sans complexation, les trois premiers pics pourraient être attribués aux transitions successives des phases de l'alliage par dissolution progressive de zinc. Comme l'a suggéré Swathirajan [13]; la phase δ serait transformée en phase γ , puis en phase α au cours des étapes successives de dissolution du zinc.

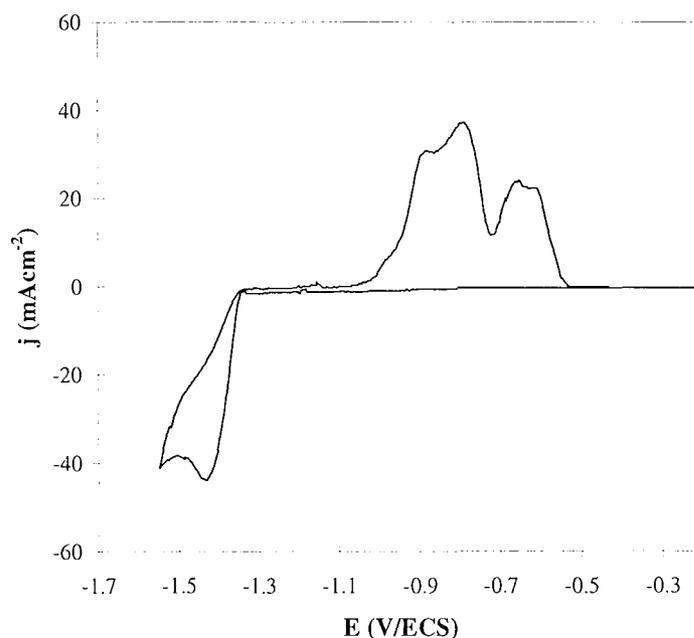


Figure 5.8 Voltammogramme cyclique de ZnCl_2 0.22 M + $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.12 M et $\text{NH}_3 = 4$ M, $\nu = 10 \text{ mVs}^{-1}$, $\text{pH} = 10$, $T = 25^\circ\text{C}$.

Les voltammogrammes cycliques mettent en évidence les différentes transitions de phase de l'alliage qui se produisent lors la dissolution des dépôts. Toutefois ces résultats n'ont guère de sens quantitatif, car les pics sont parfois difficiles à différencier, surtout lorsque la vitesse de balayage est élevée et que coexistent des phases dont les potentiels d'équilibre sont très proches les uns des autres [13].

Puisque les processus de déposition-dissolution pour l'obtention des alliages en milieu complexé par l'ammoniac sont difficiles à différencier par voltamétrie cyclique, il est préférable d'employer une autre technique pour mettre en évidence ces processus de manière plus précise.

5.6 Recherche d'une autre méthode expérimentale: dissolution anodique.

En raison de la complexité des phénomènes mis en jeu lors de l'électrodeposition d'alliages, les techniques de caractérisation *in situ* constituent une bonne alternative pour caractériser le processus de déposition ainsi que ses produits. Cette caractérisation inclut la détermination des courants partiels de dépôt de chaque composant, les compositions chimiques et de phase des dépôts à différents potentiels/courants appliqués, le rendement en courant lors du dépôt de l'alliage et les propriétés d'équilibre des phases [13].

L'évaluation des courants partiels, obtenus par la composition et la masse de l'alliage, est essentielle pour étudier la cinétique et le mécanisme de dépôt, ainsi que pour établir la composition de l'alliage. De plus, la courbe de polarisation relative à un alliage n'est pas

obligatoirement la somme algébrique des courbes individuelles de polarisation de chaque métal.

Ces courants partiels de déposition peuvent être obtenus par la dissolution chimique du dépôt, suivie d'une analyse quantitative de la solution. Cette méthode est laborieuse si on souhaite déterminer les paramètres cinétiques dans un large intervalle de conditions expérimentales (par exemple: une très grande gamme de densités de courant, différents pH ou températures, etc.).

La caractérisation chimique de l'alliage par spectroscopie électronique Auger et de la composition de la phase par diffraction de rayons-X présente également des inconvénients. L'analyse Auger a besoin de facteurs empiriques, appelés *facteurs de sensibilité des éléments* d'un des composants de l'alliage, en particulier quand les chaleurs de sublimation de chacun des composants sont différentes. Ils indiquent l'intensité du signal Auger émis par différents éléments par rapport à une référence telle que l'argent, dans des conditions expérimentales spécifiques.

La détermination de la composition de la phase par diffraction de rayons-X est peu adapté [17] pour détecter des composants de faible teneur dans un mélange et la présence de phases multiples ou sursaturées de médiocre définition cristalline.

Les techniques électrochimiques de dissolution peuvent être utilisées pour caractériser les processus ainsi que les produits. Ces méthodes électrochimiques donnent une estimation convenable des courants partiels des éléments déposées, des phases et des compositions chimiques, des propriétés d'équilibre de plusieurs phases et de rendement en courant [4,18].

La réponse de dissolution potentiodynamique donne une série de pics dont la forme et la position sont caractéristiques des stœchiométries et des structures des phases du dépôt. Dans le cas de dissolution galvanostatique, la présence de différentes phases et composants de l'alliage se traduisent par différents plateaux de potentiel dont la durée et les potentiels permettent d'évaluer leurs propriétés.

5.6.1 Dissolution anodique du codépôt zinc-nickel produit en milieu complexé.

La figure 5.9 présente les réponses en courant de la dissolution de l'alliage produit à deux différents potentiels cathodiques imposés. La figure montre que le ligand NH_3 change la morphologie du dépôt obtenu, puisque les formes des pics de dissolution diffèrent de celles obtenues en milieu non complexé (figure 5.4). Il est probable que le pic V correspond à la dissolution du nickel à partir de l'alliage, tandis que les pics I à IV correspondent à la dissolution du zinc des différentes phases de l'alliage.

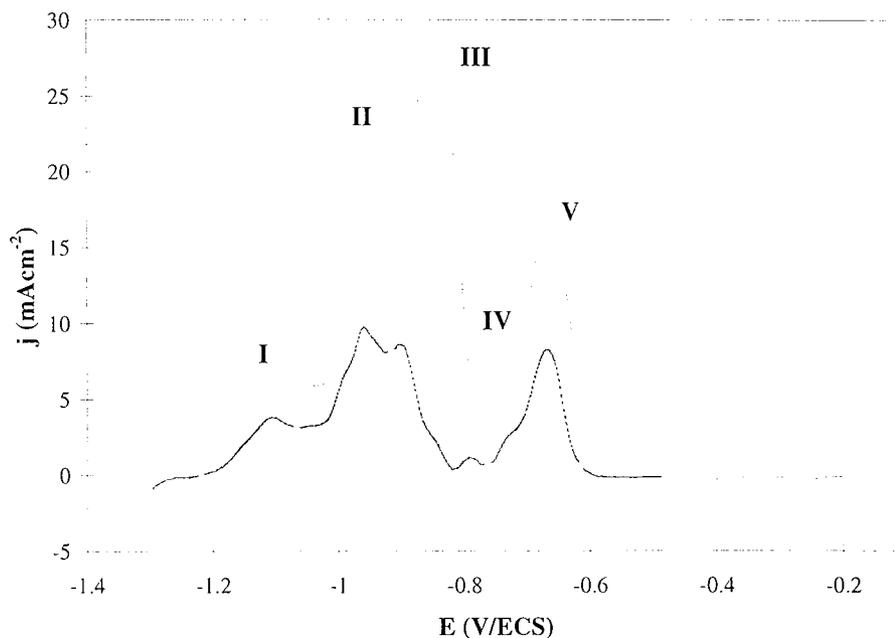


Figure 5.9 Courbes *i*-E de dissolution d'alliages formés à différents potentiels de dépôt., (---) -1.4 V/ECS, (—) -1.5 V/ECS. T= 25°C, $\Omega_{\text{dép}} = 1000$ rpm., $t_{\text{dép}} = 15$ s, $v_{\text{dis}} = 5$ mVs⁻¹.

5.6.2 Dissolution anodique d'un dépôt de nickel produit en milieu complexé.

La méthode adoptée est la suivante: on choisit le potentiel du premier pic de réduction (I à -1.0 V/ECS, figure 5.6) et on dépose le nickel pendant 20 s à vitesse de rotation d'électrode constante (500 rpm); puis le balayage d'oxydation est effectué à une vitesse faible de 10 mVs⁻¹ et sans rotation de l'électrode, afin d'observer les pics de dissolution. La même procédure est utilisée pour vérifier la correspondance du pic II, et le potentiel de dépôt est alors fixé à -1.35 V/ECS. Les figures 5.10 et 5.11 montrent les résultats obtenus.

La figure 5.10 montre que le pic de réduction **I** correspond effectivement au pic de dissolution **III** (figure 5.6), puisque pendant le balayage d'oxydation seul un pic est obtenu à un potentiel très voisin de celui observé sur la figure 5.6. Ce fait permet d'envisager que le pic **II** correspond à la formation de β -Ni.

En ce qui concerne la figure 5.11, on observe que le balayage d'oxydation met en évidence un grand pic de dissolution presque au même potentiel d'oxydation que celui obtenu pendant l'expérience de voltamétrie. Ceci indique que le pic **IV** correspond à la dissolution de nickel pur formé pendant la déposition (pic **II**).

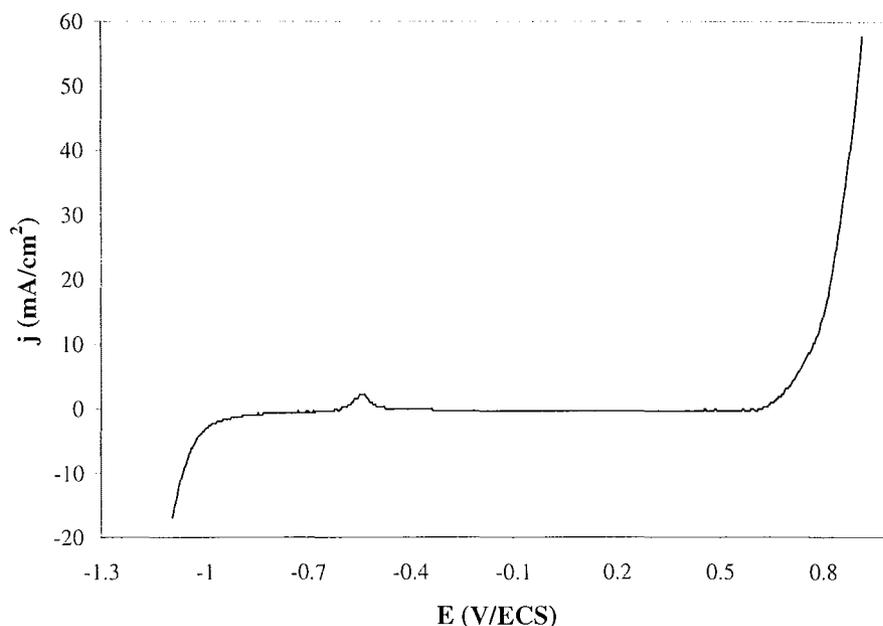


Figure 5.10 Courbe de dissolution du dépôt de nickel produit à -1.0 V pendant 20 s et à 500 rpm.

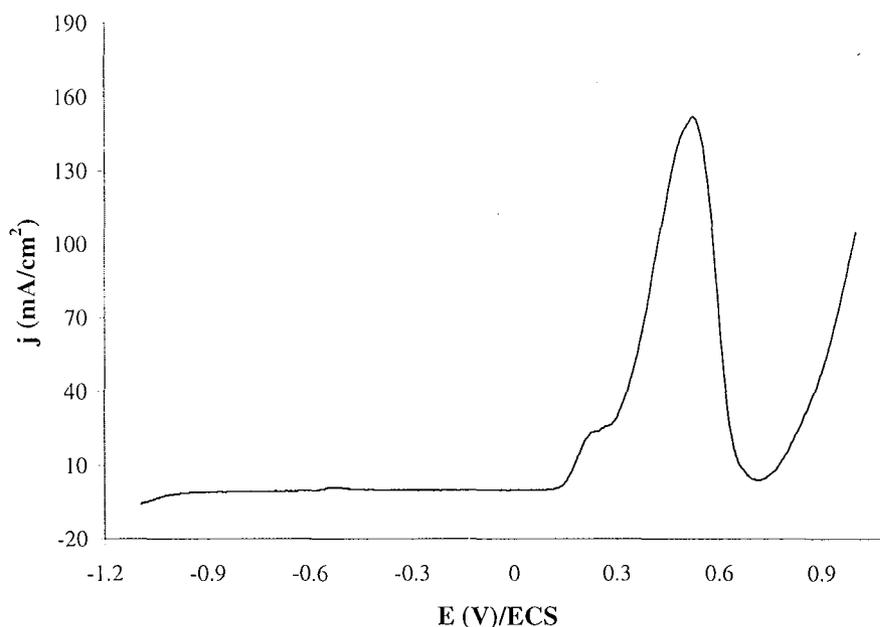


Figure 5.11 Courbe de dissolution du dépôt de nickel produit à -1.35 V pendant 20 s et à 500 rpm.

5.7 Voltamétrie cyclique de Zn et Ni en milieu sulfate.

Afin de déterminer le comportement électrochimique du zinc et du nickel dans une solution de lixiviation de la boue préalablement dissoute dans de l'acide sulfurique et en présence de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ comme électrolyte support, on a étudié l'électrochimie de ces deux métaux en milieu sulfate ammoniacal. Ces études nous aideront aussi à établir l'influence de l'anion Cl^-

et SO_4^{2-} dans le processus de réduction des métaux. La méthode expérimentale utilisée a été la même que précédemment et les solutions ont été préparées selon les compositions données dans le tableau 5.1.

Tableau 5.1 Composition chimique des solutions utilisées.

Bains	Composition	pH
ZnSO ₄ -NH ₃	0.22 M ZnSO ₄ ·7H ₂ O+ 0.3 M (NH ₄) ₂ SO ₄ + 3.4 M NH ₃	10
NiSO ₄ -NH ₃	0.12 M NiSO ₄ ·6H ₂ O+ 0.3 M (NH ₄) ₂ SO ₄ + 3.4 M NH ₃	10

Le voltammogramme présenté en figure 5.12 correspond à une solution de 0.22 M de ZnSO₄·7H₂O en milieu sulfate en présence d'ammoniac (NH₃'= 4M) à pH= 10 et T= 25°C pour deux différentes limites de potentiel cathodique et une vitesse de balayage de 50 mVs⁻¹. Chaque courbe montre un seul processus de réduction dans le balayage cathodique ainsi qu'un seul pic d'oxydation dans le balayage anodique. On observe que la déposition massive du zinc se produit à un potentiel de -1.54 V/ECS et le pic qui correspond à la dissolution du métal apparaît à -1.08 V/ECS.

En donnant à la limite du potentiel cathodique des valeurs plus négatives telle que -1.72 V/ECS, le processus de dissolution ne montre qu'un accroissement du courant du pic: aucun pic supplémentaire d'oxydation n'apparaît suite au changement de la limite du potentiel cathodique et il n'y a qu'une augmentation de la quantité de métal déposé.

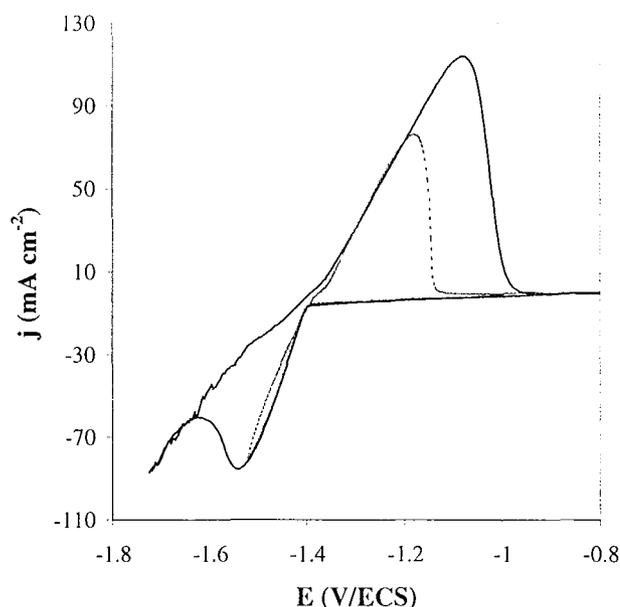


Figure 5.12 Voltammogramme cyclique de ZnSO₄·7H₂O 0.22M, (NH₄)₂SO₄ 0.3 M, NH₃ 3.4 M, v=50 mVs⁻¹, pH= 10, T= 25°C à différentes limites de potentiel, (---) -1.52 et (___) -1.72 V/ECS.

La figure 5.13 compare les voltammogrammes relatifs au zinc dans des milieux différents. On observe que l'allure des deux courbes est presque la même et donc que l'influence de l'anion dans le processus de l'électrodeposition de zinc est peu importante.

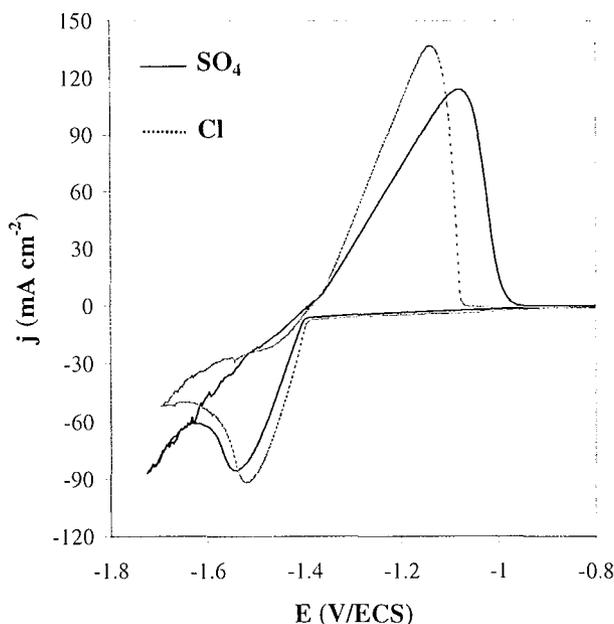


Figure 5.13 Voltammogramme cyclique de zinc. (—) $\text{Zn(II)-SO}_4^{2-}\text{-NH}_3$, (---) $\text{Zn(II)-Cl}^-\text{-NH}_3$, $\nu = 50 \text{ mVs}^{-1}$, $\text{pH} = 10$, $T = 25^\circ\text{C}$.

Ce résultat était prévisible puisque nous avons vu que le zinc était bien davantage complexé par NH_3 que par les anions chlorure ou sulfate.

La figure 5.14 est relative à l'étude d'une solution de 0.12M de $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en milieu sulfate d'ammonium-ammoniac ($\text{NH}_3 = 4\text{M}$) à $\text{pH} = 10$ et $T = 25^\circ\text{C}$ pour deux différentes limites de potentiel de réduction à une vitesse de balayage à 50 mVs^{-1} .

La courbe montre deux pics dans le processus de déposition du métal. La variation de la limite de potentiel cathodique ne conduit pas à des changements dans la partie anodique du voltammogramme. On observe la déposition de $\beta\text{-Ni (I)}$ à -1197 mV et la formation de Ni pur à -1400 mV/ECS . Le pic III probablement correspond à la dissolution de $\beta\text{-Ni}$.

La figure 5.15 compare les voltammogrammes du nickel dans des milieux différents. Le processus de réduction du métal n'est pas modifié par le changement de l'anion introduit. On observe que les pics de déposition en milieu Cl^- sont décalés d'environ 100 mV vers potentiels anodiques. Le processus d'oxydation en milieu sulfate ne présente pas le pic important vers 666 mV/ECS qui apparaît en milieu chlorure (IV).

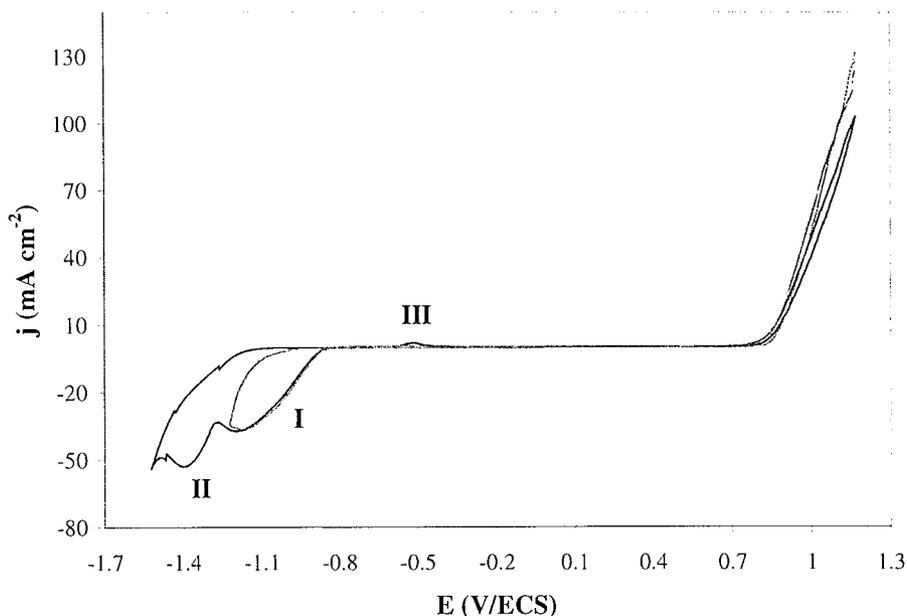


Figure 5.14 Voltammogramme cyclique de $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.12 M, $(\text{NH}_4)\text{SO}_4$ 0.3 M, NH_3 3.4 M, $\nu = 50 \text{ mVs}^{-1}$, $\text{pH} = 10$, $T = 25^\circ\text{C}$ à différentes limites de potentiel, (---) -1.22 et (—) -1.52 V/ECS.

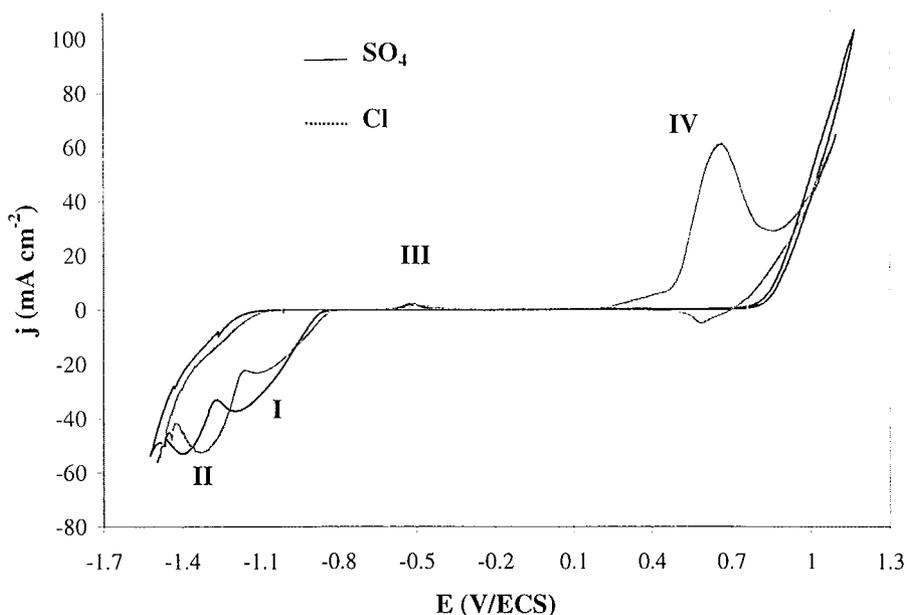


Figure 5.15 Voltammogramme cyclique de nickel. (—) $\text{Ni(II)-SO}_4^{2-}\text{-NH}_3$, (---) $\text{Ni(II)-Cl}^-\text{-NH}_3$, $\nu = 50 \text{ mVs}^{-1}$, $\text{pH} = 10$, $T = 25^\circ\text{C}$.

5.7 Conclusions.

Nous avons obtenu quelques résultats lors de la caractérisation de la déposition d'alliage Zn-Ni par voltamétrie cyclique.

Pour le zinc complexé on observe que le processus de déposition ainsi que de dissolution possèdent un comportement comparable à celui en milieu non complexé, mais le potentiel de dépôt massif est décalé d'environ 300 mV vers des potentiels plus cathodiques. Dans les deux cas, il apparaît que le changement de la limite de potentiel cathodique ne provoque pas de grandes modifications dans le comportement électrochimique. La déposition de zinc est connue pour impliquer des espèces adsorbées: Zn(I) et hydrogène atomique. Le mécanisme de déposition à partir de bains contenant de l'ammoniac peut être modifié par le changement dans la concentration de H^+ au voisinage de la surface de l'électrode et aussi par la forte complexation des cations Zn^{2+} par l'ammoniac.

Quant au nickel, en milieu non complexé, la courbe intensité-potential dépend de la limite du potentiel cathodique, et montre que la déposition suit une tendance similaire, mais les pics correspondant à la dissolution du métal sont différents. Ceci indique probablement que différentes phases de dépôts sont formées à différentes plages de potentiel de déposition du métal.

La complexation du milieu conduit à un comportement électrochimique différent. En premier lieu, il apparaît dans le processus de dépôt deux étapes distinctes de réduction du métal, et le dépôt massif du nickel est décalé vers des potentiels plus négatifs. Le déplacement des pics de dépôt peut être expliqué: la présence de $NiOH^+$ permet de former l'espèce adsorbée $NiOH_{ads}$ et cette espèce intermédiaire réagit avec $NiOH^+$ pour former le nickel métallique. L'augmentation de la valeur de pH devrait favoriser la formation de $NiOH^+$ et augmenter la vitesse de formation de $NiOH_{ads}$ sur la surface de l'électrode, en conséquence, le processus de déposition de nickel serait favorisé et la valeur de potentiel de réduction décalée vers des potentiels anodiques. En fait, la complexation du Ni(II) par l'ammoniac provoque une réduction des quantités de $NiOH^+$ en solution et de $NiOH_{ads}$ ce qui modifie la valeur du potentiel d'équilibre.

Lorsque les ions métalliques sont complexés, un groupe de ligands et de molécules d'hydratation se concentrent autour de l'ion central. Ces espèces ne peuvent probablement pas réagir directement. La première étape de dépôt des métaux peut être la transformation chimique en espèces électroactives (décomplexation). Cette étape peut se produire pendant le transport des espèces (diffusion) vers la surface de l'électrode et avoir lieu dans la couche limite hydrodynamique, ou, dans quelques cas, dans la double couche [19].

Dans notre cas, le décalage des valeurs de potentiel de réduction montrent bien que la complexation des ions change la valeur de potentiel de dépôt des métaux. Les calculs faits révèlent une différence minimale entre l'écart calculé par l'équation 5.7 et celui déterminé à partir des voltammogrammes. A notre avis, la décomplexation aurait lieu sur la surface de l'électrode car il est nécessaire de fournir au système une "énergie supplémentaire" pour décomplexer les ions ce qui entraîne que le potentiel de déposition du zinc et du nickel soit plus négatif. Cette étape paraît improbable dans la région de la couche limite

hydrodynamique, sinon le potentiel de réduction des ions complexés serait du même ordre de grandeur que celui obtenu en milieu non complexé.

Les voltammogrammes de l'alliage zinc-nickel montrent que le dépôt de l'alliage en milieu non complexé se produit à -1200 mV/ECS, et que son oxydation correspond à plusieurs pics d'oxydation. Le pic anodique **I** correspond à la dissolution du zinc à partir des phases η et γ , le pic **III** probablement à la dissolution à partir de la phase γ ($\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$) et le pic **IV** à la dissolution du nickel contenu dans l'alliage. Le voltammogramme montre que la déposition de l'alliage zinc-nickel, en milieu non complexé dans les conditions chimiques du bain utilisé, est un processus qui est influencé par la présence du zinc, puisque les potentiels auxquels apparaissent le processus de déposition et les produits de dissolution de l'alliage sont plus proches de ceux du zinc.

En milieu complexé le potentiel de déposition de l'alliage est décalé d'environ -330 mV et le voltammogramme présente plusieurs pics de dissolution. Les premiers pics (I-IV) correspondent vraisemblablement à l'oxydation du zinc à partir des différentes phases de l'alliage et le pic V à la dissolution du nickel à partir de l'alliage zinc-nickel (figure 5.11). Les produits de dissolution correspondent à l'oxydation des différentes phases formées pendant la déposition de l'alliage et ceux-ci sont différents de ceux obtenus à partir des bains complexés; on observe que l'ajout d'une forte quantité de NH_3 entraîne une modification de la morphologie de l'alliage obtenu.

La nature de l'anion, Cl^- ou SO_4^{2-} , en milieu ammoniacal n'a pas que peu d'influence dans la déposition des métaux pour les différents systèmes utilisés. Le processus de réduction de zinc présente le même comportement électrochimique dans les systèmes $\text{Zn-NH}_3\text{-Cl}^-$ et $\text{Zn-NH}_3\text{-SO}_4^{2-}$. Dans la solution ne contenant que des sels de nickel, on observe la formation de β -Ni (pic I) et la déposition de Ni pur (pic II). Le processus de dissolution montre l'oxydation de β -Ni (pic III) à la même valeur de potentiel. Cependant le pic qui apparaît vers -666 mV/ECS en milieu chlorure n'est pas visible en milieu sulfate.

Nomenclature.

Symboles latins

Définition

a	activité d'une espèce
$[\text{M}^{n+}]$	concentration molaire de l'espèce M^{n+}
$[\text{M}^{n+}]^*$	concentration molaire de l'espèce M^{n+} au sein de la solution
ECS	électrode au calomel saturée
$E_{\text{M}^{n+}/\text{M}}$	potentiel d'équilibre thermodynamique du couple M^{n+}/M
$E_{\text{M}^{n+}/\text{M}}^0$	potentiel standard du couple M^{n+}/M (V)
ESH	électrode standard d'hydrogène
ESS	électrode au sulfate mercurieux saturé
F	constante de Faraday (A s eq^{-1})

j	densité de courant (mA cm^{-2})
k^0	constante de vitesse de réaction standard de la réaction électrochimique ($\text{m s}^{-1} \text{ mole}^{-1}$)
n	nombre d'électrons transférés dans la réaction
m	nombre de ligands dans le complexe
R	constante des gaz parfait ($8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mole}^{-1}$)
T	température (K ou °C)
$t_{\text{dép}}$	temps de déposition (s)
v	vitesse de balayage (mV s^{-1})
v_{dis}	vitesse de balayage anodique de dissolution (mV s^{-1})

Symboles grecs

Définition

η	surtension (V)
β	coefficient de transfert de charge
β_n	constante globale de formation de l'espèce ML_m^{n+}
$\Omega_{\text{dép}}$	vitesse de rotation de l'électrode pendant la déposition (rpm)
Γ	coefficient d'activité

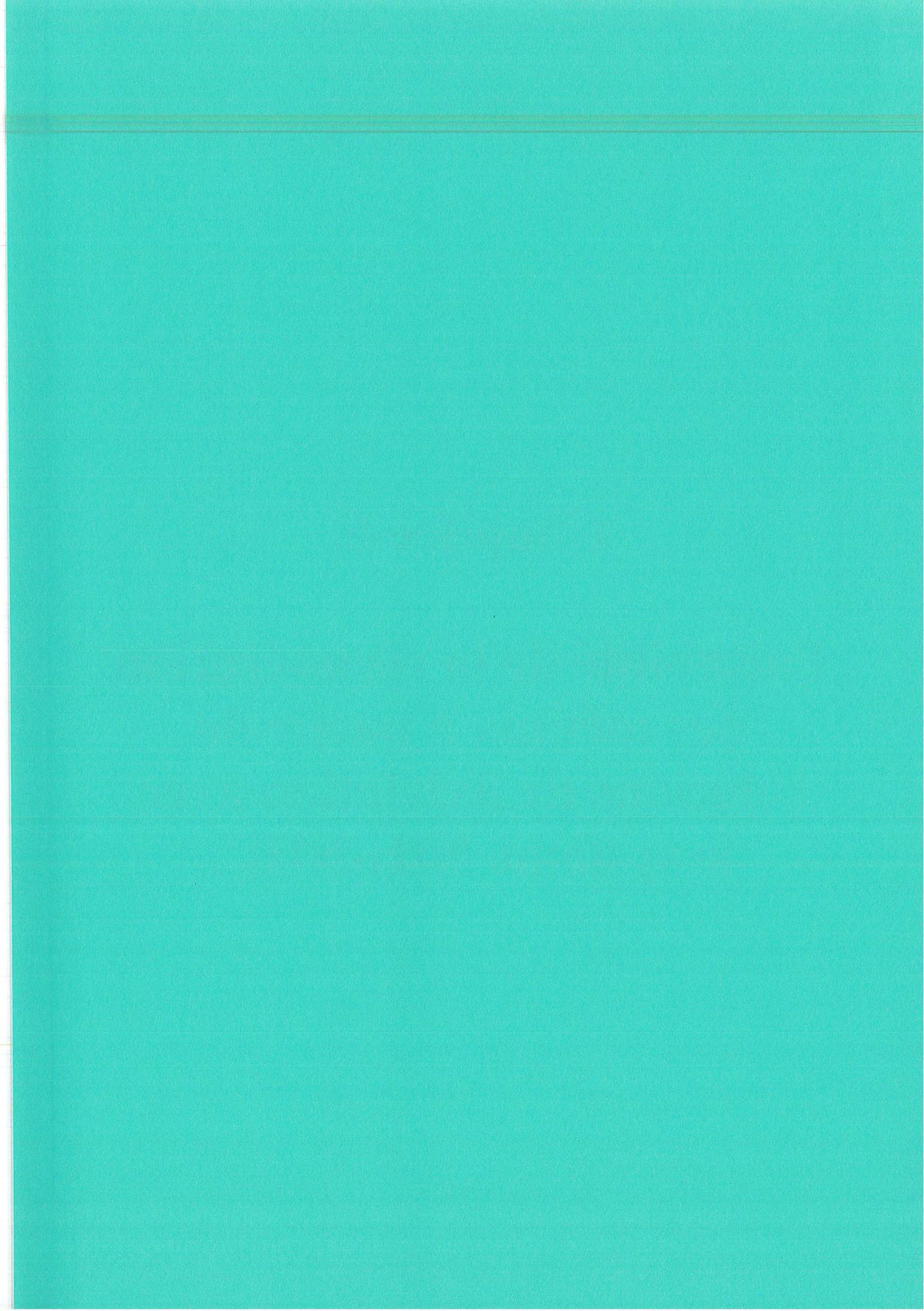
Bibliographie du Chapitre 5.

- [1]. A.J. Bard, L.R. Faulkner; "Chapter 6: Controlled potential microelectrode techniques-potential sweep methods" dans "Electrochemical methods: Fundamentals and application", John Wiley & Sons, U.S.A., 1980.
- [2]. Southampton Electrochemistry Group: R. Greef, R. Reat, L.M. Peter, D. Pletcher, J. Robinson; "Chapter 6: Potentiel sweep techniques and cyclic voltammetry" dans "Instrumental methods in electrochemistry", Ellis Horwood Limited, Chichester, 1985.
- [3]. B. Tremillon; "Electrochimie analytique et réactions en solution", Vol. II, Chapitre IX, Masson, Paris, 1993.
- [4]. V.D. Jović, R.M. Zejnilović, A.R. Despić, J.S. Stevanović; "Characterization of electrochemically formed thin layers of binary alloys by linear sweep voltammetry", *J. Appl. Electrochem.*, **18** (1988) 511-520.
- [5]. F. Elkhatabi, M. Sarret, C. Müller; " Chemical and phase compositions of zinc+nickel alloys determined by stripping techniques", *J. Electroanal. Chem.*, **404** (1996) 45-53.
- [6]. M. Pushpavanam, K. Balakrishnam; "Zinc-Nickel alloy deposition in the presence of citrate ions", *J. Appl. Electrochem.*, **26** (1996) 1065-1069.

- [7]. Z. Wu, L. Fedrizzi, P.L. Bonora; "Electrochemical studies of zinc-nickel codeposition in chloride baths", *Surface and Coatings Technology*, **85** (1996) 170-174.
- [8]. Y.P. Lin, R. Selman; "Electrodeposition of corrosion-resistant Ni-Zn Alloy. I. Cyclic Voltammetric Study", *J. Electrochem. Soc.*, **140** (1993) 1299-1303.
- [9]. M. Fleischmann and A. Saraby-Reintjes; "The simultaneous deposition of nickel and hydrogen on vitreous carbon", *Electrochimica Acta*, **29** (1984) 69-75.
- [10]. W.G. Proud, E. Gomez, E. Sarret, E. Valles, C. Müller; "Influence of pH on nickel electrodeposition at low nickel (II) concentrations", *J. Appl. Electrochem.*, **25** (1995) 770-775.
- [11]. E. Gómez, C. Müller, W.G. Proud, E. Valles; "Electrodeposition of nickel on vitreous carbon: influence of potential on deposit morphology", *J. Appl. Electrochem.*, **22** (1992) 872-876.
- [12]. R. Ragauskas, V. Leuksminas; "Possible reason for the peak appearing in polarisation curves for nickel ion discharge in chloride solutions", *Sov. Electrochem.*, **24** (1988) 675-682.
- [13]. S. Swathirajaan; *J. Electrochem. Soc.*, **133** (1986) 671-680.
- [14]. M.A. Pech-Canul, R. Ramanauskas, L. Maldonado; *Electrochim. Acta*, **42** (1997) 255-260.
- [15]. I. Epelboin, R. Wiart; "Mechanism of the Electrocrystallization of Nickel and Cobalt in Acidic Solution", *J. Electrochem Soc.*, **118** (1971) 1577-1582.
- [16]. A. Saraby-Reintjes and M. Fleischmann; "Kinetics of Electrodeposition of Nickel from Watts Baths", *Electrochimica Acta*, **29** (1984) 557-566.
- [17]. A. Brenner; "Chapter 7: Structure of Electrodeposited Alloys" dans "Electrodeposition of Alloys: Principles and practice", Vol. I, Academic press, New York and London, 1963.
- [18]. V.D. Jović, A.R. Despić, J.S. Stevanović, S. Spaić; "Identification of intermetallic compounds in Electrodeposited copper-cadmium alloys by electrochemical techniques", *Electrochimica Acta*, **34** (1989) 1093-1102.
- [19]. A. Despić; "Chapitre 7: Deposition and Dissolution of metals and Alloys. Part B: Mechanisms, Kinetics, texture, and Morphology" dans "Comprehensive Treatise of Electrochemistry", édité par B.E. Conway, J.O'M. Bockris, E. Yeager, S.U.M. Khan, R.E. White, Plenum Press, New York, 1983., pp. 452.

Chapitre 6.

**Faisabilité de la récupération
des métaux à partir de
solutions de lixiviation avec
le système $\text{NH}_3\text{-NH}_4^+$.**



6. Faisabilité de la récupération des métaux à partir de solutions de lixiviation avec le système $\text{NH}_3\text{-NH}_4^+$.

Une possible utilisation des solutions de lixiviation ammoniacales produites peut être la fabrication de revêtements métalliques. La mise au point d'un bain à base de sels de zinc et de nickel et d'ammoniac devrait être envisagée. Ce chapitre a pour objectif de déterminer les propriétés des dépôts d'alliages obtenus à partir de solutions ammoniacales, en comparaison avec ce que l'on pourrait obtenir à partir de bains d'électrodéposition plus classiques.

La déposition a été étudiée, à partir de différents bains synthétiques visant à simuler les solutions de lixiviation. Trois caractéristiques de la déposition de l'alliage sont discutées: teneur en nickel, densités de courant partielles en fonction du potentiel et aspect du dépôt. Un aspect supplémentaire du procédé de récupération par lixiviation-déposition qu'il convient d'aborder est le risque potentiel soulevé par la présence d'ammoniac dans le ciel gazeux de la cellule: ce point fait l'objet du dernier paragraphe de ce chapitre.

6.1 Méthode expérimentale.

6.1.1 Matériel utilisé.

Les essais expérimentaux ont été effectués dans la cellule à trois électrodes d'une capacité de 100 ml, décrite au chapitre précédent. La surface de l'électrode de travail à disque tournant était en or ou en platine. La contre-électrode était une grille de titane platinée et le potentiel imposé a été mesuré par rapport à une électrode au calomel saturée (ECS). La cellule était thermostatée et la température de l'électrolyte était réglée à l'aide d'un bain thermostaté à 25°C ($\pm 0.5^\circ\text{C}$). Comme précédemment, un potentiostat PAR EGG 273A assurait la fonction d'alimentation en courant et le contrôle du potentiel d'électrode ou du courant global. Un micro-ordinateur de type PC était relié au système pour l'acquisition et le traitement des données.

La préparation de la surface du substrat avant les expériences constitue une étape importante. Dans ce travail, entre chaque expérience, la surface de l'électrode de travail a été soigneusement polie sur support feutré avec de la pâte diamantée (Lyon ESCIL) de granulométrie successivement de 6, 3 puis $1\ \mu\text{m}$, et rincée dans l'eau afin d'éliminer toute impureté.

6.1.2 Solutions et réactifs.

Cette étude avait pour objet l'examen de la faisabilité de la déposition à partir de solutions ammoniacales de sels de zinc et de nickel. Comme pour le chapitre précédent, nous avons comparé le bain ammoniacal au bain chlorure d'ammonium avec un pH égal à 5.

Nous avons également étudié l'effet de l'acide borique sur la teneur en nickel dans les alliages obtenus. Selon la littérature, l'acide borique est utilisé dans l'électrodéposition de ces alliages comme un tampon pour éviter une augmentation locale du pH au niveau de la surface de l'électrode (même si le pKa de l'acide est voisin de 9) et augmenter la quantité de Ni déposée [1] et selon Hoare [2], l'acide borique joue le rôle d'un catalyseur homogène et diminue la surtension de déposition du nickel.. Toutefois le rôle du H_3BO_3 est encore sujet à controverse. Trois bains électrolytiques ont été préparés à partir de réactifs Prolabo®, et d'eau permutée: le tableau 6.1 donne la composition chimique des divers bains.

Tableau 6.1 Composition chimique des bains utilisés.

Bains	Composition	pH	κ ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
NH_4Cl	0.22 M $ZnCl_2$ + 0.12 M $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ + 4 M NH_4Cl	5	0.378
$NH_4Cl-H_3BO_3$	0.22 M $ZnCl_2$ + 0.12 M $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ + 4 M NH_4Cl + 30g/l H_3BO_3	5	
NH_4Cl-NH_3	0.22 M $ZnCl_2$ + 0.12 M $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ + 0.6 M NH_4Cl + 3.4M NH_3	10	0.127

6.1.3 Techniques utilisées

Des essais préliminaires de voltamétrie linéaire à faible vitesse de balayage ont été réalisés sur disque tournant, afin d'enregistrer des courbes intensité-potential en régime stationnaire. Malgré la mise au point de la technique de préparation de la surface de l'électrode et des tentatives de former des pré-dépôts avant d'effectuer le balayage en potentiel, les courbes i-E obtenues présentaient une médiocre reproductibilité et nous avons préféré travailler en mode galvanostatique, comme expliqué ci-dessous. Dans certains cas, les résultats obtenus en mode potentiostatique ont été utilisés pour compléter la gamme de densités de courant étudiées.

Des dépôts d'alliage ont été réalisés à la surface du disque tournant fraîchement nettoyé à densité de courant fixée. Le temps de déposition a été choisi afin de permettre la formation d'un dépôt d'une épaisseur théorique comprise entre 2 et 10 μm , selon la densité de courant, et le potentiel d'électrode était enregistré lors de l'essai. Dans la plupart des cas, le potentiel variait sensiblement pendant une durée comprise entre 10 et 30 secondes pour atteindre une valeur relativement stable. Les valeurs du potentiel d'électrode données dans ce chapitre sont les valeurs stationnaires obtenues lors des essais, sans correction de la chute ohmique.

Pour éliminer l'oxygène dissous, un débit d'azote traverse la solution pendant 20 minutes avant le démarrage de l'essai. Certains dépôts préparés ont été observés par microscopie à balayage (JEOL) afin d'estimer l'influence des conditions opératoires sur la morphologie du dépôt.

Par ailleurs, la composition chimique des alliages électrodéposés a été déterminée comme suit: les dépôts ont été dissous dans une solution d'acide nitrique et les solutions recueillies ont été analysées à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption atomique (Varian AA-20). En utilisant la loi de Faraday, les courants partiels du zinc et du nickel ont pu être estimés pour chaque essai. La différence entre le courant imposé et la somme des courants partiels de dépôt de zinc et de nickel a fourni une estimation du courant partiel de dégagement d'hydrogène. Les valeurs de ces différents courants ont été reportées en fonction du potentiel stationnaire, fournissant ainsi des courbes de polarisation.

6.2 Dépôt de zinc-nickel sur l'électrode à disque tournant.

Les effets de la composition chimique des bains sur la teneur du nickel présent dans les alliages ont été étudiés dans un large intervalle de densité de courant ($10 - 280 \text{ mA cm}^{-2}$). Les résultats de la figure 6.1 montrent l'influence de ce paramètre en fonction de la densité de courant. Le graphe illustre que, dans les trois cas, la quantité de nickel déposée diminue avec la densité de courant en deçà de 100 mA cm^{-2} . Un minimum assez plat de la teneur de nickel est observé vers 120 mA cm^{-2} et des teneurs plus élevées sont obtenues à des densités de courant supérieures.

Les positions des courbes indiquent qu'aux conditions opératoires considérées, la fraction molaire de zinc dans le dépôt est supérieure à celle de cet élément dans le bain électrolytique: ainsi la codépôt de zinc et de nickel est de type anormal dans l'intervalle de densités de courant considéré. La zone de transition mentionnée dans d'autres travaux (chapitre 4) n'est pas visible probablement parce qu'elle se situe vraisemblablement dans un domaine de densité de courant trop faible pour être observée dans nos conditions.

La teneur de nickel présent dans l'alliage dépend du type de bain utilisé. Avec le bain simple de chlorure d'ammonium à un $\text{pH} = 5$, à de moyennes densités de courant ($75-200 \text{ mA cm}^{-2}$), la quantité de nickel déposée était relativement faible (5-7%). Cependant cette teneur varie de 10-16 % à de plus faibles densités de courant (figure 6.1). Pour le bain acide qui contient de l'acide borique, la teneur en nickel est un peu augmentée à 8-12% dans la région des moyennes densités de courant, tandis qu'à faibles densités de courant, la fraction de nickel varie entre 12 et 22%. La présence d'acide borique permet une appréciable augmentation de la teneur en nickel, en particulier pour des grandes densités de courant: l'effet positif de l'acide borique a été préalablement mis en évidence [2-3].

Avec le bain complexé, la teneur en nickel est davantage constante et on observe que dans l'intervalle $50-200 \text{ mA cm}^{-2}$, le dépôt renferme de 14 à 16 % de nickel. Considérant cette teneur en nickel, nous avons supposé que ces alliages étaient formés des phases δ et η , ou de la phase γ , avec une grande résistance à la corrosion. A des densités de courant plus faibles, la teneur est de l'ordre de 23%, et à des densités supérieures à 200 mA cm^{-2} la teneur est environ

18%. Des alliages avec une teneur en nickel de 18% correspondent à la phase γ , avec une stoechiométrie proche de Ni_5Zn_{21} .

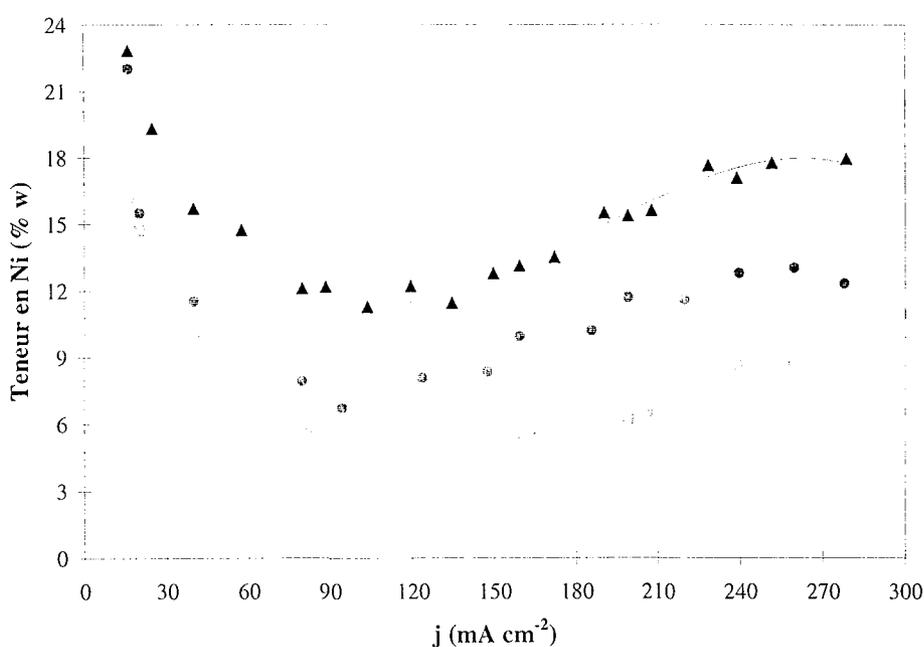


Figure 6.1 Effet de la densité de courant sur la teneur de nickel dans les dépôts, (■) 0.22 M de $ZnCl_2$ + 0.12 M $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ + 4 M de NH_4Cl , pH= 5, (●) 0.22 M de $ZnCl_2$ + 0.12 M $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ + 4 M de NH_4Cl + 30 g L^{-1} H_3BO_3 , pH= 5, (▲) 0.22 M de $ZnCl_2$ + 0.12 M $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ + 3.4 M NH_3 + 0.6 M de NH_4Cl , pH= 10. T= 25°C, $\Omega_{dép}$ = 1000 tours/min .

6.3 Courbes de polarisation à l'état stationnaire.

La figure 6.2 montre les courbes de polarisation obtenues à différents courants appliqués pour la déposition de l'alliage à partir des différents bains étudiés à 25°C. L'électrode tournait dans tous les cas à 1000 tours/min. Les variations des courbes de polarisation sont cohérentes avec les résultats déjà publiés: la déposition de l'alliage à pH= 5 commence environ à -1.15 V/ECS et, en ajoutant de l'acide borique, on observe que la courbe de polarisation se déplace de 30 mV vers de potentiels plus cathodiques. En présence d'ammoniac à un pH= 10, la déposition de l'alliage commence à -1380 mV/ECS et comme nous l'avons expliqué dans le chapitre précédent, le changement est dû à l'effet de la complexation des ions Zn^{2+} et Ni^{2+} avec l'ammoniac.

En supposant une valeur de coefficient de diffusion des deux espèces électroactives à $5 \cdot 10^{-10} m^2 s^{-1}$ et une viscosité cinématique de $10^{-6} m^2 s^{-1}$, et en prenant en compte les concentrations des cations dans la solution, il est possible d'estimer les densités de courant limite des deux dépositions. Les densités théoriques sont respectivement égales à 166 et 91 $mA\ cm^{-2}$ pour le zinc et le nickel. En considérant que les deux espèces diffusent indépendamment l'une de l'autre, la densité de courant limite théorique a été définie comme la somme des deux et estimée à 257 $mA\ cm^{-2}$.

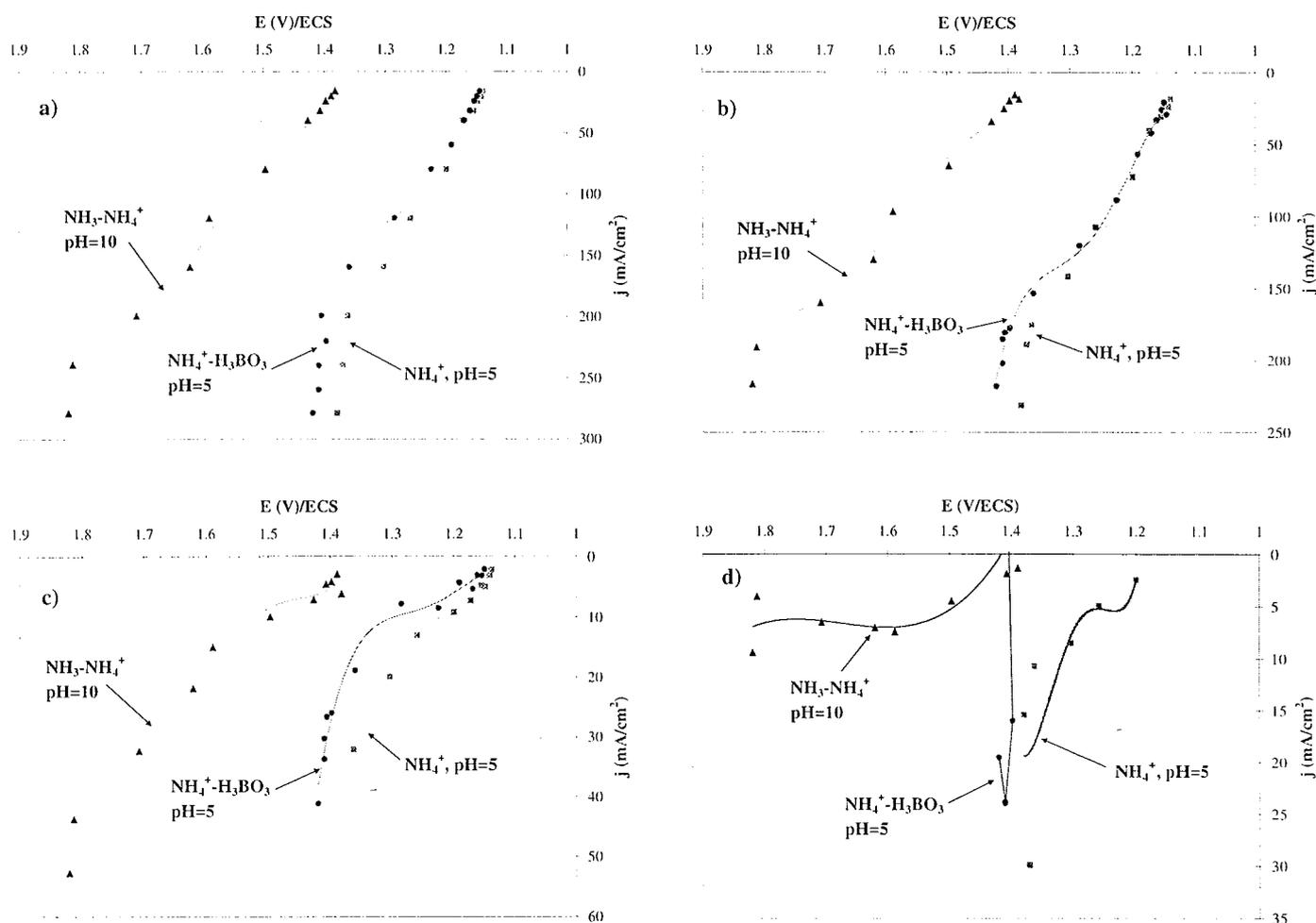


Figure 6.2 Courbes de polarisation stationnaires pour les trois électrolytes utilisés, $T= 25^\circ\text{C}$, $\Omega= 1000$ rpm. (■) 0.22 M de ZnCl_2 + 0.12 M $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 4 M de NH_4Cl , pH= 5, (●) 0.22 M de ZnCl_2 + 0.12 M $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 4 M de NH_4Cl + 30 g L⁻¹ de H_3BO_3 , pH= 5, (▲) 0.22 M de ZnCl_2 + 0.12 M $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 3.4 M NH_3 + 0.6 M de NH_4Cl , pH= 10. a) Déposition des alliages, b) Zn déposé, c) Ni déposé, d) Dégagement d'hydrogène.

Pour la déposition de l'alliage dans les deux bains acides on observe un plateau assez mal défini autour de -1.28 V et -1.3 V/ECS pour le bain NH_4Cl et $\text{NH}_4\text{Cl-H}_3\text{BO}_3$ respectivement. Pour le bain ammoniacal, un épaulement du courant est observé autour de 220 mA cm⁻², valeur assez voisine de l'estimation de la densité de courant limite. Pour le zinc, des plateaux modérément bien définis sont observés dans les trois milieux. Quant au nickel, comme on pouvait s'y attendre, les plateaux de courant limite diffusionnel ne sont observés pour aucun des trois bains.

La détermination des valeurs de l'intensité du courant correspondant au dégagement d'hydrogène, obtenue par soustraction des intensités des courants de déposition du zinc, du nickel au courant global est assez imprécise. On observe des valeurs assez élevées du courant partiel de dégagement d'hydrogène à forte polarisation à partir des deux bains acides. En milieu ammoniacal, le dégagement d'hydrogène est assez peu important et relativement

constant. Ainsi le rendement faradique en alliage atteint 96 % à 200 mA cm^{-2} environ contre 80-90 % à partir des deux bains acides à $\text{pH} = 5$.

6.4 Aspects des dépôts.

Les électrodépôts obtenus à différentes conditions opératoires ont été observés. Les figures 6.3 et 6.4 présentent les clichés, obtenus par microscopie de balayage électronique, de l'alliage zinc-nickel préparé à faible densité de courant et à partir du bain ammoniacal sur une électrode en nickel à différentes résolutions. On observe que, pour ces conditions de déposition, la morphologie du dépôt présente quelques imperfections mais la surface est généralement uniforme.

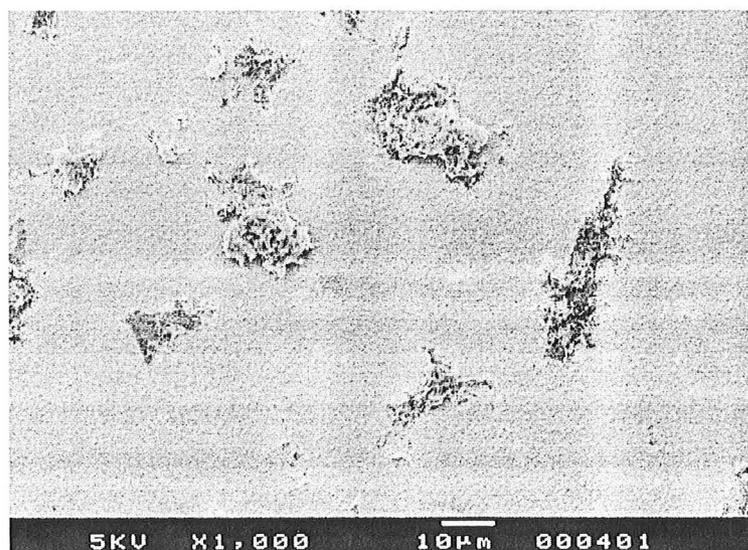


Figure 6.3 $j_{\text{appl}} = 23.8 \text{ mA/cm}^2$, $\text{Zn(II)-Ni(II)-NH}_4\text{Cl-NH}_3$, $\text{pH} = 10$, $\text{pNH}_3' = -0.6$, $t_{\text{dép}} = 640 \text{ s}$, $E_{\text{mesuré}} = -1.3 \text{ V/ECS}$, $\Omega = 1000 \text{ rpm}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $10 \mu\text{m}$ de résolution.

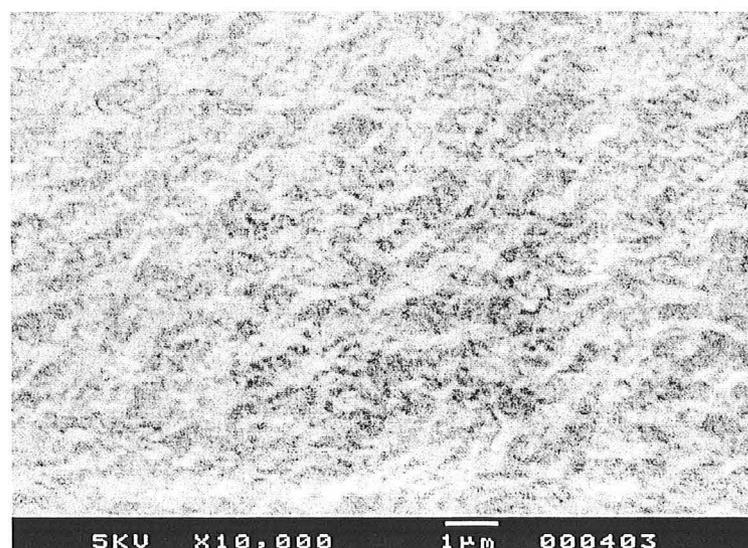


Figure 6.4 $j_{\text{appl}} = 23.8 \text{ mA/cm}^2$, $\text{Zn(II)-Ni(II)-NH}_4\text{Cl-NH}_3$, $\text{pH} = 10$, $\text{pNH}_3' = -0.6$, $t_{\text{dép}} = 640 \text{ s}$, $E_{\text{mesuré}} = -1.3 \text{ V/ECS}$, $\Omega = 1000 \text{ rpm}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $1 \mu\text{m}$ résolution.

La figure 6.5 présente la morphologie du dépôt obtenu à une densité de courant plus élevée ($j_{\text{appl}} = 159.2 \text{ mA/cm}^2$). Il apparaît clairement que l'alliage de zinc-nickel contient moins d'imperfections par rapport à celui obtenu à faible densité de courant: on peut donc penser que l'alliage est d'une qualité supérieure à d'assez fortes densités de courant. La photo 6.6 correspond au même dépôt mais avec une résolution de $1 \mu\text{m}$.

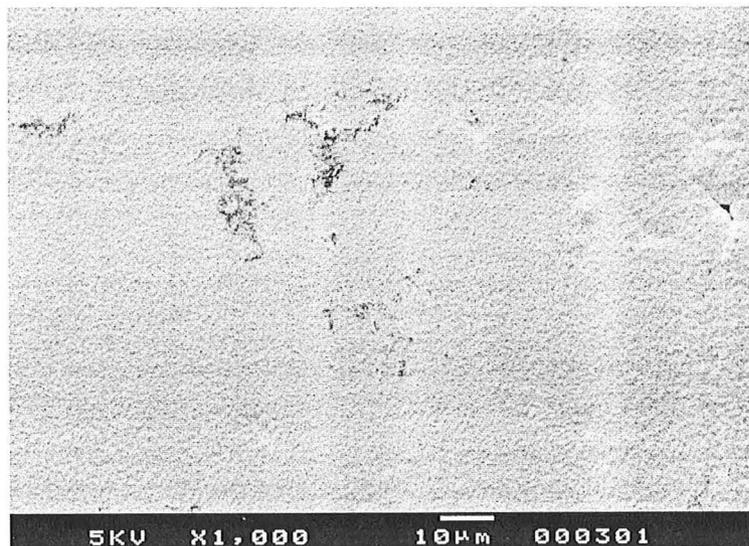


Figure 6.5 $j_{\text{appl}} = 159.2 \text{ mA/cm}^2$, $\text{Zn(II)-Ni(II)-NH}_4\text{Cl-NH}_3$, $\text{pH} = 10$, $\text{pNH}_3' = -0.6$, $t_{\text{dép}} = 120 \text{ s}$, $E_{\text{mesuré}} = -1.614 \text{ V/ECS}$, $\Omega = 1000 \text{ rpm}$, $T = 25^\circ\text{C}$.

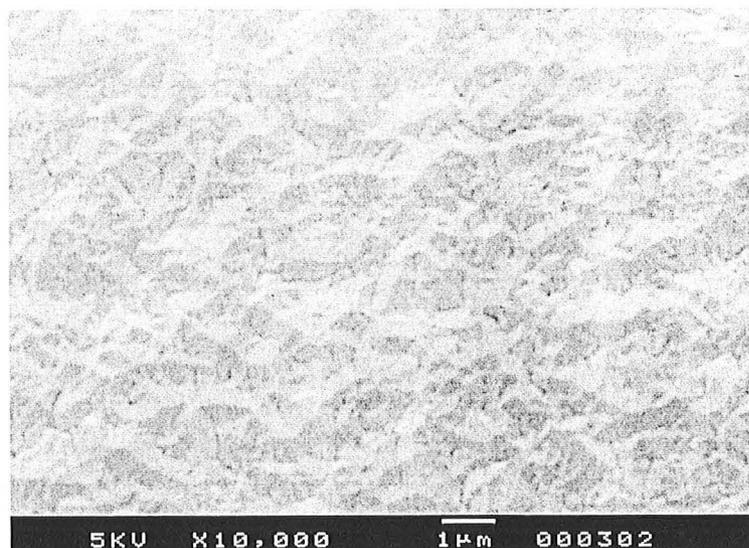


Figure 6.6 $j_{\text{appl}} = 159.2 \text{ mA/cm}^2$, $\text{Zn(II)-Ni(II)-NH}_4\text{Cl-NH}_3$, $\text{pH} = 10$, $\text{pNH}_3' = -0.6$, $t_{\text{dép}} = 120 \text{ s}$, $E_{\text{mesuré}} = -1.614 \text{ V/ECS}$, $\Omega = 1000 \text{ rpm}$, $T = 25^\circ\text{C}$.

La figure 6.7 montre l'aspect d'un dépôt à partir du bain de chlorure d'ammonium avec l'acide borique avec une résolution de $10 \mu\text{m}$. Ce dépôt est également déposé sur une électrode en nickel à faible densité de courant (23 mA cm^{-2}). On observe que l'alliage

présente une morphologie moins compacte que celui préparé à partir du bain ammoniacal même si on observe moins d'imperfections (figure 6.3). A une résolution plus puissante (figure 6.8) il est facile de noter que le dépôt est constitué de granules, peut être en raison du faible dégagement d'hydrogène qui se produit pendant l'électrodéposition de l'alliage et qui reste au-dessous des couches du dépôt.

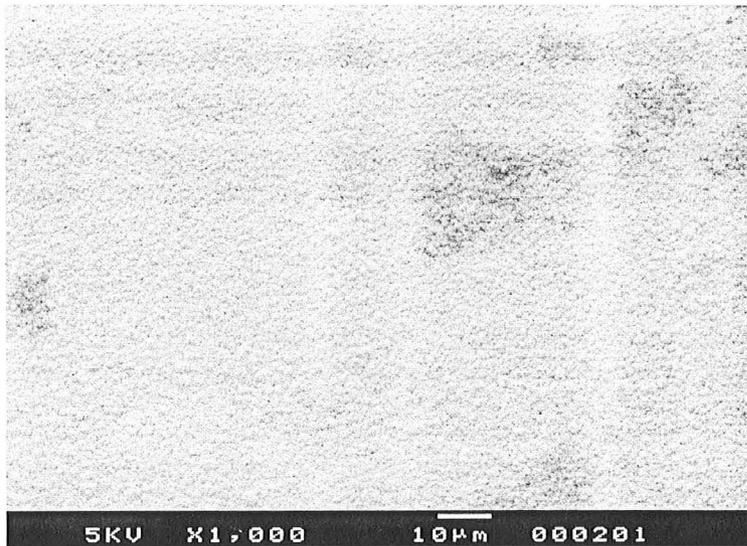


Figure 6.7 $j_{\text{appl}} = 23.8 \text{ mA/cm}^2$, Zn(II)-Ni(II)- $NH_4Cl-H_3BO_3$, pH= 5, $pNH_3' = -0.6$, $t_{\text{dép}} = 640 \text{ s}$, $E_{\text{mesuré}} = -1.155 \text{ V/ECS}$, $\Omega = 1000 \text{ rpm}$, $T = 25^\circ\text{C}$.

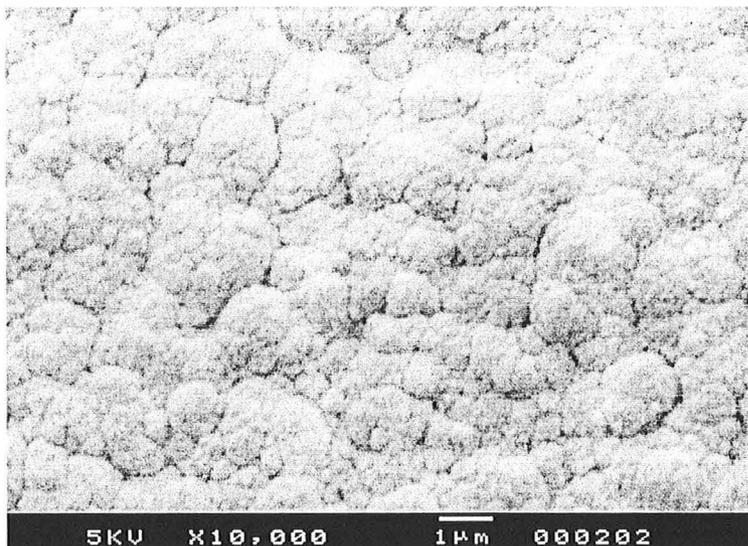


Figure 6.8 $j_{\text{appl}} = 23.8 \text{ mA/cm}^2$, Zn(II)-Ni(II)- $NH_4Cl-H_3BO_3$, pH= 5, $pNH_3' = -0.6$, $t_{\text{dép}} = 640 \text{ s}$, $E_{\text{mesuré}} = -1.155 \text{ V/ECS}$, $\Omega = 1000 \text{ rpm}$, $T = 25^\circ\text{C}$.

Les figures 6.9 et 6.10 correspondent au dépôt dans le même type de bain mais à moyennes densités de courant (159 mA cm^{-2}). La surface de l'alliage présente une série de cratères d'un aspect très irrégulier. Il semblerait qu'il se forme de l'hydrogène à 159 mA cm^{-2} , même si au potentiel mesuré (figure 6.2 d) la valeur de courant estimée par différence est très basse. Cette

morphologie serait donc due à l'hydrogène qui dégage pendant la réduction des métaux sur la surface de l'électrode et qui s'échappe vers le volume de la solution. La figure 6.10 correspond au même type de dépôt mais à une résolution de $1\mu\text{m}$.

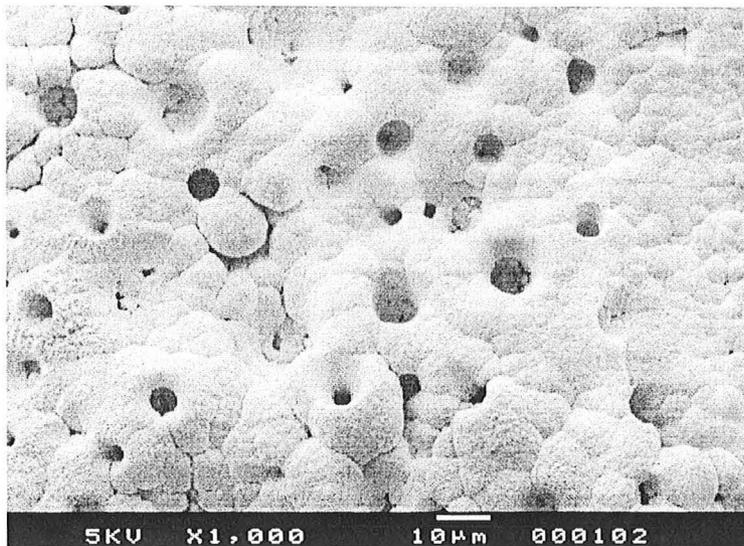


Figure 6.9 $j_{\text{appl}}= 159.2 \text{ mA/cm}^2$, $\text{Zn(II)-Ni(II)-NH}_4\text{Cl-H}_3\text{BO}_3$, $\text{pH}= 5$, $\text{pNH}_3' = -0.6$, $t_{\text{dép}}= 120 \text{ s}$, $E_{\text{mesuré}}=-1.365 \text{ V/ECS}$, $\Omega= 1000 \text{ rpm}$, $T= 25^\circ\text{C}$.

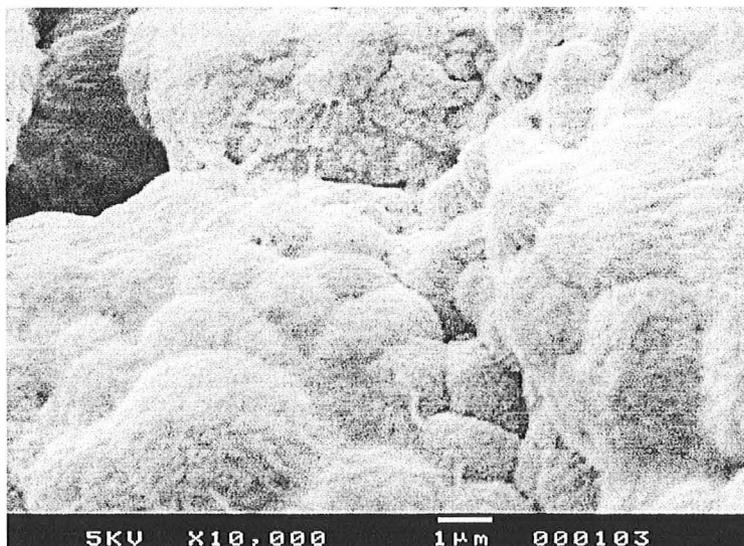


Figure 6.10 $j_{\text{appl}}= 159.2 \text{ mA/cm}^2$, $\text{Zn(II)-Ni(II)-NH}_4\text{Cl-H}_3\text{BO}_3$, $\text{pH}= 5$, $\text{pNH}_3' = -0.6$, $t_{\text{dép}}= 120 \text{ s}$, $E_{\text{mesuré}}= -1.365 \text{ V/ECS}$, $\Omega= 1000 \text{ rpm}$, $T=25^\circ\text{C}$.

Sur la base des résultats de la microscopie de balayage électronique obtenus, il est clair que les alliages qui présentent la meilleure surface de dépôt sont ceux obtenus à partir du bain ammoniacal, et à des densités de courant de l'ordre de 160 mA cm^{-2} , soit environ 60 % du courant limite estimé dans ces conditions.

6.5 Equilibre liquide-vapeur du système ammoniacal.

Puisque l'utilisation des bains complexés requièrent des quantités élevées d'ammoniac, il faut estimer la quantité de NH_3 qui pourrait polluer l'atmosphère. Il est en effet bien connu que l'ammoniac est un composé volatil et qu'il existe un équilibre entre la solution électrolytique et l'atmosphère au dessus de la solution.

Les interactions entre les différentes espèces dissoutes et l'ammoniac jouent un rôle important sur la pression de vapeur de NH_3 . Le comportement de solutions contenant des espèces ioniques peut être sensiblement différent de celui des solutions idéales. L'écart à l'idéalité est la conséquence des importantes interactions existant entre les différentes espèces dans la solution. La particularité de ce comportement résulte de l'association des interactions qui peuvent être d'origines très diverses.

Ainsi, les difficultés que l'on peut rencontrer pour le calcul de certaines propriétés électrolytiques proviennent du fait qu'il faut exprimer chaque contribution indépendante de cet écart à l'idéalité à l'aide de grandeurs thermodynamiques.

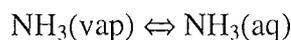
En effet, les interactions des solutions électrolytiques sont supposées être la somme de deux contributions: la première, souvent la plus importante des deux, résulte des forces électrostatiques entre les ions. La seconde est la conséquence des forces s'exerçant entre toutes les espèces présentes (ion-molécule, molécule-molécule) avec leur environnement immédiat dans un volume fini; ces forces correspondent à des interactions de type van der Waals.

Un électrolyte faible, comme l'ammoniaque en phase liquide, est présent en solution sous formes moléculaire et ionique. L'équilibre chimique entre ces deux formes est donné par la constante d'équilibre de dissociation K et l'équilibre liquide-vapeur est caractérisé par la constante de Henri (H). La dissociation de l'électrolyte dans la phase vapeur n'est appréciable qu'à des températures élevées et sera par conséquent négligée dans ce travail.

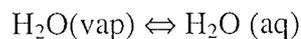
Nous allons établir les relations thermodynamiques caractéristiques du bain d'électrodeposition complexé par l'ammoniac. La non-idéalité de la solution liquide est décrite par le modèle de Pitzer employé pour un électrolyte concentré multiconstituant [4,5,6]. Dans cette partie on présente les résultats des calculs numériques des coefficients d'activité des différentes espèces et la composition du bain d'électrodeposition. On a pris en compte les différents équilibres de formation de complexes en solution ainsi que les équilibres liquide-vapeur à l'aide des relations de Krichevsky et Kasarnovsky [7].

6.5.1 Equilibres thermodynamiques.

a) Equilibre liquide-vapeur:



$$y_{NH_3} \phi_{NH_3} P = m_{NH_3} \gamma_{NH_3} H_{NH_3} \exp\left(\frac{\bar{V}_{NH_3} (P - P_w^s)}{RT}\right) \quad (6.1)$$



$$y_{H_2O} \phi_w P = a_w P_w^s \phi_w^s \exp\left(\frac{\bar{V}_w (P - P_w^s)}{RT}\right) \quad (6.2)$$

b) Autodissociation du solvant:



$$K_w = \frac{a_{OH^-} a_{H^+}}{a_{H_2O}} = \frac{\gamma_{OH^-} \gamma_{H^+}}{a_w} m_{OH^-} m_{H^+} \quad (6.3)$$

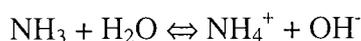
La constante **d'autodissociation** du solvant aqueux est donnée par la relation proposée par Edwards [5]:

$$\ln K_w = -\frac{13445.9}{T} - 22.4773 \ln T + 140.932 \quad (6.4)$$

$K_w [=]$ mole kg^{-1} d'eau

$T [=]$ K

c) Dissociation de l'ammoniac:



$$K_{NH_3} = \frac{a_{NH_4^+} a_{OH^-}}{a_{NH_3} a_{H_2O}} = \frac{\gamma_{NH_4^+} \gamma_{OH^-}}{\gamma_{NH_3} a_w} \frac{m_{NH_4^+} m_{OH^-}}{m_{NH_3}} \quad (6.5)$$

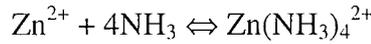
La constante de **dissociation** de l'ammoniac en fonction de la température est donnée par [5]

$$\ln K_{NH_3} = -\frac{3335.7}{T} + 1.4971 \ln T - 0.0370566T + 2.76 \quad (6.6)$$

$K [=]$ mole kg^{-1} d'eau

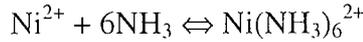
$T [=]$ K

d) Formation du complexe de zinc avec l'ammoniac:



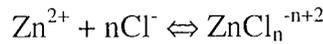
$$K_{Zn(NH_3)_4^{2+}} = \frac{a_{Zn(NH_3)_4^{2+}}}{a_{Zn^{2+}} a_{NH_3}^4} = \frac{\gamma_{Zn(NH_3)_4^{2+}} m_{Zn(NH_3)_4^{2+}}}{\gamma_{Zn^{2+}} m_{Zn^{2+}} (\gamma_{NH_3} m_{NH_3})^4} \quad (6.7)$$

e) Formation du complexe de nickel avec l'ammoniac:



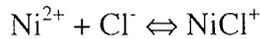
$$K_{Ni(NH_3)_6^{2+}} = \frac{a_{Ni(NH_3)_6^{2+}}}{a_{Ni^{2+}} a_{NH_3}^6} = \frac{\gamma_{Ni(NH_3)_6^{2+}} m_{Ni(NH_3)_6^{2+}}}{\gamma_{Ni^{2+}} m_{Ni^{2+}} (\gamma_{NH_3} m_{NH_3})^6} \quad (6.8)$$

f) Formation des complexes $ZnCl_n^{-n+2}$:



$$K = \frac{a_{ZnCl_n^{-n+2}}}{a_{Zn^{2+}} a_{Cl^-}^n} = \frac{\gamma_{ZnCl_n^{-n+2}} m_{ZnCl_n^{-n+2}}}{\gamma_{Zn^{2+}} m_{Zn^{2+}} (\gamma_{Cl^-} m_{Cl^-})^n} \quad (6.9)$$

g) Formation du complexe $NiCl^+$:



$$K_{NiCl^+} = \frac{a_{NiCl^+}}{a_{Ni^{2+}} a_{Cl^-}} = \frac{\gamma_{NiCl^+} m_{NiCl^+}}{\gamma_{Ni^{2+}} m_{Ni^{2+}} \gamma_{Cl^-} m_{Cl^-}} \quad (6.10)$$

Les valeurs des constantes de formation ou complexation **K** de différentes espèces sont présentées dans le tableau 6.2.

Tableau 6.2 Valeurs des constantes de **formation** de différents complexes utilisés.

Espèces	K (mole ⁻¹ kg)
$Zn(NH_3)_4^{2+}$	$10^{9.06} \times \rho_{sol}^4$
$Ni(NH_3)_6^{2+}$	$10^{8.49} \times \rho_{sol}^6$
$ZnCl^+$	$10^{0.4} \times \rho_{sol}$
$ZnCl_2$	$10^{0.6} \times \rho_{sol}^2$
$ZnCl_3^-$	$10^{0.5} \times \rho_{sol}^3$
$ZnCl_4^{2-}$	$10^{0.2} \times \rho_{sol}^4$
$NiCl^+$	$10^{0.0} \times \rho_{sol}$

* ρ_{sol} [=] kg L⁻¹

6.5.2 Paramètres de la corrélation de Pitzer pour évaluer les coefficients d'activité des espèces en solution.

Dans le sein de la solution liquide, on comptabilise 14 espèces chimiques dont deux sont moléculaires: m_{H^+} , m_{OH^-} , $m_{Zn^{2+}}$, m_{ZnCl^+} , $m_{ZnCl_3^-}$, $m_{ZnCl_4^{2-}}$, $m_{Zn(NH_3)_4^{2+}}$, $m_{Ni^{2+}}$, m_{NiCl^+} , $m_{Ni(NH_3)_6^{2+}}$, $m_{NH_4^+}$, m_{Cl^-} , $m_{NH_3(aq)}$, $m_{ZnCl_2(aq)}$. Nous avons supposé que les seuls complexes existant en solution sont $Zn(NH_3)_4^{2+}$ et $Ni(NH_3)_6^{2+}$. La phase gazeuse est supposée n'être composée que d'ammoniac et de vapeur d'eau et la pression totale était fixée à 1 atm: y_{NH_3} , y_{H_2O} . Ces concentrations en espèces sont les inconnues du système sauf pour l'eau.

Les coefficients γ_i décrivent les interactions physiques entre les espèces dans la phase liquide, ces interactions sont de trois types: molécule-molécule, molécule-ion et ion-ion. Pour l'effet de la composition dans la phase liquide, on utilise une expression de la théorie de Pitzer et utilisée avec succès par Edwards. Pour une espèce ionique i en solution la corrélation de Pitzer s'écrit [4,5]:

$$\ln \gamma_i = Z_i^2 f^\gamma + 2 \sum_j m_j B_{ij} + Z_i^2 \sum_j \sum_k m_j m_k B'_{jk} \quad (6.11)$$

Avec j et $k \neq H_2O$. Pour une espèce moléculaire "m" en solution, cette corrélation se simplifie en:

$$\ln \gamma_m = 2 \sum_j m_j B_{mj} \quad (6.12)$$

avec $j \neq H_2O$. Le terme f^γ caractérise les interactions électrostatiques ion-ion, à longue distance et est donnée par:

$$f^\gamma = -A_\phi \left[\frac{\sqrt{I}}{1 + 1.2\sqrt{I}} + \frac{1}{0.6} \ln(1 + 1.2\sqrt{I}) \right] \quad (6.13)$$

A_ϕ est le paramètre de Debye-Hückel. Le second et le troisième coefficients du Viriel, B_{ij} et B'_{ij} dans l'expression de l'enthalpie libre d'excès, sont reliées à la force ionique et aux paramètres d'interaction de Pitzer par:

$$B_{ij} = \beta_0 + \frac{2\beta_1}{\alpha_1^2 I} \left(1 - \left[(1 + \alpha\sqrt{I}) \exp(-\alpha\sqrt{I}) \right] \right) \quad (6.14)$$

$$B'_{ij} = \frac{2\beta_1}{\alpha_2^2 I^2} \left(-1 + \left(1 + \alpha\sqrt{I} + \frac{\alpha^2}{2} I \right) \exp(-\alpha\sqrt{I}) \right)$$

Le terme α_1 est égal à 2.0 pour des électrolytes 1-1, 2-1, 1-2, 3-1, 4-1 et 5-1, α_2 est égal à 0.0 pour ces électrolytes. Les électrolytes 2-2 requièrent une forme plus élaborée pour le deuxième coefficient du viriel [6]. L'activité de l'eau est calculée, selon l'approche d'Edwards [5] par:

$$\ln a_w = M_w \left(\frac{2A_\phi I^{1.5}}{1 + 1.2\sqrt{I}} - \sum \sum m_i m_j (\beta_0 + \beta_1 \exp(-2\sqrt{I})) \right) - M_w \sum m_i \quad (6.15)$$

i et j \neq H₂O

M_w = masse molaire de l'eau (0.018 kg mole⁻¹)

La force ionique de la solution est calculée par,

$$I = \frac{1}{2} \sum_j Z_j^2 m_j \quad (6.16)$$

Les coefficients d'interaction entre ions de même charge sont nuls. Dans le cas d'interactions faisant intervenir des molécules, le second paramètre d'interaction de Pitzer β_1 est pris égal à zéro. Les paramètres d'interaction β_0 entre molécules distinctes sont estimés par la moyenne arithmétique [5] des paramètres β_0 des molécules de même espèce (voir tableaux 6.3, 6.4 et 6.5). La règle d'additivité appliquée par Bromley [8] pour calculer les constantes d'interaction spécifiques pour les paires d'ions dans la corrélation étendue de Debye-Hückel a été reprise et étendue par Edwards [5,9] aux interactions ion - molécule.

Tableau 6.3 Paramètres des interactions ion-ion.

Paire ionique	β_0 (kg mole ⁻¹)	β_1 (kg mole ⁻¹)	Ref.	Supposé être au terme pour :
H ⁺ - OH ⁻	0.208	[†] 0.6544	[5]	
H ⁺ - Cl ⁻	0.1775	0.2945	[4]	
H ⁺ - ZnCl ₃ ⁻	0.1747	0.2931	[4]	H ⁺ - ClO ₄ ⁻
H ⁺ - ZnCl ₄ ²⁻	0.1747	0.2931	[4]	H ⁺ - ClO ₄ ⁻
NH ₄ ⁺ - OH ⁻	0.06	[†] 0.2016	[5]	
NH ₄ ⁺ - Cl ⁻	0.0522	0.1918	[4]	
NH ₄ ⁺ - ZnCl ₃ ⁻	0.0554	0.2775	[4]	Na ⁺ - ClO ₄ ⁻
NH ₄ ⁺ - ZnCl ₄ ²⁻	0.0554	0.2775	[4]	Na ⁺ - ClO ₄ ⁻
Zn ²⁺ - OH ⁻	0.1298	0.32	[4]	K ⁺ - OH ⁻
Zn ²⁺ - Cl ⁻	$\frac{3}{4} \times 0.3469$	$\frac{3}{4} \times 2.19$	[4]	
Zn ²⁺ - ZnCl ₃ ⁻	$\frac{3}{4} \times 0.6747$	$\frac{3}{4} \times 2.396$	[4]	Zn ²⁺ - ClO ₄ ⁻
Zn ²⁺ - ZnCl ₄ ²⁻	$\frac{3}{4} \times 0.6747$	$\frac{3}{4} \times 2.396$	[4]	Zn ²⁺ - ClO ₄ ⁻
Ni ²⁺ - OH ⁻	0.1298	0.32	[4]	K ⁺ - OH ⁻
Ni ²⁺ - Cl ⁻	$\frac{3}{4} \times 0.4639$	$\frac{3}{4} \times 2.108$	[4]	
[§] Ni ²⁺ - ZnCl ₃ ⁻	0.6747	2.396	[4]	$\frac{4}{3}$ (Zn ²⁺ - ClO ₄ ⁻)
[§] Ni ²⁺ - ZnCl ₄ ²⁻	0.6747	2.396	[4]	$\frac{4}{3}$ (Zn ²⁺ - ClO ₄ ⁻)
ZnCl ⁺ - OH ⁻	0.1298	0.32	[4]	K ⁺ - OH ⁻
ZnCl ⁺ - Cl ⁻	0.04835	0.2122	[4]	K ⁺ - Cl ⁻
ZnCl ⁺ - ZnCl ₃ ⁻	$\frac{3}{4} \times 0.6747$	$\frac{3}{4} \times 2.396$	[4]	Zn ²⁺ - ClO ₄ ⁻
ZnCl ⁺ - ZnCl ₄ ²⁻	$\frac{3}{4} \times 0.6747$	$\frac{3}{4} \times 2.396$	[4]	Zn ²⁺ - ClO ₄ ⁻

${}^{\S}NiCl^+ - OH^-$	$4/3 \times 0.1298$	$4/3 \times 0.32$	[4]	$4/3 (ZnCl^+ - OH^-)$
${}^{\S}NiCl^+ - Cl^-$	$4/3 \times 0.04835$	$4/3 \times 0.2122$	[4]	$4/3 (ZnCl^+ - Cl^-)$
${}^{\S}NiCl^+ - ZnCl_3^-$	0.6747	2.396	[4]	$4/3 (Zn^{2+} - ClO_4^-)$
${}^{\S}NiCl^+ - ZnCl_4^{2-}$	0.6747	2.396	[4]	$4/3 (Zn^{2+} - ClO_4^-)$
$Zn(NH_3)_4^{2+} - OH^-$	0	${}^{\forall}4/3 \times 0.6$	[4]	
$Zn(NH_3)_4^{2+} - Cl^-$	0	${}^{\forall}4/3 \times 0.6$	[4]	
$Zn(NH_3)_4^{2+} - ZnCl_3^-$	0	${}^{\forall}4/3 \times 0.6$	[4]	
$Zn(NH_3)_4^{2+} - ZnCl_4^{2-}$	0	0		
$Ni(NH_3)_6^{2+} - OH^-$	0	${}^{\forall}4/3 \times 0.6$	[4]	
$Ni(NH_3)_6^{2+} - Cl^-$	0	${}^{\forall}4/3 \times 0.6$	[4]	
$Ni(NH_3)_6^{2+} - ZnCl_3^-$	0	${}^{\forall}4/3 \times 0.6$	[4]	
$Ni(NH_3)_6^{2+} - ZnCl_4^{2-}$	0	0		

[†]Les coefficients β_1 dans le cas d'interaction entre ions sont décrits par la relation suivante [5]:

$$\beta_1 = 0.018 + 3.06 \beta_0$$

[§] $\beta_{Ni} = 4/3 \beta_{Zn}$, comme c'est le cas pour les sels obtenus par Pitzer et Mayorga [4].

[¶]Estimé à partir de la figure 4 [4].

Tableau 6.4 Paramètres des interactions molécule-ion [5].

Paire	β_0 (kg mole ⁻¹)	Supposé être au terme pour:
NH₃-ion		
NH ₃ - H ⁺	0.015	
NH ₃ - NH ₄ ⁺	0	
NH ₃ - Zn ²⁺	0.032	NH ₃ - S ²⁻
NH ₃ - Ni ²⁺	${}^{\S}4/3 \times 0.032$	$4/3 (NH_3 - Zn^{2+})$
NH ₃ - ZnCl ⁺	0	NH ₃ - NH ₄ ⁺
NH ₃ - NiCl ⁺	0	NH ₃ - NH ₄ ⁺
NH ₃ - Zn(NH ₃) ₄ ²⁺	0	NH ₃ - NH ₄ ⁺
NH ₃ - Ni(NH ₃) ₆ ²⁺	0	NH ₃ - NH ₄ ⁺
NH ₃ - OH ⁻	$0.227 - 1.47 \times 10^{-3}T + 2.6 \times 10^{-6}T^2$	
NH ₃ - Cl ⁻	$0.227 - 1.47 \times 10^{-3}T + 2.6 \times 10^{-6}T^2$	NH ₃ - OH ⁻
NH ₃ - ZnCl ₃ ⁻	$0.227 - 1.47 \times 10^{-3}T + 2.6 \times 10^{-6}T^2$	NH ₃ - OH ⁻
NH ₃ - ZnCl ₄ ²⁻	0.032	NH ₃ - S ²⁻
ZnCl₂-ion		
ZnCl ₂ - H ⁺	0.015	NH ₃ - H ⁺
ZnCl ₂ - NH ₄ ⁺	0	NH ₃ - NH ₄ ⁺
ZnCl ₂ - Zn ²⁺	0.032	NH ₃ - S ²⁻
ZnCl ₂ - Ni ²⁺	$4/3 \times 0.032$	$4/3 (NH_3 - Zn^{2+})$
ZnCl ₂ - ZnCl ⁺	0	NH ₃ - NH ₄ ⁺
ZnCl ₂ - NiCl ⁺	0	NH ₃ - NH ₄ ⁺
ZnCl ₂ - Zn(NH ₃) ₄ ²⁺	0	
ZnCl ₂ - Ni(NH ₃) ₆ ²⁺	0	

$ZnCl_2- OH^-$	$0.227-1.47 \times 10^{-3}T+2.6 \times 10^{-6}T^2$	$NH_3 - OH^-$
$ZnCl_2- Cl^-$	$0.227-1.47 \times 10^{-3}T+2.6 \times 10^{-6}T^2$	$NH_3 - OH^-$
$ZnCl_2- ZnCl_3^-$	$0.227-1.47 \times 10^{-3}T+2.6 \times 10^{-6}T^2$	$NH_3 - OH^-$
$ZnCl_2- ZnCl_4^{2-}$	0.032	$NH_3 - S^{2-}$

$^s\beta_{Ni} = 4/3 \beta_{Zn}$, comme pour le tableau précédent.

Tableau 6.5 Paramètres des interactions molécule-molécule.

Interaction molécule-molécule	
Paire	β_0 (mole ⁻¹ kg)
$NH_3 - NH_3$	0.017 [9]
$ZnCl_2-ZnCl_2$	0.017 ^t

^tEstimé comme NH_3-NH_3

Les différentes inconnues sont reliées les unes aux autres par un certain nombre de relations (présentées au-dessous) entre les équilibres liquide-vapeur et les équilibres chimiques de dissociation ou de formation de complexes:

a) Bilans de matière:

$$(m_{Zn})_{int} = (m_{ZnCl_2})_{int} = m_{ZnCl_2} + m_{Zn^{2+}} + m_{ZnCl^+} + m_{ZnCl_3^-} + m_{ZnCl_4^{2-}} + m_{Zn(NH_3)_4^{2+}} \quad (6.17)$$

$$(m_{Ni})_{int} = (m_{NiCl_2})_{int} = m_{Ni^{2+}} + m_{NiCl^+} + m_{Ni(NH_3)_6^{2+}} \quad (6.18)$$

$$(m_{NH_3})_{int} = \left[(m_{NH_3})_{int} + (m_{NH_4Cl})_{int} \right] \cdot x \rho = \left(\begin{array}{l} m_{NH_3(aq)} + m_{NH_4^+} \\ + 4m_{Zn(NH_3)_4^{2+}} + 6m_{Ni(NH_3)_6^{2+}} \end{array} \right) \cdot x \rho \quad (6.19)$$

$$+ \frac{y_{NH_3}}{\bar{V}_{gaz}}$$

$$(m_{Cl^-})_{int} = (m_{NH_4Cl})_{int} + 2(m_{ZnCl_2})_{int} + 2(m_{NiCl_2})_{int} = m_{Cl^-} + m_{ZnCl^+} + 2m_{ZnCl_2(aq)} + 3m_{ZnCl_3^-} + 4m_{ZnCl_4^{2-}} + m_{NiCl^+} \quad (6.20)$$

b) Electroneutralité:

$$m_{H^+} + 2m_{Zn^{2+}} + m_{ZnCl^+} + 2m_{Zn(NH_3)_4^{2+}} + 2m_{Ni^{2+}} + m_{NiCl^+} + 2m_{Ni(NH_3)_6^{2+}} + m_{NH_4^+} = m_{Cl^-} + m_{OH^-} + m_{ZnCl_3^-} + 2m_{ZnCl_4^{2-}} \quad (6.21)$$

c) Concentrations initiales:

Les molalités des espèces introduites (sous la forme de sels) sont estimées à partir des concentrations en sel et de la masse volumique de la solution estimée à partir de la méthode de Theliander et Grén [10] :

$$m_i = \frac{C_i}{\rho - \sum C_i M_i} \quad (6.22)$$

où l'indice i correspond aux espèces différentes de l'eau, C_i est la concentration de l'espèce i (mole L^{-1}), M_i est la masse molaire et ρ est la masse volumique de la solution (kg L^{-1}). Cette conversion est effectuée avant le calcul de la composition chimique de la solution électrolytique et a été effectuée pour ZnCl_2 , NiCl_2 , NH_3 et NH_4Cl .

d) Masse volumique de la solution électrolytique:

Nous avons déterminé la masse volumique de la solution électrolytique en utilisant l'algorithme développé par Theliander et Grén [10]. Ces auteurs proposent une méthode d'estimation de la masse volumique de la solution contenant jusqu'à six constituants salins; la relation finale obtenue est la suivante:

$$\rho = \rho_0 + \sum_i \text{CS}_i + \sum_i \text{CS}_i (K_i \sqrt{I} + L_i) \quad (6.23)$$

où ρ et ρ_0 représentent respectivement les masses volumiques de la solution réelle et de l'eau (kg m^{-3}). ρ est fonction des concentrations des sels CS_i (g L^{-1}), de chaque sel, de la force ionique de la solution I (mole L^{-1}), ainsi que des paramètres d'interaction K_i et L_i .

Les interactions entre les différents ions et la molécule d'eau, ainsi que leurs lois de variation avec la concentration et la température sont mal connues et nous avons opté pour un formalisme basé sur des constantes K_i et L_i , facilement estimables à partir de la masse volumique de solutions aqueuses d'un sel. L'analyse des constantes K_i et L_i montre qu'elles sont fonctions de la température. A partir des valeurs des masses volumiques de solutions ne contenant qu'un seul des quatre composants à 25°C , il a été possible de déduire les valeurs numériques des coefficients K_i et L_i par ajustement paramétrique (tableau 6.6), en supposant la dissociation totale de chaque sel.

Tableau 6.6 Valeurs des coefficients K_i et L_i obtenues par ajustement paramétrique des valeurs de ρ (25°C) de la littérature [11,12,13].

Composant	K	L
NH_3	-0.00568	-1.401
NH_4Cl	-0.0847	-0.586
ZnCl_2	-0.0552	-0.0596
NiCl_2	-0.0286	-0.0498

La relation a été utilisée dans le cadre de notre travail pour l'estimation de la masse volumique d'une solution contenant ZnCl_2 et NiCl_2 comme substances électroactives et NH_3 et NH_4Cl comme électrolytes supports. Dans le cas présent, la force ionique pour le calcul de la masse volumique sera approchée par la relation:

$$I = 3C_{ZnCl_2} + 3C_{NiCl_2} + C_{NH_4Cl} \quad (6.24)$$

6.5.3 Résultats de l'étude thermodynamique.

Le tableau 6.7 présente les résultats des valeurs déterminées des coefficients d'activité pour notre système ainsi que les concentrations des différentes espèces en solution. Ce tableau montre qu'à la concentration d'ammoniac fixée, la fraction molaire de NH_3 dans la phase vapeur est nettement inférieure à celle de l'eau. Sur la base des résultats, après avoir formé les complexes de zinc et nickel, on observe que la quantité de NH_3 libre moléculaire en solution représente environ un tiers de la concentration initiale.

Tableau 6.7 Valeurs de grandeurs et de propriétés thermodynamiques obtenues par calcul numérique pour une solution contenant 3.4 M NH_3 , 0.6 M NH_4Cl , 0.127 M $NiCl_2$ et 0.229 M $ZnCl_2$.

Valeurs des propriétés		
$\phi_{H_2O} = 9.9052 \times 10^{-1}$		
$\phi_{NH_3} = 9.9395 \times 10^{-1}$		
$\bar{V}_{H_2O} = 18.09$		
$\bar{V}_{NH_3} = 29.15$		
pH = 9.91		
$y_{NH_3} = 0.027907$		
$y_{H_2O} = 0.97209$		
Espèce	m (mole kg^{-1})	γ
H^+	1.30E-10	0.83737
NH_4^+	0.58815	0.54607
Zn^{2+}	6.42E-12	0.1846
$Zn(NH_3)_4^{2+}$	0.2249	0.053012
Ni^{2+}	1.69E-11	0.048907
$Ni(NH_3)_6^{2+}$	0.1251	0.053012
$ZnCl^+$	4.41E-12	0.5473
$NiCl^+$	1.05E-12	0.59398
OH^-	0.00014931	0.58216
Cl^-	1.288	0.57524
$ZnCl_3^-$	2.75E-12	0.5896
$ZnCl_4^{2-}$	1.45E-11	0.042422
NH_3 (libre)	1.5212	1.1083
$ZnCl_2$ (aq)	2.49E-12	1.1083
H_2O	-	0.94039

Si la concentration de NH_3 introduite diminue, l'apparition des complexes de zinc et de nickel avec le chlorure devient importante, et la valeur du pH d'une solution contenant seulement les

sels et le chlorure d'ammonium dépendra donc de la formation de ces complexes. La figure 6.11 montre l'effet de la formation de ces complexes sur la valeur du pH. On voit clairement que la quantité d'ammoniac détermine les équilibres dominants dans la solution. Ainsi, la figure met en évidence qu'à une concentration d'ammoniac égale à 1 mole kg^{-1} , les complexes de zinc avec le chlorure ont pratiquement disparu, tandis que le complexe de nickel devient négligeable à une concentration de 2 mole kg^{-1} .

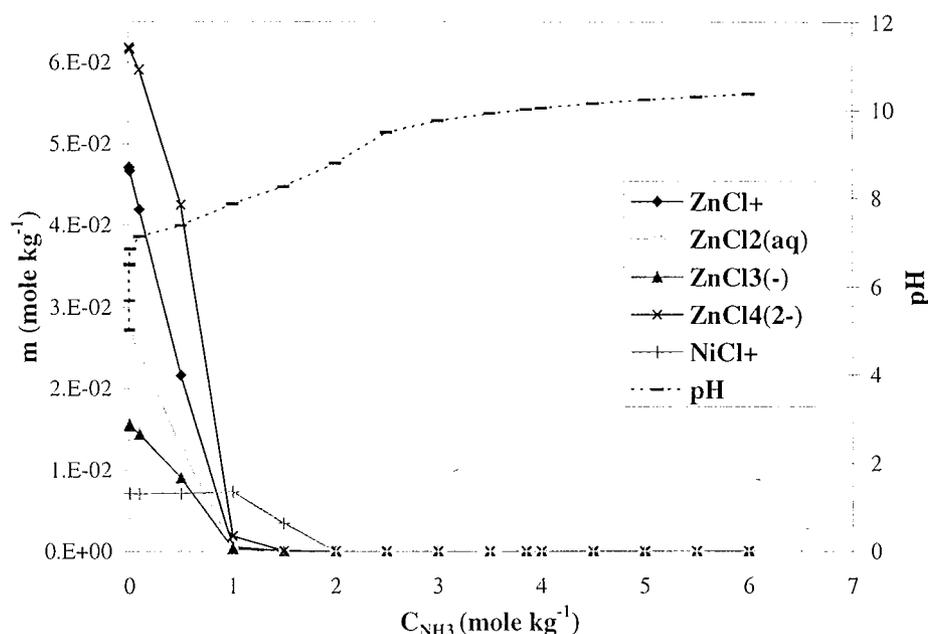


Figure 6.11 Variation des complexes de Zn et Ni avec Cl^- en fonction de la concentration d'ammoniac introduite. 0.6 M NH_4Cl , 0.127 M NiCl_2 et 0.229 M ZnCl_2 .

La figure 6.12 montre la variation du pH en fonction de la concentration de NH_3 introduite. On remarque que la valeur de pH est rapidement augmentée par de faibles quantités de NH_3 introduites, en raison de son caractère basique. A partir d'une concentration supérieure à 3 mole kg^{-1} , le pH reste constant à une valeur voisine de 10, car pour un pH supérieur au pK_A de $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ (9.27 à 25°C), l'ammoniac forme une solution tampon avec le chlorure d'ammonium.

La figure 6.13 montre la pression de vapeur d'ammoniac dans le ciel gazeux, en équilibre avec le bain d'électrodéposition, calculée en fonction la concentration et à des différentes températures. Les résultats du calcul numérique sont comparés aux données de la littérature pour une solution aqueuse d'ammoniac pure [14]. A une concentration d'ammoniac et une température donnée, on observe que la pression de vapeur dans le bain est inférieure à celle évaluée pour une solution aqueuse de NH_3 pur. Cette observation est expliquée par les effets d'interaction de NH_3 avec les autres espèces, provoquant une diminution de la quantité de NH_3 moléculaire libre en solution et en conséquence diminuent la quantité d'ammoniac dégagé dans l'atmosphère. Aux différentes températures considérées on observe que, pour des valeurs faibles de NH_3 total (2-4 mole kg^{-1}), la réduction de la pression de vapeur dans le bain

d'électrodéposition par rapport à une solution d'ammoniac pure est de l'ordre de 25%, tandis qu'à des fortes concentrations (13-15 mole kg^{-1}) la réduction est d'environ 50%.

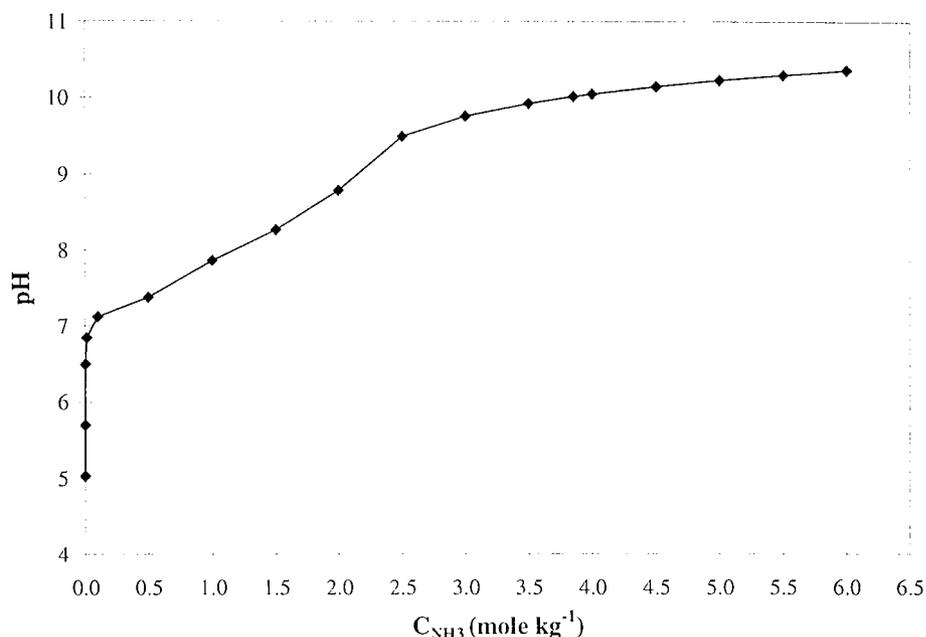


Figure 6.12 Calcul de la variation du pH en fonction de la concentration de NH_3 introduite. 0.6 M NH_4Cl , 0.127 M $NiCl_2$ et 0.229 M $ZnCl_2$.

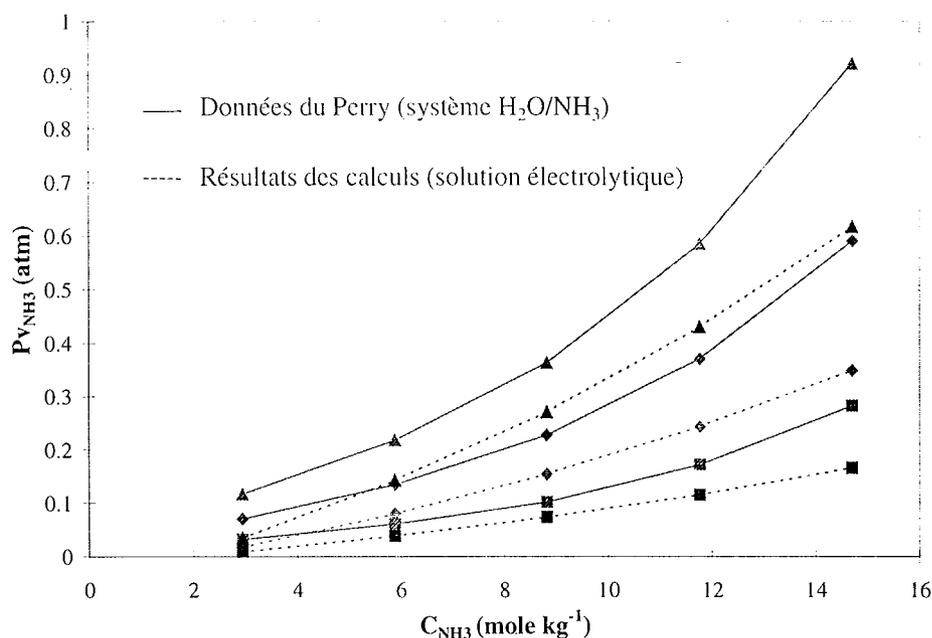


Figure 6.13 Variation de la pression de vapeur en fonction de la concentration introduite d'ammoniac à différentes températures. ■ $T=10^\circ C$, ◆ $T=26^\circ C$, ▲ $T=37^\circ C$. 0.6 M NH_4Cl , 0.127 M $NiCl_2$ et 0.229 M $ZnCl_2$.

Les résultats des calculs montrent qu'à de faibles concentrations totales de NH_3 introduites, l'ordre de grandeur de la pression de vapeur ne présente pas de grands changements, mais à

des concentrations plus élevées la température joue un rôle plus important. Selon cette figure, un éventuel procédé de récupération de métaux à partir de solutions de lixiviation de la boue avec l'ammoniac devra être conduit à des températures inférieures à 25 °C. Toutefois, même à température modérée, la quantité de vapeur dégagée vers l'atmosphère n'est pas négligeable.

6.6 Conclusions.

Pour le rapport de concentration (Zn^{2+}/Ni^{2+}) voisin de 2, nous avons mesuré la teneur de nickel présent dans l'alliage en fonction de la densité de courant. Dans un intervalle de densité de courant d'intérêt industriel (75-200 mA/cm²) la teneur en nickel de l'alliage formé à partir du bain acide à pH 5 est relativement faible (5-7%). En présence d'acide borique cette teneur en nickel est un peu améliorée et est voisine de 9 %.

Avec le bain ammoniacal complexé, la fraction de nickel est moins dépendante de la densité de courant appliquée et se situe entre 14 et 16 % dans un intervalle de 50-200 mA cm⁻². De par cette teneur en nickel, ces alliages peuvent être formés de phases δ et η ou de la phase γ , avec une grande résistance à la corrosion. Sur la base de ces résultats, le bain complexé par l'ammoniac sans additifs organiques présente un réel intérêt d'un point de vue industriel par rapport aux deux bains acides.

Les courbes de polarisation stationnaires ont été établies pour chacun des bains: l'ammoniac provoque un déplacement vers des potentiels plus cathodiques. L'acide borique est utilisé dans l'électrodéposition de ces alliages comme un *tampon* pour augmenter la quantité de nickel déposé, toutefois dans ce cas l'effet de celui-ci par rapport au bain simple est assez faible.

Les clichés par microscopie à balayage électronique montrent que les dépôts obtenus à partir du bain ammoniacal sont plus réguliers que ceux préparés à partir des bains classiques à pH 5 et principalement à des densités de courant assez élevées (160 mA cm⁻²).

L'étude thermodynamique du système électrolytique et du ciel gazeux permet de prédire la concentration de différentes espèces sous la forme ionique et moléculaire en équilibre avec de faibles concentrations de NH_3 en phase gazeuse. La température, la concentration totale de NH_3 introduite et la pression du système sont les paramètres qui déterminent la quantité de NH_3 dégagé vers l'atmosphère.

Une étude plus rigoureuse, prenant en compte tous les complexes de $Zn-NH_3$ et $Ni-NH_3$, n'est pas envisageable puisque les paramètres d'interaction entre le ligand et ces métaux étaient inconnus. Nous avons donc supposé que les seuls complexes existant en solution de $Zn-Ni-NH_3$ sont $Zn(NH_3)_4^{2+}$ et $Ni(NH_3)_6^{2+}$. Sur la base de cette hypothèse, le calcul thermodynamique montre que les valeurs du coefficient d'activité pour ces deux complexes sont faibles et nettement inférieures à ceux des cations libres.

Malgré les performances présentes quant à la qualité des électrodépôts obtenus dans les bains ammoniacaux, le développement de ces bains au niveau industriel ne peut être envisagé sans une analyse des dangers causés par la présence de vapeurs d'ammoniac au dessus de la solution électrolytique. Par conséquent, la lixiviation des boues d'électrozingage, bien que présentant très de bons résultats, ne paraît pas la solution la plus prometteuse. De plus, la législation européenne impose des restrictions plus sévères sur la décharge mise en d'ammoniac [15].

Le chapitre suivant propose un complexant non toxique pour l'environnement et qui pourrait constituer une alternative à l'ammoniac pour la lixiviation et la complexation du zinc et du nickel contenus dans les boues. Le protocole appliqué pour la mise en route du procédé de traitement des boues est le même que celui employé avec l'ammoniac.

Nomenclature.

<i>Symboles latins</i>	<i>Définition</i>
A_ϕ	paramètre de Debye – Hückel
a_i	activité de l'espèce i (mole kg^{-1} d'eau)
B	coefficient du viriel dans l'équation de Pitzer ($kg\ mole^{-1}$)
C	concentration (mole L^{-1})
CS	concentration du sel introduit ($g\ L^{-1}$)
ECS	électrode à calomel saturée
$E_{mesuré}$	potentiel mesuré à un courant appliqué (V ou mV)
H	constante de Henry ($atm\ kg\ mole^{-1}$)
I	force ionique (mole kg^{-1})
j	densité de courant ($mA\ cm^{-2}$)
j_{appl}	densité de courant appliquée ($mA\ cm^{-2}$)
$\left. \begin{matrix} K \\ L \end{matrix} \right\}$	constantes de l'équation 6.23
K_{NH_3}	constante de dissociation de l'ammoniac (mole kg^{-1})
K_w	constante de dissociation de l'eau (mole kg^{-1})
m	molalité (mole kg^{-1})
M	masse molaire ($kg\ mole^{-1}$)
P	pression totale du système (atm)
R	constante des gaz parfaits ($82.06\ cm^3\ atm\ mole^{-1}\ K^{-1}$)
$t_{dép}$	temps de déposition (s)
T	température (K ou °C)
$\frac{y}{V}$	fraction molaire de vapeur volume molaire ($cm^3\ mole^{-1}$)
Z	charge électrique d'un ion

<i>Symboles grecs</i>	<i>Définition</i>
-----------------------	-------------------

β_0	} coefficient d'interaction de Pitzer ($kg\ mole^{-1}$)
β_1	
γ	coefficient d'activité
ρ	masse volumique ($kg\ L^{-1}$ ou $kg\ m^{-3}$)
ϕ	coefficient de fugacité
Ω	vitesse de rotation de l'électrode pendant la déposition (tours/min.)
κ	conductivité de la solution ($\Omega^{-1}\ cm^{-1}$)

<i>Indices</i>	<i>Définition</i>
i	espèce i
int	introduit
NH_3	ammoniac
w	eau

<i>Exposants</i>	<i>Définition</i>
s	saturation

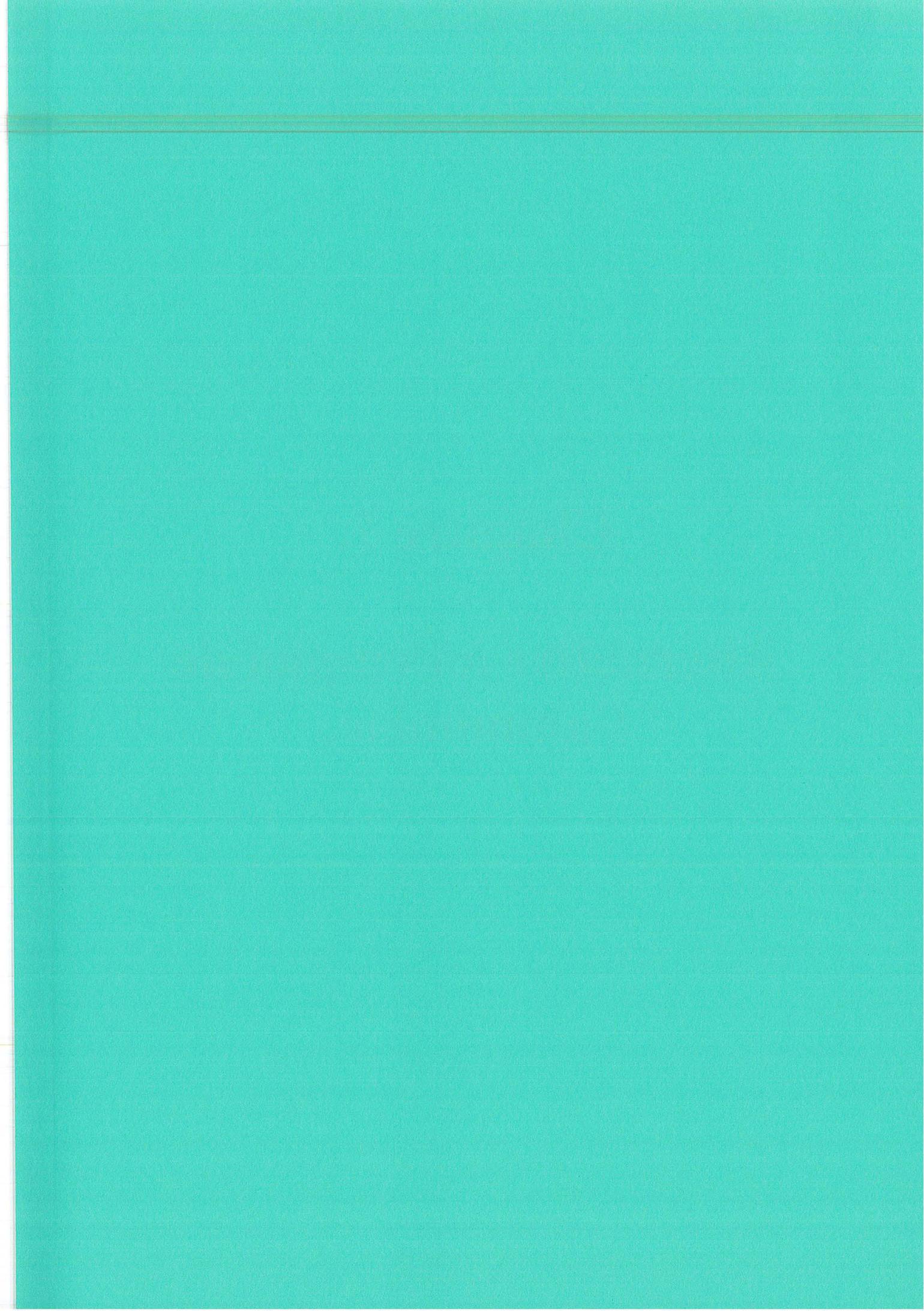
Bibliographie du Chapitre 6.

- [1]. M. Pushpavanam, K. Balakrishnan; "Zinc-nickel alloy Electrodeposition from uncomplexed acid bath", *J. Appl. Electrochem.*, **26** (1996) 283-290.
- [2]. J.P. Hoare; "On the role of boric acid in the Watts bath", *J. Electrochem. Soc.*, **133** (1986) 2491-2494.
- [3]. G.V. Tilak, A.S. Gendron, M.A. Mosoiu; "Borate buffer equilibria in nickel refining electrolytes", *J. Appl. Electrochem.*, **7** (1977) 495-500.
- [4]. K.S. Pitzer, M. Mayorga; "Thermodynamics of Electrolytes. II. Activity and Osmotic Coefficients for Strong Electrolytes with One or Both Ions Univalent", *J. Phys. Chem.*, **77** (1973) 2300-2308.
- [5]. T.J. Edwards, J. Newman, J.M. Prausnitz; "Vapour-Liquid Equilibria in Multicomponent Aqueous Solutions of Volatile Weak Electrolytes", *AIChE Journal*, **24** (1978) 966-976.
- [6]. J.F. Zemaitis, D.M. Clark, M. Rafal, N.C. Scrivner; "Handbook of aqueous electrolyte thermodynamics. Theory and applications", DIPPR, New-York, 1986.
- [7]. I.R. Krichevsky, J.S. Kasarnovsky; *J. Am. Chem. Soc.*, **57** (1935) 2168.

- [8]. L.A. Bromley; "Thermodynamic Properties of Strong Electrolytes in Aqueous Solutions", *AIChE Journal*, **19** (1973) 313-320
- [9]. T.J. Edwards, J. Newman, J.M. Prausnitz; "Thermodynamics of Aqueous Solutions Containing Volatile Weak Electrolytes", *AIChE Journal*, **21** (1975) 248-259.
- [10]. H. Theliander, U. Grén; "A simple algorithm for the estimation of density of aqueous solutions containing two or more different salts", *Computers chem. Engng.*, **13** (1989) 419-424.
- [11]. Handbook of Chemistry and Physics, Edité par R.C. Weast, M.J. Astle, W.H. Beyer, 66ième édition, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1986.
- [12]. J.A. Rard, D.G. Miller; "Densities and Apparent Molal Volumes of Aqueous Manganese, Cadmium, and Zinc Chlorides at 25°C", *J. Chem. Eng. Data*, **29** (1984) 151-156.
- [13]. J.A. Rard; "Densities and Apparent Molal Volumes of Aqueous Nickel Zinc Chlorides at 25°C", *J. Chem. Eng. Data*, **31** (1986) 183-185.
- [14]. P.E. Liley, R.C. Reid, E. Buck; "Section 3: Physical and Chemical Data" dans "Perry's Chemical Engineers Handbook", Ed. par R.H. Perry, D. Green, J.O. Maloney, Sixth Edition, Mc Graw Hill Book Company, U.S.A., 1984.
- [15]. S.A.Q. Burton, I.A. Waston Craik; "Ammonia and nitrogen fluxes in landfill sites: applicability to sustainable landfilling", *Waste Management & Research*, **16** (1998) 41-53.

Chapitre 7.

Alternative à l'emploi de l'ammoniac.



7. Alternative à l'emploi de l'ammoniac.

7.1 Les acides aminés.

Dans le but d'étudier la faisabilité d'un procédé de traitement de boues avec l'ammoniac et en tenant en compte des conséquences sur l'environnement soulevées par ce composé trop volatil, on propose de substituer le complexant ammoniacal par des acides aminés.

Les acides aminés et leurs dérivés ont des utilisations particulières dans l'industrie chimique et biochimique. Les raisons principales sont, outre leur présence dans des molécules d'intérêt biologique, leurs propriétés physico-chimiques comme la stabilité thermique élevée, la faible volatilité, le caractère amphotère, la capacité tampon et la capacité à former des complexes stables avec de nombreux cations métalliques.

Leur importance est d'autant plus grande qu'ils présentent une très faible toxicité et ne sont pas nuisibles pour l'environnement (Kirk-Othmer [1]). Plusieurs de ces acides forment des complexes entre l'anion ou molécule correspondant et les ions Zn(II) et Ni(II). Le tableau 7.1 présente les constantes de complexation correspondantes [2].

Tableau 7.1 Constantes de complexation des métaux avec quelques acides aminés.

Ion	α Alanine		Acide Glutamique		Glycine		
	log β ₁	log β ₂	log β ₁	log β ₂	log β ₁	log β ₂	log β ₃
Ni ²⁺	5.6	10.0	5.5	10.0	5.8	10.6	14.4
Zn ²⁺	4.8	8.9	5.0	9.0	5.0	9.1	
Contantes de dissociation des acides							
log K _{HL} ^H	9.8		9.67		9.66		
log K _{H₂L} ^H			4.28		2.47		
log K _{H₁L} ^H			2.30				

α Alanine: CH₃CH(NH₂)COOH

Acide Glutamique: HOOCCH₂CH₂CH(NH₂)COOH

Glycine: NH₂CH₂COOH

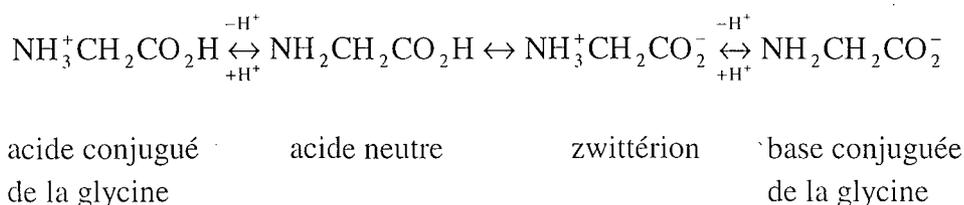
Une alternative pour remplacer l'ammoniac dans l'étape de lixiviation peut être la **Glycine**, qui est un acide aminé neutre. Parmi les acides présentés dans le tableau ci-dessus, la glycine est le composé le moins coûteux.

Les acides aminés les plus importants existant à l'état naturel ont tous un centre d'asymétrie en position α (à l'exception de la glycine) et possèdent deux isomères optiques: **L** et **D**. Les

organismes vivants diffèrent considérablement dans leur aptitude à synthétiser les acides aminés. Ceux qui sont indispensables au maintien du taux d'azote dans le corps humain, mais que ce dernier ne peut synthétiser, sont souvent appelés acides aminés essentiels.

Les acides aminés réagissent avec les acides forts comme des accepteurs de protons (bases) et avec les bases fortes comme des donateurs de protons (acides). Ce sont des ampholytes. Cette propriété est due à la présence simultanée de la fonction amine et de la fonction carboxylique. Un ion ammonium ($pK_a \cong 9-10$) est sensiblement moins acide qu'un acide carboxylique (pK_a de l'ordre de 3), par conséquent les acides aminés existent dans un large gamme de pH sous forme de carboxylate d'ammonium, appelés zwitterions. La nature fortement polaire de cette structure permet aux acides aminés de former des réseaux cristallins particulièrement solides.

En solution aqueuse, la glycine présente quatre espèces en équilibre rapide. La proportion de ces différentes espèces dépend du pH de la solution et la valeur du pH à laquelle la forme zwitterionique est prépondérante est appelée point isoélectrique: pI. C'est le pH auquel le nombre de molécules chargées positivement est égal au nombre de celles chargées négativement. Le point isoélectrique correspond aussi au pH de la solubilité minimale de l'acide aminé dans l'eau. Les équilibres correspondants de la glycine en solution aqueuse sont reportés ci-dessous:



La première dissociation de la glycine est exprimée comme:

$$K_1 = \frac{C_{\text{HL}^\pm} C_{\text{H}^+}}{C_{\text{H}_2\text{L}^+}} \quad (7.1)$$

et la deuxième par:

$$K_2 = \frac{C_{\text{L}^-} C_{\text{H}^+}}{C_{\text{HL}^\pm}} \quad (7.2)$$

où $\text{H}_2\text{L}^+ = \text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, $\text{HL}^\pm = \text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{CO}_2^-$, $\text{L}^- = \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2^-$ et représentent les différentes formes de l'acide aminé. La concentration totale en acide aminé est donnée par:

$$C_{\text{HL}} = C_{\text{H}_2\text{L}^+} + C_{\text{HL}^\pm} + C_{\text{L}^-} \quad (7.3)$$

En supposant les solutions idéales, les concentrations de H^+ et de OH^- sont reliées par le produit ionique de l'eau:

$$K_w = C_{H^+} C_{OH^-} \quad (7.4)$$

Lorsque le pH de la solution et la concentration totale d'acide aminé sont connus, en négligeant les effets de non-idéalité de la solution, les concentrations des différentes espèces peuvent être calculées par:

$$C_{H_2L^+} = \frac{C_{HL}}{\left(1 + \frac{K_1}{C_{H^+}} + \frac{K_1 K_2}{C_{H^+}^2}\right)} \quad (7.5)$$

$$C_{L^-} = \frac{C_{HL}}{\left(1 + \frac{C_{H^+}}{K_2} + \frac{C_{H^+}^2}{K_1 K_2}\right)} \quad (7.6)$$

Les proportions des différentes espèces de la glycine en fonction du pH sont illustrées de manière schématique dans la figure 7.1.

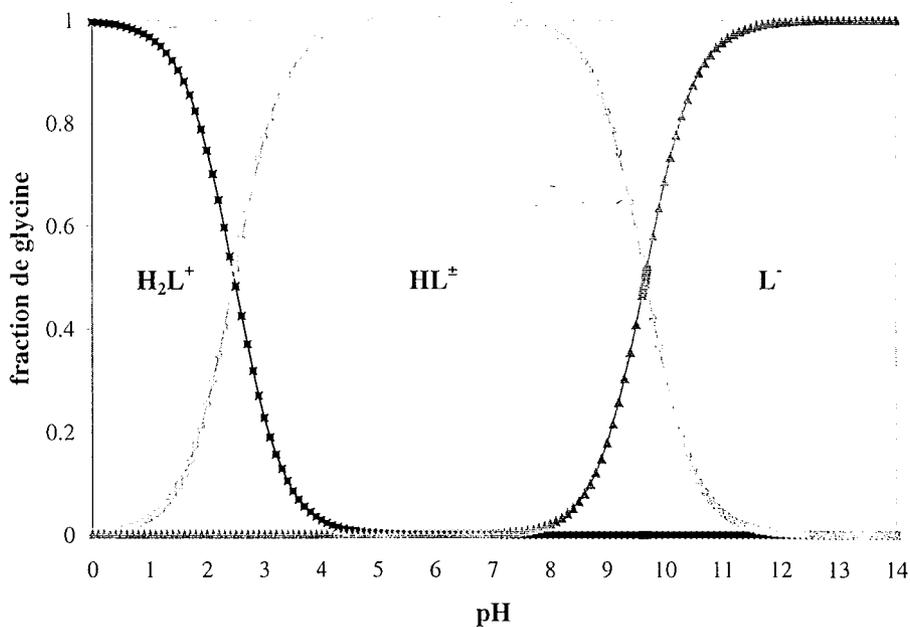


Figure 7.1 Fraction molaire des différentes espèces de la glycine en fonction du pH.

Quatre procédés principaux permettent la production des acides aminés: l'extraction, la synthèse chimique, la fermentation et la catalyse enzymatique. Pour la glycine, la synthèse chimique est la méthode de préparation la plus appropriée. Les deux synthèses les plus utilisées pour produire cet acide sont l'amination de l'acide chloroacétique et l'hydrolyse de l'amineacetonitrile [3]. Les acides aminés sont utilisés également dans d'autres applications, soit comme produits finaux soit comme produits intermédiaires. En plus de leur valeur nutritive, ces acides sont d'importants agents de sapidité, accroisseurs de goût et édulcorants.

En particulier, la glycine est utilisée dans l'industrie agro-alimentaire comme un accroisseur et modificateur de goût.

7.2 Etude thermodynamique de la complexation.

Les diagrammes de zones de prédominance des différentes espèces en solution ont été construits en suivant la même méthode [4] que dans le cas de NH_3 . Le premier objectif de cette étude est d'identifier les régions de prédominance des différents complexes formés entre la glycine et les cations. De cette manière, on choisira les valeurs des pH où il est possible de complexer les métaux en laissant le fer, contenu dans la boue, sous forme de précipité solide.

La glycine présente la particularité d'avoir deux constantes de dissociation, et la construction du diagramme devra ainsi prendre en compte ces équilibres. La définition des complexes est ici limitée aux combinaisons entre les cations métalliques (Zn^{2+} , Ni^{2+}), accepteurs de doublets électroniques, et le ligand dans sa forme neutre (ou zwitterion). Les complexes entre les anions Cl^- et SO_4^{2-} avec les cations ne sont pas pris en compte.

La figure 7.2 montre les six zones de pH où il est possible de proposer les différents équilibres représentatifs de la réaction $\text{Zn}'(\text{II}) + n\text{Gly}' \rightarrow \text{Zn}(\text{Gly})_n'(\text{II})$. En l'absence de glycine, Zn^{2+} prédomine en solutions acides ou neutres. L'espèce $\text{Zn}(\text{OH})_2$ prévaut pour des pH compris entre 8.8 et 11.4, $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ existe dans un étroit intervalle de pH et le $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ est le complexe majoritaire pour des pH supérieurs à 12.1, comme nous l'avons vu dans le chapitre 2. La présence de l'hydroxyde simple ZnOH^+ semble improbable en raison de la valeur de la constante d'équilibre de formation comparé avec la constante du $\text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$. Comme le montre cette figure, la définition formelle de $[\text{Gly}']$ est: $[\text{H}_2\text{L}^+] + [\text{Gly}] + [\text{L}^-]$.

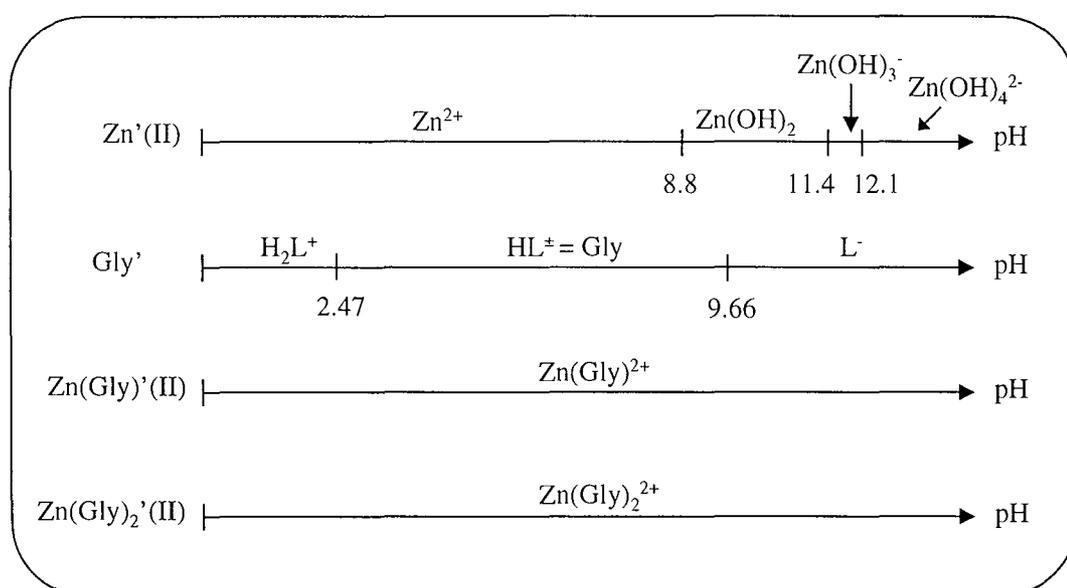


Figure 7.2 Diagrammes de zones linéaires des espèces de $\text{Zn}'(\text{II})$, Gly' et $\text{Zn}(\text{Gly})_n'(\text{II})$ en fonction du pH.

Avec ces équilibres, on procède à la construction du diagramme de zones de prédominance de la figure 7.3. Le diagramme, établi sans tenir compte de la précipitation de $Zn(OH)_2$, montre que des différentes formes du Zn(II) en solution peuvent être présentes selon le pH et la concentration de glycine.

Par exemple, à une concentration en glycine de 1 M, la figure montre que le zinc prédomine sous sa forme $Zn(Gly)_2^{2+}$ à partir d'un pH 0.0 jusqu'à une valeur de 11.5. Au delà de 11.5 le complexe $Zn(OH)_3^-$ domine dans un étroit intervalle et pour des pH supérieurs à 12.11, le complexe $Zn(OH)_3^-$ disparaît et la forme $Zn(OH)_4^{2-}$ devient alors prédominante.

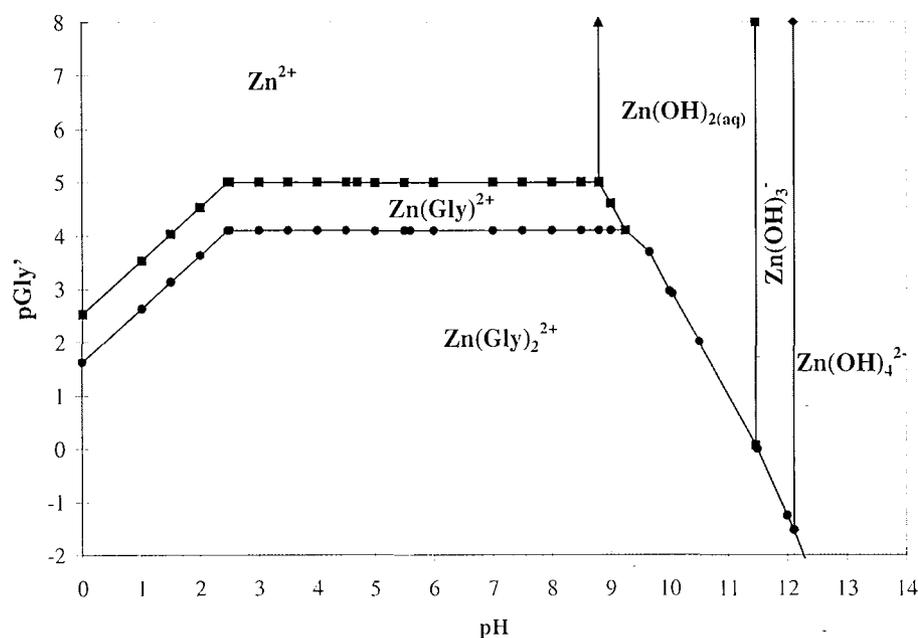


Figure 7.3 Diagramme de zones de prédominance pour le système Zn'(II)-Gly'-H₂O en fonction du pH et de la concentration de glycine.

Comme pour le système avec l'ammoniac, il est nécessaire de construire d'autres diagrammes pour déterminer la région d'influence de la formation du précipité dans le système. Dans la figure 7.4, on observe le diagramme de zones pour un pL= 0 (1 M glycine), dans lequel apparaît la zone de précipitation de l'hydroxyde de zinc.

On constate qu'il est possible de redissoudre le précipité ou d'empêcher sa formation par complexation ou inversement détruire les complexes par formation du précipité. Il est également important de remarquer que la valeur de pH à laquelle le zinc peut précipiter dépendra de la concentration du métal dans la solution: ainsi, pour une concentration totale en zinc de 1 M, la formation de $Zn(OH)_2$ se produit à des pH supérieurs à 10.2.

Dans le cas du nickel, les diagrammes de zones de prédominance linéaires sont illustrés sur la figure 7.5. Cette figure montre les zones de pH où il est possible de proposer les différents équilibres de la réaction $Ni'(II) + nGly' \rightarrow NiGly_n'(II)$. Avec ces équilibres, on procède à la

construction de la figure 7.6. Sans complexant, le nickel divalent prédomine sous la forme de Ni^{2+} au-dessous de 9.95. Au-dessus de cette limite de pH les formes majoritaires sont: $\text{Ni}(\text{OH})_2$ jusqu'à 10.9, $\text{Ni}(\text{OH})_3^-$ dans l'intervalle de 10.9 – 13.3, et $\text{Ni}(\text{OH})_4^{2-}$ dans des milieux très alcalins. L'hydroxyde simple NiOH^+ ne peut exister à cause de la valeur de la constante d'équilibre de formation comparé avec la constante de formation de $\text{Ni}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$ (chapitre 2).

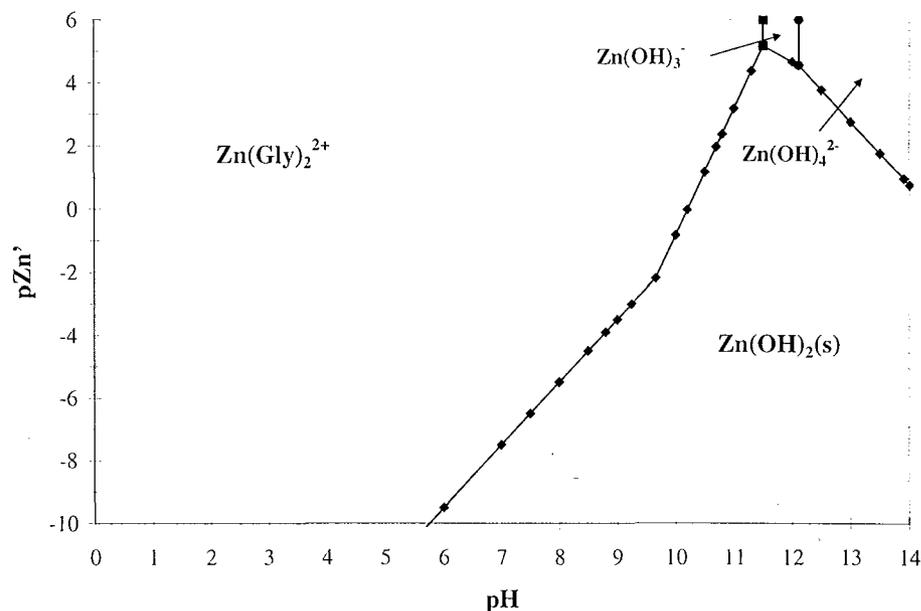


Figure 7.4 Diagramme de l'espèce insoluble $\text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ qui précipite dans le système $\text{Zn}'(\text{II})\text{-Gly}'\text{-H}_2\text{O}$ à une concentration en glycine de 1 M.

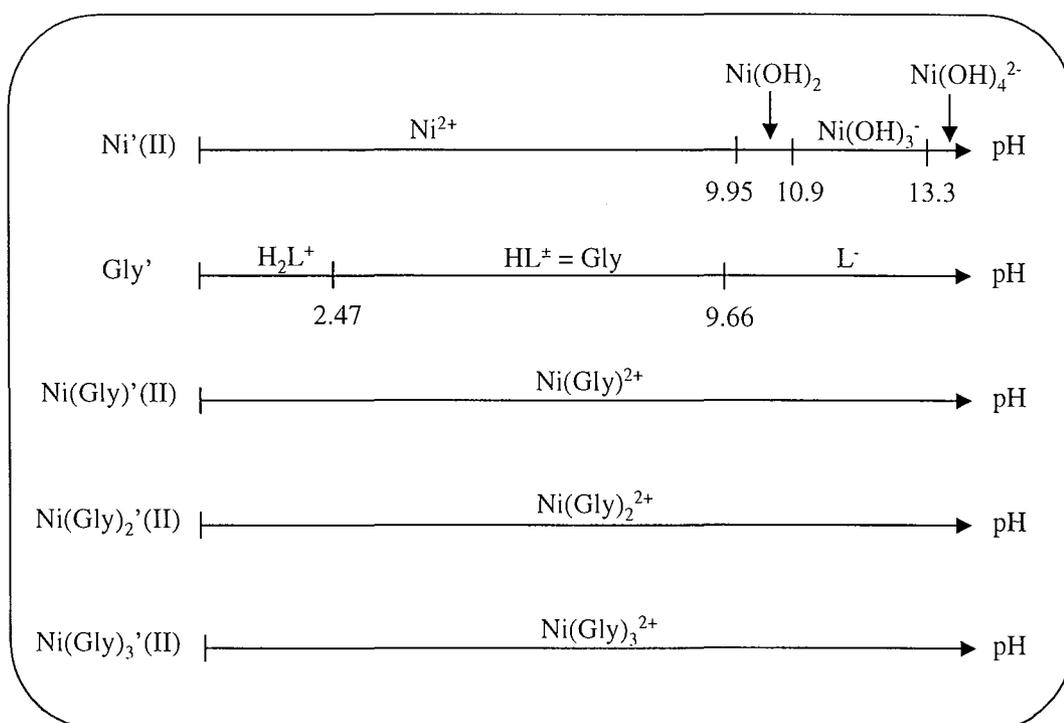


Figure 7.5 Diagrammes linéaires, en fonction du pH, des espèces de $\text{Ni}'(\text{II})$, Gly' et $\text{Ni}(\text{Gly})_n'(\text{II})$.

Pour une concentration en glycine de 1 M, la figure 7.6 montre que le nickel est complexé dans sa forme supérieure $\text{Ni}(\text{Gly})_3^{2+}$ dans un intervalle de pH compris entre 0.0 et 12.3; à des pH plus alcalins, les espèces $\text{Ni}(\text{OH})_3^-$ et $\text{Ni}(\text{OH})_4^{2-}$ prédominent à des pH supérieurs à 12.36 et 13.3 respectivement.

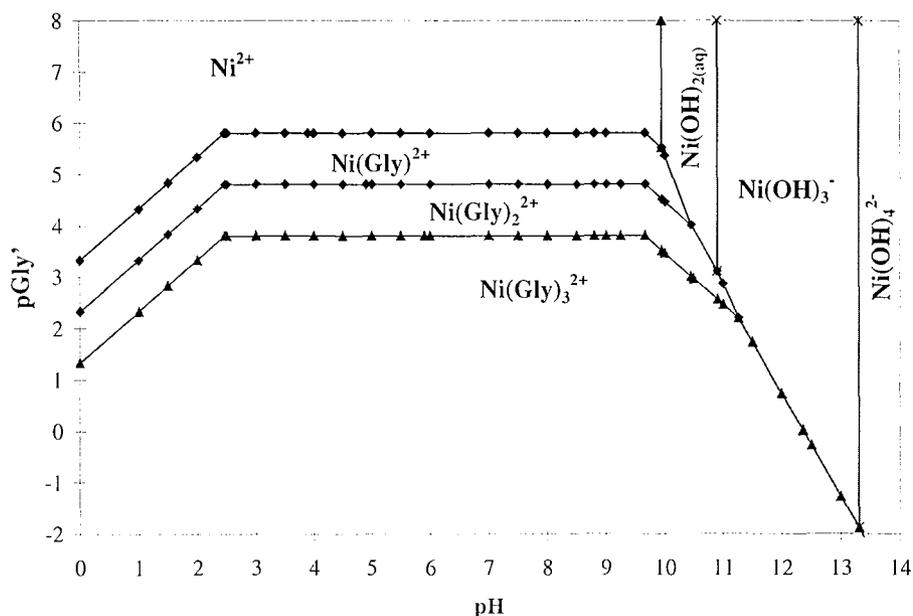


Figure 7.6 Diagramme de zones de prédominance pour le système Ni(II)-Gly'-H₂O en fonction du pH et de la concentration de glycine.

Il est connu que $\text{Ni}(\text{OH})_2$ se forme à un $\text{pH} \geq 8.3$ (en fonction de la concentration du métal dans la solution), il est donc nécessaire de construire d'autres diagrammes pour déterminer la région d'influence du précipité dans le système. La figure 7.7 donne le diagramme pour un milieu molaire en glycine, dans lequel figure la zone de formation de l'hydroxyde solide.

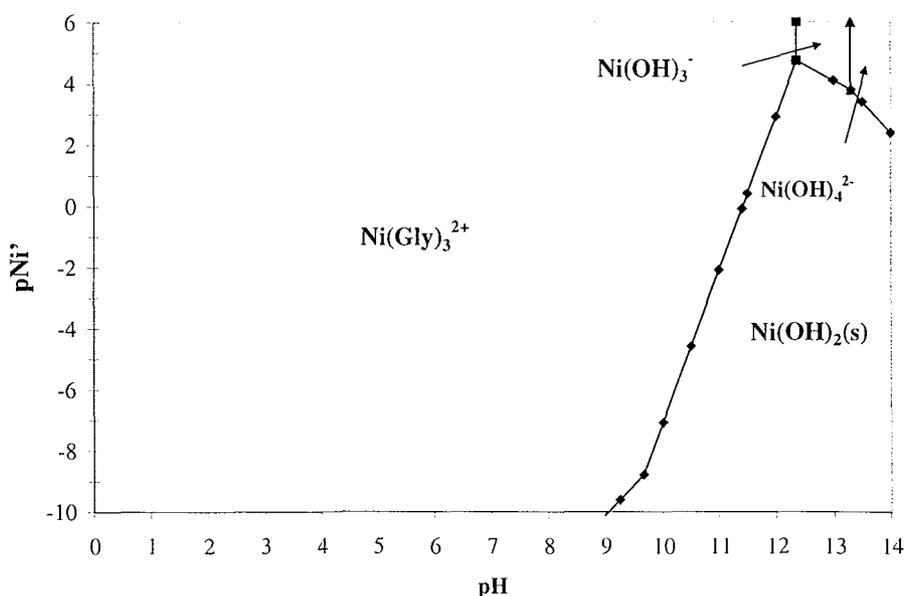


Figure 7.7 Diagramme de l'espèce insoluble $\text{Ni}(\text{OH})_{2(s)}$ qui précipite dans le système Ni(II)-glycine-H₂O à une concentration en glycine de 1M.

On observe sur la figure que le pH auquel la espèce $\text{Ni(OH)}_{2(s)}$ est formée dépend de la concentration du métal en solution.

Les diagrammes de zones de prédominance montrent que les métaux seront complexés selon la valeur de pH et, en accord avec l'objectif de ce travail, on se propose d'étudier la lixiviation de la boue d'électrozingage à une concentration $\geq 1\text{M}$ de glycine, et le pH de la solution devra être supérieur à 6.0 environ (comme nous le verrons par la suite) pour éviter que le fer ne passe en solution avec le zinc et nickel.

7.3 Complexation des métaux avec la glycine.

Cette partie présente les résultats de la lixiviation de deux différents échantillons de la boue d'électrozingage avec de la glycine. On présente les concentrations des métaux recueillis dans une solution complexante à différentes valeurs de pH. Les boues à traiter sont les mêmes que précédemment.

7.3.1 Méthode expérimentale.

Les expériences ont été faites dans un réacteur en verre de 100 cm^3 à double enveloppe classique, la température était réglée à l'aide d'un bain thermostaté. Le protocole de lixiviation est le suivant: un échantillon de 1.5 g a été pris pour être dissous dans 15 ml d'une solution de H_2SO_4 à 33 % en volume. Après dissolution de l'échantillon, la glycine était ajoutée, sous forme solide, à une concentration de 1 M pour former les complexes solubles avec le zinc et nickel et la solution était laissée sous agitation pendant trente minutes. Des aliquots d'une solution de NaOH étaient alors ajoutés pour ajuster le pH de la solution et précipiter l'espèce Fe(III) sous la forme d'un solide de couleur marron. La filtration a été faite avec un dispositif de laboratoire Büchner avec du papier filtre 4 sans cendres Whatman®.

Lorsque la boue est lixiviée avec la glycine, le solide qui précipite est séparé de la solution et dissout dans l'acide chlorhydrique. Les deux solutions résultantes sont analysées par un spectrophotomètre d'absorption atomique. Les échantillons à analyser doivent être acidifiés pour décomplexer les métaux de la glycine.

7.3.2 Résultats expérimentaux du traitement.

Le tableau 7.2 montre les résultats obtenus de la lixiviation de la boue française (Nr. 1) à différentes valeurs de pH. Le tableau montre que les concentrations du zinc et nickel sont supérieures dans la solution complexante que dans le précipité formé et donc que la complexation de ces métaux est bien réalisée. Pour des valeurs de pH de l'ordre de 5, on observe que la quantité de fer en solution est encore importante, mais à partir de pH 6.0, la

concentration de ce métal diminue notablement. Les analyses par absorption atomique des solutions préparées selon ce protocole (Nr.1) montrent que les concentrations de zinc et de nickel complexés dans la solution à pH 8 sont les plus élevées. Dans ces conditions, les rendements de récupération à l'échelle de laboratoire de métal par complexation avec glycine sont de l'ordre de 84% pour le zinc et de 92% pour le nickel.

Tableau 7.2 Lixiviation de la boue d'électrozingage française à différentes valeurs de pH. 1 M glycine, T= 37°C, $V_{\text{lix}}= 100$ ml, $W_b= 1.5$ g.

Type	pH	[Zn(II)] (mg L ⁻¹)	[Ni(II)] (mg L ⁻¹)	[Fe(II)] (mg L ⁻¹)
Lixiviation	5.06	2155	29.54	5.82
Précipité	-	942.5	6.14	740
Lixiviation	6.0	1385	29.74	2.71
Précipité	-	1357.5	7.28	525
Lixiviation	7.2	2115	35.06	2.82
Précipité	-	757.5	3.26	665
Lixiviation	8.2	2265	37.48	1.0
Précipité	-	420	3.04	650
Lixiviation	9.1	2060	40.88	0.1
Précipité	-	328	5.46	650

Le tableau 7.3 présente les résultats de lixiviation de la boue belge (Nr. 2). Puisque dans l'étape de dissolution de l'échantillon on utilise l'acide sulfurique, le solide résiduel contient une quantité très importante de calcium sous forme de sulfate. En raison de la solubilité quasiment nulle du précipité formé, l'analyse du contenu de métaux dans le solide formé par dissolution et analyse de la solution obtenue n'a pas pu être faite.

Tableau 7.3 Lixiviation de la boue d'électrozingage belge à différentes valeurs de pH. 1 M glycine, T= 37°C, $V_{\text{lix}}= 100$ ml, $W_b= 1.5$ g. Ces échantillons ont été dissous avec de l'acide sulfurique.

Type	pH	[Zn(II)] (mg L ⁻¹)	[Ni(II)] (mg L ⁻¹)	[Fe(III)] (mg L ⁻¹)
Lixiviation	6.09	482	90.2	5.0
Lixiviation	6.9	468	89.6	3.2
Lixiviation	8.09	477	90.06	1.1
Lixiviation	9.02	474	91.7	1.0
Lixiviation	10.01	474	88.14	0.75

Les résultats obtenus indiquent que les conditions optimales de lixiviation, pour des concentrations en zinc et en nickel les plus élevées, sont obtenues à un pH de solution de l'ordre de 8. Il est important de remarquer que la valeur de concentration des métaux est du

même ordre de grandeur que celle obtenue avec la solution ammoniacale, mais avec l'avantage que la glycine soulève moins de problèmes de pollution.

Après avoir déterminé les conditions chimiques nécessaires à la séparation du zinc et du nickel du fer, l'étape suivante consiste à étudier le comportement électrochimique de ces deux métaux dans des solutions synthétiques puisque la littérature concernant ce système est peu abondante. Ces études nous aideront à mieux interpréter le comportement électrochimique de la solution de lixiviation, établir l'influence de la glycine dans le processus de réduction par rapport l'ammoniac, ainsi que les valeurs de courant et potentiel où les métaux peuvent être déposés.

7.4 Voltamétrie de zinc-nickel dans des solutions synthétiques de glycine.

Afin de déterminer le comportement électrochimique du zinc et nickel avec le ligand, on a étudié la déposition de ces deux métaux en milieu sulfate en présence de glycine.

Les solutions ont été préparées selon les compositions reportées dans le tableau 7.4, à partir de réactifs Prolabo® et d'eau permutée. Les concentrations de zinc et nickel employées sont les mêmes que dans les solutions ammoniacales. Les courbes courant-potentiel des solutions ne contenant qu'un seul métal et avec la même concentration de glycine ont été tracées pour interpréter le voltammogramme résultant du système Zn(II)-Ni(II)-glycine.

Tableau 7.4 Composition chimique des solutions utilisées.

Bains	Composition	pH	κ (S cm ⁻¹)
ZnSO ₄ -glycine	0.22 M ZnSO ₄ ·7H ₂ O+2 M glycine	8	
NiSO ₄ -glycine	0.12 M NiSO ₄ ·6H ₂ O+ 2 M glycine	8	
Zn-Ni-glycine	0.22 M ZnSO ₄ ·7H ₂ O + 0.12 M NiSO ₄ ·6H ₂ O + 2 M glycine	8	0.0518

Le voltammogramme présenté sur la figure 7.8 correspond à une solution de 0.22M de ZnSO₄·7H₂O en milieu glycine 2 M à pH= 8 et T= 25°C, pour deux limites différentes de potentiel cathodique à une vitesse de balayage à 50 mVs⁻¹.

Chaque courbe montre un seul processus de réduction dans le balayage cathodique alors que le balayage anodique présente deux pics d'oxydation: le premier à -1.5 V et le second à -1.17 V/ESS, bien qu'il semble que le pic II se déplace vers des potentiels anodiques quand la limite de balayage cathodique est plus négative. La déposition massive du zinc a lieu à -1940 mV/ESS, valeur du même ordre de grandeur que celui obtenu pour la déposition du métal en milieu ammoniacal, en présence de chlorure ou de sulfate.

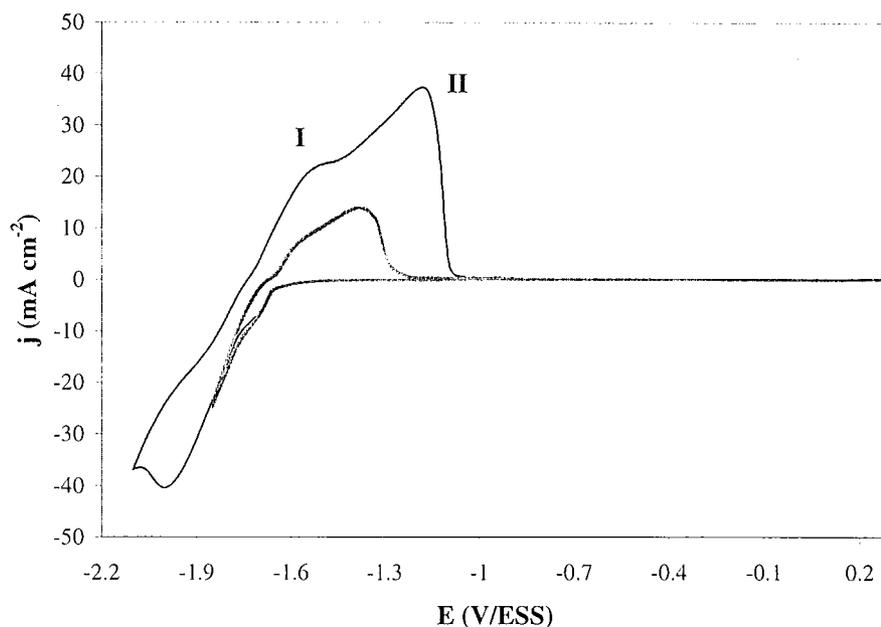


Figure 7.8 Voltammogramme de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.22 M, Glycine 2 M, $v= 50 \text{ mVs}^{-1}$, $\text{pH}= 8$, $T= 25^\circ\text{C}$. à différentes limites de potentiel, (---) -1850 et (—) -2100 mV/ESS.

La figure 7.9 présente la courbe courant-potential d'une solution de sulfate de nickel à 0.12 M en milieu glycine 2 M à $\text{pH}= 8$ pour deux différentes limites de potentiel de réduction. La vitesse de balayage était toujours à 50 mVs^{-1} . En changeant la limite de potentiel cathodique à des valeurs plus négatives, chaque courbe ne présente qu'une augmentation de la densité de courant dans le processus de déposition du métal et le processus de dissolution ne montre pas des changements dans la partie anodique.

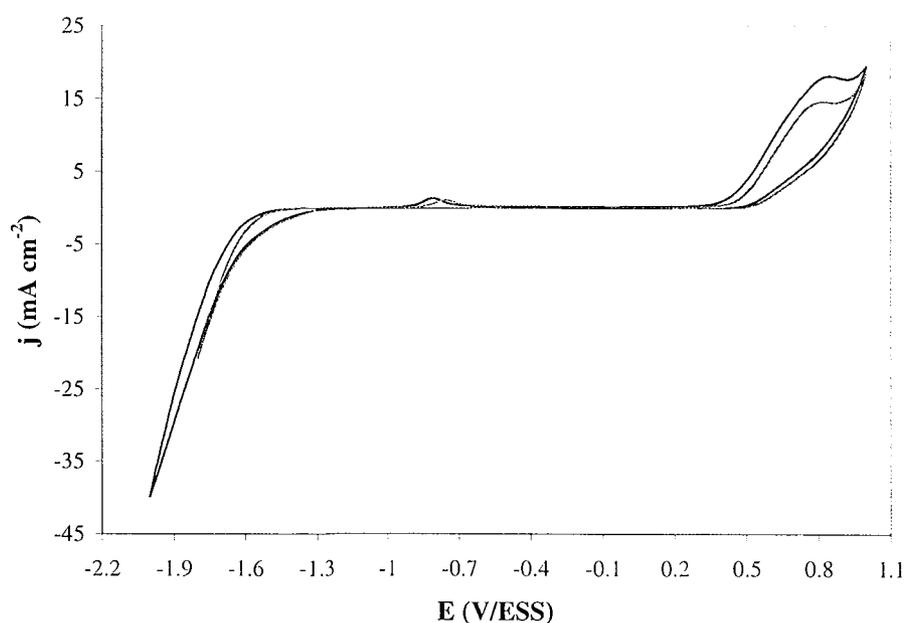


Figure 7.9 Voltammogramme de $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.12 M, Glycine 2 M, $v= 50 \text{ mVs}^{-1}$, $\text{pH}= 8$, $T= 25^\circ\text{C}$. à différentes limites de potentiel, (---) -1.8 et (—) -2 V/ESS.

La figure 7.10 donne le voltammogramme du zinc et nickel complexés avec la glycine. Le processus de réduction ne présente qu'un seul pic de réduction des métaux, mais, en revanche, l'étape d'oxydation montre plusieurs pics d'oxydation. Comme dans le cas avec l'ammoniac ce comportement est dû au fait que le codépôt est probablement constitué de différentes phases d'alliage zinc-nickel. La déposition massive des deux métaux a lieu à -1920 mV/ESS. L'identification des différentes phases produites pendant l'électrodéposition n'est pas possible dans ce cas.

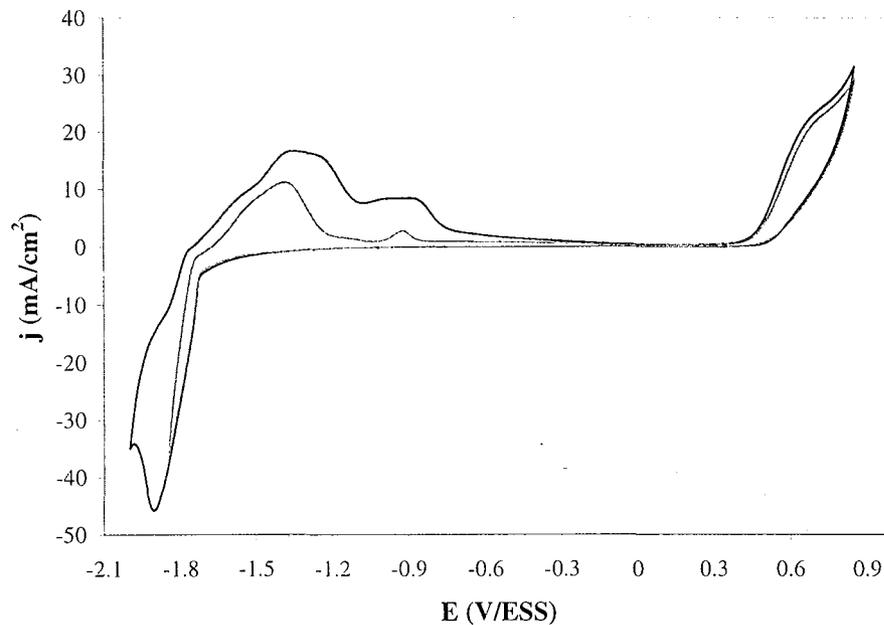


Figure 7.10 Voltammogramme cyclique de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.22 M, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.12 M, glycine 2 M, $\nu = 50 \text{ mVs}^{-1}$, $\text{pH} = 8$, $T = 25^\circ\text{C}$, à différentes limites de potentiel, (---) -1850 et (—) -2000 mV/ESS.

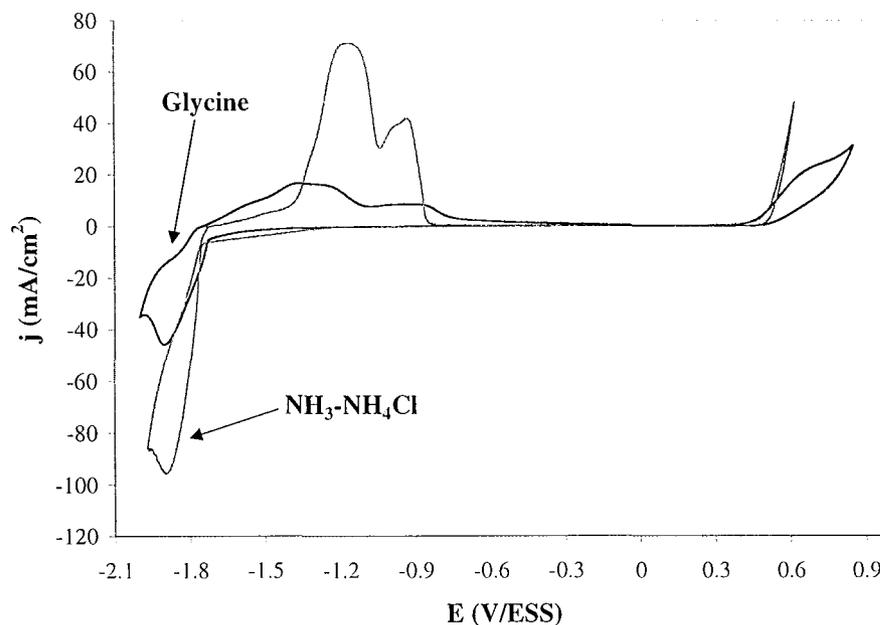


Figure 7.11 Comparaison des voltammogrammes de l'alliage zinc-nickel dans des milieux différents, $\nu = 50 \text{ mVs}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $[\text{Zn(II)}] = 0.22 \text{ M}$, $[\text{Ni(II)}] = 0.12 \text{ M}$.

La figure 7.11 compare les voltammogrammes de l'alliage zinc-nickel dans des milieux différents aux mêmes concentrations de métaux. On observe que la quantité de métaux déposée en milieu ammoniacal est supérieure ($q = -17.2 \text{ mC}$) à celle obtenue en milieu glycine- Na_2SO_4 ($q = -8.28 \text{ mC}$). Les valeurs de la charge électrique ont été calculées par le logiciel d'acquisition de données (M 270/250 Research Electrochemistry Software 4.30). Il semble que l'acide aminé inhibe la déposition massive de zinc-nickel.

7.5 Déposition électrochimique des complexes Zn-Ni-glycine à partir des solutions de lixiviation.

Une fois connu le comportement électrochimique du zinc et nickel dans des solutions synthétiques, la voltamétrie a été appliquée aux solutions de lixiviation dont les compositions sont données dans le tableau 7.5.

Tableau 7.5 Concentration en métaux de la complexation de deux échantillons de boue pour effectuer une étude voltamétrique. $W_b = 6.0 \text{ g}$, $V_{f\text{-sol}} = 100 \text{ ml}$.

Type	pH	[Zn(II)] (mg L^{-1})	[Ni(II)] (mg L^{-1})	[Fe(III)] (mg L^{-1})
Solution Française (Nr. 1)	8.2	9060	150	4
Rendement (%)		84	93	0.15
Solution Belge (Nr. 2)	8.1	1908	360	4.4
Rendement (%)	-	94	94	0.4

La figure 7.12 présente la courbe intensité potentiel enregistrée à partir de la solution de lixiviation de la boue française en fonction des limites de potentiel cathodique.

Le voltammogramme tracé à une limite de -2.0 V montre que la déposition du métal commence à -1.6 V/ESS et présente deux pics de réduction: le premier (IA) proche de -1.7 V et le deuxième (IIA) à -1.88 V/ESS . Le balayage anodique à 50 mV s^{-1} révèle trois pics de dissolution à -1.76 , -1.55 et -1.25 V/ESS . Apparemment, le pic anodique IIIB est modifié lorsque le potentiel cathodique est plus négatif. A partir d'expériences précédentes sur le co-dépôt de zinc-nickel en différents milieux [5], ces pics peuvent être attribués à la dissolution de zinc à partir des différentes phases du dépôt.

On admet généralement [6-7] que le pic d'oxydation de nickel se produit à des potentiels moins négatifs que la dissolution de zinc puisque l'électrodéposition est anormale selon la définition de Brenner [8]. La dissolution de nickel dans la figure 7.12 n'est pas observée, probablement en raison de la très faible concentration dans la solution (142 ppm, 0.0024 M) par rapport à la concentration de zinc à 9060 ppm (0.139 M).

Les voltammogrammes ont été enregistrés pour un balayage jusqu'à +0.8 V/ESS dans la partie anodique, mais puisqu'aucun pic d'oxydation additionnel apparaît après - 1.1 V/ESS, cette partie du voltammogramme n'est pas présentée sur la figure.

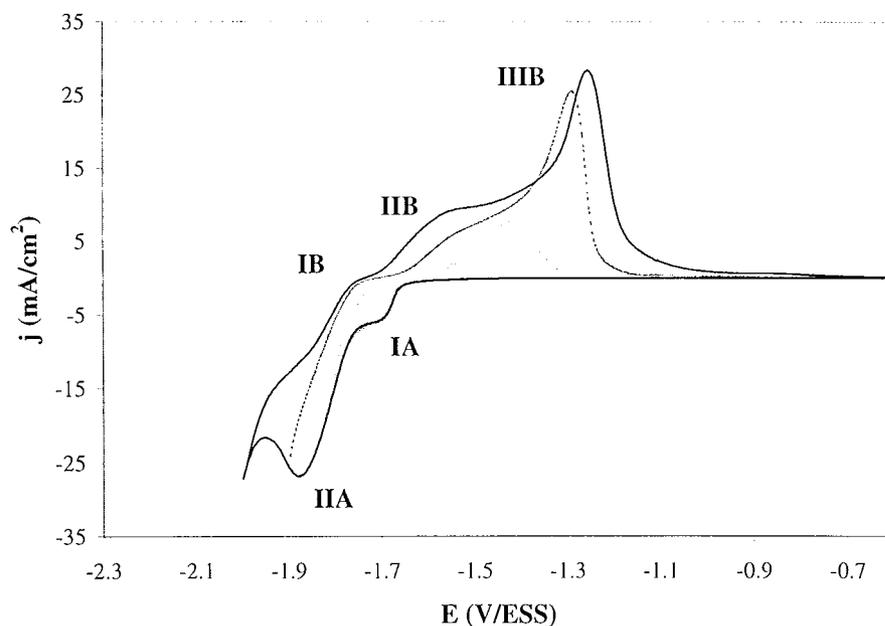


Figure 7.12 Voltammogramme de zinc-nickel à partir de la solution de lixiviation française à différentes limites de potentiel cathodique, $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$, température = 25°C , $\text{pH} = 8$, (—) -1.8, (---) -1.9 et (⋯) -2 V/ESS. Pics **A** pour le balayage cathodique, pics **B** pour le balayage anodique.

La figure 7.13 illustre le voltammogramme de la solution de lixiviation belge de -0.5 V à -2.0 V/ESS à 50 mV s^{-1} et à différentes limites de potentiel cathodique.

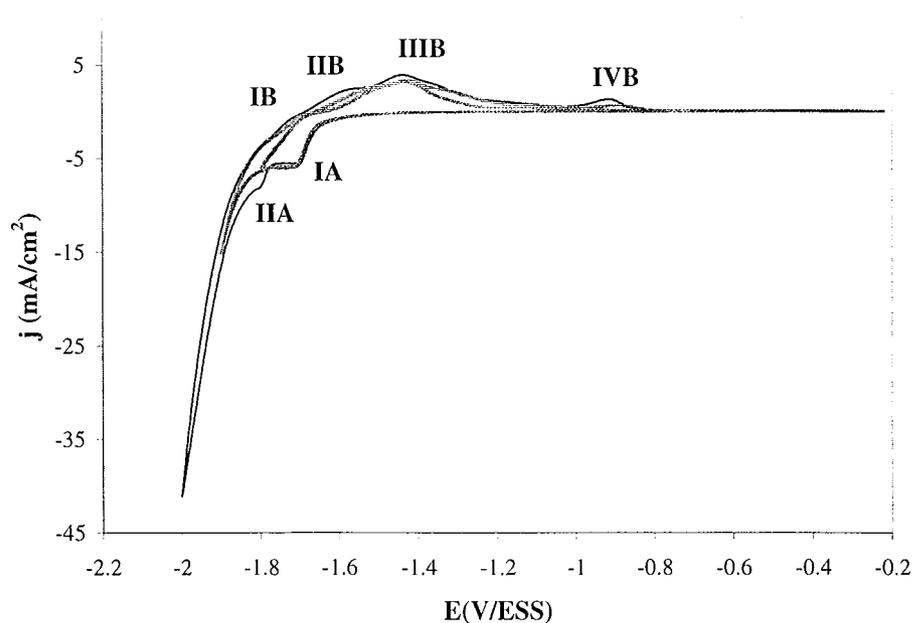


Figure 7.13 Voltammogramme de zinc-nickel à partir de la solution de lixiviation belge pour différentes limites de potentiel cathodique, $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$, température = 25°C , $\text{pH} = 8$, (—) -1.8, (---) -1.9 et (⋯) -2.0 V/ESS. Pics **A** pour le balayage cathodique, pics **B** pour le balayage anodique.

Les valeurs de potentiels de réduction (début de la déposition et le pic IA) sont très similaires à celles observées avec la première solution de lixiviation, excepté pour le pic IIA qui est décalé de 88 mV vers des potentiels anodiques. Le tracé correspondant au balayage anodique montre quatre pics de dissolution à -1.72 , -1.57 , 1.44 et -0.92 V/ESS. Comme pour le voltammogramme précédent, la solution de lixiviation belge ne présente aucun pic après -0.8 V/ESS et cette partie du voltammogramme n'est pas présentée.

Les pics IIB et IIIB sont attribuables à la dissolution de zinc à partir des différentes phases de l'électrodépôt et le pic IV B, à la dissolution de nickel, puisqu'il apparaît "après" l'oxydation du zinc [6-7]. Le pic de dissolution de nickel est cette fois visible grâce à la concentration appréciable de Ni(II) en solution devant celle de Zn (II), étant donné le rapport Zn/Ni égal à 5.2 dans la solution de lixiviation.

La figure 7.14 présente les courbes de polarisation pour les deux types de solution sur une électrode à disque tournant (RDE) en or à 1000 tours/min et à une faible vitesse de balayage (3 mV s^{-1}). La déposition du métal de la solution française (courbe 1) commence à -1.6 V/ESS. En supposant les coefficients des espèces électroactives à $5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, une viscosité cinématique de $10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, et en prenant en compte les concentrations des cations dans la solution, la densité de courant limite peut être estimée à 107 et 1.96 mA cm^{-2} , pour le zinc et nickel respectivement.

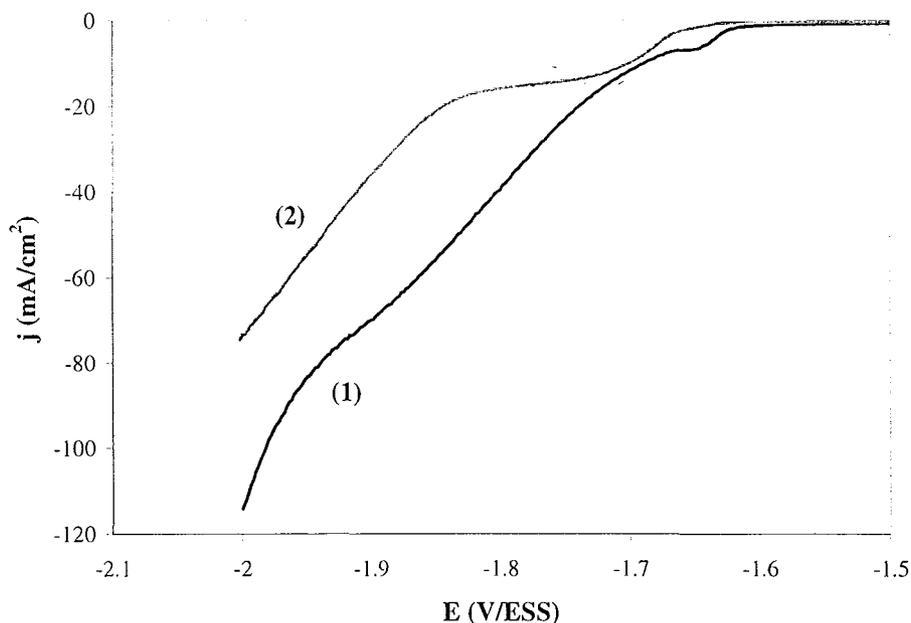


Figure 7.14 Courbes de polarisation obtenues sur un RDE à 1000 tours/min, température = 25°C , $\nu = 3 \text{ mV s}^{-1}$. (1) Solution de lixiviation "ANJOU" (française), (2) Solution de lixiviation "SIKEL" (belge).

En considérant que les deux espèces diffusent indépendamment une de l'autre, la densité de courant limite théorique a été définie comme la somme des deux et donc égale à 109 mA cm^{-2} .

Dans la région de potentiel proche à -1.92 V/ESS un faible plateau peut être observé sur la courbe, la densité de courant de ce plateau ne correspond pas à l'ordre de grandeur de la valeur estimée et l'alliage ne semble donc pas pouvoir être déposé sous contrôle diffusionnel.

La courbe 2 est relative à la solution obtenue à partir de la boue belge. La déposition commence à des potentiels 40 mV plus cathodiques qu'avec la solution 1 et un plateau bien défini est observé à -1.75 V/ESS. En prenant en compte les concentrations des métaux dans la solution, la densité de courant limite théorique a été estimée à 27 mA cm² pour l'alliage. Cette valeur diffère de la densité de courant lue pour le plateau voisine de 15 mA cm².

Pour les deux solutions, l'écart entre le courant limite estimé et le courant observé est expliqué de la façon suivante, en négligeant les surtensions de réduction des ions dans cette approche simplifiée:

- Le potentiel minimal cathodique pour l'électrodéposition des ions zinc et nickel (table 7.5) dans les solutions de lixiviation ont été calculés en utilisant l'équation de Nernst (équation 5.8), en supposant des solutions idéales.
- Les valeurs des potentiels d'équilibre pour ces métaux par rapport au potentiel d'équilibre du couple H_2/H^+ ($E = -0.835$ V/ESS dans le cas présent de solution à pH 8) montre que la déposition des deux métaux ne peut pas être sous contrôle diffusionnel sans un important dégagement d'hydrogène. Le dégagement d'hydrogène dépend de la surtension d'hydrogène et donc du matériau d'électrode, mais il est probable que la cinétique de déposition en milieu glycine soit plus lente que celle en milieu ammoniacal et le dégagement d'hydrogène se produit avant que l'on puisse observer le plateau.

Tableau 7.6 Potentiels d'équilibre de déposition des différents complexes. (1) solution française, (2) solution belge.

Espèce	β_n	E° (V)	E (métal libre) (V vs. ESH)	E (métal libre) (V vs. ESS)	E (complexes) (V vs. ESS)
[Ni(II)] ⁽¹⁾	$10^{14.4}$	-0.23	-0.306	-0.964	-1.376
[Zn(II)] ⁽¹⁾	$10^{9.1}$	-0.762	-0.788	-1.446	-1.706
[Ni(II)] ⁽²⁾	$10^{14.4}$	-0.23	-0.295	-0.953	-1.374
[Zn(II)] ⁽²⁾	$10^{9.1}$	-0.762	-0.808	-1.466	-1.732

Des électrodépôts galvanostatiques ont été faits à partir des solutions de lixiviation pendant 120 s en faisant varier la densité de courant appliquée entre 40 et 120 mA cm². Les réponses typiques en potentiel sont données dans la figure 7.15. Pour de faibles densités de courant, le potentiel reste presque stable pendant la déposition. Par contre, à 80 et 120 mA cm², le potentiel cathodique reste constant durant 30 s, puis la valeur absolue du potentiel diminue pour après atteindre un état stationnaire après 60 secondes environ.

Le changement bien défini du potentiel d'électrode peut être attribué à la modification de la surface de dépôt. Pendant les premiers instants, la déposition a lieu sur une surface en or et celle-ci est remplacée progressivement par une couche de zinc. Le remplacement dans la surface (zinc à la place d'or) peut se traduire par un changement de la surtension de déposition.

Dans le cas de la boue française, il semble que la déposition sur la surface de l'électrode se produit plus rapidement qu'avec la solution de lixiviation de la boue Nr. 2. De plus, en raison de la faible quantité de nickel complexé dans la solution de la boue française, le dépôt est presque exclusivement formé de zinc, avec quelques traces de nickel seulement.

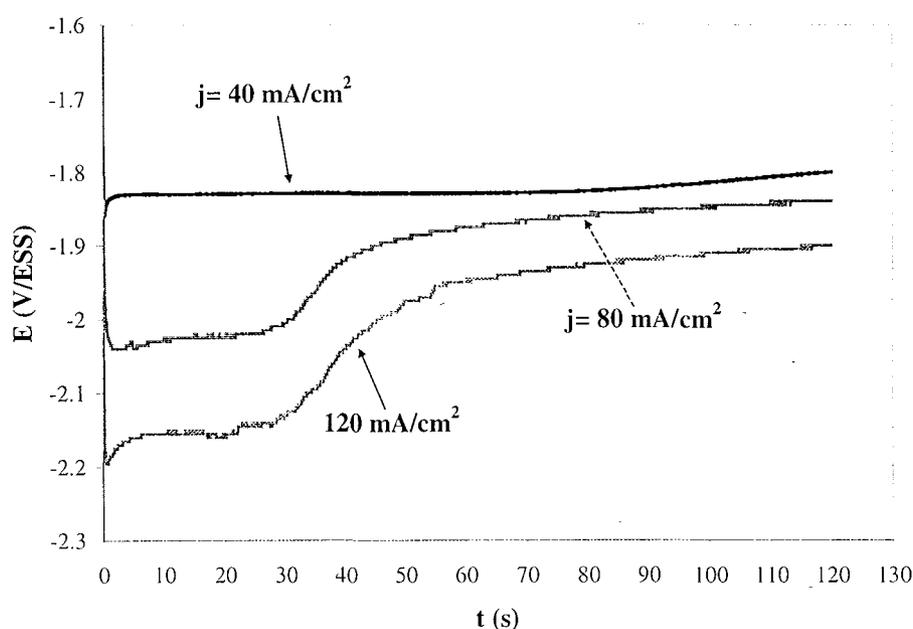


Figure 7.15 Variations transitoires du potentiel à différentes densités de courant sur une électrode à disque tournante à 1000 tours/min à partir de la solution de lixiviation française avec la glycine. $T=25^\circ\text{C}$.

La morphologie des dépôts produits pendant une heure avec une épaisseur entre 68 à 204 μm , n'était pas très régulière: en particulier, les dépôts produits entre 80 et 120 mA cm^{-2} étaient fortement dendritiques à cause de la forte densité de courant appliquée par rapport au courant limite estimé, et aussi à la déposition quasi exclusive de zinc. Compte tenu de la densité de courant limite estimée pour la solution préparée à partir de la boue belge (27 mA cm^{-2}) les essais n'ont été faits qu'à 40 mA cm^{-2} .

7.6 Comparaison des systèmes glycine-NaOH versus $\text{NH}_3\text{-NH}_4^+$.

La comparaison des différents milieux lixivants utilisés se révèle un point intéressant pour connaître les différences d'un système par rapport à l'autre. Une manière de comparer ces

deux systèmes électrolytiques est la détermination de teneur en nickel dans l'alliage selon le protocole utilisé pour l'obtention d'électrodépôts sur une électrode à disque tournant (chapitre 6).

La méthode utilisée pour déterminer le pourcentage de teneur des alliages électrodépôts est la même que celle employée pour le système avec l'ammoniac:

- Les concentrations des sels pour le bain seront les mêmes que pour le système $\text{NH}_3\text{-NH}_4^+$.
- Les métaux sont déposés pendant 120 s puis dissous dans une solution d'acide nitrique et les solutions recueillies sont analysées par spectrophotométrie d'absorption atomique.
- La loi de Faraday permet le calcul des courants partiels de zinc et nickel et les courbes de polarisation stationnaire ont pu être ainsi tracées.

Le changement de l'espèce complexante sur la teneur du nickel présent dans les électrodépôts a été étudié dans un large intervalle de densités de courant comme le montre la figure 7.16. La teneur de nickel avec la glycine diminue notablement. A de faibles densités de courant, la teneur est de 6-10%. Pour des densités "moyennes", c'est à dire comprises entre 60 et 120 mA cm^{-2} , cette teneur est de 3-4 %. A des valeurs plus fortes, le pourcentage croît à nouveau et atteint 6-8 %. Lors de la déposition des deux métaux sur la surface de l'électrode, pour une valeur supérieure à 160 mA cm^{-2} , l'alliage commence à se désagréger à cause du dégagement d'hydrogène qui commence à devenir très important.

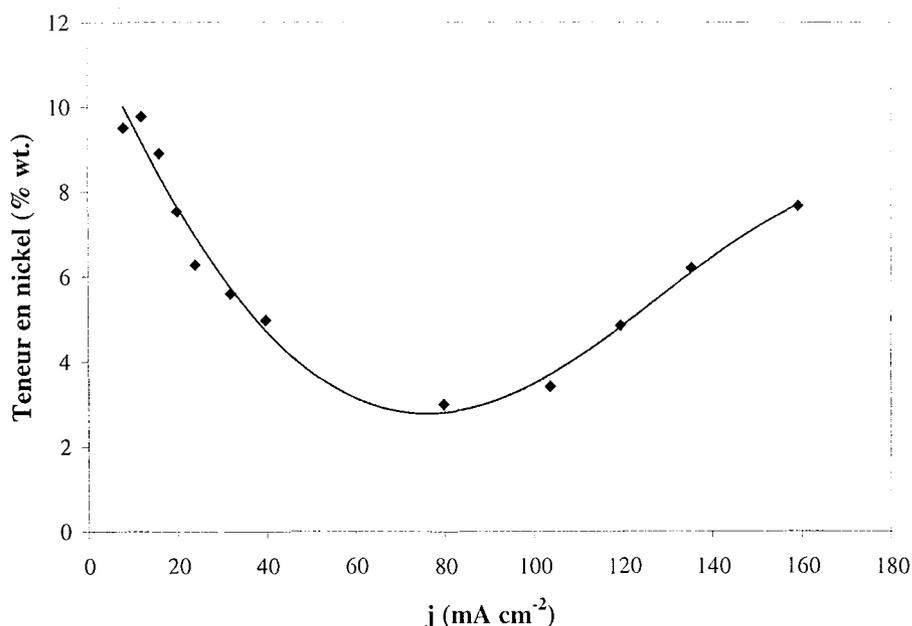


Figure 7.16 Effet de la densité de courant sur la teneur de nickel dans les dépôts dans le système $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O-NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O-Glycine}$. pH= 8. T= 25°C.

Par ailleurs, en raison de la faible conductivité du bain de glycine (tableau 7.4), il est vraisemblable que la distribution du courant ne soit pas uniforme sur la surface du disque (Newman [9]). Ainsi, il y aurait une distribution de la teneur en nickel sur la surface, et également un dégagement d'hydrogène très important près du bord de l'électrode.

Bien que la glycine représente un choix convenable pour extraire les métaux hors de la boue d'électrozingage en raison de sa non-toxicité, la quantité de nickel obtenue dans le dépôt est inférieure à celle à partir de solutions ammoniacales: avec le bain complexé par l'ammoniac la teneur en nickel variait de 14 à 16 % dans l'intervalle 50–200 mA cm⁻² et, à densités supérieures 200 mA cm⁻², la teneur était d'environ 18%.

La figure 7.17 illustre l'effet du remplacement de NH₃ par la glycine sur les courbes i-E. On observe que le changement de complexant provoque un déplacement du potentiel de dépôt des métaux vers des valeurs plus cathodiques, mais cela peut être également dû à la chute ohmique du milieu, la solution de glycine étant moins conductrice que le milieu ammoniacal.

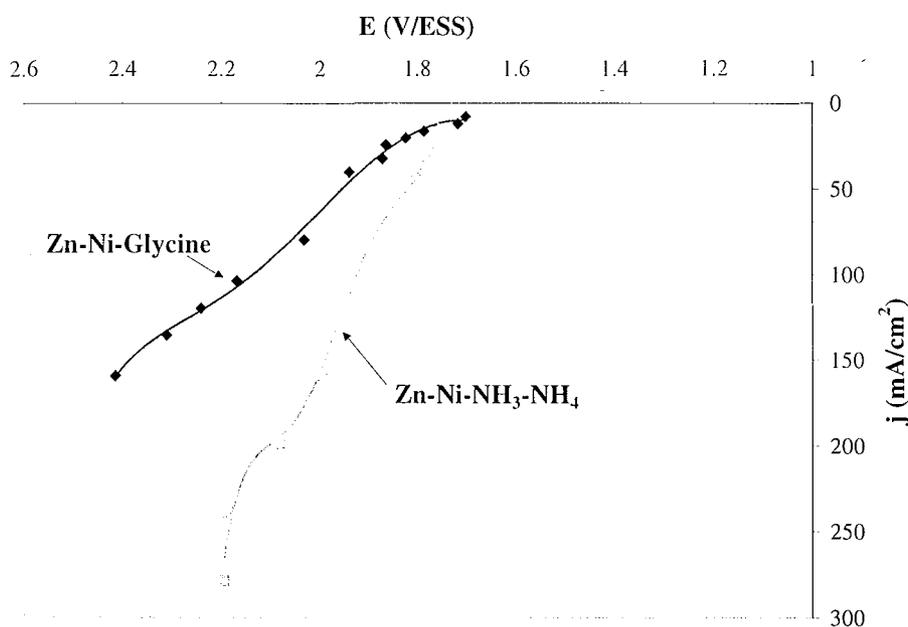


Figure 7.17 Courbes de polarisation obtenues de la déposition de zinc-nickel dans des milieux différents. T=25°C, $\Omega=1000$ tours/min, $t_{\text{dép}}=120$ s.

La figure 7.18 montre les courants partiels calculés à partir de la loi de Faraday. On observe que l'ordre de grandeur de densité de courant de dégagement d'hydrogène (5 mA cm⁻²) est presque le même avec la glycine et qu'avec l'ammoniac (figure 6.2 c). Cela peut indiquer que le dégagement d'hydrogène ne limite pas la déposition de nickel sur l'électrode en milieu glycine, sinon la nature du complexant utilisé. Ainsi, la glycine inhibe probablement la déposition électrochimique de nickel. Les résultats obtenus jusqu'à présent ne permettent pas conclure d'une manière précise sur ce phénomène.

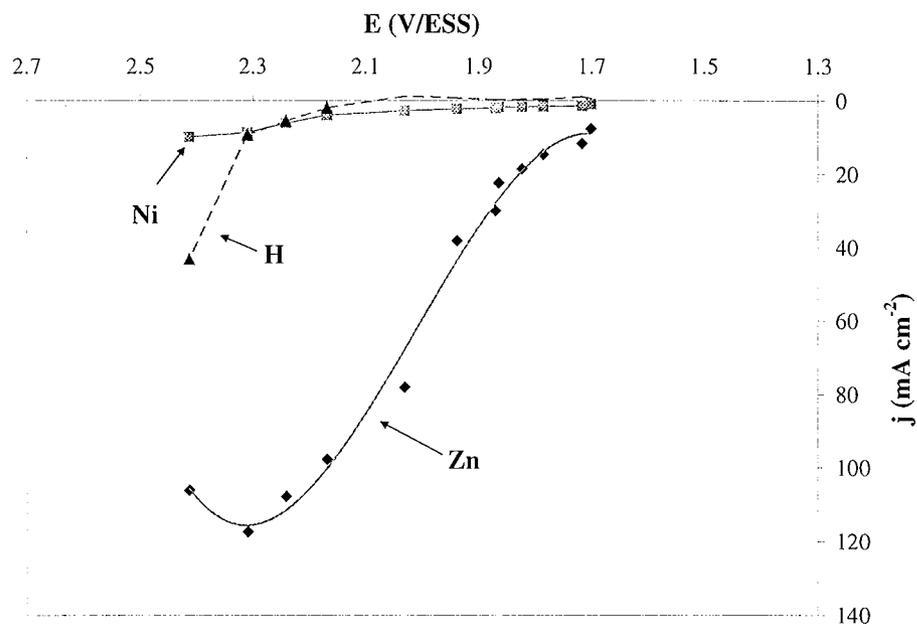


Figure 7.18. Courbes de polarisation de la solution synthétique contenant de la glycine. $T= 25^{\circ}\text{C}$, $\Omega= 1000$ tours/min, $\text{pH}=8$. (\blacklozenge) Zn, (\blacksquare) Ni, (\blacktriangle) H.

7.7 Conclusions.

Grâce à sa non-toxicité, la glycine semble être un remplaçant adéquat de l'ammoniac pour la récupération de cations contenus dans des boues d'électrozingage.

La présence de glycine permet la complexation des espèces de zinc et nickel et leur séparation vis à vis du fer à un $\text{pH}= 8$. Les propriétés de complexation de la glycine empêchent la précipitation des métaux à des pH alcalins. Les calculs thermodynamiques montrent la prédominance des complexes $\text{Zn}(\text{Gly})_2^{2+}$ et $\text{Ni}(\text{Gly})_3^{2+}$ dans la solution de lixiviation.

Les solutions de lixiviation des deux boues semblent pouvoir être traitées électrochimiquement comme le montrent les essais de voltamétrie. Toutefois, il semble qu'aux mêmes conditions opératoires, la quantité de nickel déposée sur la surface de l'électrode soit inférieure à celle obtenue à partir du bain ammoniacal.

Nomenclature.

Symboles latins

<i>Symboles latins</i>	<i>Définition</i>
E	potentiel (V ou mV)
ESS	électrode au sulfate mercurieux saturé
j	densité de courant (mA cm^{-2})
T	température (K ou $^{\circ}\text{C}$)

$t_{\text{dép}}$	temps de déposition (s)
$V_{\text{f-lix}}$	volume de la solution de lixiviation (ml)
v	vitesse de balayage (mV s^{-1})
W_b	poids de l'échantillon de la boue (g)

Symboles grecs

Définition

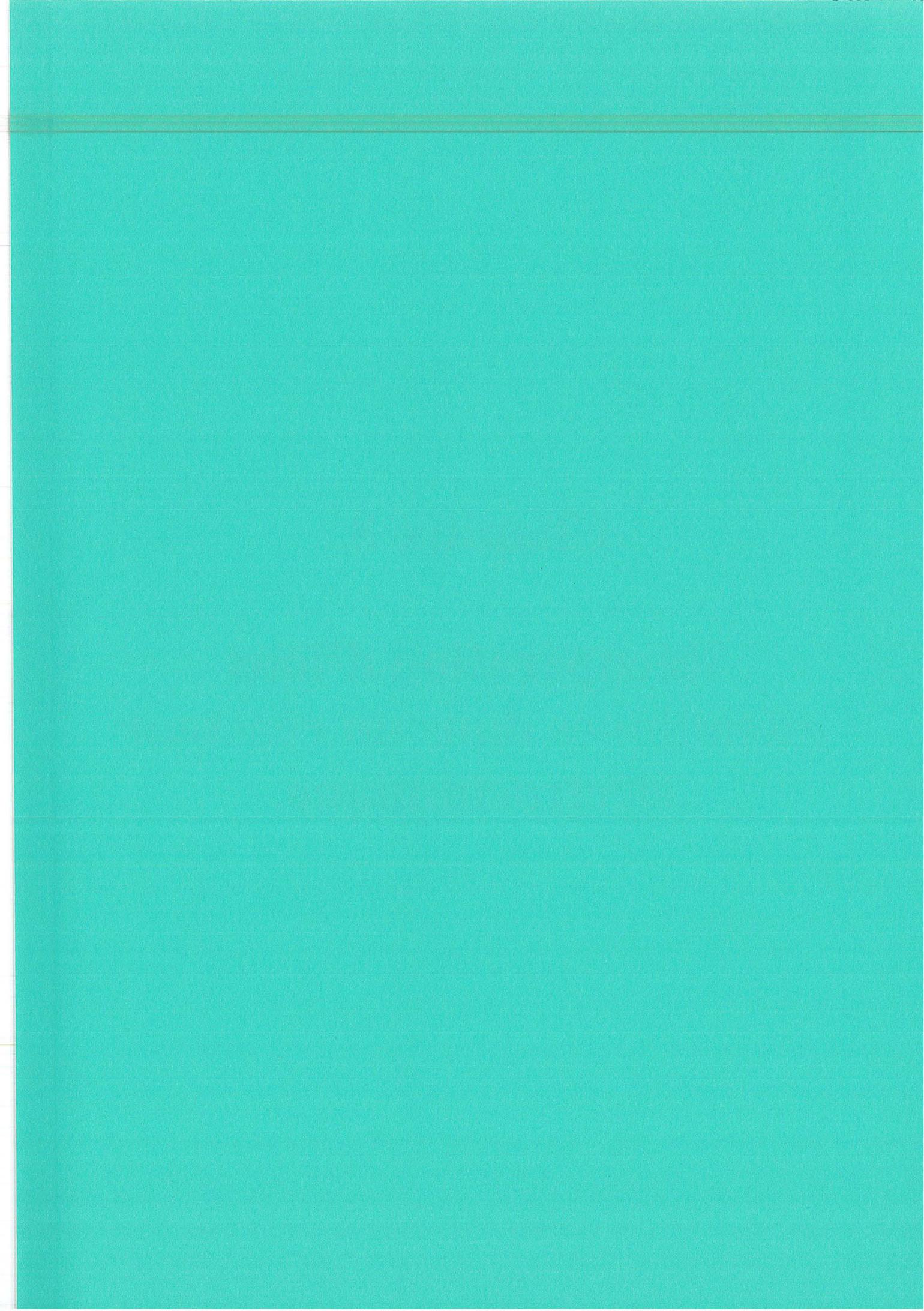
β	constante globale de stabilité ou complexation ($\text{mole}^{-n} \text{L}^n$)
Ω	vitesse de rotation de l'électrode pendant la déposition (r.p.m.)
κ	conductivité de la solution (S cm^{-1})

Bibliographie du Chapitre 7.

- [1]. A. Yamamoto, T. Yoshida; "Kirk-Othmer Encyclopaedia of Chemical Technology", Ed. by H.F. Mark, P.F. Othmer, C.G. Overberger, G.T. Seaborg, M. Graysan, D. Eckroth; Fourth Edn, John Wiley & Sons, U.S.A., 1985. pp.
- [2]. A. Ringbom; "Complexation in Analytical Chemistry", Interscience Publishers, London, 1963.
- [3]. A. Kleemann, W. Leuchtenberger, B. Hoppe, H. Tanner, D; "Amino Acids" dans "Ullmann's, Encyclopaedia of Industrial Chemistry", Vol. A 2, Executive editor. Wolfgang Gerhartz, Fifth Completely Revised Edition, VCH Verlagsgesellschaft, Federal Republic of Germany, 1985, pp. 70.
- [4]. A. Rojas-Hernández; "El Método de Especies y Equilibrios Generalizados para el estudio de Sistemas Químicos en Equilibrio bajo condiciones de Amortiguamiento: Teoría y Algoritmos de los Diagramas de Zonas de Predominio", *Ph.D. Thesis*, UAM-Iztapalapa, México, 1995.
- [5]. I. Rodriguez-Torres I., G. Valentin, F. Lopicque; "Electrodeposition of zinc-nickel alloys form ammonia-containing baths", *J. Appl. Electrochem.*, **29** (1999) 1035-1044.
- [6]. F. Elkhatabi, M. Sarret, C. Müller; "Chemical and phase compositions of zinc + nickel alloys determined by stripping techniques", *J. Electroanal. Chem.*, **404** (1996) 45-53.
- [7]. F. Elkhatabi, G. Barceló, M. Sarret, C. Müller; "Electrochemical oxidation of zinc + nickel alloys in ammonium baths", *J. Electroanal. Chem.*, **419** (1996) 71-76.
- [8]. A. Brenner; "Electrodeposition of alloys. Principles and Practice", Volume II, Academic Press, New-York, 1963.
- [9]. J. Newman; "Current Distribution on a Rotating Disk below the Limiting Current", *J. Electrochem. Soc.*, **113** (1986) 1235-1241.

Chapitre 8.

Récupération d'ions métalliques dans un réacteur électrochimique.



8. Récupération d'ions métalliques dans un réacteur électrochimique.

8.1 Lixiviation des boues d'électrozingage à l'échelle préparative.

L'utilisation du réacteur électrochimique demande une grande quantité de solution de lixiviation. Pour assurer cette production, celles-ci ont été préparées dans une cuve agitée de laboratoire d'un volume voisin de 1.4 litres. Le réacteur, à fond rond et muni d'une double enveloppe, a un diamètre de 100 mm intérieur. Une platine en acier inoxydable, comportant un distributeur de gaz, trois chicanes verticales, et l'arbre central pour l'agitation, est plongée dans le réacteur.

Le distributeur de gaz et les chicanes, bien que non repartis régulièrement dans la cuve, assurent son bon chicanage. L'arbre d'agitation est munie de deux mobiles de 40 mm de diamètre: à 45 mm du fond de la cuve est fixée une turbine à quatre pales inclinées, et 60 mm plus haut, une turbine de type Rusthon à quatre planes (figure 8.1). Une électrode de pH combinée en verre Metrohm est immergée en continu dans la solution. Cette sonde est couplée à un pH-mètre 654 Metrohm.

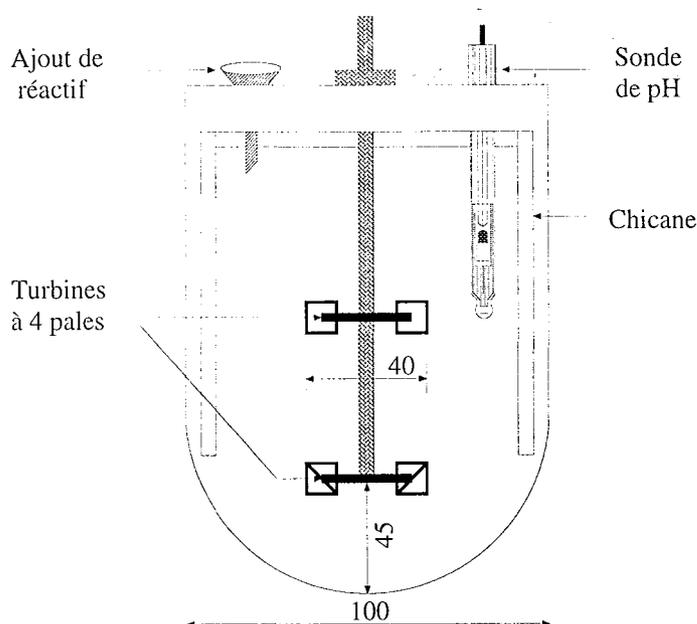


Figure 8.1 Vue schématique de la cuve agitée utilisée pour les essais de lixiviation.

Deux types de boue ont été traités:

- Un échantillon provenant de **Sikel** (25 mars 98), avec une teneur en zinc de 2.37 %, de 0.93 % en nickel et de 1.7 % en fer ;
- Les solides provenant de la **Société Anjou** et contenant 20 % de zinc, 0.25% environ de nickel et plus de 4% de fer.

8.1.1 Essais préliminaires

Un premier essai avait consisté à dissoudre 60 g de boue sèche d'Anjou Electrolyse dans un litre d'eau et à ajouter une grande quantité d'acide sulfurique pour la dissoudre: le pH était inférieur à -0.5. On avait alors introduit deux moles de glycine avant de neutraliser le mélange avec une solution concentrée d'hydroxyde de sodium. Le solide formé s'était avéré très difficile à séparer par filtration et on avait eu recours à une centrifugeuse (Sigma 202 MC) tournant à 12000 tours/min. La solution claire obtenue était brune mais translucide. Après un jour ou deux à température ambiante, de gros cristaux étaient apparus dans le milieu et se sont révélés être de la glycine. L'élévation de la température à 40°C avait permis leur dissolution.

La solution recueillie contenait du zinc et du nickel à des concentrations respectives de 10.12 et 0.148 g/L, ce qui correspondait à des rendements de lixiviation de 84% et 98% (la faible quantité de nickel rend la détermination imprécise). Cette solution avait pu être utilisée dans le réacteur électrochimique mais sa fâcheuse tendance à cristalliser nous a conduit à utiliser des teneurs en glycine plus faibles.

8.1.2 Essais de lixiviation avec des quantités plus faibles de complexant.

Contrairement au premier essai réalisé, nous avons choisi de travailler dans des gammes de pH plus douces et de réduire la quantité de glycine pour éviter les problèmes de recristallisation de l'acide aminé dans la solution électrolytique. Les essais ont été effectués avec le protocole opératoire suivant :

- Introduction de 1.3 litres d'eau dans le réacteur, puis de la boue préalablement broyée ou écrasée (cas de la boue belge, encore très humide) sous agitation violente (800 tours/min environ): la masse de solide introduit était de 60 g pour le résidu sec français et de 110 g (environ exactement) pour la boue belge.
- Dissolution de la boue par ajouts successifs de petites quantités d'acide sulfurique à 98 % en évitant de faire baisser le pH en dessous de 1.0. La dissolution des boues, limitée vraisemblablement par la dissolution des particules solides, augmente lentement le pH avant l'ajout suivant. Lorsque le pH est stable à 1.0, la dissolution est supposée complète. La présence d'une forte quantité de calcium (boue belge) entraîne la formation de particules de sulfate de calcium et le milieu trouble, présente une teinte brun clair. Pour l'autre solide, le milieu est plus sombre, avec la présence d'une suspension plus fine.
- Ajout de glycine en excès "modéré": 75 g (1.0 mole) pour la lixiviation de solides provenant d'Anjou Electrolyse, 32.5 g (0.43 mole) pour la lixiviation de la boue belge. L'excès de glycine est de l'ordre de 2 pour la boue française et de 3 pour le

solide belge. Le pH remonte rapidement à 2.8 environ et le milieu est laissé sous agitation pendant 10 minutes environ.

- Ajout de la solution d'hydroxyde de sodium à 50 % sous agitation intense (800 tours/min) afin d'élever le pH à 8.5 environ. Dans le cas de boues riches en fer, l'hydroxyde ferrique précipite sous la forme de très fines particules et le milieu diphasique est relativement sombre. Dans l'autre cas, les particules de sulfate de calcium tendent à sédimenter plus vite. L'agitation est arrêtée après 5 à 10 minutes et on procède à la filtration.
- La solution est filtrée de manière discontinue à l'aide de papier filtre (Whatman Nr. 4, pour une filtration rapide). Cette dernière étape est relativement aisée pour la suspension de particules de sulfate de calcium, dont la taille et la masse volumique permettent une décantation appréciable après quelques dizaines de minutes. En revanche, l'élimination des fines particules d'hydroxyde de fer (boue d'Anjou Electrolyse) est plus longue.

Les solutions récupérées sont limpides et présentent soit une jolie teinte bleutée (Sikel), soit une teinte brune (Anjou), probablement due à des traces de fer trivalent. Dans la mesure du possible, les solides recueillis sont rincés à l'eau déminéralisée et on récupère les eaux de rinçage par filtration: cette procédure n'a pu être effectuée de manière efficace pour les fins cristaux d'hydroxyde de fer.

Les solutions recueillies ont fait l'objet de caractérisation: mesure de volume, analyse des concentrations en zinc et en nickel, pH et conductivité électrique. La conductivité électrique, mesurée à température ambiante, est essentiellement due à la présence de sulfate de sodium formé par ajouts successifs d'acide sulfurique et d'hydroxyde de sodium: la conductivité est également exprimée, à titre indicatif, en équivalent "sulfate de sodium", par conversion de la conductivité à 25°C en concentration en sel au moyen des tables de données [1]. Par ailleurs, les rendements de lixiviation ont été calculés à partir des analyses des solutions et tenant compte des volumes de solution recueillis et des masses de solide introduits. L'ensemble des résultats est reporté dans le tableau 8.1.

La conductivité des solutions recueillies est modérée et il prévisible que la chute ohmique dans la cellule électrochimique soit relativement importante. La dissolution d'échantillons de boues d'Anjou nécessite une quantité d'acide sulfurique plus importante que la lixiviation de l'échantillon humide Sikel: davantage de soude doit alors être introduit pour la neutralisation, ce qui explique les conductivités plus élevées des solutions électrolytiques obtenues.

Les rendements de lixiviation sont globalement satisfaisants. En premier lieu, pour la boue Sikel, nous nous sommes attachés à récupérer les eaux de rinçage des boues formées lors du deuxième essai (7 juin), ce qui a permis des rendements supérieurs à 90 %. Il faut noter qu'une quantité importante de solide est formée par précipitation du sulfate de calcium et que

la boue formée renferme un volume appréciable de solution électrolytique, non récupérable par la technique de filtration rudimentaire. Les rendements de récupération du nickel des boues d'Anjou Electrolyse sont peu précis en raison de la faible teneur en nickel de ces boues, et les valeurs données dans le tableau ci-dessus ne sont qu'indicatives.

Tableau 8.1 Résultats des lixiviations faites avec un excès modéré de glycine.

Essai	Sikel (3 Juin 99)	Sikel (7 Juin 99)	Anjou (7 Juin 99)	Anjou (8 Juin 99)
Volume (L)	1.25	1.50	1.05	1.04
pH	8.48	8.26	8.65	8.38
κ à température ambiante (S m ⁻¹)	1.66	1.89	3.41	3.92
eq. Na ₂ SO ₄ à 25°C(M)	0.112	0.129	0.272	0.329
[Zn(II)] (g/L)	1.502	1.63	8.82	8.64
[Ni(II)] (g/L)	0.585	0.627	0.246	0.15
Rendement Zn (%)	74.7	93.8	77.1	74.9
Rendement Ni (%)	74.2	91.9	172 ?	104 ?

8.2 Description de l'appareillage utilisé.

8.2.1 La cellule d'électrolyse.

Dans cette section on présente l'appareillage utilisé pour la récupération électrochimique de zinc et nickel contenus dans des solutions de lixiviation. Nous avons choisi un montage expérimental utilisé antérieurement [2] et qui consiste en une cellule de laboratoire en polypropylène à une configuration parallélepipedique rectangulaire de dimension 85 x 40 x 10 mm.

Le canal vertical est divisé en deux compartiments symétriques par l'intermédiaire d'une membrane échangeuse d'ions anionique IONAC MA 3475 et chaque cavité mesure 85 x 40 x 5 mm. Cette membrane qui sépare le compartiment cathodique de l'anodique, permet le mélange des produits de réduction et d'oxydation. Un trou taraudé en sommet du compartiment cathodique permet d'insérer une électrode de référence à sulfate saturé (SSE).

L'écoulement du liquide dans la cellule est parallèle aux deux électrodes et se fait de bas en haut. Ce choix d'écoulement est justifié d'une manière plus claire dans la section 8.3.2. Bien qu'il soit possible d'utiliser des électrodes planes, nous avons préféré installer un empilement de mailles de métal déployé en titane platiné (OMI, France). Ces deux électrodes sont placées à 4.5 cm au-dessus de l'entrée du fluide. La distribution du liquide est assurée en bas de la

cellule par un compartiment au lit de billes ($\phi = 3$ mm) jouant le rôle de zone calmante, à la sortie duquel le fluide est réparti uniformément.

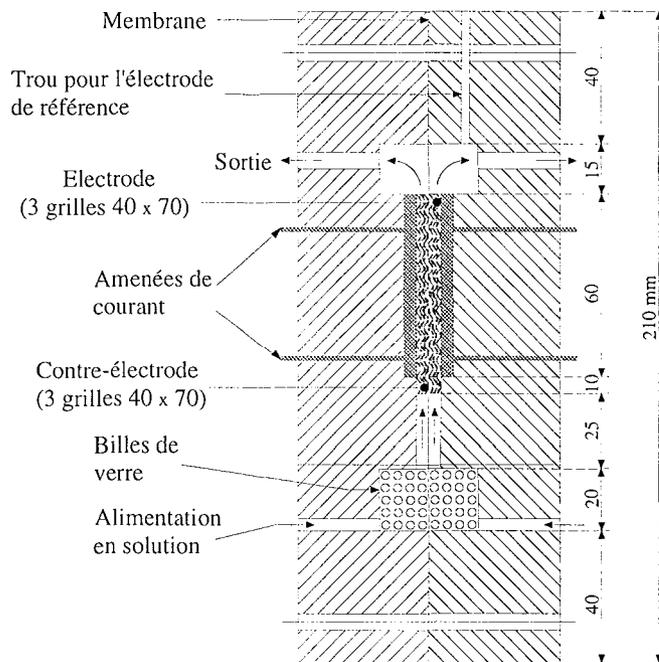


Figure 8.2 Vue schématique du réacteur électrochimique employé.

8.2.2 Description de l'électrode volumique utilisée.

Bien que la notion d'électrode poreuse soit déjà ancienne et ait trouvé depuis longtemps son application dans les réacteurs électrochimiques industriels continus, c'est sans doute au cours des vingt dernières années que les études se sont développées vers ce type d'électrode en vue de leur trouver d'autres applications industrielles.

L'électrode dite volumique a pour objet, comme le grain de catalyseur en catalyse hétérogène, d'offrir le maximum de surface réactionnelle par unité de volume afin de minimiser les coûts d'investissement pour productivité donnée. Dans l'industrie, l'électrode volumique fait la plupart de temps partie d'un réacteur électrochimique continu travaillant en régime permanent.

L'électrode volumique est une matrice poreuse conductrice: dans notre cas, c'est un empilement de mailles de métal déployé. Le déploiement de la surface métallique conduit à une structure rugueuse adaptée à promouvoir la turbulence de l'électrolyte et en conséquence à favoriser l'accroissement des coefficients de transfert de matière électrode-électrolyte [3].

L'association de l'électrode de métal déployé et de la contre-électrode (qui sera elle-même un empilement de ces grilles), vis à vis de l'écoulement dans un réacteur électrochimique, peut se

faire de diverses manières. Dans notre cas, nous avons opté par la configuration où le courant et l'écoulement sont *perpendiculaires*. Il s'agit d'électrode "de type perpendiculaire". Cette configuration est probablement celle qui est le plus souvent retenue avec des variantes.

En ce qui concerne l'arrangement des plaques de métal déployé, nous avons sélectionné **LD** parallèle à l'écoulement et la disposition des grilles sera une superposition parfaite. Parmi les différents paramètres de l'électrode utilisée, on peut citer;

- *Dimensions de la maille du métal déployé.* Le métal déployé doit être à maille dite non aplatie pour permettre la réalisation de l'empilement. Dans le cas présent, la forme de la maille est très proche de celle d'un losange et est caractérisée par les paramètres;

LD: grande diagonale: 0.0108m

CD: petite diagonal: 0.006 m

l: largeur de la lame: 0.0012 m

e: épaisseur: 0.00085 m

La figure 8.3 montre le type de maille utilisée.

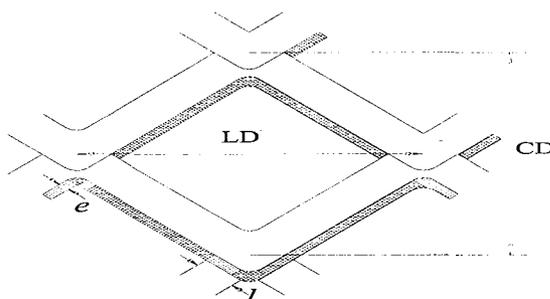


Figure 8.3 Paramètres caractéristiques de la maille de titane platiné utilisée.

- *Longueur de l'électrode dans le sens de l'écoulement de l'électrolyte:* $L = 0.07$ m
- *La hauteur de l'empilement du métal déployé dans la direction des lignes de courant électrique:* 0.5 cm
- *Surface extérieure de l'électrode:* $A_e = 119 \cdot 10^{-4}$ m²

Le nombre de grilles n'a pratiquement pas d'influence sur la valeur du coefficient de transfert de matière, lorsque ce nombre est supérieur à un [4]. On a pris trois grilles dans chaque compartiment. L'avantage primordial de ce type d'électrodes volumiques découle de la texture poreuse, c'est à dire du fait de présenter des surfaces géométriques relativement importantes par unité de volume, donc un gain considérable au niveau du rapport

productivité/investissement. La circulation forcée d'électrolyte dans les pores de l'électrode contribue par ailleurs à l'augmentation du coefficient de transfert de matière entre l'électrolyte et la surface de l'électrode et donc à l'accroissement de la densité de courant limite. L'inconvénient majeur de ce type d'électrode est l'inhérente non-uniformité de la distribution de potentiel d'électrode E dans la direction parallèle à l'écoulement de l'électrolyte pour une configuration perpendiculaire.

8.2.3 Circulation des électrolytes.

La cellule est alimentée des deux côtés par un circuit hydraulique comportant une pompe centrifuge SIEBEC. Un débitmètre G1250 permet faire varier le débit volumique à l'intérieur du canal entre 14 et 290 L h⁻¹ (soit une vitesse moyenne superficielle \bar{v} entre 0.019 et 0.402 m s⁻¹). La plage de Re en fût vide (Annexe D.4, équation D.8), si on considère une solution de viscosité cinématique de l'ordre de 10⁻⁶ m² s⁻¹ et un diamètre hydraulique sans la cathode en grille de métal déployé (Annexe D.2) est de 200 à 3600. Une vanne quart-de-tour et un bac de stockage d'un volume d'un litre complètent l'ensemble du circuit.

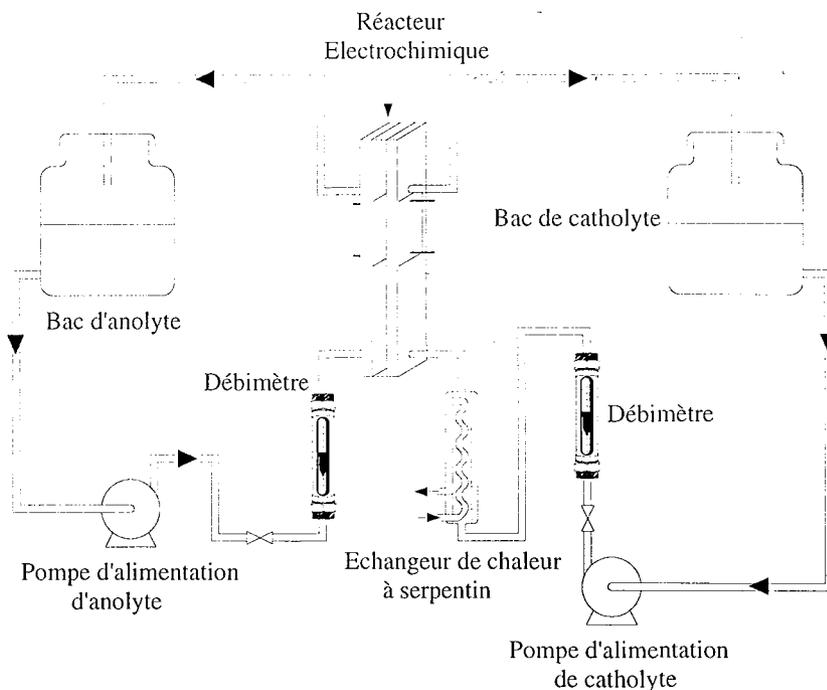


Figure 8.4 Vue schématique de l'installation électrochimique utilisée pour traiter les solutions de lixiviation.

Du côté de l'électrode de travail, un échangeur de chaleur à serpentin est placé en amont du bac de stockage pour maintenir la solution à la température désirée: la température était fixée à 40 °C pour les premiers essais, afin d'éviter l'éventuelle cristallisation de glycine à l'intérieur du réacteur.

8.3 Transfert de matière dans les électrodes volumiques.

Le coefficient de transfert de matière moyen \bar{k}_d entre l'électrolyte et la surface des pores de l'électrode conditionne la dimension minimale (correspondant à la limitation par la diffusion) de l'électrode capable d'assurer une conversion donnée. Comme on le verra par la suite, la connaissance du transfert de matière liquide - solide dans le milieu poreux est donc nécessaire pour l'estimation des valeurs moyennes de courant limite théoriques pour les différentes solutions de lixiviation. Le coefficient de transfert moyen \bar{k}_d , dans le réacteur électrochimique utilisé, a été déterminé antérieurement au laboratoire [2], en utilisant la réduction électrochimique de l'hexacyanoferrate de potassium III en milieu NaOH 0.5 M à température ambiante.

De par la complexité de la matrice constituée d'un empilement de grilles de métal déployé, il paraît difficile de choisir une longueur caractéristique appropriée à ce type de milieu. De plus, il faut considérer le facteur de tassement, ce dernier doit rendre compte du fait que deux grilles de métal déployé ne se superposent pas parfaitement mais s'imbriquent plus ou moins l'un dans l'autre et il en résulte une porosité globale d'ensemble qui est inférieure à la porosité d'une seule grille. Faute de définition caractéristique du métal déployé, les auteurs proposent des corrélations empiriques entre des variables non dimensionnelles sous la forme:

$$\bar{k}_d = a \bar{v}^b \quad (8.1)$$

où \bar{v} est la vitesse moyenne superficielle (Annexe D.4, équation D.7)

Certains autres auteurs (Piovano et al [5]) ont défini une dimension caractéristique et ont proposé une corrélation empirique adimensionnelle, pour le métal déployé perpendiculaire à l'écoulement, de la forme:

$$Sh = 0.71 Re^{0.54} Sc^{0.33} (R_h/A)^{0.38} \quad (8.2)$$

Avec: R_h : rayon hydraulique: $(\bar{\varepsilon}/a_e)$

Re: nombre de Reynolds

Sc: nombre de Schmidt

A: ouverture moyenne de la maille

$$A = \begin{cases} A = LD / 2 \text{ si LD est } \parallel \text{ à la direction de l'écoulement} \\ A = CD / 2 \text{ si CD est } \parallel \text{ à la direction de l'écoulement} \end{cases}$$

Pour notre travail, on prendra les corrélations obtenues au laboratoire par A. Louchkoff, qui sont décrites en détail dans l'annexe D.4. Selon les vitesses d'écoulement, les relations trouvées sont:

A faible vitesse de solution (régime laminaire)

$$\bar{k}_d \text{ (m s}^{-1}\text{)} = 6.175 \times 10^{-5} \bar{v}^{0.428} \quad \text{pour } \bar{v} \leq 0.0382 \text{ m s}^{-1} \quad (8.3)$$

En régime turbulent

$$\bar{k}_d \text{ (m s}^{-1}\text{)} = 1.208 \times 10^{-4} \bar{v}^{0.695} \quad \text{pour } \bar{v} \geq 0.150 \text{ m s}^{-1} \quad (8.4)$$

8.4 Existence de réactions secondaires: stabilité de la glycine.

On note le plus souvent, à travers l'échangeur de chaleur de verre, la présence de très fines bulles de gaz circulant à grande vitesse et les rendements faradiques calculés confirment l'existence de réactions secondaires.

Hormis le dégagement d'hydrogène, nous avons vérifié la stabilité électrochimique de la glycine. La glycine, rappelons-le, est l'acide aminé le plus simple et ne comporte que des groupes amino et carboxylique sur un groupement CH_2 . Le groupe NH_2 est relativement stable à la cathode, surtout en milieu protique. En revanche le groupement carboxylique est susceptible d'être réduit à la cathode (Baizer et Lund [6], Beck [7]).

8.4.1 Etude bibliographique.

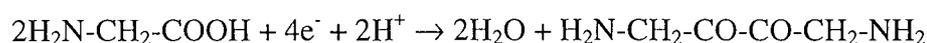
a) Réduction en aldéhyde et alcool.

En milieu acide, les acides carboxyliques peuvent être réduits en aldéhyde puis en alcool primaire, avec l'échange de deux électrons par étape. La réduction menée directement, c'est à dire sans catalyseur rédox, ne s'arrête que rarement à l'aldéhyde. La réduction en aldéhyde puis en alcool est le plus souvent liée au dégagement d'hydrogène et les vagues polarographiques, observables à des potentiels de l'ordre de -2.0 V/ESH , ne correspondent généralement pas à la formation d'aldéhyde ou d'alcool, mais à la réduction du proton de l'acide.

Selon Ebersson et Utley [8], les acides carboxyliques non activés (et la fonction amino n'est pas réputée permettre une activation réelle du groupe carboxylique) sont difficilement réductibles en milieu faiblement acide, neutre ou alcalin. Compte tenu du pH de la solution initiale et de la production d'ions hydroxyde accompagnant d'hydrogène, la formation d'aldéhyde ou d'alcool semble peu probable.

b) Condensation de l'acide aminé.

On pourrait envisager la réduction de la glycine selon une réaction de condensation pour former un dérivé di-carbonyl du type



Toutefois, cette réaction est le plus souvent évoquée pour des acides carboxyliques à dérivés aromatiques (acide benzoïque par exemple) et en milieu très acide (Ebersson et Utley)

8.4.2 Confirmation expérimentale.

Plusieurs essais ont été réalisés pour tester la stabilité électrochimique de la glycine. De manière générale, les essais ont consisté à appliquer une densité de courant du même ordre de grandeur que celle dans le réacteur compartimenté à une solution molaire de glycine et en présence de sulfate de sodium jouant le rôle d'électrolyte support. Plusieurs techniques décrites dans l'Annexe D.5 ont été utilisées: dosage acide-base, chromatographie sur couche mince, extraction liquide-liquide et spectroscopie IR, avec l'aide pour cette dernière technique de Dr. D. Roizard et de H. Lenda du Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire de l'ENSIC.

a) Essais en cellule non compartimentée.

200 mL de la solution considérée a été soumise à électrolyse dans une cellule constituée d'un simple bûcher et de deux électrodes en titane déployé, dont la surface géométrique était voisine de 80 cm². Un couvercle permet de limiter les pertes de liquide par évaporation de l'eau de la solution chauffée par l'importante chute ohmique.

Lors d'un premier essai, on a appliqué un courant de 2.5 A pendant 2 heures, correspondant à une densité de courant de 31 mA cm⁻² et à une charge de 0.45 F par mole de glycine. La solution est restée incolore et le dosage acide-base d'un échantillon de la solution n'a pas conduit à un changement notable du volume de solution de NaOH correspondant à l'équivalence.

Dans un deuxième essai, un courant de l'ordre de 1.7 A a été appliqué pendant 48 heures. Le traitement prolongé, avec une charge de 14.6 F mole⁻¹ de glycine, a donné une couleur brune à la solution. Le pH de la solution était de 8.2, à comparer avec celui de la solution initiale autour de 7.5. Après évaporation de l'eau sous le vide de la trompe à eau, puis de la pompe à palettes à 70°C, le solide recueilli a été caractérisé par spectroscopie IR (voir Annexe D.5) et par chromatographie sur couche mince.

b) Essais en cellule compartimentée.

Nous avons utilisé à cet effet la cellule d'électrodéposition d'alliage: un litre de solution a subi un courant cathodique de 3 A pendant 6 heures, correspondant à une charge de 0.67 F mole⁻¹ de glycine. Le potentiel d'électrode a varié entre -1.7 et -2.1 V/ESS, gamme de potentiels comparable à ceux mesurés lors du traitement électrolytique de solutions de lixiviation. Le pH de la solution en fin d'expérience était de l'ordre de 12.5, suite au fort dégagement d'hydrogène. Nous avons tenté d'observer un éventuel produit formé par

décomposition de la glycine par chromatographie sur couche mince et extraction liquide-liquide: le solide blanchâtre récupéré de la phase organique et d'une masse inférieure à 5 mg a été étudié par spectroscopie IR. L'ensemble de ces essais de caractérisation sont décrits dans l'Annexe D.5.

Dans les deux cas, les différentes conditions d'élution mises en œuvre n'ont pas permis de mettre en évidence l'existence d'un autre composé que la glycine. Les spectres des deux produits obtenus (voir paragraphes a) et b)) sont très proches l'un de l'autre et diffèrent sensiblement de celui du sel de sodium de la glycine, forme la plus probable de la glycine après électrolyse, compte tenu du pH des solutions recueillies.

La différence entre les spectres est imputable à la présence d'eau dans les solides récupérés et notamment dans le solide "a" qui contient du sulfate de sodium. Malgré ces différences, on retrouve dans les deux spectres les pics caractéristiques des principales liaisons de la glycine, sans la présence de fonctions cétones ou dicétones, comme l'explique l'Annexe D.5.

Bien que ces essais ne constituent pas une preuve absolue, la glycine semble être relativement stable électrochimiquement, même pendant de relativement longues périodes d'électrolyse.

8.5 Electrodeposition des métaux contenus dans les solutions de lixiviation.

Les essais de dissolution des deux types de boues avaient conduit à l'obtention de solutions de zinc et de nickel complexées par la glycine avec un excès de l'ordre de 2 (boues d'**Anjou**) ou de 3, pour les solides provenant de **Sikel**. Nous avons malgré tout utilisé la solution obtenue lors des essais préliminaires et fortement concentrée en glycine. Le tableau 8.2 montre les concentrations des solutions à traiter ainsi que le courant appliqué. Le calcul de I_{L0} et sa justification sont discutés dans le paragraphe 8.5.2.

Tableau 8.2 Conditions opératoires des expériences réalisées avec le réacteur électrochimique.

Expérience	[Zn(II)] (g L ⁻¹)	[Ni (II)] (g L ⁻¹)	[M ²⁺ (II)] (mole m ⁻³)	I _{L0} (A)	I _{app.} (A)	% I _{L0}
Sikel 1	1.5015	0.5848	32.9	4.57	3	65.7
Sikel 2	1.4658	0.6350	33.2	4.61	1.5	32.5
Anjou 1	10.12	0.1488	157.2	21.81	5	22.9
Anjou 2	3.15	0.1067	49.9	6.93	3	43.3
Anjou 3	7	0.1127	108.9	15.11	2.5	16.5
Anjou 4	3.725	0.0551	57.9	8.03	1.5	18.7
Anjou 5	3.46	0.0566	53.8	7.47	2.5	33.5

8.5.1 Voltamétrie des solutions de lixiviation.

Le domaine de potentiel a été recherché par enregistrement de courbes de polarisation sur disque tournant. Nous avons utilisé à cet effet un disque en titane de 4 mm de diamètre et recouvert d'un pré-dépôt d'alliage Zn-Ni produit à 20 mA cm^{-2} pendant deux minutes à partir de la solution de lixiviation. Avant la déposition, l'électrode est polie au papier de verre (Norton 1200) et à la pâte diamantée (ESCIL, particules de 3 puis $1 \mu\text{m}$), puis soigneusement rincée à l'eau déminéralisée.

La vitesse de rotation pour le pré-dépôt a été fixée à 5000 rpm afin d'éviter le contrôle diffusionnel trop important et la formation de dendrites. L'examen visuel de la surface produite a confirmé la qualité acceptable du pré-dépôt, d'un gris mat assez sombre mais recouvrant l'ensemble de la surface du disque. La figure 8.5 reporte les courbes tracées à partir de solutions de lixiviation des:

- boue **Anjou 3**, à 3.5 g/L environ de zinc, 100 ppm de nickel et 40 ppm de fer, pH 8
- boue **Sikel 2**, à 1.5 g L^{-1} environ de zinc et 0.60 g L^{-1} de nickel; pH 10
- et d'une solution de référence constituée de **sulfate de sodium** à 0.5 M et de **glycine** à 1 M.

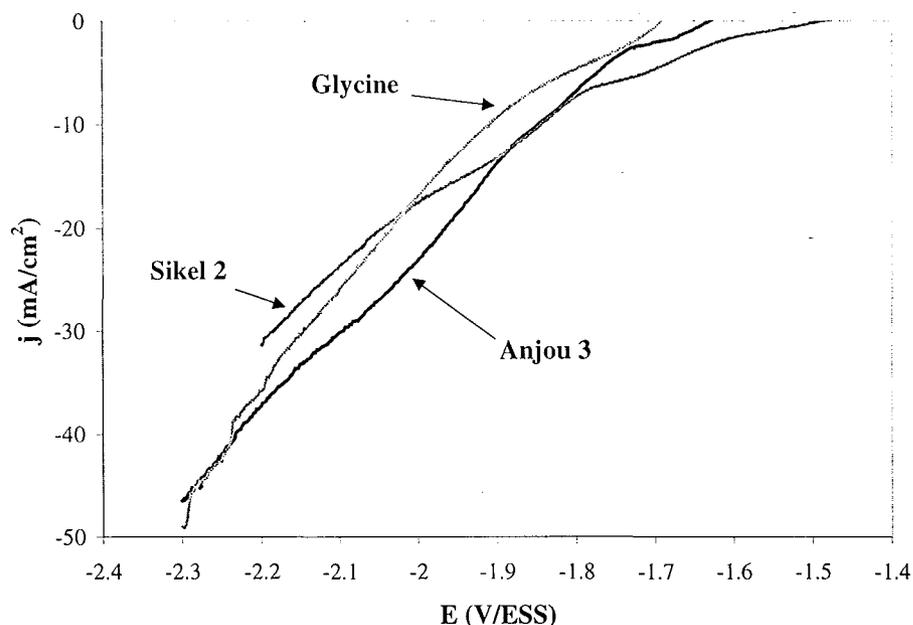


Figure 8.5 RDE des solutions de lixiviation ANJOU 3, SIKEL 3 ainsi que la glycine. $T= 25^\circ\text{C}$, $v= 10 \text{ mV s}^{-1}$, $\Omega= 1000 \text{ tours/min}$.

Nous avons opté pour une vitesse de balayage de 10 mV s^{-1} pour une vitesse de rotation de 1000 tours/min: en effet, à des vitesses de balayage plus lentes, la croissance importante du dépôt modifie l'état de surface de l'électrode, principalement à forte polarisation, et rend la courbe difficilement interprétable. Malgré cette précaution, les courbes tracées à partir des solutions de métaux de transition ne présentent pas de plateau bien établi.

La réduction démarre à un potentiel de l'ordre de -1.5 V/SSE: ce potentiel dépend de la solution étudiée et cette différence, de l'ordre de 100 mV, est imputable aux différences de pH d'une solution à une autre. Le courant varie régulièrement avec le potentiel, et si une certaine inflexion peut être observée autour de -2.0 V/SSE, notamment pour la solution la plus concentrée en sels métalliques (Anjou 3), on ne peut définir de plateau diffusionnel, probablement masqué par le "mur" de l'hydrogène. Deux remarques peuvent être faites:

- les courants enregistrés avec la solution obtenue avec **Sikel 2** sont du même ordre de grandeur que le courant résiduel mesuré avec la solution de référence (glycine- Na_2SO_4), ce qui montre l'importance du dégagement d'hydrogène. L'allure des trois courbes montre que la déposition de métal ou d'alliage à partir des solutions de lixiviation est étroitement liée au dégagement d'hydrogène, contrairement à ce qu'on avait observé à partir des solutions synthétiques. Ce comportement particulier peut être dû à la dilution plus importante des solutions "industrielles". Le courant de déposition ne peut être estimé par soustraction du courant résiduel, ce qui interdit l'interprétation de ces courbes;
- la polarisation de la déposition à partir de la solution de glycine est plus lente qu'en milieu chlorure, phénomène fréquemment observé avec des bains complexants. Ceci explique l'important dégagement d'hydrogène à des potentiels moins cathodiques que ceux correspondant au courant limite.

La récupération électrochimique de zinc et de nickel contenus dans les boues ne semblent pas pouvoir être menée au courant limite diffusionnel et on peut s'attendre à un dégagement significatif d'hydrogène à polarisation moyenne ou forte de l'électrode. Ce comportement a déjà été expliqué dans la section 7.5, également à partir des solutions de lixiviation mais à différentes concentrations de métaux.

8.5.2 Electrolyse des solutions de lixiviation.

a) Protocole et conditions opératoires.

Un litre de solution de lixiviation est introduit dans le bac de stockage du compartiment cathodique. A l'anode, la solution électrolytique est un milieu sulfate de sodium à 0.5M. La vitesse en fut vide a été fixée à 0.365 m s^{-1} pour ce travail. Les essais ont été réalisés à courant constant et on enregistre au cours du temps la tension de cellule et le potentiel cathodique mesuré par rapport à l'électrode au sulfate saturé (ESS).

Un échantillon d'un millilitre est prélevé à intervalles réguliers et dilué dans l'eau acidifiée pour l'analyse par absorption atomique (Varian AA20) des teneurs en zinc et en nickel de la solution traitée. L'échantillon doit être acidifié pour décomplexer les métaux de la glycine.

La température a été fixée à 25 ou à 40°C: en effet, le traitement de la solution très concentrée en glycine (Anjou 1 et 2) a nécessité le chauffage de la solution pour éviter la cristallisation. Nous avons gardé cette température pour les deux essais suivants, malgré une teneur plus faible en glycine. Enfin, les derniers essais ont été effectués à 25°C.

L'important dépôt d'alliage formé par électrolyse de solution relativement concentré entraîne le quasi-colmatage de la structure tridimensionnelle de l'électrode. Ce colmatage fut observé après quelques heures de l'essai Anjou 1 par la présence de particules métalliques entraînées dans la solution et la chute de rendement faradique; la solution résiduelle dans le compartiment cathodique fut utilisée pour l'essai suivant (Anjou 2). Afin d'éviter ce colmatage, nous avons choisi, pour les derniers essais, de diluer deux fois la solution de lixiviation avec de l'eau permutée (Anjou 4 et 5).

Le courant imposé a été choisi en comparaison du courant limite diffusionnel de réduction de zinc et de nickel, même s'il est probable que le dépôt d'alliage à partir des solutions de lixiviation ne pourra être fait au courant limite sans un dégagement abondant d'hydrogène comme nous l'avons décrit dans la section précédente. Ce courant I_L n'a qu'une valeur indicative et a été calculé sur la base directe de la relation 8.3 malgré,

- la différence de température entre les deux séries d'expérience;
- la différence de systèmes électrolytiques (solution de zinc et de nickel au lieu du milieu NaOH 0.5 M en présence d'hexacyanoferrate (II) et (III) de potassium), et donc de viscosité et de coefficient de diffusion différents.

Ainsi, le coefficient de transfert de matière a été estimé à $5.9 \cdot 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$ pour tous les essais. Le courant limite initial I_{L0} a été estimé sur la base de la somme des concentrations en zinc et en nickel divalents:

$$I_{L0} = v_e F \bar{k}_d A_e ([\text{Zn(II)}]_{t=0} + [\text{Ni(II)}]_{t=0}) \quad (8.5)$$

bien que les deux métaux ne puissent être déposés au courant limite diffusionnel. Cette relation suppose également que la déposition puisse avoir lieu au courant limite sur l'intégralité de la surface. I_{L0} n'a qu'une valeur indicative et ne sert qu'à comparer le courant imposé au courant limite initial. Le courant imposé est choisi inférieur à I_{L0} , afin de limiter le dégagement d'hydrogène, en particulier dans les premiers instants de l'essai.

Les concentrations en espèces divalentes décroissent avec le temps et, après un certain temps, le courant limite calculé sur la base des deux concentrations atteint la valeur du courant imposé: à partir de cet instant, il est certain que le rendement faradique est inférieur à l'unité et le dégagement d'hydrogène s'intensifie. Les valeurs de I_{L0} correspondant aux différents essais sont reportées dans le tableau 8.2 .

8.6 Résultat globaux.

8.6.1 Aspect du dépôt.

Le dépôt observé au démontage de la cellule n'est pas parfaitement régulier, et se trouve essentiellement confiné près de la membrane (figures D.7 et D.8): le courant n'est ainsi pas réparti uniformément à la surface de l'électrode. Son aspect est gris assez sombre et plutôt dendritique, surtout à des valeurs importantes du courant par rapport au courant I_{L0} : il est vrai que la déposition est menée à forte polarisation en fin d'expérience et que la concentration en espèces électro-active au voisinage de l'électrode doit être faible.

Le métal -alliage- est récupéré par brossage des grilles de titane platiné. La pesée du solide métallique sec correspond à 20% près à la quantité de cations métalliques consommés par l'opération électrochimique. La première couche de métal est toutefois plus adhérente que le reste du métal et les grilles subissent un décapage par immersion dans une solution d'acide nitrique.

8.6.2 Tensions de cellule.

La tension de cellule avait tendance à croître pendant une première phase d'une durée comprise entre 15 et 30 minutes. Au cours de la deuxième phase, plus longue, la tension appliquée diminuait sensiblement. Les courbes données en figure 8.6 donne des exemples de variation de tension de cellule qui varie entre 5 et 7.5 V selon le courant appliqué.

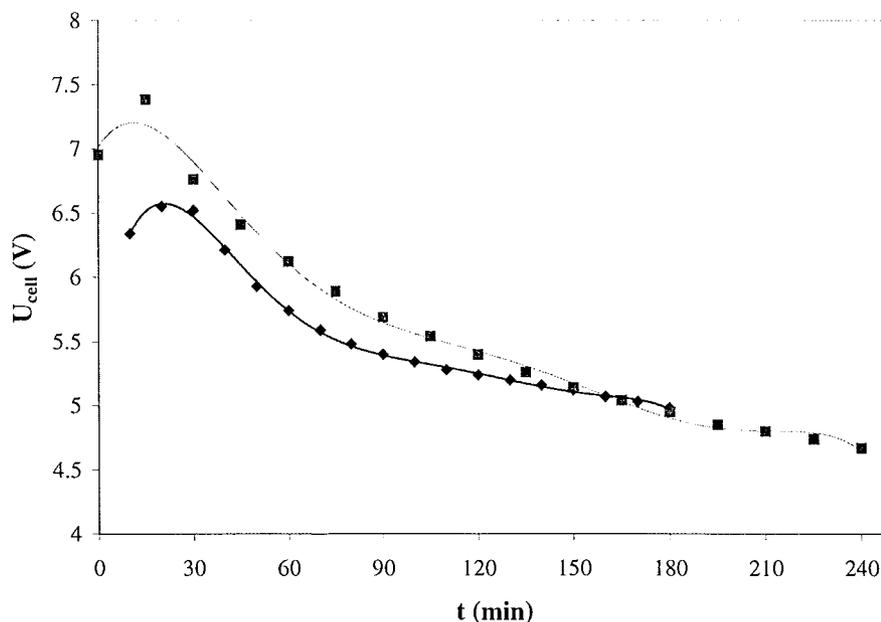


Figure 8.6 Tension de cellule (U_{cell}) en fonction du temps. ◆ Solution Sikel 1, $T=40^{\circ}\text{C}$, $I_{app}=3\text{ A}$, $t=3\text{ h}$. ■ Solution Anjou 5, $T=25^{\circ}\text{C}$, $I_{app}=2.5\text{ A}$, $t=4\text{ h}$

La contribution de la chute ohmique est relativement importante, mais la tension de cellule est malgré tout de l'ordre de 2.5 V, compte tenu des réactions à l'électrode. Les deux électrodes sont le siège de dégagement gazeux : hydrogène à la cathode et oxygène à l'anode. Ces dégagements s'accompagnent de la production d'ions OH⁻ et H⁺ respectivement, ce qui entraîne une augmentation de la conductivité des solutions et une baisse de la chute ohmique au cours du temps, comme le montre la figure 8.6 lors de la deuxième phase.

La polarisation de la cellule est exprimable sous la forme de la variation de la tension de cellule U_{cell} avec le courant imposé. La courbe tracée en régime permanent lors d'un essai montre la croissance continue de U_{cell} avec I : cette croissance est relativement linéaire à des courants faibles à modérés. Le terme ohmique, correspondant à une variation linéaire, est certes important mais il semble que les termes de surtensions (avec des expressions exponentielles selon la loi de Tafel) soient prépondérants à forte polarisation puisque le courant augmente plus vite (Figure 8.7).

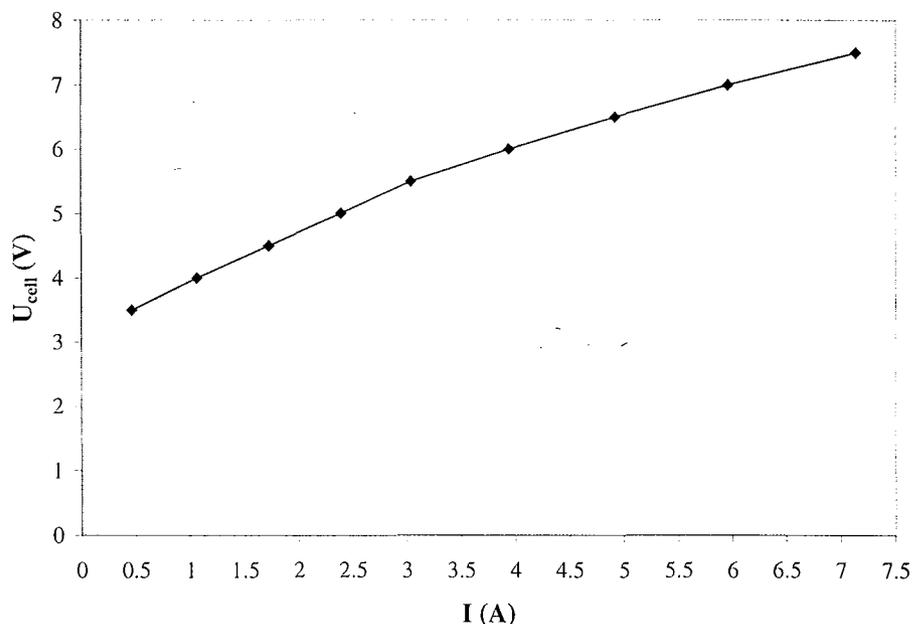


Figure 8.7 Variation de U_{cell} en fonction du courant pour l'expérience Anjou 5 après 2h15, $T= 25^{\circ}\text{C}$.

8.6.3 Potentiel d'électrode.

Le potentiel mesuré est généralement compris entre -1.8 et -2.1 V/ESS (selon le courant appliqué et la solution de lixiviation traitée), valeurs sensiblement supérieures à celles des courbes i - E , mais la chute ohmique entre l'électrode de travail et l'électrode de référence difficilement estimable, peut être la cause de ce déplacement de potentiel. Toutefois, dans les premiers instants d'électrolyse, le potentiel est souvent plus cathodique, comme le montre la figure 8.8.

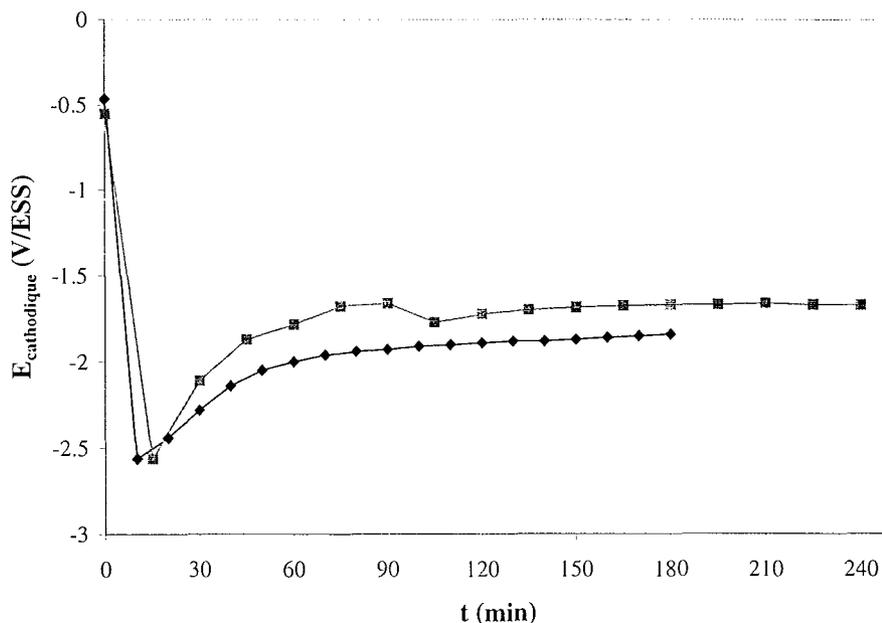
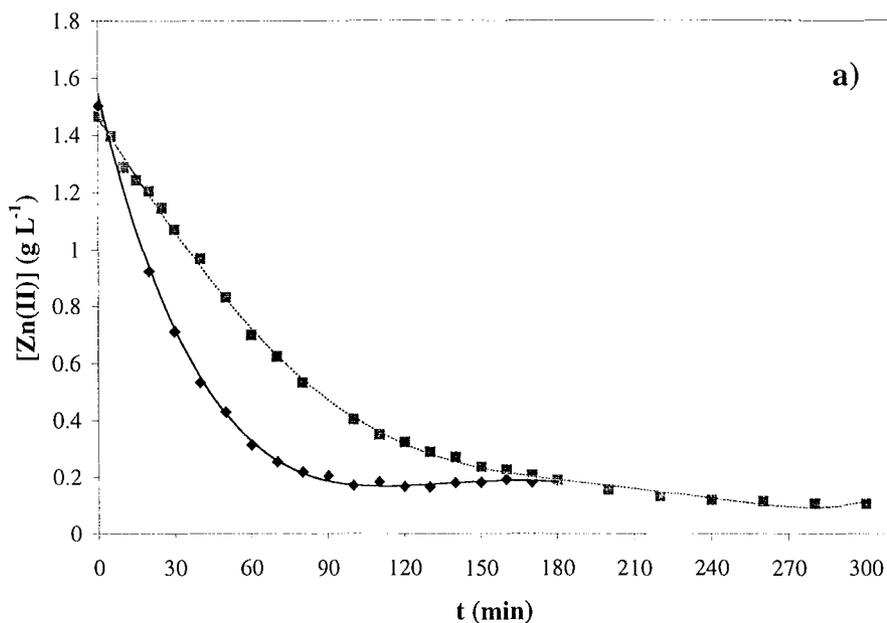


Figure 8.8 Variation du potentiel mesuré (par rapport ESS) en fonction du temps. ◆ Solution Sikel 1, T= 40°C, I_{appl}= 3 A, t= 3h. ■ Solution Anjou 5, T= 25°C, I_{appl}= 2.5 A, t= 4h.

8.6.4 Concentrations en cations métalliques.

La concentration en zinc divalent décroît régulièrement avec le temps comme le montrent les figures 8.9 a et b relatives aux solutions préparées avec les boues belges et françaises, respectivement. L'appauvrissement en sels de zinc est d'autant plus rapide que le courant imposé est important. On note également que plus de 90% du zinc en solution peut être récupéré sous forme métallique (ou d'alliage) et la teneur moyenne des solutions en fin d'expérience est de l'ordre de 200 ppm.



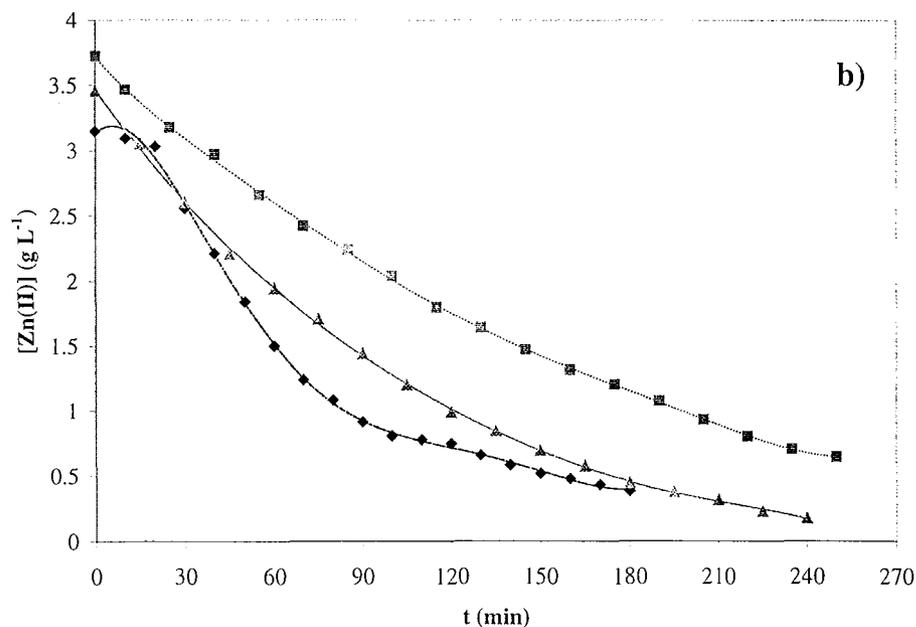


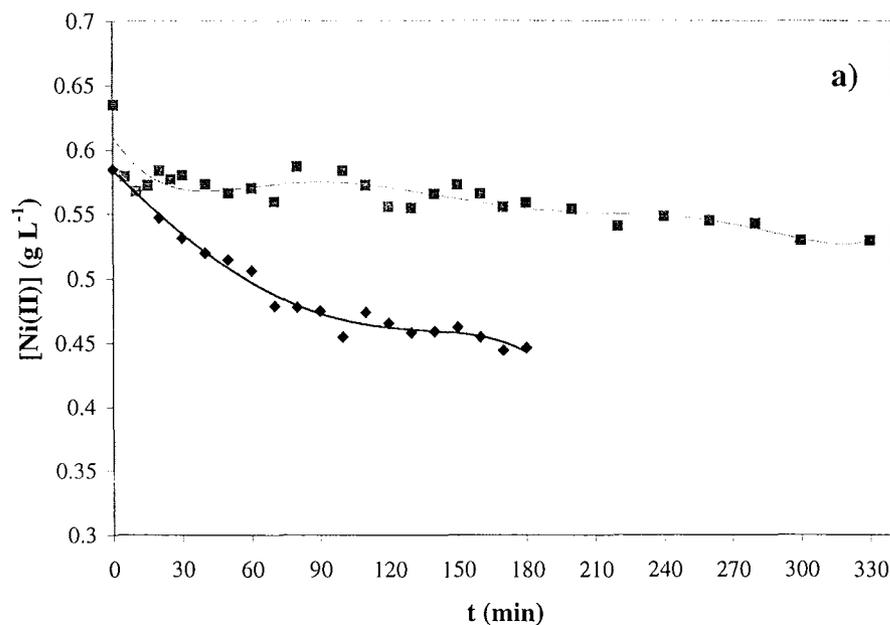
Figure 8.9 Décroissance de la concentration de Zn (II) en fonction du temps et du courant appliqué.

a) Boue belge. ♦ Sikel 1, $T=40^{\circ}\text{C}$, $I_{\text{appl}}=3\text{ A}$, $t=3\text{ h}$; ■ Sikel 2, $T=25^{\circ}\text{C}$, $I_{\text{appl}}=1.5\text{ A}$, $t=5\text{ h}$.

b) Boue française. ♦ Anjou 2, $T=40^{\circ}\text{C}$, $I_{\text{appl}}=3\text{ A}$, $t=3\text{ h}$; ■ Anjou 4, $T=25^{\circ}\text{C}$, $I_{\text{appl}}=1.5\text{ A}$, $t=4\text{ h}$;

▲ Anjou 5, $T=25^{\circ}\text{C}$, $I_{\text{appl}}=2.5\text{ A}$, $t=4\text{ h}$.

La déposition de nickel à partir des solutions de lixiviation est nettement plus difficile et la concentration en cette espèce n'est abaissée que de 15 à 30% au cours de la durée des essais de toutes les boues (Figure 8.10). Le calcul est relativement imprécis pour le cas de la boue française car les concentrations de Ni (II) sont très faibles. Pour l'électrolyse de la boue belge, malgré une concentration acceptable au départ, seule l'expérience Sikel 1 avec un courant imposé élevé présente un pourcentage de récupération raisonnable (de l'ordre de 24 %)



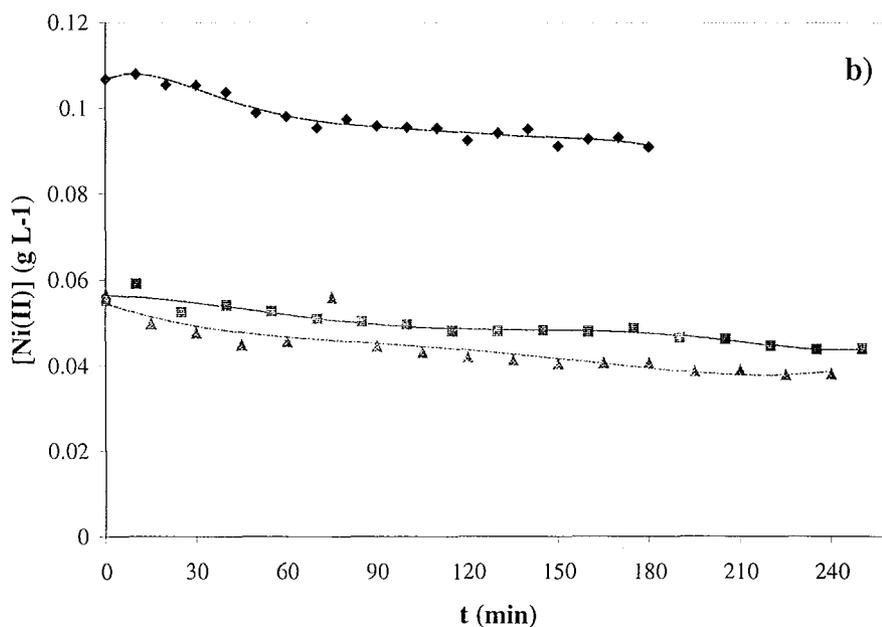


Figure 8.10 Décroissance de la concentration de Zn (II) en fonction du temps et du courant appliqué.

a) Boue belge. ♦ Sikel 1, $T=40^{\circ}\text{C}$, $I_{\text{appl}}=3\text{ A}$, $t=3\text{ h}$; ■ Sikel 2, $T=25^{\circ}\text{C}$, $I_{\text{appl}}=1.5\text{ A}$, $t=5\text{ h}$.

b) Boue française. ♦ Anjou 2, $T=40^{\circ}\text{C}$, $I_{\text{appl}}=3\text{ A}$, $t=3\text{ h}$; ■ Anjou 4, $T=25^{\circ}\text{C}$, $I_{\text{appl}}=1.5\text{ A}$, $t=4\text{ h}$;
▲ Anjou 5, $T=25^{\circ}\text{C}$, $I_{\text{appl}}=2.5\text{ A}$, $t=4\text{ h}$.

En revanche, les faibles quantités de fer trivalent contenues dans les solutions **Anjou** sont régulièrement réduites, comme le montre la Figure 8.11 pour les cas de Anjou 4 et 5.

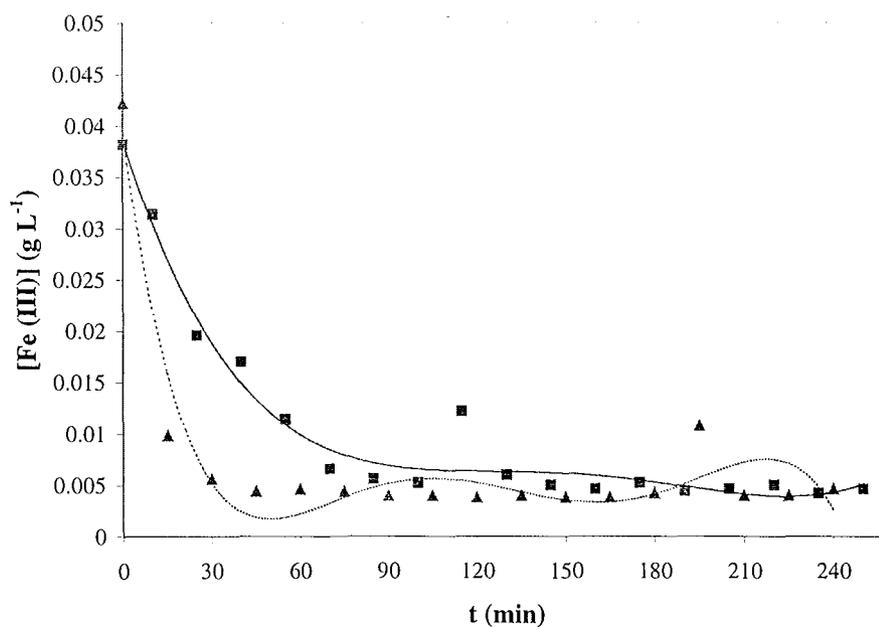


Figure 8.11 Décroissance de la concentration de Fe (III) en fonction du temps et du courant appliqué pour la boue française. ■ Anjou 4, $T=25^{\circ}\text{C}$, $I_{\text{appl}}=1.5\text{ A}$, $t=4\text{ h}$; ▲ Anjou 5, $T=25^{\circ}\text{C}$, $I_{\text{appl}}=2.5\text{ A}$, $t=4\text{ h}$.

Pour cet effluent solide, la phase métallique produite est du zinc faiblement allié au fer et au nickel. La présence de fer, probablement complexé en solution, est sans effet sur la déposition du nickel dont les rendements sont aussi faibles avec les deux types de solution.

Les rendements faradiques globaux, c'est à dire calculés entre le temps t et l'instant initial, sont donnés en Figure 8.12. De manière générale, ces rendements sont nettement inférieurs à l'unité, même à des courants très en deçà de I_{L0} .

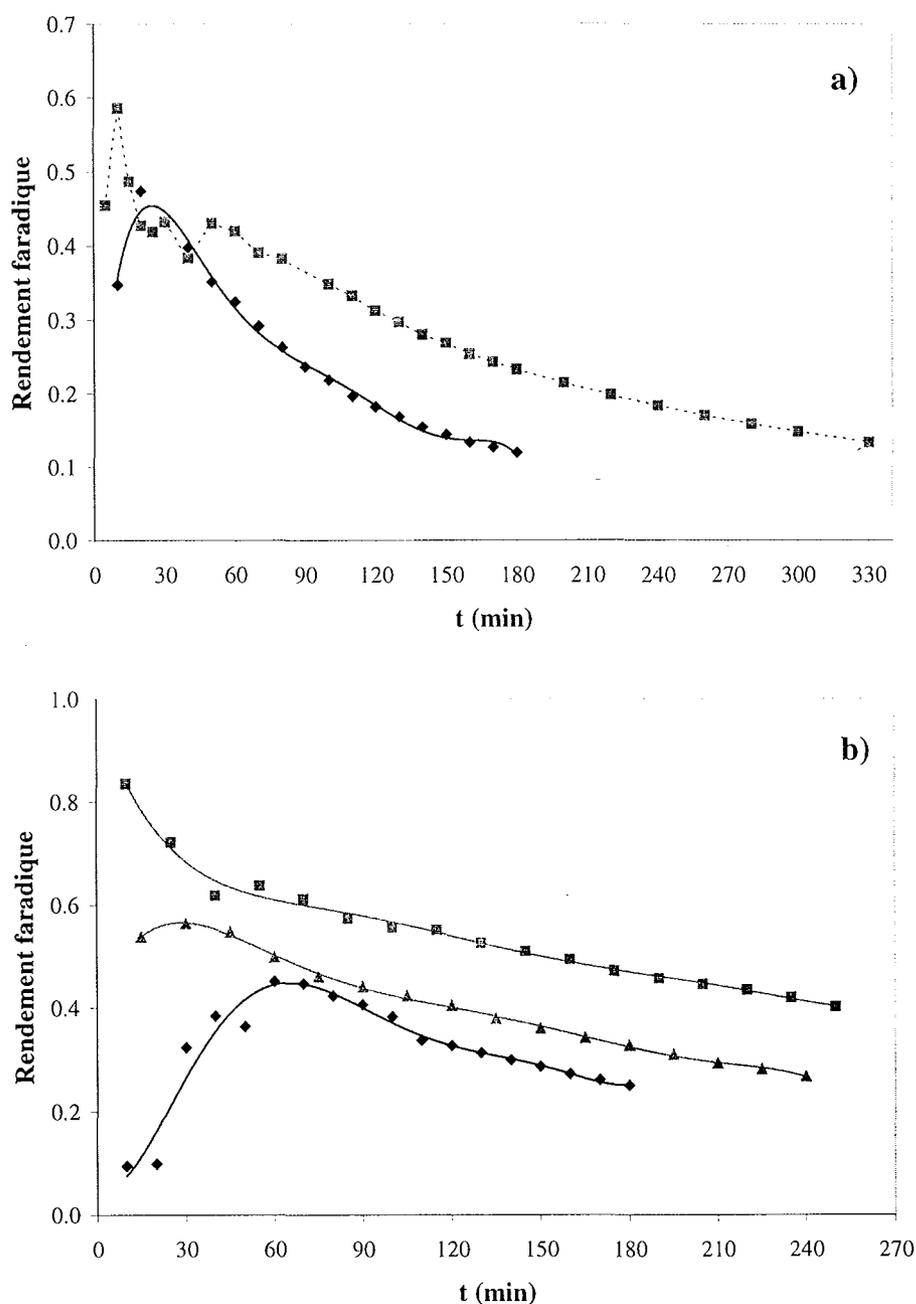


Figure 8.12 Rendement faradique de déposition de zinc en fonction du temps d'électrolyse et du courant appliqué. **a)** Boue belge. ♦ Sikel 1, $T=40^{\circ}\text{C}$, $I_{\text{appl}}=3\text{ A}$, $t=3\text{ h}$; ■ Sikel 2, $T=25^{\circ}\text{C}$, $I_{\text{appl}}=1.5\text{ A}$, $t=5\text{ h}$. **b)** Boue française. ♦ Anjou 2, $T=40^{\circ}\text{C}$, $I_{\text{appl}}=3\text{ A}$, $t=3\text{ h}$; ■ Anjou 4, $T=25^{\circ}\text{C}$, $I_{\text{appl}}=1.5\text{ A}$, $t=4\text{ h}$; ▲ Anjou 5, $T=25^{\circ}\text{C}$, $I_{\text{appl}}=2.5\text{ A}$, $t=4\text{ h}$.

Comme on pouvait le prévoir, le rendement décroît avec le courant imposé, pour les deux types de solution; toutefois l'influence du courant imposé est plus faible en fin d'essai, c'est à dire pour des conversions supérieures à 90%. L'épuisement du zinc de la solution de lixiviation à 90% est effectué avec un rendement de l'ordre de 20%. Les rendements faradiques de déposition de nickel ne dépassent généralement pas 3%, même pour les solutions **Sikel** dont les teneurs en Ni(II) sont comparables (Sikel 1: 0.584 g L^{-1} , Sikel 2: 0.635 g L^{-1}) à celles en complexes de zinc (Sikel 1: 1.5 g L^{-1} , Sikel 2: 1.46 g L^{-1}) (figure 8.13).

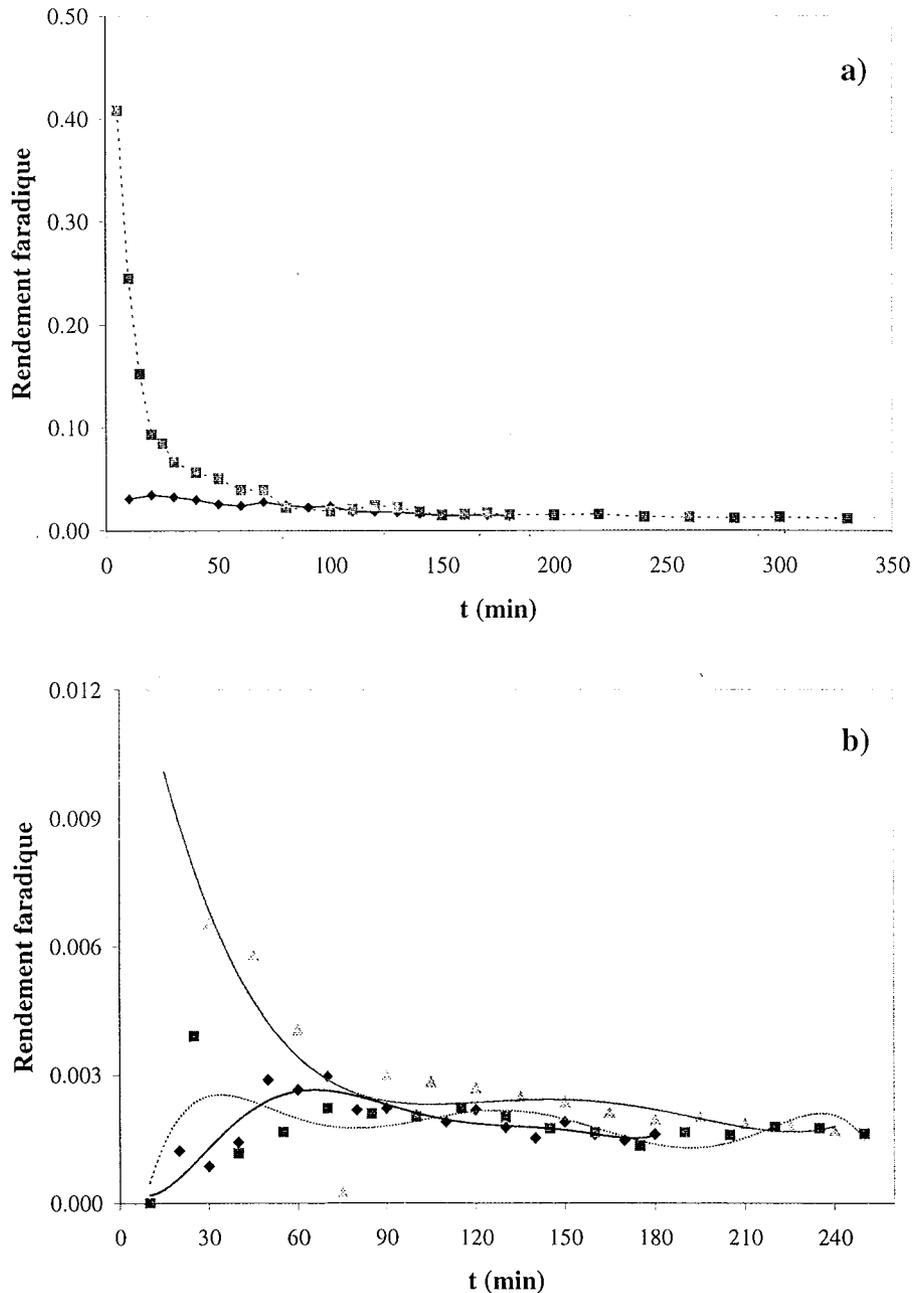


Figure 8.13 Rendement faradique de déposition de nickel en fonction du temps d'électrolyse et du courant appliqué. **a)** Boue belge. \blacklozenge Sikel 1, $T=40^{\circ}\text{C}$, $I_{\text{appl}}=3 \text{ A}$, $t=3 \text{ h}$; \blacksquare Sikel 2, $T=25^{\circ}\text{C}$, $I_{\text{appl}}=1.5 \text{ A}$, $t=5 \text{ h}$. **b)** Boue française. \blacklozenge Anjou 2, $T=40^{\circ}\text{C}$, $I_{\text{appl}}=3 \text{ A}$, $t=3 \text{ h}$; \blacksquare Anjou 4, $T=25^{\circ}\text{C}$, $I_{\text{appl}}=1.5 \text{ A}$, $t=4 \text{ h}$; \blacktriangle Anjou 5, $T=25^{\circ}\text{C}$, $I_{\text{appl}}=2.5 \text{ A}$, $t=1 \text{ h}$.

Il semblerait qu'on puisse obtenir de meilleurs rendements pour de fortes polarisations d'électrode pour la boue belge, puisqu'on observe que pour Sikel 1, le rendement faradique atteint 0.4 en début d'expérience.

Quant au fer, les rendements faradiques pour les solutions Anjou 4 et 5, sont inférieurs à 10% (figure 8.14).

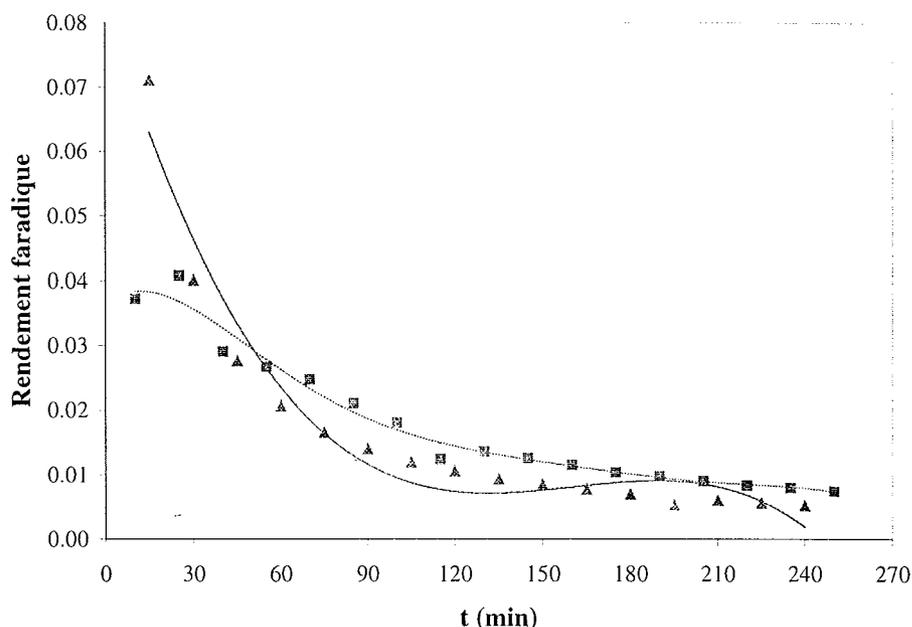


Figure 8.14 Rendement faradique de dépôt de fer en fonction du temps d'électrolyse et du courant appliqué. ■ Anjou 4, T= 25°C, I_{appl}= 1.5 A, t= 4 h; ▲ Anjou 5, T= 25°C, I_{appl}= 2.5 A, t= 4 h.

8.6.5 Récupération électrochimique du zinc

La déposition de nickel divalent semble difficile et d'une faible efficacité: le potentiel d'électrode - ou le courant appliqué - ne semble pas avoir d'influence sur le rendement faradique pour cette espèce et, hormis les traces de fer éliminées par l'opération électrochimique, seul le zinc subit une déposition quantitative.

Afin d'interpréter nos résultats, nous avons choisi de considérer la déposition exclusive de zinc, les autres sels de métal de transition étant considérés comme des espèces inertes. La conversion **X** est ainsi définie par le rapport:

$$X = ([Zn(II)]_{t=0} - [Zn(II)]) / [Zn(II)]_{t=0} \quad (8.6)$$

et le courant limite initial par la formule simplifiée:

$$I_{L0,Zn} = v_e F \bar{k}_d A_e [Zn(II)]_{t=0} \quad (8.7)$$

Ainsi, les valeurs des courants imposés pour les essais Sikel 1 et Sikel 2 sont plus proches des valeurs de $I_{L0,Zn}$ relatives au zinc seul, et représentent 94.2 et 46.6% de ce courant, respectivement.

La conversion de zinc divalent en zinc métallique est reportée en fonction du temps en Figure 8.15: la conversion augmente avec le temps et cette croissance est d'autant plus rapide que la fraction $I_{L0,Zn}$ est élevée. Outre cette observation prévisible, on remarque également que les deux séries d'expérience sont cohérentes l'une avec l'autre. A titre de comparaison, figure également la courbe théorique établie au courant limite diffusionnel de Zn(II), dans une opération potentiostatique.

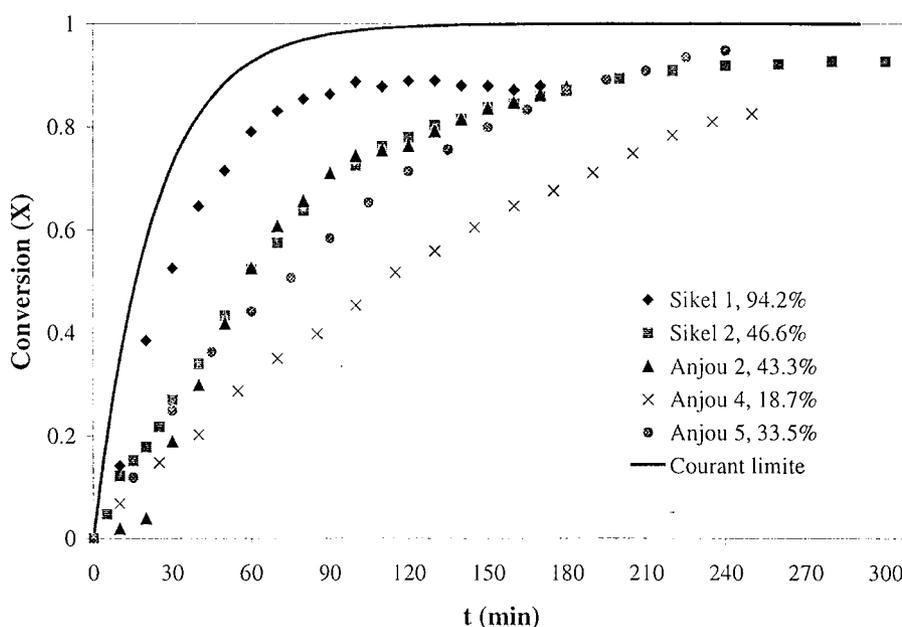


Figure 8.15 Conversion X de Zn (II) en fonction du temps d'électrolyse pour les différentes boues d'électrozingage.

Le rendement faradique instantané est calculé à l'instant t_i par différentiation de l'état au temps t_{i-1} . Cette approche, plus fine que le calcul global entre les temps t et $t=0$, se heurte cependant aux incertitudes dues au dosage des solutions et les valeurs des rendements instantanés présentent parfois des pics inattendus, surtout à faible conversion du zinc divalent (Figure 8.16).

Pour des conversions inférieures à 50%, les rendements instantanés sont relativement élevés et varient entre 30 et 70%. Malgré la dispersion des points expérimentaux, on peut noter que le zinc est déposé avec de meilleurs rendements pour de faibles valeurs du rapport ($I/I_{L0,Zn}$). Pour des conversions plus élevées; on assiste à la décroissance régulière, et presque linéaire, du rendement instantané.

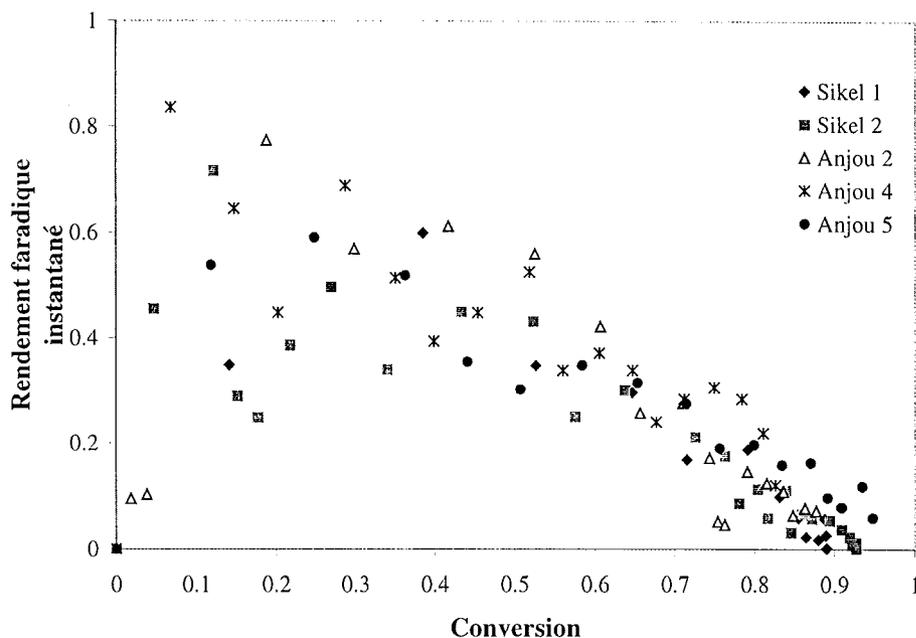


Figure 8.16 Rendement faradique instantané en fonction du temps.

La comparaison des rendements instantanés avec les valeurs théoriques est présentée en figure 8.17 pour l'exemple des essais Sikel 1 et Sikel 2.

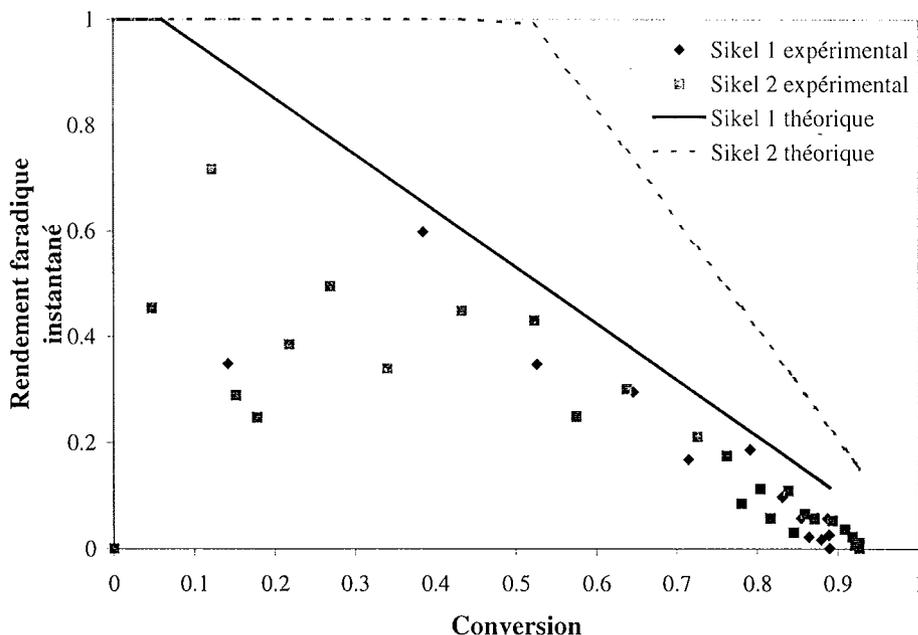


Figure 8.17 Rendement faradique instantané expérimental et théorique pour les boues belges.

◆ Sikel 1, $T=40^{\circ}\text{C}$, $I_{\text{appl}}=3\text{ A}$, $t=3\text{ h}$; ■ Sikel 2, $T=25^{\circ}\text{C}$, $I_{\text{appl}}=1.5\text{ A}$, $t=5\text{ h}$.

Nous avons utilisé à cette fin un modèle très simple de l'opération discontinue en mode galvanostatique, en supposant que la déposition de métal se produisait à des potentiels moins cathodiques que le dégagement d'hydrogène. Ainsi, le rendement théorique vaut:

$\Phi^e = 1$, pour $I_{L,Zn}(t) > I$, c'est à dire au début de l'opération

$\Phi^e = I_{L,Zn}(t) / I$ dans la deuxième partie.

La comparaison des variations expérimentales et théoriques confirme que le dégagement d'hydrogène se produit dans un domaine de potentiel comparable à celui de la déposition de zinc et ainsi, la récupération des métaux selon ce procédé ne peut être menée avec des rendements en courant très élevés. L'accord qualitatif est néanmoins acceptable, et notamment dans la deuxième partie (conversions supérieures à 50%).

8.8 Conclusions.

Une procédure de lixiviation des deux échantillons de boues a été mise au point dans une cuve agitée d'un volume de 1.5 litres environ: la boue est dissoute sous l'action de l'acide sulfurique puis la glycine est introduite en excès contrôlé, et le pH est amené à 8 environ par ajout de solution de soude. Après filtration, les solutions recueillies contiennent entre 75 et 95% du métal renfermé dans les boues. L'utilisation de techniques de filtration plus performantes devrait permettre d'améliorer encore les rendements.

Le traitement électrolytique de solutions de lixiviation a été effectué dans une cellule de type filtre-pressé à électrode volumique. Globalement il est possible de récupérer la quasi-totalité du zinc, avec des rendements faradiques de l'ordre de 50%, mais la déposition de nickel est beaucoup plus difficile: l'effet inhibiteur de la glycine, observé dans le chapitre précédent, pourrait être invoqué.

La structure volumique de l'électrode n'est pas parfaitement adaptée au traitement de solutions trop concentrées et il est nécessaire d'éviter le colmatage de la matrice par cristallisation de zinc métallique. Par ailleurs, la distribution du courant n'est pas parfaitement uniforme et le dépôt se forme préférentiellement sur la grille la plus proche de la membrane.

L'aspect "réacteur électrochimique" est à étudier de manière plus approfondie pour améliorer la qualité du dépôt et l'uniformité de la distribution de courant, par l'augmentation de la conductivité de la solution et la conception d'un réacteur plus adapté. En revanche, les faibles rendements en courant de déposition de nickel semblent inhérents à l'utilisation de la glycine.

Nomenclature.

Symboles latins

Définition

A	surface apparente d'une face de l'électrode (m ²)
A	ouverture moyenne de la maille (m)

a_e	surface spécifique par unité de volume totale de l'électrode (m^2/m^3)
A_e	surface extérieure de l'électrode (m^2)
CD	petite diagonale (m)
e	épaisseur (m)
ESH	électrode standard à hydrogène
F	constante de faraday ($96500 \text{ A s mole}^{-1}$)
I_{appl}	courant appliquée (A)
k_d	coefficient de transfert de matière moyenne
l	largeur du lamier (m)
L	longueur de l'électrode dans le sens de l'écoulement (m)
LD	grande diagonale (m)
Re	nombre de Reynolds
Rh	rayon hydraulique (m)
Sc	nombre de Schmidt
Sh	nombre de Sherwood
t_{appl}	temps de courant appliqué (h)
v	vitesse moyenne superficielle ($m \text{ s}^{-1}$)
V	volume
$V_{\text{échan}}$	volume de l'aliquot (mL)
X	conversion

Symboles grecs

φ	<i>Définition</i> diamètre des billes de verre de la zone calmante (mm)
ε	porosité globale moyenne
κ	conductivité électrique de la solution ($S \text{ m}^{-1}$)
ν_e	nombre d'électrons transférés pendant la déposition

Bibliographie du Chapitre 8.

- [1]. "Handbook of Chemistry and Physics"; Edited by R.C. Weast, M.J. Astle and W.H. Beyer, 66th Edition, Boca Raton, Florida, 1985-1986.
- [2]. F. Lapique, J.M. Hornut, A. Louchkoff, A. Storck; "Transient regime in a parallelepipedic cell induced by a current or a potential step", *J. Appl. Electrochem.*, **19** (1989) 195-202.
- [3]. F. Leroux, F. Coeuret; "Flow-by Electrodes of Ordered Sheets of Expanded Metal- I. Mass Transfer and Current Distribution.", *Electrochim. Acta*, **30** (1985) 159-165.
- [4]. A. Storck, P.M. Robertson and N. Ibl; "Mass transfer study of three-dimensional electrodes composed of stacks of nets", *Electrochim. Acta*, **24** (1979) 373-380.

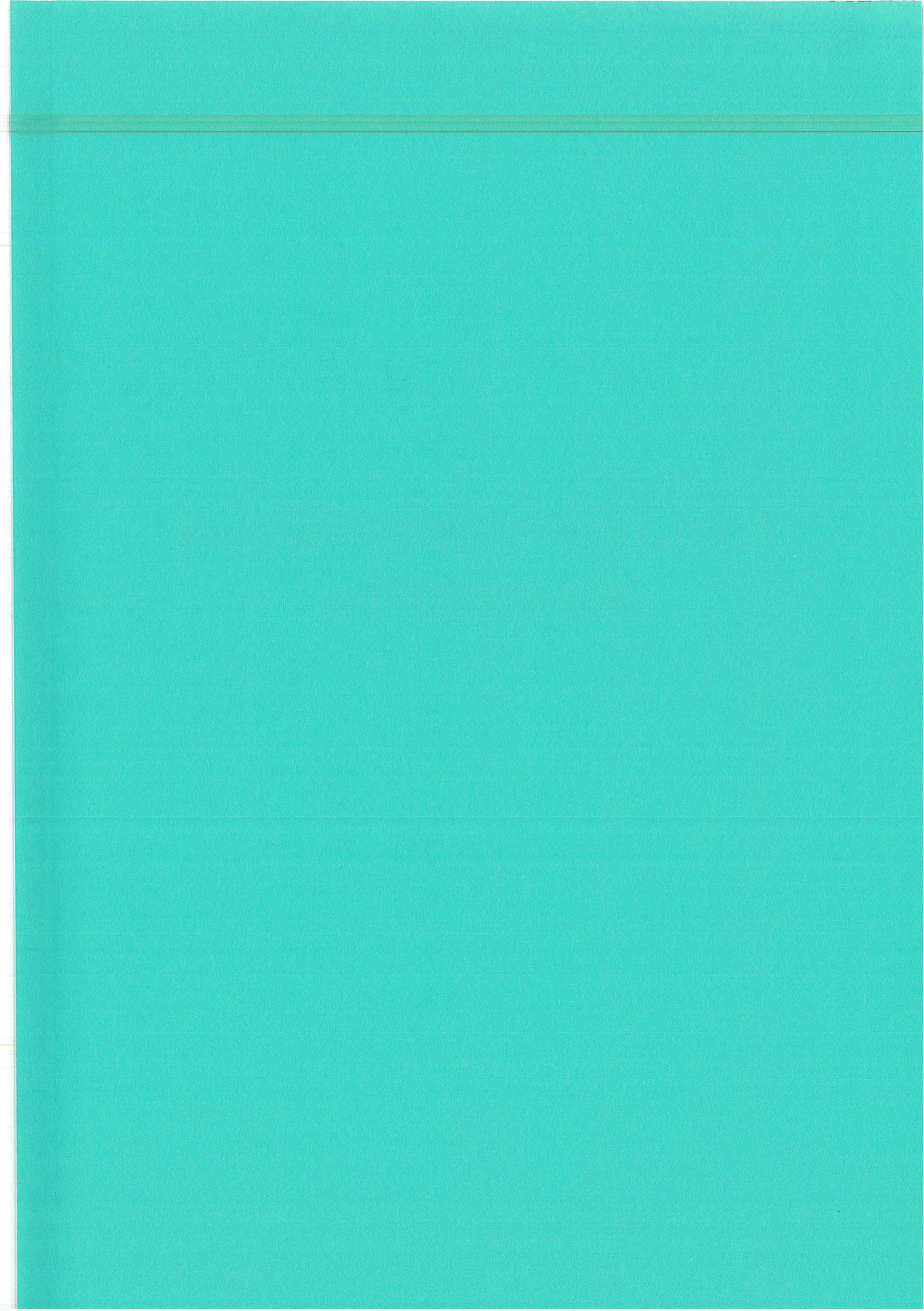
[5]. S. Piovano, U. Böhm, "A parameter characterising the geometry of expanded metal. A general mass transfer correlation for flow-by electrodes of expanded metal and wire cloth", *J. Appl. Electrochem.*, **17** (1987) 123-126.

[6]. M.M. Baizer et H. Lund, "Organic Electrochemistry. An introduction and a guide", Marcel Dekker Inc. New-York, 1983.

[7]. F. Beck; "Elektroorganische Chemie, Grundlagen und Anwendungen", Verlag Chemie, Weinheim, 1978.

[8]. L. Ebersson et J. Utley; "Carboxylic acids and derivatives", "Organic Electrochemistry. An introduction and a guide", Ed. by MM. Baizer and H. Lund, Marcel Dekker Inc., New-York, 1983.

Conclusions générales et perspectives.



Conclusions générales et perspectives.

Les boues d'électrozingage issues des ateliers de traitement de surface contiennent des métaux de transition et sont considérées comme des déchets ultimes. Leur composition est très variable d'un atelier à l'autre.

Ce travail a concerné sur la récupération du zinc et du nickel contenus dans des boues produites dans l'industrie de recouvrement de tôles en acier. L'intérêt économique de cette étude réside dans la présence d'une quantité non négligeable de ces métaux dans ces boues et il est donc intéressant de développer un procédé de traitement de ces rejets. Le procédé proposé est une complexation des métaux avec l'ammoniac suivie d'une déposition électrochimique des métaux.

Afin de déterminer les conditions de lixiviation, nous avons préalablement effectué une étude thermodynamique. Cette dernière nous a permis de fixer les conditions chimiques de complexation avec l'ammoniac et de montrer que la précipitation du zinc et du nickel à des pH alcalins était empêchée grâce à la complexation avec NH_3 . La complexation basée sur une solution d'ammoniac-sulfate d'ammonium, offre des concentrations acceptables de métal en solution. Cependant, on a remarqué que le procédé de lixiviation dépendait fortement de la composition chimique de la boue à traiter.

Les études concernant l'électrodéposition de zinc et de nickel en milieu ammoniacal étant fort peu nombreuses, il nous a fallu effectuer une étude électrochimique de ces métaux pour comprendre leur comportement électrochimique. La technique utilisée a été la voltamétrie cyclique et les résultats ont montré quelques points intéressants. Le mécanisme de déposition du zinc à partir de bains d'ammoniac peut être modifié par un changement de concentration en protons près de la surface de l'électrode et aussi par la forte complexation des cations de Zn^{2+} par l'ammoniac.

Concernant le nickel en milieu non complexé, on observe que le processus de déposition suit la même tendance lors du changement du potentiel limite cathodique, cependant les pics correspondants à la dissolution du métal sont différents. Ceci indique probablement que différentes classes de dépôts sont formées dans différentes zones de potentiel de déposition du métal.

La complexation du milieu conduit à un comportement différent. Il apparaît deux étapes distinctes pendant le processus de déposition. Un décalage vers des potentiels plus négatifs est observé pour la déposition de nickel. La présence de NiOH^+ est connue pour fournir l'espèce NiOH_{ads} . Comme cela a été suggéré, l'espèce adsorbée réagit avec NiOH^+ pour former du nickel métallique. L'augmentation de la valeur du pH devrait favoriser la formation de NiOH^+ et augmenter la vitesse de formation de NiOH_{ads} sur la surface de l'électrode, et par conséquent, le processus de déposition de nickel serait favorisé et la valeur de potentiel de

réduction décalée vers des potentiels anodiques. En fait, la complexation du Ni(II) par l'ammoniac entraîne la réduction de la concentration en NiOH^+ , et la formation de NiOH_{ads} .

Pour l'alliage, la déposition a lieu à un potentiel très voisin de celui de la réduction du zinc et l'oxydation montre plusieurs pics de dissolution. Le premier pic indique la dissolution du zinc à partir des phases η et γ ; le troisième correspond probablement à la dissolution du zinc à partir de la phase γ et le dernier, à la dissolution du nickel à partir de l'alliage.

En milieu complexé, le potentiel de déposition est plus négatif et le balayage anodique révèle également plusieurs pics de dissolution. Les premiers pics (I-IV) correspondent probablement à l'oxydation du zinc à partir des différentes phases de l'alliage et le dernier pic (V) à la dissolution du nickel. Puisque les produits de dissolution correspondent à l'oxydation des différentes phases formées pendant la déposition, et que ceux-ci sont différents par rapport au milieu non complexé, l'effet d'une forte quantité d'ammoniac est de modifier la morphologie de l'alliage obtenu.

Sur la base des résultats en teneur de nickel présent dans l'alliage, l'utilisation d'un bain complexé par l'ammoniac sans composants organiques présente un intérêt certain d'un point de vue industriel. A partir de la teneur en nickel des alliages obtenus, ces dépôts ont été supposés à consister en phases δ et η ou de la phase γ , avec une grande résistance contre la corrosion.

Malgré les performances quant à la qualité des électrodépôts obtenus dans les bains ammoniacaux, l'utilisation de ces bains à un niveau industriel ne peut pas être envisagée. L'étude thermodynamique (chapitre six) a montré les difficultés de ces types de bains. Par conséquent, la lixiviation des boues d'électrozingage bien que présentant de très bons résultats, ne paraît pas être la solution idéale, et il est donc essentiel de proposer un autre complexant.

L'emploi de la glycine semble être une bonne alternative pour la récupération des cations contenus dans les boues. En effet, la présence de glycine permet la complexation des espèces zinc et nickel et leur séparation vis à vis de l'espèce de fer à un $\text{pH} = 8$. Les propriétés de complexation de la glycine empêchent la précipitation des métaux pour des pH alcalins. Les calculs thermodynamiques montrent la prédominance des complexes $\text{Zn}(\text{Gly})_2^{2+}$ et $\text{Ni}(\text{Gly})_3^{2+}$ dans la solution de lixiviation.

L'analyse des solutions de lixiviation par voltammétrie démontre que la déposition du nickel dépend du rapport des concentrations $\text{Zn}(\text{II})/\text{Ni}(\text{II})$ en solution. Par comparaison avec un procédé utilisant l'ammoniac, et aux mêmes conditions opératoires, on obtient une quantité moindre de nickel déposé en milieu glycine. La glycine inhibe probablement le processus de réduction du nickel. Les expériences menées avec l'électrode à disque tournant révèlent que la récupération électrochimique du zinc et du nickel contenus dans les boues ne semble pas

pouvoir être menée au courant limite diffusionnel et l'on a observé un dégagement significatif d'hydrogène lorsque la polarisation de l'électrode est moyenne ou forte.

Les rendements de complexation à grande échelle obtenus sont globalement satisfaisants. Il faut cependant noter que pour la boue belge, une quantité importante de solide est formée par précipitation du sulfate de calcium et que le solide formé contient un volume appréciable de solution électrolytique qu'il n'est pas possible de récupérer.

Plusieurs expériences ont été réalisées pour tester la stabilité électrochimique de la glycine, les essais d'analyse n'ont pas permis de mettre en évidence d'éventuels composés produits en quantité appréciable par des réactions secondaires. La glycine semble être stable à la cathode.

Le traitement électrolytique de solutions de lixiviation effectué dans la cellule montre qu'il est possible de récupérer la plupart du zinc. La déposition de nickel est nettement plus difficile: l'effet inhibiteur de la glycine, observé dans le chapitre sept, pourrait en être la cause. Les dépôts observés au démontage de la cellule ne sont pas parfaitement réguliers et ils se trouvent essentiellement situés près de la membrane. Ceci indique que le courant n'est pas réparti uniformément à la surface de l'électrode.

Plusieurs perspectives s'ouvrent pour continuer le travail de récupération des métaux.

Dans le domaine de lixiviation plusieurs paramètres peuvent être changés. Dans ce travail, les toutes premières expériences de lixiviation ont été faites directement avec une solution de $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ ou glycine- NaOH : la plupart du zinc est récupéré mais la majorité du nickel reste dans le précipité. On a donc dissous la boue pour réaliser par la suite la complexation. A notre avis la lixiviation peut être faite directement dans un autre type de réacteur ou optimiser l'agitation pendant l'ajout de l'acide.

Pendant la complexation de métaux à des pH alcalins, la précipitation du fer pourrait être optimisée contrôlant la taille du solide par une agitation plus adéquate ou par l'ajout d'un agent flocculant. L'étape de filtration peut aussi être améliorée par un dispositif plus adapté au traitement de grands débits de solutions.

Il est nécessaire de poursuivre les expériences de stabilité de la glycine pour des temps plus longs. Une fois l'électrodéposition des métaux faite, les solutions résiduelles peuvent être réutilisées pour faire d'autres complexations et ce dernier point devrait être étudié.

Par ailleurs, sur le plan fondamental, une étude plus approfondie de la déposition de zinc-nickel en milieu glycine devrait être faite pour déterminer si la déposition du nickel est conditionnée à l'effet inhibiteur de la glycine ou lié à la faible conductivité du milieu. Les études peuvent être la chronoampérométrie et/ou l'impédance électrochimique. La glycine a été choisie car est l'acide aminé le moins cher. A notre avis, on pourrait envisager l'utilisation d'un autre acide aminé non toxique plus conducteur à pH 8 et dont le pouvoir inhibiteur est

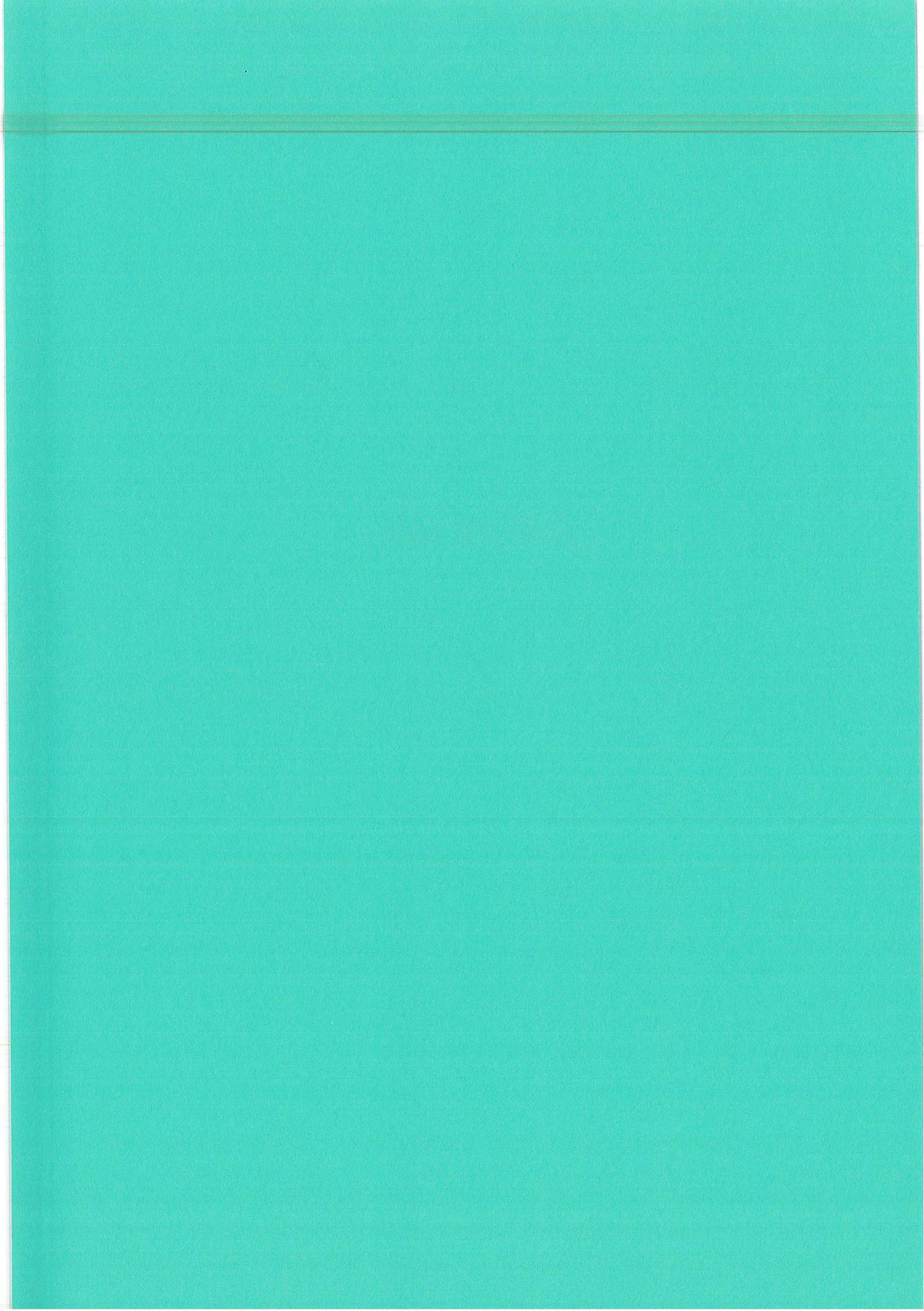
plus faible, pour faire les lixiviations des boues et établir un simple calcul de l'ensemble du procédé.

Quant à la déposition dans la cellule, l'aspect "réacteur électrochimique" est à étudier de manière plus approfondie pour améliorer la qualité du dépôt, l'uniformité de la distribution de courant tout en évitant le colmatage du canal par le dépôt du métal. Tout ceci devrait aboutir à une conception de réacteur plus adapté.

+

-

Annexes.



Annexe A. Equilibres thermodynamiques utilisés pour la construction des Diagrammes de zones de prédominance des systèmes Zn'(II)-Ni'(II)-NH₃'-H₂O et Zn'(II)-Ni'(II)-Gly'-H₂O.

Tableau A.1 Equilibres représentatifs utilisés pour la construction du diagramme de zones de prédominance du système Zn'(II)-NH₃'-H₂O.

pH	Equilibre	pNH ₃ '
pH ≤ 8.8	$Zn^{2+} + 3NH_4^+ \rightarrow Zn(NH_3)_3^{2+} + 3H^+$	-6.933 + pH
8.8 ≤ pH ≤ 9.27	$Zn(OH)_2 + 3NH_4^+ \rightarrow Zn(NH_3)_3^{2+} + H^+ + 2H_2O$	$\frac{pH}{3} - 1.066$
9.27 ≤ pH ≤ 11.47	$Zn(OH)_2 + 3NH_3 + 2H^+ \rightarrow Zn(NH_3)_3^{2+} + 2H_2O$	$8.20 - \frac{2pH}{3}$
11.47 ≤ pH ≤ 12.11	$Zn(OH)_3^- + 3NH_3 + 3H^+ \rightarrow Zn(NH_3)_3^{2+} + 3H_2O$	12.026 - pH
12.11 ≤ pH ≤ 14	$Zn(OH)_4^{2-} + 3NH_3 + 4H^+ \rightarrow Zn(NH_3)_3^{2+} + 4H_2O$	$16.063 - \frac{4pH}{3}$
pH ≤ 9.23	$Zn(NH_3)_3^{2+} + NH_4^+ \rightarrow Zn(NH_3)_4^{2+} + H^+$	-7.22 + pH
9.23 ≤ pH ≤ 9.27	$Zn(OH)_2 + 4NH_4^+ \rightarrow Zn(NH_3)_4^{2+} + 2H^+ + 2H_2O$	$\frac{pH}{2} - 2.605$
9.27 ≤ pH ≤ 11.47	$Zn(OH)_2 + 4NH_3 + 2H^+ \rightarrow Zn(NH_3)_4^{2+} + 2H_2O$	$6.665 - \frac{pH}{2}$
11.47 ≤ pH ≤ 12.11	$Zn(OH)_3^- + 4NH_3 + 3H^+ \rightarrow Zn(NH_3)_4^{2+} + 3H_2O$	$9.5325 - \frac{3pH}{4}$
12.11 ≤ pH ≤ 14	$Zn(OH)_4^{2-} + 4NH_3 + 4H^+ \rightarrow Zn(NH_3)_4^{2+} + 4H_2O$	12.56 - pH

Tableau A.2 Equilibres représentatifs utilisés pour la construction du DZP de l'espèce Zn(OH)₂(s) à une concentration 1M de NH₃' dans le système Zn'(II)-NH₃'-H₂O

pH	Equilibres	pZn'
pH ≤ 6.933	$Zn^{2+} + 2H_2O \rightarrow Zn(OH)_{2(s)} + 2H^+$	-12.4 + 2pH
6.933 ≤ pH ≤ 7.22	$Zn(NH_3)_3^{2+} + 2H_2O + H^+ \rightarrow Zn(OH)_{2(s)} + 3NH_4^+$	8.4 - pH
7.22 ≤ pH ≤ 9.27	$Zn(NH_3)_4^{2+} + 2H_2O + 2H^+ \rightarrow Zn(OH)_{2(s)} + 4NH_4^+$	15.62 - 2pH
9.27 ≤ pH ≤ 12.56	$Zn(NH_3)_4^{2+} + 2H_2O \rightarrow Zn(OH)_{2(s)} + 4NH_3 + 2H^+$	-21.46 + 2pH

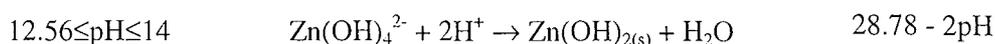


Tableau A.3 Equilibres représentatifs utilisés pour la construction du DZP de l'espèce $Zn(OH)_{2(s)}$ à une concentration 4 M de NH_3 dans le système $Zn(II)-NH_3-H_2O$

pH	Equilibres	pZn'
pH ≤ 6.333	$Zn^{2+} + 2H_2O \rightarrow Zn(OH)_{2(s)} + 2H^+$	-12.4 + 2pH
6.333 ≤ pH ≤ 6.62	$Zn(NH_3)_3^{2+} + 2H_2O + H^+ \rightarrow Zn(OH)_{2(s)} + 3NH_4^+$	6.6 - pH
6.62 ≤ pH ≤ 9.27	$Zn(NH_3)_4^{2+} + 2H_2O + 2H^+ \rightarrow Zn(OH)_{2(s)} + 4NH_4^+$	13.22 - 2pH
9.27 ≤ pH ≤ 13.16	$Zn(NH_3)_4^{2+} + 2H_2O \rightarrow Zn(OH)_{2(s)} + 4NH_3 + 2H^+$	-23.86 + 2pH
13.16 ≤ pH ≤ 14	$Zn(OH)_4^{2-} + 2H^+ \rightarrow Zn(OH)_{2(s)} + 2H_2O$	28.78 - 2pH

Tableau A.4 Equilibres représentatifs utilisés pour la construction du diagramme de zones de prédominance du système $Ni(II)-NH_3-H_2O$.

pH	Equilibres	pNH ₃ '
pH ≤ 9.27	$Ni^{2+} + NH_4^+ \rightarrow Ni(NH_3)^{2+} + H^+$	pH - 6.52
9.27 ≤ pH ≤ 9.95	$Ni^{2+} + NH_3 \rightarrow Ni(NH_3)^{2+}$	2.75
9.95 ≤ pH ≤ 10.9	$Ni(OH)_2 + 2H^+ + NH_3 \rightarrow Ni(NH_3)^{2+} + 2H_2O$	22.65 - 2pH
10.9 ≤ pH ≤ 13.3	$Ni(OH)_3^- + 3H^+ + NH_3 \rightarrow Ni(NH_3)^{2+} + 3H_2O$	33.55 - 3pH
13.3 ≤ pH ≤ 14	$Ni(OH)_4^{2-} + 4H^+ + NH_3 \rightarrow Ni(NH_3)^{2+} + 4H_2O$	46.85 - 4pH
pH ≤ 9.27	$Ni(NH_3)^{2+} + NH_4^+ \rightarrow Ni(NH_3)_2^{2+} + H^+$	pH - 7.07
9.27 ≤ pH ≤ 10.225	$Ni(NH_3)^{2+} + NH_3 \rightarrow Ni(NH_3)_2^{2+}$	2.2
10.225 ≤ pH ≤ 10.9	$Ni(OH)_2 + 2H^+ + 2NH_3 \rightarrow Ni(NH_3)_2^{2+} + 2H_2O$	12.425 - pH
10.9 ≤ pH ≤ 13.3	$Ni(OH)_3^- + 3H^+ + 2NH_3 \rightarrow Ni(NH_3)_2^{2+} + 3H_2O$	$\frac{3pH}{2} - 17.875$
13.3 ≤ pH ≤ 14	$Ni(OH)_4^{2-} + 4H^+ + 2NH_3 \rightarrow Ni(NH_3)_2^{2+} + 4H_2O$	24.525 - 2pH

Annexe A. Equilibres thermodynamiques.

pH ≤ 9.27	$\text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{2+} + \text{NH}_4^+ \rightarrow \text{Ni}(\text{NH}_3)_3^{2+} + \text{H}^+$	pH - 7.58
9.27 ≤ pH ≤ 10.735	$\text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{2+} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{Ni}(\text{NH}_3)_3^{2+}$	1.69
10.735 ≤ pH ≤ 10.9	$\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 3\text{NH}_3 \rightarrow \text{Ni}(\text{NH}_3)_3^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	$8.84 - \frac{2\text{pH}}{3}$
10.9 ≤ pH ≤ 13.3	$\text{Ni}(\text{OH})_3^- + 3\text{H}^+ + 3\text{NH}_3 \rightarrow \text{Ni}(\text{NH}_3)_3^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	12.48 - pH
13.3 ≤ pH ≤ 14	$\text{Ni}(\text{OH})_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 3\text{NH}_3 \rightarrow \text{Ni}(\text{NH}_3)_3^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	$16.913 - \frac{4\text{pH}}{3}$
pH ≤ 9.27	$\text{Ni}(\text{NH}_3)_3^{2+} + \text{NH}_4^+ \rightarrow \text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+} + \text{H}^+$	pH - 8.12
9.27 ≤ pH ≤ 11.33	$\text{Ni}(\text{NH}_3)_3^{2+} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	1.15
11.33 ≤ pH ≤ 13.3	$\text{Ni}(\text{OH})_3^- + 3\text{H}^+ + 4\text{NH}_3 \rightarrow \text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	$9.6475 - \frac{3\text{pH}}{4}$
13.3 ≤ pH ≤ 14	$\text{Ni}(\text{OH})_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 4\text{NH}_3 \rightarrow \text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	12.972 - pH
pH ≤ 9.27	$\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+} + \text{NH}_4^+ \rightarrow \text{Ni}(\text{NH}_3)_5^{2+} + \text{H}^+$	pH - 8.56
9.27 ≤ pH ≤ 11.916	$\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{Ni}(\text{NH}_3)_5^{2+}$	0.71
11.916 ≤ pH ≤ 13.3	$\text{Ni}(\text{OH})_3^- + 3\text{H}^+ + 5\text{NH}_3 \rightarrow \text{Ni}(\text{NH}_3)_5^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	$7.86 - \frac{3\text{pH}}{5}$
13.3 ≤ pH ≤ 14	$\text{Ni}(\text{OH})_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 5\text{NH}_3 \rightarrow \text{Ni}(\text{NH}_3)_5^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	$10.52 - \frac{4\text{pH}}{5}$
pH ≤ 9.27	$\text{Ni}(\text{NH}_3)_5^{2+} + \text{NH}_4^+ \rightarrow \text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+} + \text{H}^+$	pH - 9.28
9.27 ≤ pH ≤ 13.08	$\text{Ni}(\text{NH}_3)_5^{2+} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	0.01
13.08 ≤ pH ≤ 13.3	$\text{Ni}(\text{OH})_3^- + 3\text{H}^+ + 6\text{NH}_3 \rightarrow \text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	$6.5483 - \frac{\text{pH}}{2}$
pH ≤ 14	$\text{Ni}(\text{OH})_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 6\text{NH}_3 \rightarrow \text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	$8.765 - \frac{4\text{pH}}{6}$

Tableau A.5 Equilibres représentatifs utilisés pour la construction du DZP de l'espèce $\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s})$ à une concentration 1 M de NH_3' dans le système $\text{Ni}'(\text{II})\text{-NH}_3'\text{-H}_2\text{O}$

pH	Equilibres	pNi'
pH ≤ 6.52	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$	-13.7 + 2pH
6.52 ≤ pH ≤ 7.07	$\text{Ni}(\text{NH}_3)^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_{2(\text{s})} + \text{H}^+ + \text{NH}_4^+$	-7.18 + pH

Annexe A. Equilibres thermodynamiques.

7.07 ≤ pH ≤ 7.58	$\text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_{2(s)} + 2\text{NH}_4^+$	-0.11
7.58 ≤ pH ≤ 8.12	$\text{Ni}(\text{NH}_3)_3^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_{2(s)} + 3\text{NH}_4^+$	7.47 - pH
8.12 ≤ pH ≤ 8.56	$\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_{2(s)} + 4\text{NH}_4^+$	15.59 - 2pH
8.56 ≤ pH ≤ 9.27	$\text{Ni}(\text{NH}_3)_5^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}^+ \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_{2(s)} + 5\text{NH}_4^+$	24.15 - 3pH
9.27 ≤ pH ≤ 9.28	$\text{Ni}(\text{NH}_3)_5^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_{2(s)} + 5\text{NH}_3 + 2\text{H}^+$	-21.85 + 2pH
pH ≤ 14	$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{NH}_3 + \text{Ni}(\text{OH})_{2(s)} + 2\text{H}^+$	-22.19 + 2pH

Tableau A.6 Equilibres représentatifs utilisés pour la construction du DZP de l'espèce $\text{Ni}(\text{OH})_{2(s)}$ à une concentration 4 M de NH_3 dans le système $\text{Ni}(\text{II})\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$

pH	Equilibres	pNi'
pH ≤ 5.92	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$	-13.7 + 2pH
5.92 ≤ pH ≤ 6.47	$\text{Ni}(\text{NH}_3)^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_{2(s)} + \text{H}^+ + \text{NH}_4^+$	-7.18 + pH
6.47 ≤ pH ≤ 6.98	$\text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_{2(s)} + 2\text{NH}_4^+$	-1.31
6.98 ≤ pH ≤ 7.52	$\text{Ni}(\text{NH}_3)_3^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_{2(s)} + 3\text{NH}_4^+$	5.67 - pH
7.52 ≤ pH ≤ 7.96	$\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_{2(s)} + 4\text{NH}_4^+$	13.19 - 2pH
7.96 ≤ pH ≤ 8.68	$\text{Ni}(\text{NH}_3)_5^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}^+ \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_{2(s)} + 5\text{NH}_4^+$	21.15 - 3pH
8.68 ≤ pH ≤ 9.27	$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_{2(s)} + 6\text{NH}_4^+$	29.83 - 4pH
pH ≤ 14	$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{NH}_3 + \text{Ni}(\text{OH})_{2(s)} + 2\text{H}^+$	-25.79 + 2pH

Tableau A.7 Equilibres représentatifs utilisés pour la construction du diagramme de zones de prédominance du système $\text{Zn}(\text{II})\text{-Gly}\text{-H}_2\text{O}$.

pH	Equilibres	pGly'
pH ≤ 2.47	$\text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{L}^+ \rightarrow \text{Zn}(\text{Gly})^{2+} + 2\text{H}^+$	2.53 + pH
2.47 ≤ pH ≤ 8.8	$\text{Zn}^{2+} + \text{Gly} \rightarrow \text{Zn}(\text{Gly})^{2+}$	5.0

Annexe A. Equilibres thermodynamiques.

8.8≤pH≤9.66	$Zn(OH)_2 + Gly + 2H^+ \rightarrow Zn(Gly)^{2+} + 2H_2O$	22.6 - 2pH
9.66≤pH≤11.47	$Zn(OH)_2 + L^- + 3H^+ \rightarrow Zn(Gly)^{2+} + 2H_2O$	32.26 - 3pH
11.47≤pH≤12.11	$Zn(OH)_3^- + L^- + 4H^+ \rightarrow Zn(Gly)^{2+} + 3H_2O$	43.73 - 4pH
12.11≤pH≤14	$Zn(OH)_4^{2-} + L^- + 5H^+ \rightarrow Zn(Gly)^{2+} + 4H_2O$	55.84 - 5pH
pH≤2.47	$Zn(Gly)^{2+} + H_2L^+ \rightarrow Zn(Gly)_2^{2+} + 2H^+$	1.63 + pH
2.47≤pH≤9.25	$Zn(Gly)^{2+} + Gly \rightarrow Zn(Gly)_2^{2+} + H^+$	4.1
9.25≤pH≤9.66	$Zn(OH)_2 + 2Gly + 2H^+ \rightarrow Zn(Gly)_2^{2+} + 2H_2O$	13.35 - 2pH
9.66≤pH≤11.47	$Zn(OH)_2 + 2L^- + 4H^+ \rightarrow Zn(Gly)_2^{2+} + 2H_2O$	23.01 - 2pH
11.47≤pH≤12.11	$Zn(OH)_3^- + 2L^- + 5H^+ \rightarrow Zn(Gly)_2^{2+} + 3H_2O$	$28.745 - \frac{5pH}{2}$
12.11≤pH≤14	$Zn(OH)_4^{2-} + 2L^- + 6H^+ \rightarrow Zn(Gly)_2^{2+} + 4H_2O$	34.8 - 3pH

Tableau A.8 Equilibres représentatifs utilisés pour la construction du DZP de l'espèce Zn(OH)₂(s) à une concentration 1 M de glycine dans le système Zn'(II)-Gly'-H₂O

pH	Equilibres	pZn'
pH≤2.47	$Zn(Gly)_2^{2+} + 2H_2O \rightarrow Zn(OH)_{2(s)} + 2H_2L^+$	-16.56
2.47≤pH≤9.66	$Zn(Gly)_2^{2+} + 2H_2O \rightarrow Zn(OH)_{2(s)} + 2Gly + 2H^+$	-21.5 + 2pH
9.66≤pH≤11.498	$Zn(Gly)_2^{2+} + 2H_2O \rightarrow Zn(OH)_{2(s)} + 2L^- + 4H^+$	-40.82 + 4pH
11.49≤pH≤12.11	$Zn(OH)_3^- + H^+ \rightarrow Zn(OH)_{2(s)} + H_2O$	16.67 - pH
12.11≤pH≤14	$Zn(OH)_4^{2-} + 2H^+ \rightarrow Zn(OH)_{2(s)} + 2H_2O$	28.78 - 2pH

Tableau 9. Equilibres représentatifs utilisés pour la construction du diagramme de zones de prédominance du système Ni'(II)-Gly'-H₂O.

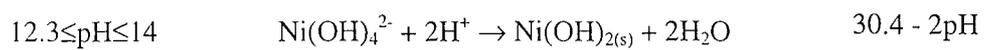
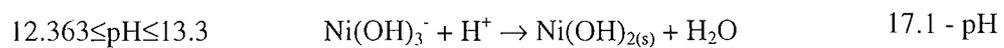
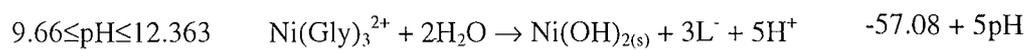
pH	Equilibres	pGly'
----	------------	-------

pH ≤ 2.47	$\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{L}^+ \rightarrow \text{Ni}(\text{Gly})^{2+} + \text{H}^+$	3.33 + pH
2.47 ≤ pH ≤ 9.66	$\text{Ni}^{2+} + \text{Gly} \rightarrow \text{Ni}(\text{Gly})^{2+}$	5.8
9.66 ≤ pH ≤ 9.95	$\text{Ni}^{2+} + \text{L}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Ni}(\text{Gly})^{2+}$	15.46 - pH
9.95 ≤ pH ≤ 10.9	$\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{L}^- + 3\text{H}^+ \rightarrow \text{Ni}(\text{Gly})^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	36.5 - 3pH
10.9 ≤ pH ≤ 13.3	$\text{Ni}(\text{OH})_3^- + \text{L}^- + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{Ni}(\text{Gly})^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	46.26 - 4pH
13.3 ≤ pH ≤ 14	$\text{Ni}(\text{OH})_4^{2-} + \text{L}^- + 5\text{H}^+ \rightarrow \text{Ni}(\text{Gly})^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	59.56 - 5pH
pH ≤ 2.47	$\text{Ni}(\text{Gly})^{2+} + \text{H}_2\text{L}^+ \rightarrow \text{Ni}(\text{Gly})_2^{2+} + \text{H}^+$	2.33 + pH
2.47 ≤ pH ≤ 9.66	$\text{Ni}(\text{Gly})^{2+} + \text{Gly} \rightarrow \text{Ni}(\text{Gly})_2^{2+}$	4.8
9.66 ≤ pH ≤ 10.45	$\text{Ni}(\text{Gly})^{2+} + \text{L}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Ni}(\text{Gly})_2^{2+}$	14.46 - pH
10.45 ≤ pH ≤ 10.9	$\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{L}^- + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{Ni}(\text{Gly})_2^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	24.91 - 2pH
10.9 ≤ pH ≤ 13.3	$\text{Ni}(\text{OH})_3^- + 2\text{L}^- + 5\text{H}^+ \rightarrow \text{Ni}(\text{Gly})_2^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	$30.36 - \frac{5\text{pH}}{2}$
13.3 ≤ pH ≤ 14	$\text{Ni}(\text{OH})_4^{2-} + 2\text{L}^- + 6\text{H}^+ \rightarrow \text{Ni}(\text{Gly})_2^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	37.01 - 3pH
pH ≤ 2.47	$\text{Ni}(\text{Gly})_2^{2+} + \text{H}_2\text{L}^+ \rightarrow \text{Ni}(\text{Gly})_3^{2+} + \text{H}^+$	1.33 + pH
2.47 ≤ pH ≤ 9.66	$\text{Ni}(\text{Gly})_2^{2+} + \text{Gly} \rightarrow \text{Ni}(\text{Gly})_3^{2+}$	3.8
9.66 ≤ pH ≤ 11.26	$\text{Ni}(\text{Gly})_2^{2+} + \text{L}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Ni}(\text{Gly})_3^{2+}$	13.46 - pH
11.26 ≤ pH ≤ 13.3	$\text{Ni}(\text{OH})_3^- + 3\text{L}^- + 6\text{H}^+ \rightarrow \text{Ni}(\text{Gly})_3^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	24.726 - 2pH
13.3 ≤ pH ≤ 14	$\text{Ni}(\text{OH})_4^{2-} + 3\text{L}^- + 7\text{H}^+ \rightarrow \text{Ni}(\text{Gly})_3^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	$29.16 - \frac{7\text{pH}}{3}$

Tableau 10. Equilibres représentatifs utilisés pour la construction du DZP de l'espèce $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$ à une concentration 1 M de glycine dans le système Ni'(II)-Gly'-H₂O

pH	Equilibres	pNi'
pH ≤ 2.47	$\text{Ni}(\text{Gly})_3^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_{2(\text{s})} + 3\text{H}_2\text{L}^+$	-20.69 -pH
2.47 ≤ pH ≤ 9.66	$\text{Ni}(\text{Gly})_3^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_{2(\text{s})} + 3\text{Gly} + 2\text{H}^+$	-28.1 + 2pH

Annexe A. Equilibres thermodynamiques.



Annexe B. Equations développées pour le calcul des coefficients d'activité du système Zn'(II)-Ni'(II)-NH₃'-H₂O.

$$\ln \gamma_{H^+} = f^\gamma + 2 \left[\begin{aligned} & m_{OH^-} B_{H^+-OH^-} + m_{Cl^-} B_{H^+-Cl^-} + m_{ZnCl_3^-} B_{H^+-ZnCl_3^-} \\ & + m_{ZnCl_4^{2-}} B_{H^+-ZnCl_4^{2-}} + m_{NH_3} B_{H^+-NH_3} + m_{ZnCl_2} B_{H^+-ZnCl_2} \end{aligned} \right] - \frac{B'_{sum}}{2I^2}$$

$$\ln \gamma_{NH_4^+} = f^\gamma + 2 \left[\begin{aligned} & m_{OH^-} B_{NH_4^+-OH^-} + m_{Cl^-} B_{NH_4^+-Cl^-} + m_{ZnCl_3^-} B_{NH_4^+-ZnCl_3^-} \\ & + m_{ZnCl_4^{2-}} B_{NH_4^+-ZnCl_4^{2-}} + m_{NH_3} B_{NH_4^+-NH_3} + m_{ZnCl_2} B_{NH_4^+-ZnCl_2} \end{aligned} \right] - \frac{B'_{sum}}{2I^2}$$

$$\ln \gamma_{Zn^{2+}} = f^\gamma + 2 \left[\begin{aligned} & m_{OH^-} B_{Zn^{2+}-OH^-} + m_{Cl^-} B_{Zn^{2+}-Cl^-} + m_{ZnCl_3^-} B_{Zn^{2+}-ZnCl_3^-} \\ & + m_{ZnCl_4^{2-}} B_{Zn^{2+}-ZnCl_4^{2-}} + m_{NH_3} B_{Zn^{2+}-NH_3} + m_{ZnCl_2} B_{Zn^{2+}-ZnCl_2} \end{aligned} \right] - \frac{2B'_{sum}}{I^2}$$

$$\ln \gamma_{Ni^{2+}} = f^\gamma + 2 \left[\begin{aligned} & m_{OH^-} B_{Ni^{2+}-OH^-} + m_{Cl^-} B_{Ni^{2+}-Cl^-} + m_{ZnCl_3^-} B_{Ni^{2+}-ZnCl_3^-} \\ & + m_{ZnCl_4^{2-}} B_{Ni^{2+}-ZnCl_4^{2-}} + m_{NH_3} B_{Ni^{2+}-NH_3} + m_{ZnCl_2} B_{Ni^{2+}-ZnCl_2} \end{aligned} \right] - \frac{2B'_{sum}}{I^2}$$

$$\ln \gamma_{ZnCl^+} = f^\gamma + 2 \left[\begin{aligned} & m_{OH^-} B_{ZnCl^+-OH^-} + m_{Cl^-} B_{ZnCl^+-Cl^-} + m_{ZnCl_3^-} B_{ZnCl^+-ZnCl_3^-} + \\ & m_{ZnCl_4^{2-}} B_{ZnCl^+-ZnCl_4^{2-}} + m_{NH_3} B_{ZnCl^+-NH_3} + m_{ZnCl_2} B_{ZnCl^+-ZnCl_2} \end{aligned} \right] - \frac{B'_{sum}}{2I^2}$$

$$\ln \gamma_{NiCl^+} = f^\gamma + 2 \left[\begin{aligned} & m_{OH^-} B_{NiCl^+-OH^-} + m_{Cl^-} B_{NiCl^+-Cl^-} + m_{ZnCl_3^-} B_{NiCl^+-ZnCl_3^-} \\ & + m_{ZnCl_4^{2-}} B_{NiCl^+-ZnCl_4^{2-}} + m_{NH_3} B_{NiCl^+-NH_3} + m_{ZnCl_2} B_{NiCl^+-ZnCl_2} \end{aligned} \right] - \frac{B'_{sum}}{2I^2}$$

$$\ln \gamma_{Zn(NH_3)_4^{2+}} = f^\gamma + 2 \left[\begin{aligned} & m_{OH^-} B_{Zn(NH_3)_4^{2+}-OH^-} + m_{Cl^-} B_{Zn(NH_3)_4^{2+}-Cl^-} + \\ & m_{ZnCl_3^-} B_{Zn(NH_3)_4^{2+}-ZnCl_3^-} + m_{ZnCl_4^{2-}} B_{Zn(NH_3)_4^{2+}-ZnCl_4^{2-}} + \\ & m_{NH_3} B_{Zn(NH_3)_4^{2+}-NH_3} + m_{ZnCl_2} B_{Zn(NH_3)_4^{2+}-ZnCl_2} \end{aligned} \right] - \frac{2B'_{sum}}{I^2}$$

$$\ln \gamma_{Ni(NH_3)_6^{2+}} = f^\gamma + 2 \left[\begin{aligned} & m_{OH^-} B_{Ni(NH_3)_6^{2+}-OH^-} + m_{Cl^-} B_{Ni(NH_3)_6^{2+}-Cl^-} + \\ & m_{ZnCl_3^-} B_{Ni(NH_3)_6^{2+}-ZnCl_3^-} + m_{ZnCl_4^{2-}} B_{Ni(NH_3)_6^{2+}-ZnCl_4^{2-}} + \\ & m_{NH_3} B_{Ni(NH_3)_6^{2+}-NH_3} + m_{ZnCl_2} B_{Ni(NH_3)_6^{2+}-ZnCl_2} \end{aligned} \right] - \frac{2B'_{sum}}{I^2}$$

$$\ln \gamma_{OH^-} = f^\gamma + 2 \left[\begin{aligned} & m_{H^+} B_{OH^--H^+} + m_{NH_4^+} B_{OH^--NH_4^+} + m_{Zn^{2+}} B_{OH^--Zn^{2+}} + m_{Ni^{2+}} B_{OH^--Ni^{2+}} \\ & + m_{ZnCl^+} B_{OH^--ZnCl^+} + m_{NiCl^+} B_{OH^--NiCl^+} + m_{Zn(NH_3)_4^{2+}} B_{OH^--Zn(NH_3)_4^{2+}} \\ & + m_{Ni(NH_3)_6^{2+}} B_{OH^--Ni(NH_3)_6^{2+}} + m_{NH_3} B_{OH^--NH_3} + m_{ZnCl_2} B_{OH^--ZnCl_2} \end{aligned} \right] - \frac{B'_{sum}}{2I^2}$$

$$\ln \gamma_{\text{Cl}^-} = f^\gamma + 2 \left[\begin{aligned} & m_{\text{H}^+} B_{\text{Cl}^- - \text{H}^+} + m_{\text{NH}_4^+} B_{\text{Cl}^- - \text{NH}_4^+} + m_{\text{Zn}^{2+}} B_{\text{Cl}^- - \text{Zn}^{2+}} + m_{\text{Ni}^{2+}} B_{\text{Cl}^- - \text{Ni}^{2+}} \\ & + m_{\text{ZnCl}^+} B_{\text{Cl}^- - \text{ZnCl}^+} + m_{\text{NiCl}^+} B_{\text{Cl}^- - \text{NiCl}^+} + m_{\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}} B_{\text{Cl}^- - \text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}} \\ & + m_{\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}} B_{\text{Cl}^- - \text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}} + m_{\text{NH}_3} B_{\text{Cl}^- - \text{NH}_3} + m_{\text{ZnCl}_2} B_{\text{Cl}^- - \text{ZnCl}_2} \end{aligned} \right] - \frac{B'_{\text{sum}}}{2I^2}$$

$$\ln \gamma_{\text{ZnCl}_3^-} = f^\gamma + 2 \left[\begin{aligned} & m_{\text{H}^+} B_{\text{ZnCl}_3^- - \text{H}^+} + m_{\text{NH}_4^+} B_{\text{ZnCl}_3^- - \text{NH}_4^+} + m_{\text{Zn}^{2+}} B_{\text{ZnCl}_3^- - \text{Zn}^{2+}} + m_{\text{Ni}^{2+}} B_{\text{ZnCl}_3^- - \text{Ni}^{2+}} \\ & + m_{\text{ZnCl}^+} B_{\text{ZnCl}_3^- - \text{ZnCl}^+} + m_{\text{NiCl}^+} B_{\text{ZnCl}_3^- - \text{NiCl}^+} + m_{\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}} B_{\text{ZnCl}_3^- - \text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}} \\ & + m_{\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}} B_{\text{ZnCl}_3^- - \text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}} + m_{\text{NH}_3} B_{\text{ZnCl}_3^- - \text{NH}_3} + m_{\text{ZnCl}_2} B_{\text{ZnCl}_3^- - \text{ZnCl}_2} \end{aligned} \right] - \frac{B'_{\text{sum}}}{2I^2}$$

$$\ln \gamma_{\text{ZnCl}_4^{2-}} = f^\gamma + 2 \left[\begin{aligned} & m_{\text{H}^+} B_{\text{ZnCl}_4^{2-} - \text{H}^+} + m_{\text{NH}_4^+} B_{\text{ZnCl}_4^{2-} - \text{NH}_4^+} + m_{\text{Zn}^{2+}} B_{\text{ZnCl}_4^{2-} - \text{Zn}^{2+}} + \\ & m_{\text{Ni}^{2+}} B_{\text{ZnCl}_4^{2-} - \text{Ni}^{2+}} + m_{\text{ZnCl}^+} B_{\text{ZnCl}_4^{2-} - \text{ZnCl}^+} + m_{\text{NiCl}^+} B_{\text{ZnCl}_4^{2-} - \text{NiCl}^+} + \\ & m_{\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}} B_{\text{ZnCl}_4^{2-} - \text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}} + m_{\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}} B_{\text{ZnCl}_4^{2-} - \text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}} + \\ & m_{\text{NH}_3} B_{\text{ZnCl}_4^{2-} - \text{NH}_3} + m_{\text{ZnCl}_2} B_{\text{ZnCl}_4^{2-} - \text{ZnCl}_2} \end{aligned} \right] - \frac{2B'_{\text{sum}}}{I^2}$$

$$\ln \gamma_{\text{NH}_3} = 2 \left[\begin{aligned} & m_{\text{H}^+} B_{\text{NH}_3 - \text{H}^+} + m_{\text{NH}_4^+} B_{\text{NH}_3 - \text{NH}_4^+} + m_{\text{Zn}^{2+}} B_{\text{NH}_3 - \text{Zn}^{2+}} + m_{\text{Ni}^{2+}} B_{\text{NH}_3 - \text{Ni}^{2+}} \\ & + m_{\text{ZnCl}^+} B_{\text{NH}_3 - \text{ZnCl}^+} + m_{\text{NiCl}^+} B_{\text{NH}_3 - \text{NiCl}^+} + m_{\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}} B_{\text{NH}_3 - \text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}} \\ & + m_{\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}} B_{\text{NH}_3 - \text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}} + m_{\text{OH}^-} B_{\text{NH}_3 - \text{OH}^-} + m_{\text{Cl}^-} B_{\text{NH}_3 - \text{Cl}^-} \\ & + m_{\text{ZnCl}_3^-} B_{\text{NH}_3 - \text{ZnCl}_3^-} + m_{\text{ZnCl}_4^{2-}} B_{\text{NH}_3 - \text{ZnCl}_4^{2-}} + m_{\text{NH}_3} B_{\text{NH}_3 - \text{NH}_3} + m_{\text{ZnCl}_2} B_{\text{NH}_3 - \text{ZnCl}_2} \end{aligned} \right]$$

$$\ln \gamma_{\text{ZnCl}_2} = 2 \left[\begin{aligned} & m_{\text{H}^+} B_{\text{ZnCl}_2 - \text{H}^+} + m_{\text{NH}_4^+} B_{\text{ZnCl}_2 - \text{NH}_4^+} + m_{\text{Zn}^{2+}} B_{\text{ZnCl}_2 - \text{Zn}^{2+}} \\ & + m_{\text{Ni}^{2+}} B_{\text{ZnCl}_2 - \text{Ni}^{2+}} + m_{\text{ZnCl}^+} B_{\text{ZnCl}_2 - \text{ZnCl}^+} + m_{\text{NiCl}^+} B_{\text{ZnCl}_2 - \text{NiCl}^+} \\ & + m_{\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}} B_{\text{ZnCl}_2 - \text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}} + m_{\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}} B_{\text{ZnCl}_2 - \text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}} \\ & + m_{\text{OH}^-} B_{\text{ZnCl}_2 - \text{OH}^-} + m_{\text{Cl}^-} B_{\text{ZnCl}_2 - \text{Cl}^-} + m_{\text{ZnCl}_3^-} B_{\text{ZnCl}_2 - \text{ZnCl}_3^-} \\ & + m_{\text{ZnCl}_4^{2-}} B_{\text{ZnCl}_2 - \text{ZnCl}_4^{2-}} + m_{\text{NH}_3} B_{\text{ZnCl}_2 - \text{NH}_3} + m_{\text{ZnCl}_2} B_{\text{ZnCl}_2 - \text{ZnCl}_2} \end{aligned} \right]$$

$$\begin{aligned}
 B'_{\text{sum}} = & m_{\text{H}^+} \left(m_{\text{OH}^-} B'_{\text{H}^+-\text{OH}^-} + m_{\text{Cl}^-} B'_{\text{H}^+-\text{Cl}^-} + m_{\text{ZnCl}_3^-} B'_{\text{H}^+-\text{ZnCl}_3^-} + m_{\text{ZnCl}_4^{2-}} B'_{\text{H}^+-\text{ZnCl}_4^{2-}} \right) + \\
 & m_{\text{NH}_4^+} \left(m_{\text{OH}^-} B'_{\text{NH}_4^+-\text{OH}^-} + m_{\text{Cl}^-} B'_{\text{NH}_4^+-\text{Cl}^-} + m_{\text{ZnCl}_3^-} B'_{\text{NH}_4^+-\text{ZnCl}_3^-} + m_{\text{ZnCl}_4^{2-}} B'_{\text{NH}_4^+-\text{ZnCl}_4^{2-}} \right) + \\
 & m_{\text{Zn}^{2+}} \left(m_{\text{OH}^-} B'_{\text{Zn}^{2+}-\text{OH}^-} + m_{\text{Cl}^-} B'_{\text{Zn}^{2+}-\text{Cl}^-} + m_{\text{ZnCl}_3^-} B'_{\text{Zn}^{2+}-\text{ZnCl}_3^-} + m_{\text{ZnCl}_4^{2-}} B'_{\text{Zn}^{2+}-\text{ZnCl}_4^{2-}} \right) + \\
 & m_{\text{Ni}^{2+}} \left(m_{\text{OH}^-} B'_{\text{Ni}^{2+}-\text{OH}^-} + m_{\text{Cl}^-} B'_{\text{Ni}^{2+}-\text{Cl}^-} + m_{\text{ZnCl}_3^-} B'_{\text{Ni}^{2+}-\text{ZnCl}_3^-} + m_{\text{ZnCl}_4^{2-}} B'_{\text{Ni}^{2+}-\text{ZnCl}_4^{2-}} \right) + \\
 & m_{\text{ZnCl}^+} \left(m_{\text{OH}^-} B'_{\text{ZnCl}^+-\text{OH}^-} + m_{\text{Cl}^-} B'_{\text{ZnCl}^+-\text{Cl}^-} + m_{\text{ZnCl}_3^-} B'_{\text{ZnCl}^+-\text{ZnCl}_3^-} + m_{\text{ZnCl}_4^{2-}} B'_{\text{ZnCl}^+-\text{ZnCl}_4^{2-}} \right) + \\
 & m_{\text{NiCl}^+} \left(m_{\text{OH}^-} B'_{\text{NiCl}^+-\text{OH}^-} + m_{\text{Cl}^-} B'_{\text{NiCl}^+-\text{Cl}^-} + m_{\text{ZnCl}_3^-} B'_{\text{NiCl}^+-\text{ZnCl}_3^-} + m_{\text{ZnCl}_4^{2-}} B'_{\text{NiCl}^+-\text{ZnCl}_4^{2-}} \right) + \\
 & m_{\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}} \left(m_{\text{OH}^-} B'_{\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}-\text{OH}^-} + m_{\text{Cl}^-} B'_{\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}-\text{Cl}^-} + m_{\text{ZnCl}_3^-} B'_{\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}-\text{ZnCl}_3^-} \right) + \\
 & \quad \left(m_{\text{ZnCl}_4^{2-}} B'_{\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}-\text{ZnCl}_4^{2-}} \right) + \\
 & m_{\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}} \left(m_{\text{OH}^-} B'_{\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}-\text{OH}^-} + m_{\text{Cl}^-} B'_{\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}-\text{Cl}^-} + m_{\text{ZnCl}_3^-} B'_{\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}-\text{ZnCl}_3^-} \right) + \\
 & \quad \left(m_{\text{ZnCl}_4^{2-}} B'_{\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}-\text{ZnCl}_4^{2-}} \right) + \\
 & m_{\text{NH}_3} \left(m_{\text{H}^+} B'_{\text{NH}_3-\text{H}^+} + m_{\text{NH}_4^+} B'_{\text{NH}_3-\text{NH}_4^+} + m_{\text{Zn}^{2+}} B'_{\text{NH}_3-\text{Zn}^{2+}} + m_{\text{Ni}^{2+}} B'_{\text{NH}_3-\text{Ni}^{2+}} + m_{\text{ZnCl}^+} B'_{\text{NH}_3-\text{ZnCl}^+} + \right. \\
 & \quad m_{\text{NiCl}^+} B'_{\text{NH}_3-\text{NiCl}^+} + m_{\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}} B'_{\text{NH}_3-\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}} + m_{\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}} B'_{\text{NH}_3-\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}} + m_{\text{OH}^-} B'_{\text{NH}_3-\text{OH}^-} + \\
 & \quad \left. m_{\text{Cl}^-} B'_{\text{NH}_3-\text{Cl}^-} + m_{\text{ZnCl}_3^-} B'_{\text{NH}_3-\text{ZnCl}_3^-} + m_{\text{ZnCl}_4^{2-}} B'_{\text{NH}_3-\text{ZnCl}_4^{2-}} + m_{\text{NH}_3} B'_{\text{NH}_3-\text{NH}_3} + m_{\text{ZnCl}_2} B'_{\text{ZnCl}_2-\text{ZnCl}_2} \right) + \\
 & m_{\text{ZnCl}_2(\text{aq})} \left(m_{\text{H}^+} B'_{\text{ZnCl}_2(\text{aq})-\text{H}^+} + m_{\text{NH}_4^+} B'_{\text{ZnCl}_2(\text{aq})-\text{NH}_4^+} + m_{\text{Zn}^{2+}} B'_{\text{ZnCl}_2(\text{aq})-\text{Zn}^{2+}} + m_{\text{Ni}^{2+}} B'_{\text{ZnCl}_2(\text{aq})-\text{Ni}^{2+}} + \right. \\
 & \quad m_{\text{ZnCl}^+} B'_{\text{ZnCl}_2(\text{aq})-\text{ZnCl}^+} + m_{\text{NiCl}^+} B'_{\text{ZnCl}_2(\text{aq})-\text{NiCl}^+} + m_{\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}} B'_{\text{ZnCl}_2(\text{aq})-\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}} + \\
 & \quad m_{\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}} B'_{\text{ZnCl}_2(\text{aq})-\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}} + m_{\text{OH}^-} B'_{\text{ZnCl}_2(\text{aq})-\text{OH}^-} + m_{\text{Cl}^-} B'_{\text{ZnCl}_2(\text{aq})-\text{Cl}^-} + \\
 & \quad \left. m_{\text{ZnCl}_3^-} B'_{\text{ZnCl}_2(\text{aq})-\text{ZnCl}_3^-} + m_{\text{ZnCl}_4^{2-}} B'_{\text{ZnCl}_2(\text{aq})-\text{ZnCl}_4^{2-}} + m_{\text{ZnCl}_2} B'_{\text{ZnCl}_2-\text{ZnCl}_2} + m_{\text{NH}_3} B'_{\text{ZnCl}_2-\text{NH}_3} \right)
 \end{aligned}$$

Annexe C. Partie expérimentale

C.1 Préparation de solutions.

Les solutions employés pour les études de voltamétrie cyclique ont été préparées avec de l'eau permutée dans une colonne à échangeuse d'ions. Pour les lixiviations des boues d'électrozingage, nous avons utilisé de l'eau déminéralisée. Dans le cas des expériences de voltamétrie, l'oxygène dissous dans les solutions a été éliminé en traversant un débit d'azote pendant 20 minutes avant de commencer les expériences. Le tableau C.1 montre les produits chimiques employés pour la préparation des solutions synthétiques ainsi que la lixiviation des boues.

Tableau C.1 Liste de produits chimiques utilisés.

Produit Chimique	Marque	Pureté (%)
ZnCl ₂	Fluka Chemie AG	98
NiCl ₂ ·6H ₂ O	Prolabo	98
NH ₄ Cl	Prolabo	99
NH ₃	Prolabo	28-30 (ρ=0.8)
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	Fluka Chemie AG	99.5
NiSO ₄ ·6H ₂ O	Prolabo	97
Glycine	Prolabo	98
KCl	Prolabo	99.5
K ₂ SO ₄	Fluka Chemie AG	99.5
Na ₂ SO ₄	Aldrich	98
HNO ₃	Prolabo	68
H ₂ SO ₄	Prolabo	98
NaOH	Janssen	50 % wt. (solution)
HCl	Prolabo	36
(NH ₄) ₂ SO ₄	Fluka Chemie AG	99.5
H ₃ BO ₃	Prolabo	99.5
2-Propanol	Prolabo	99 (ρ=0.78-0.79)
Acétronitrile	Prolabo	99.5 (ρ=0.781-0.784)
Acétone	Prolabo	99.8 (ρ=0.79-0.792)

C.2 valeurs de potentiels de référence.

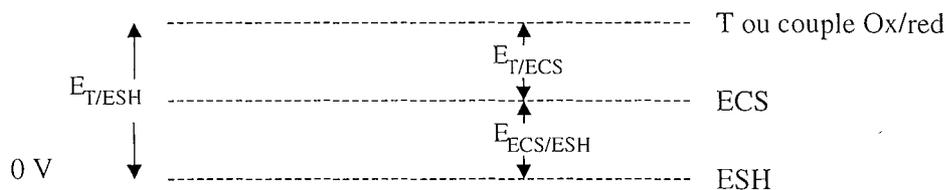
Le tableau ci-dessous présente quelques valeurs de potentiel des différentes électrodes de référence à 25 °C par rapport à l'ESH.

Tableau C.2 Potentiels de quelques électrodes de référence par rapport à l'ESH à 25°C

Electrode	Electrolyte	E/ESH (V)
Au Calomel	KCl saturé	0.241
	KCl 1 M	0.280
Au sulfate de mercure	K ₂ SO ₄	0.658
Au chlorure d'argent	KCl saturé	0.195

Lorsqu'on associe une électrode **T** à une électrode de référence **Ref** qui n'est pas l'électrode à hydrogène, la tension mesurée entre **T** et **Ref** s'appelle "potentiel d'équilibre de **T**" par rapport à l'électrode de référence ($E_{T/Ref}$). Ce potentiel diffère du potentiel de Nernst qui, lui, représente le potentiel d'équilibre de l'électrode T par rapport à l'ESH ($E_{T/ESH}$). Si la référence est l'électrode au calomel ECS, on a:

$$E_{T/ESH} = E_{T/ECS} + E_{ECS/ESH}$$



Annexe D. Réacteur électrochimique.

D.1 Caractéristiques de la membrane.

Le réacteur est divisé dans deux compartiments symétriques par l'intermédiaire d'une membrane échangeuse d'ions anioniques IONAC MA 3475. Un sommaire des propriétés typiques est montré dans le tableau D.1. La membrane doit être complètement immergée dans l'eau à une température non supérieure à 55°C pour expédier son équilibre. Le temps de contact devra être de 3 heures avant le début des expériences pour assurer le complet gonflement.

Tableau D.1 Propriétés de la membrane utilisée.

Propriétés	
Permeselectivité (0.5N NaCl/1.0N NaCl)	99%
Résistance électrique (ohm-cm ² , mesurée en C.A.)	
0.1N NaCl	17
1.0N NaCl	8
Mullen Burst Strength (minimum psi.)	200
Stabilité thermique	Jusqu'à 80 °C
Stabilité chimique	
H ₂ SO ₄ et HCl	Jusqu'à 35%
NaOH	5 % NaOH
Sels	Toutes les conc.
Solutions oxydantes	16 % HIO ₄ 5% NaOI
Capacité	
Meq/pied ²	40
Meq/g	1.0
Perméabilité à l'eau (ml/h/pied ² /5psi)	Moins que 50
Épaisseur de membrane (millésime de pouce)	16

D.2 Etalonnage des débitmètres.

Le réacteur électrochimique est alimenté en solution catholyte et anolyte pour deux rotamètres G1250 permettant de faire varier le débit volumétrique à l'intérieur du canal entre 14– 290 L h⁻¹. La courbe d'étalonnage des ces deux rotamètres a été établi à partir de l'abaque fourni pour le constructeur. Les données sont présentées dans le tableau D.2 et tracées sur la figure D.1

$$Q_v = \alpha * 11.27 * D_s * \left(\frac{W}{\rho_l} \right) [=] L h^{-1} \quad (D.1)$$

$$\alpha = f(MM, Ru10^6) \text{ donné pour un abaque du constructeur} \quad (D.2)$$

$$Ru10^6 = \frac{319\eta}{W} \quad (D.3)$$

$$\eta = \text{viscosité} = 9 \times 10^{-4} \text{ poise}$$

$$W = \sqrt{M_s \rho_l \left(1 - \frac{\rho_l}{\rho_s} \right)} \quad (D.4)$$

$$\rho_l = \text{densité de la solution} = 1.0381 \text{ g/cm}^3$$

$$M_s = \text{masse ou poids du flotteur} = 58.7 \text{ g}$$

$$\rho_s = \text{densité du flotteur} = 7.94 \text{ g/cm}^3$$

MM = échelle millimétrique du tube de mesure

D_s = le plus grand diamètre du flotteur, verticalement par rapport à l'axe de rotation à l'arête supérieure = 21.6 mm

m = valeurs paramétriques de la feuille de caractéristiques

Ces débitmètres permettent faire varier la vitesse moyenne superficielle \bar{v} entre 0.0194 et 0.4028 m s⁻¹ (tableau D.2). La plage de **Re** en fût vide (équation D.8), si on considère une solution de viscosité cinématique de l'ordre de 10⁻⁶ m² s⁻¹ et un diamètre hydraulique de la forme (sans la cathode) :

$$d_h = \frac{4bc}{2b + 2c} \quad (D.5)$$

est entre 200 et 3600 (tableau D.2).

Tableau D.2 Tableau d'étalonnage pour les débitmètres.

MM (mm)	MM (cm)	Courbes "m"	α	Q_v (L h ⁻¹)	\bar{v} (m s ⁻¹)	Re
0	0	0	0	0.000	0	0.0
12.6	1.26	0.02	0.01	17.067	0.0237	210.7
15.8	1.58	0.022	0.01375	23.467	0.0326	289.7
19	1.9	0.024	0.0158	26.965	0.0375	332.9
23.5	2.35	0.027	0.0188	32.085	0.0446	396.1
27	2.7	0.03	0.0217	37.035	0.0514	457.2
30.8	3.08	0.033	0.0248	42.325	0.0588	522.5
35.3	3.53	0.036	0.0279	47.616	0.0661	587.9
41	4.1	0.04	0.032	54.613	0.0759	674.2
47	4.7	0.045	0.0374	63.829	0.0887	788.0
54	5.4	0.05	0.0429	73.216	0.1017	903.9
68.8	6.88	0.06	0.0542	92.502	0.1285	1142.0
83	8.3	0.07	0.0655	111.787	0.1553	1380.1
97.5	9.75	0.08	0.077	131.414	0.1825	1622.4
111.5	11.15	0.09	0.088	150.187	0.2086	1854.2
125.5	12.55	0.1	0.1	170.667	0.2370	2107.0
139.3	13.93	0.11	0.111	189.440	0.2631	2338.8
153.5	15.35	0.12	0.123	209.920	0.2916	2591.6
181.8	18.18	0.14	0.147	250.880	0.3484	3097.3
209.9	20.99	0.16	0.172	293.547	0.4077	3624.0

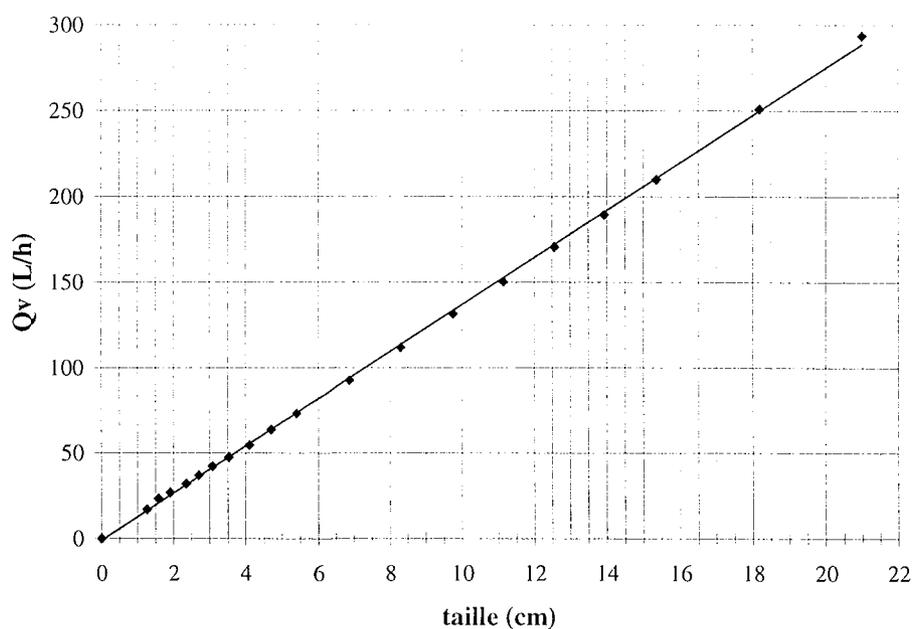


Figure D.1 Courbe d'étalonnage pour les deux débitmètres.

D.3 Caractéristiques de l'électrode utilisée.

Plusieurs sortes d'arrangements de tôle de métal déployé sont possibles quand la configuration est perpendiculaire.

- Selon la position de la maille par rapport au sens de circulation de l'électrolyte. La dimension principale **LD** (figure D.2) peut-être disposée de manière parallèle ou perpendiculaire au flux convectif.
- Selon l'arrangement des grilles les unes par rapport aux autres et donner ainsi lieu à des empilements plus au moins anisotropes. Deux cas particuliers sont intéressants [1].
 - La superposition parfaite des grilles qui fait apparaître des chemins préférentiels et qui correspond à anisotropie maximale. C'est type d'arrangement que nous avons mis en place dans le réacteur.
 - La superposition alternée qui accentue la tortuosité des pores de l'empilement et en améliore l'isotropie. Ce type d'arrangement permet d'améliorer le transfert de matière de 15 à 20% par rapport à la superposition parfaite.

Ce qui concerne à l'arrangement des tôles de métal déployé, nous avons sélectionné **LD** parallèle à l'écoulement et la disposition des grilles sera une superposition parfaite. Entre les différents paramètres de l'électrode utilisée, on peut citer;

i) *Dimension de la maille du métal déployé.* Le métal déployé doit être à maille dite non aplatie pour permettre la réalisation d'empilement. La forme de la maille est très proche de celle d'un losange et est caractérisée par les paramètres;

LD: grande diagonale: 0.0108m

CD: petite diagonale: 0.006 m

l: largeur du lamier: 0.0012 m

e: épaisseur: 0.00085 m

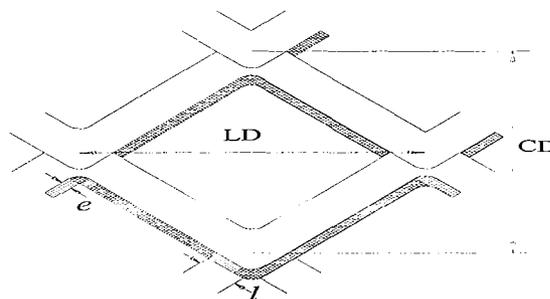


Figure D.2 Paramètres caractéristiques de l'électrode utilisée.

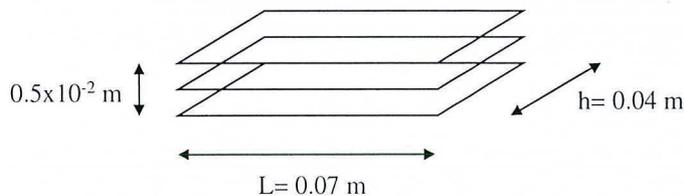
ii) Longueur de l'électrode dans le sens de l'écoulement de l'électrolyte: $L= 0.07 \text{ m}$

iii) La hauteur de l'empilement du métal déployé dans la direction des lignes de courant électrique: 0.5 cm

iv) Surface extérieure de l'électrode: $A_e= 119.8 \times 10^{-4} \text{ m}^2$

La surface réelle du métal déployé est déterminée à partir des dimensions extérieures de la maille. Le "calcul géométrique" donne une valeur approchée aux environs de 5%. D'après les calculs de A. Louchkoff [2], la surface se peut-être calculée en fonction de A , surface apparente d'une face de l'électrode de métal déployé suivant la relation :

$$A = \text{longueur} \times \text{largeur} = 0.07 \text{ m} \times 0.04 \text{ m} = 2.8 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ pour une grille.}$$



Pour un milieu fini (considération des effets de bord)

$$\frac{A_e}{A} = 4 \left\{ \frac{1}{LD * CD} \left[\sqrt{LD^2 + CD^2 - 4l^2} (l + e) - 2le \right] + \left[\frac{1}{LD * h} + \frac{1}{CD * L} \right] le \right\} \quad (D.6)$$

$$A_e = A \times 1.426$$

Le nombre de grilles n'a pratiquement pas d'influence sur la valeur du coefficient de transfert de matière, lorsque ce nombre est supérieur à un [3]. On a pris trois grilles pour chaque compartiment, ainsi la surface totale de la cathode est;

$$A_{\text{totale}} = 3A_e = 3 \times A \times 1.426 = 0.0119784 \text{ m}^2$$

v) La porosité globale moyenne $\bar{\varepsilon}$ en fonction de volume moyen occupé pour l'électrolyte dans les pores de l'électrode.

Le calcul de $\bar{\varepsilon}$ s'est fait par la méthode de pesée:

$$\rho_{\text{titane}} = 4.507 \text{ g/cm}^3$$

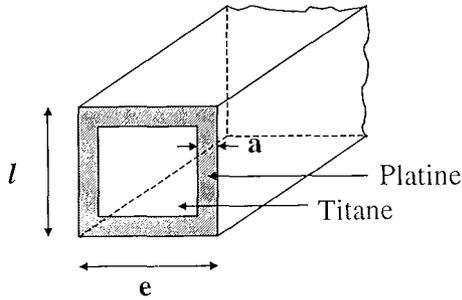
$$\rho_{\text{platine}} = 21.09 \text{ g/cm}^3$$

pour le titane platiné; l'épaisseur de la couche de platine sur le titane est de $5 \mu\text{m}$

$$\text{Section occupée par le titane: } S_{\text{titane}} = [(l-2a)(e-2a)] = 9.996 \times 10^{-6} \text{ m}^2$$

Section globale: $S_{\text{globale}} = 1.02 \times 10^{-6} \text{ m}^2$

Section occupée par le platine: $S_{\text{globale}} - S_{\text{titane}} = 0.0204 \times 10^{-6} \text{ m}^2$



Densité moyenne du titane platine

$$\rho = \frac{\rho_{\text{titane}} S_{\text{titane}} + \rho_{\text{platine}} S_{\text{platine}}}{S_{\text{globale}}} = 4.838 \text{ g/cm}^3$$

Masse de trois grilles constituant la cathode = 13.569 g

$$\text{Volume des trois grilles: } V_{\text{grille}} = \frac{13.569 \text{ g}}{4.838 \text{ g/cm}^3} = 2.802 \times 10^{-6} \text{ m}^3$$

Volume total (solide + vide) = $L \times h \times 0.5 \times 10^{-2} \text{ m} = 1.4 \times 10^{-5} \text{ m}^3$

$$\bar{\varepsilon} = \frac{V_{\text{totale}} - V_{\text{grille}}}{V_{\text{totale}}} = 0.7998$$

vi) a_s : aire d'électrode par unité de volume (solide)

$$a_s = \left(\frac{A_{\text{totale}}}{V_{\text{grilles}}} \right) = 4219.2 \text{ (m}^2/\text{m}^3)$$

vii) a_e : aire d'électrode par unité de volume (solide + électrolyte)

$$a_e = a_s(1 - \bar{\varepsilon}) = 844.7 \text{ (m}^2/\text{m}^3)$$

D.4 Détermination de corrélations de transfert de matière correspondantes.

Pour montrer la bonne reproductibilité des résultats, A. Louchkoff a utilisé trois séries d'expériences à différentes concentrations moyennes en ferry cyanure de potassium et en utilisant trois grilles de titane platiné comme électrode de travail. Les concentrations en ferry ont été:

Série 1: 4.410^{-3} M
 Série 2: 3.8510^{-3} M
 Série 3: 3.310^{-3} M

Différentes relations sont employées pour le traitement des données. Pour la vitesse moyenne superficielle à l'intérieur du réacteur, on a:

$$\bar{v} = \frac{Qv}{A_{\text{transversale}}} \quad (\text{D.7})$$

pour la détermination du profil d'écoulement à l'intérieur du réacteur, le nombre de Reynolds, Re ;

$$Re = \left(\frac{\bar{v}d_h}{\nu} \right) \quad (\text{D.8})$$

où le diamètre hydraulique est défini par

$$d_h = \left(\frac{4\bar{\epsilon}abc}{3\left(\frac{A_e}{A}\right) + 2b + 2c} \right) \quad (\text{D.9})$$

Et le coefficient de transfert de matière est calculé comme;

$$\bar{k}_d = \frac{I_L}{nFA_{\text{totale}}Cs} \quad (\text{D.10})$$

Le tableau suivant montre les différentes valeurs obtenues de I_L , ainsi que les résultats du calcul du coefficient de transfert de matière. Pour notre étude, nous utiliserons seulement les données de la série 3 pour obtenir les corrélations de transfert de matière.

Tableau D.3 Données expérimentales du courant limite.

Qv (L/h)	\bar{v} (m s ⁻¹)	Re	I_L (A)			k_d (m/s)		
			Série 1	Série 2	Série 3	Série 1	Série 2	Série 3
			Série 1	Série 2	Série 3	Série 1	Série 2	Série 3
270	0.3750	1055.77	0.3219	0.2724	0.2352	6.325E-05	6.117E-05	6.162E-05
248	0.3444	969.75	0.3019	0.2562	0.2202	5.932E-05	5.753E-05	5.769E-05
219.5	0.3049	858.30	0.2724	0.2343	0.2009	5.353E-05	5.262E-05	5.264E-05
191	0.2653	746.86	0.2457	0.2122	0.1822	4.828E-05	4.765E-05	4.774E-05
162	0.2250	633.46	0.2194	0.1905	0.1628	4.311E-05	4.278E-05	4.265E-05

134	0.1861	523.98	0.1927	0.1676	0.1438	3.787E-05	3.764E-05	3.768E-05
108	0.1500	422.31	0.1657	0.1445	0.1238	3.256E-05	3.245E-05	3.244E-05
81	0.1125	316.73	0.1371	0.1209	0.104	2.694E-05	2.715E-05	2.725E-05
54	0.0750	211.15	0.1095	0.0962	0.0836	2.152E-05	2.160E-05	2.190E-05
27.5	0.0382	107.53	0.0762	0.0682	0.0586	1.497E-05	1.532E-05	1.535E-05
21	0.0292	82.12	0.0666	0.0594	0.05143	1.309E-05	1.334E-05	1.347E-05
14	0.0194	54.74	0.0552	0.0499	0.04387	1.085E-05	1.121E-05	1.149E-05

Les résultats de la caractérisation du transport de matière à l'intérieur du réacteur électrochimique ont été de la façon suivante:

a) Représentation en utilisant le facteur de Chilton-Colburn

$$J_M = st_M Sc^{2/3} \quad (D.11)$$

$$= \frac{\bar{k}_d}{v} Sc^{2/3} = aRe^b \quad (D.12)$$

$$Sc = \frac{v}{D} \quad (D.13)$$

b) Présentation en utilisant le nombre de Sherwood

$$Sh = \left(\frac{\bar{k}_d d_p}{D} \right) \quad (D.14)$$

c) Représentation sous la forme

$$\bar{k}_d = a v^{-b} \quad (D.15)$$

Le tableau D.2 montre les données utilisées pour le calcul de transfert de matière;

Tableau D.4 Tableau de données pour le calcul des corrélations de transfert de matière.

Qv (L/h)	\bar{v} (m/s)	Re	I_L (A) Série 3	k_d (m/s)	J_M	Sh
270	0.3750	1055.77	0.2352	6.162E-05	0.0163	1.719E+02
248	0.3444	969.75	0.2202	5.769E-05	0.0166	1.609E+02
219.5	0.3049	858.30	0.2009	5.264E-05	0.0172	1.468E+02
191	0.2653	746.86	0.1822	4.774E-05	0.0179	1.332E+02
162	0.2250	633.46	0.1628	4.265E-05	0.0188	1.190E+02
134	0.1861	523.98	0.1438	3.768E-05	0.0201	1.051E+02
108	0.1500	422.31	0.1238	3.244E-05	0.0215	9.049E+01

81	0.1125	316.73	0.104	2.725E-05	0.0241	7.601E+01
54	0.0750	211.15	0.0836	2.190E-05	0.0290	6.110E+01
27.5	0.0382	107.53	0.0586	1.535E-05	0.0400	4.283E+01
21	0.0292	82.12	0.05143	1.347E-05	0.0459	3.759E+01
14	0.0194	54.74	0.04387	1.149E-05	0.0588	3.206E+01

Les corrélations obtenues sont les suivantes:

Régime Laminaire

$$J_M = 0.5759 \text{ Re}^{-0.571}$$

$$\text{Sh} = 0.5758 \text{ Re}^{0.428} \text{ Sc}^{1/3}$$

$$\bar{k}_d \text{ (m/s)} = 6.175 \times 10^{-5} \bar{v}^{0.428}$$

Régime Turbulent

$$J_M = 0.1351 \text{ Re}^{-0.304}$$

$$\text{Sh} = 0.1351 \text{ Re}^{0.695} \text{ Sc}^{1/3}$$

$$\bar{k}_d \text{ (m/s)} = 1.208 \times 10^{-4} \bar{v}^{0.695}$$

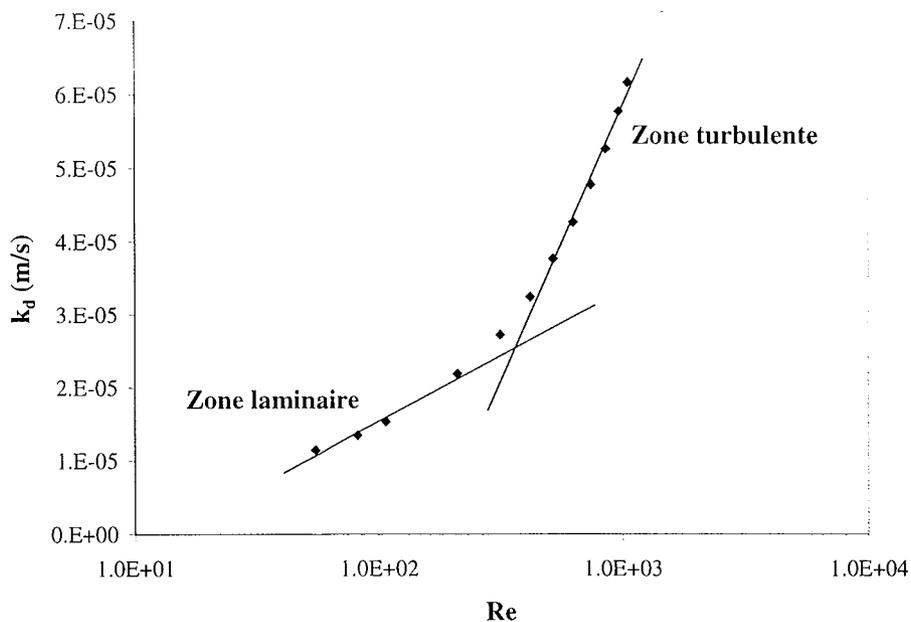


Figure D.3 Coefficient de transfert de matière en fonction l'écoulement de catholyte à l'intérieur du réacteur électrochimique.

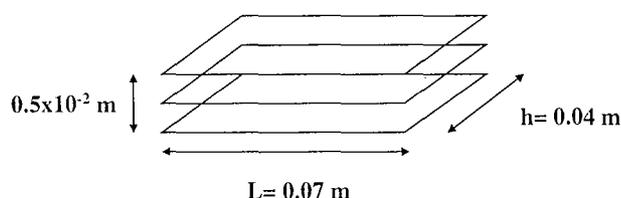


Figure D.4 Dimensions de l'électrode de travail.

Tableau D.5 Données utilisées pour le calcul des corrélations de transfert de matière.

ε	a (m)	b (m)	c (m)
0.7998	0.07	0.04	0.005
$A_e \text{ (m}^2\text{)}$	$A \text{ (m}^2\text{)}$	$d_h \text{ (m)}$	$d_h \text{ (m)}$
0.00399	0.002800	2.449E-03	1.479E-03
(A_e/\dot{A})	$A_{\text{transversale}} \text{ (m}^2\text{)}$	$A_{\text{totale}} \text{ (m}^2\text{)}$	$\nu \text{ (m}^2\text{/s)}$
1.4268	0.0002	0.011985635	8.70E-07

D.5 Mise en évidence de produit de décomposition cathodique de la glycine.

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour tenter de mettre en évidence une éventuelle modification subie par la glycine.

a) Dosage potentiométrique acide-base.

Une technique consiste à effectuer la titration de l'acide aminé par une solution d'hydroxyde de sodium et à comparer les variations du pH avec le volume de solution alcaline ajoutée. Le critère le plus simple est le point d'inflexion de la courbe à un pH de l'ordre de 9-10 et donnant accès au nombre de groupements carboxyliques. La destruction de la fonction carboxylique par réaction de Kolbe à l'anode ou bien par réduction en aldéhyde ou alcool, ou encore par condensation de deux molécules, se traduira par un déplacement du point d'équivalence.

b) Chromatographie sur couche mince.

Nous avons tenté d'observer une différence de composition des solution initiale et recueillies après électrolyse par chromatographie sur couche mince. Un volume d'environ un microlitre de solution est déposé à l'aide d'une seringue sur une plaque de gel de silice (Eastman Kodak 13181). Après migration, la plaque était séchée et révélée à l'iode. Des essais préliminaires ont conduit à utiliser une phase d'élution à base de 2-propanol additionné de quelques gouttes

d'ammoniaque pour la migration de la glycine (solution initiale), avec un rapport RF de l'ordre de 0.25. Nous avons tenté d'augmenter la vitesse de migration de l'acide aminé par ajout d'acétonitrile, mais sans succès. Les solutions ont été également diluées par de l'eau ou par des solvants organiques (acétonitrile, acétone): dans ces derniers cas, le liquide était diphasique et les deux phases ont été analysées par chromatographie.

Nous avons également recherché d'autres composés moins polaires que des acides, en utilisant d'autres éluant tels que acétonitrile et octane, et avec plusieurs mélanges de ces deux solvants de polarité différente.

c) Extraction liquide-liquide.

Une fraction de 100 cm³ de solution est mise en contact avec 100 cm³ de solvant dans une ampoule à décanter et l'ensemble est agitée vigoureusement pendant quelques minutes. Les solutions aqueuses sont concentrées en glycine (1 M) et possèdent une force ionique élevée. L'extraction de la glycine semble hasardeuse puisque cet acide aminé ne peut être présent en concentration appréciable sous forme purement moléculaire à n'importe quel pH. En revanche, des composés non carboxyliques peuvent être non-ionisés en milieu légèrement basique, comme pour la solution après électrolyse.

Deux solvants de polarité différente ont été testés: chloroforme et éther éthylique. Les fractions organiques récupérées ont été évaporées. Le dépôt éventuellement récupéré est analysé par spectroscopie IR au Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire.

d) Spectroscopie infra-rouge.

Le spectre des solides récupérés dans les expériences a) et b) (voir 8.4.2) ont été enregistrés à partir de pastilles de KBr. L'interprétation des spectres a été faite à l'aide des tables de Socrates, en comparaison de celui du sel de sodium de la glycine: ce sel a été préparé par neutralisation d'une masse connue de glycine par une solution d'hydroxyde de sodium. Les spectres sont présentés ci-dessous et le Tableau D.4 reporte les fréquences des principaux pics ainsi que leur attribution.

Le spectre du sel de glycine (figure D.5) présente les pics caractéristiques suivants: des pics d'étirement des liaisons N-H entre 3200 et 3400 cm⁻¹ (amine primaire), un pic intense dû à l'étirement du groupe carboxylate vers 1570 cm⁻¹, et dans une moindre mesure à 1430 cm⁻¹, et des pics correspondant à l'étirement des liaisons C-H aliphatiques à 1500 cm⁻¹ et leur déformation à 674 cm⁻¹.

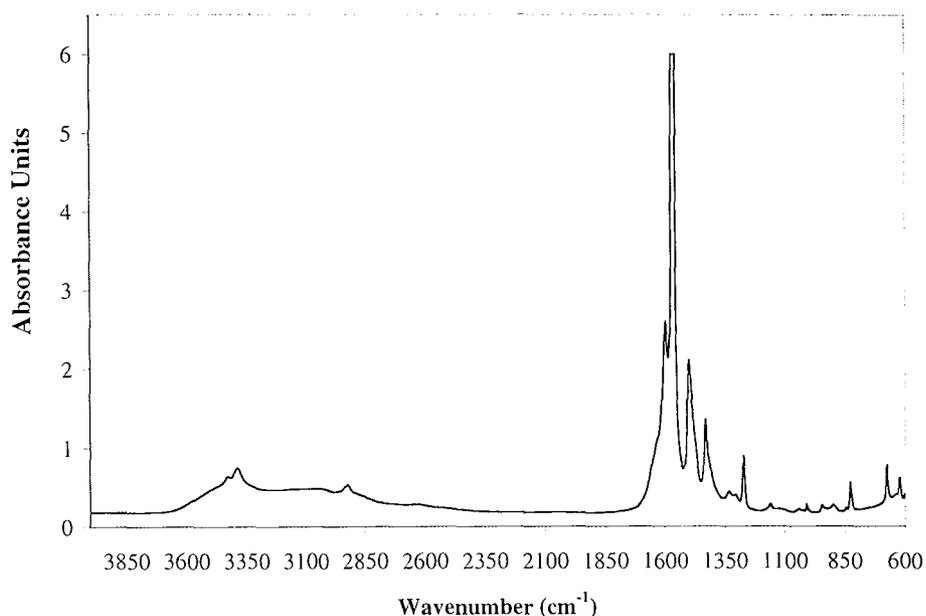


Figure D.5 Spectre du sel de glycine en milieu Na_2SO_4 .

Tableau 6 Fréquences des pics des spectres IR et correspondance. En raison de la grande similitude entre les spectres des produits a) et b) - dans une cellule non compartimentée (14.6 F/mole) et compartimentée (0.67 F/mol) respectivement, les mouvements des liaisons sont supposés être les mêmes pour les deux produits.

Sel de glycine		Solide b)		Solide a)
Pic (cm^{-1})	Liaison	Pic (cm^{-1})	Liaison	Pic (cm^{-1})
3386	NH_2 (étirement)	3405	O-H (?)	3400
		3180	NH_2 (étirement)	3119
1597		1611	CO_2^- (étirement)	1604
1572	CO_2^- (étirement)	1527		1500
1499	CH_2 (étirement)			
1431	CO_2^- (étirement)	1411	O-H (vibration)	1385
1270		1366		1336
		1138	C-O (vibration)	1116
826		893		930/892
674	CH_2 (déformation)	700/670	CH_2 (vibration)	686
		630/621	O-H (vibration)	639/617

Les spectres des deux solides sont généralement moins bien résolus, probablement en raison de la présence de plusieurs produits ou d'impuretés. Un important massif entre 3600 et 2600 cm^{-1} pourrait correspondre à la présence de groupes hydroxyle (présence d'eau) et, dans une moindre mesure à celle d'amine primaire (3180 cm^{-1}) (3119 cm^{-1}). Un pic assez bien résolu à 1411 (1385) cm^{-1} correspond à la vibration de groupe OH, et celui à 621 (617) cm^{-1} peut être attribué à la vibration de la liaison O-H.

Un large pic à 1138 (1116) cm^{-1} peut être assigné à la vibration de la liaison simple C-O. D'autres pics, comme celui vers 1610 (1604) cm^{-1} et d'une forte intensité, pourrait être relatif au groupement carboxylate: ces pics ne semblent pas correspondre à des fonctions cétones (autour de 1710 cm^{-1}), ni à des dicétones produites par condensation de deux molécules de glycine) dont le pic devrait se situer autour de 1720 cm^{-1} (Socrates).

D.6 Photos du réacteur électrochimique et dispositif expérimental.

Dans cette section, on présente quelques photos de l'intérieur du réacteur électrochimique avant et après la mise en route d'une expérience ainsi que le dispositif expérimental utilisé.

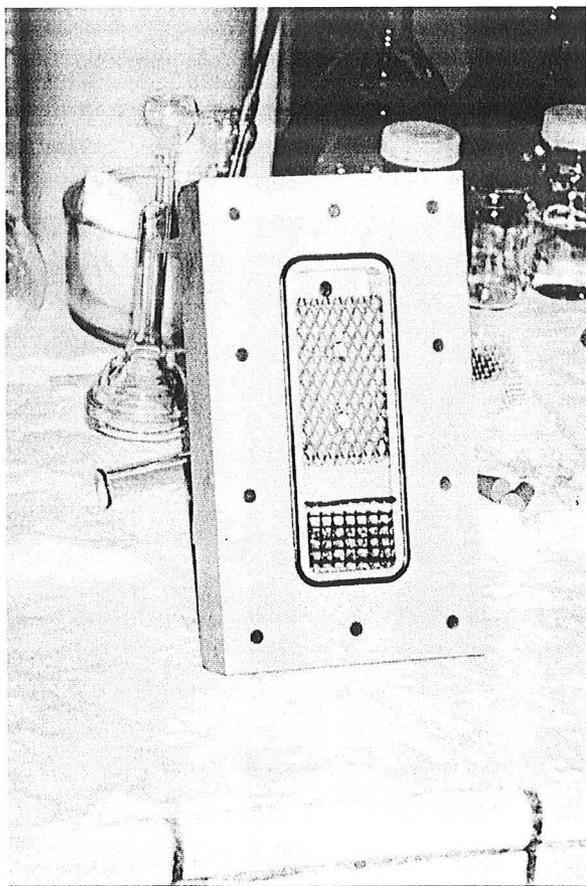


Figure D.6 Réacteur électrochimique avant le début d'une expérience.

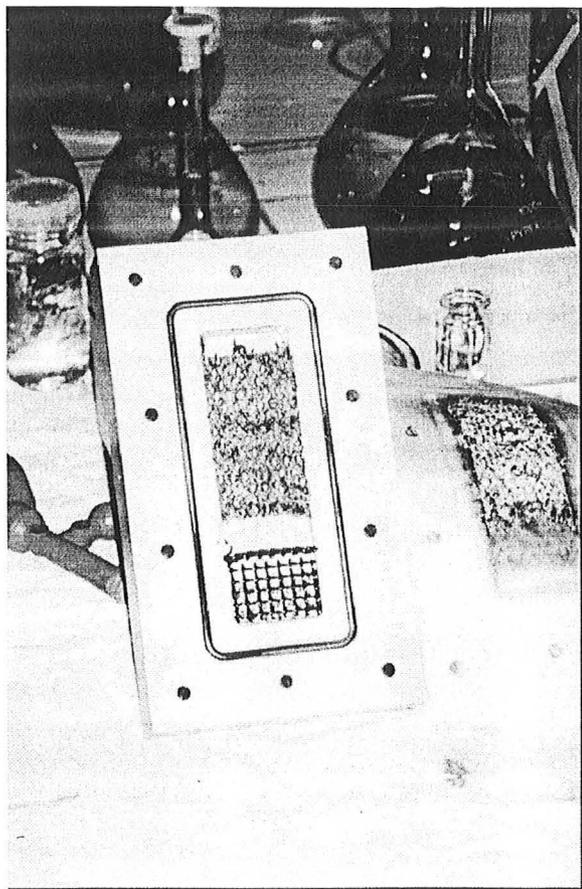


Figure D.7 Vue de la cathode ainsi que la membrane après la déposition des métaux.

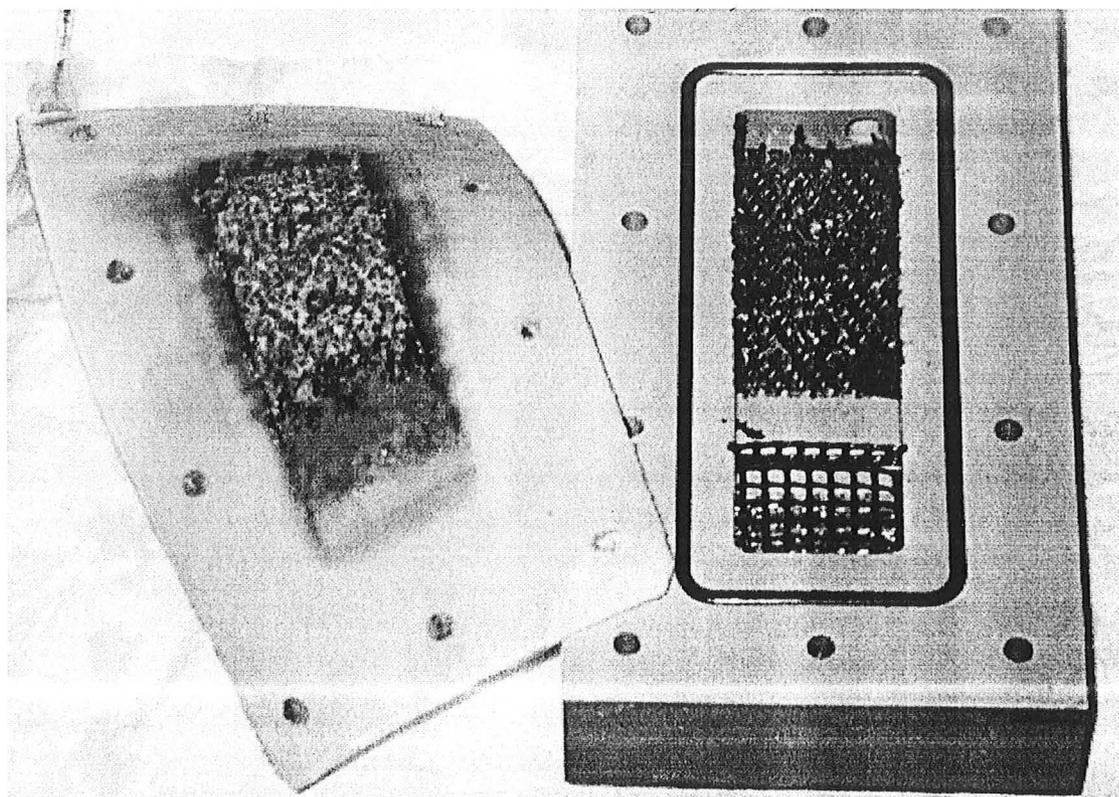


Figure D.8 Vue du réacteur électrochimique après une expérience d'électrodéposition.

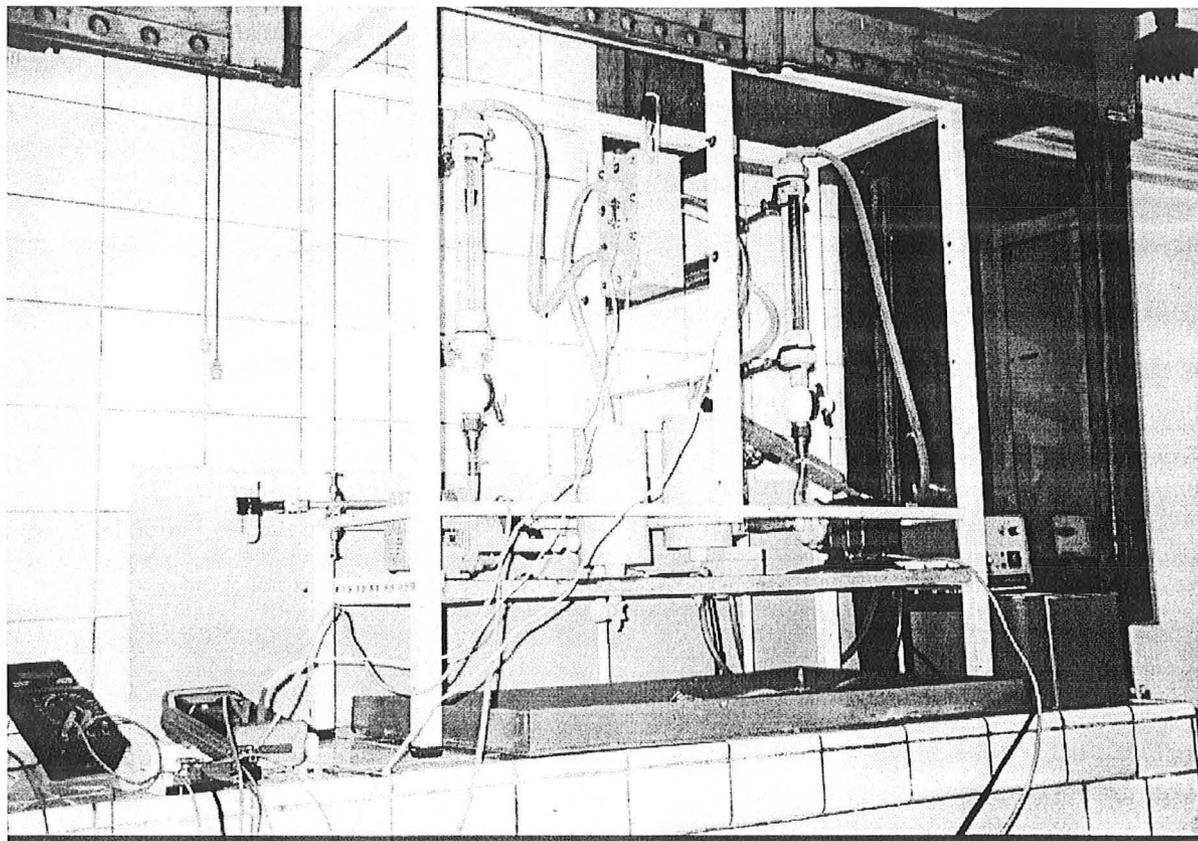


Figure D.9 Photo du dispositif expérimental utilisé.

Nomenclature.

Symboles latins

<i>Symboles latins</i>	<i>Définition</i>
A	surface apparente d'une face de l'électrode (m^2)
A	ouverture moyenne de la maille (m)
A_e	surface extérieure d'une électrode (m^2)
A_{totale}	aire totales de trois grilles de métal déployé (m^2)
$A_{transversale}$	aire transversale (m^2)
a_e	surface spécifique par unité de volume totale de l'électrode (m^2/m^3)
a_s	surface spécifique par unité de volume de solide de l'électrode
C	concentration (mole L^{-1} ou mole m^{-3})
CD	petite diagonale (m)
D	coefficient de diffusion de l'espèce electroactive ($m^2 s^{-1}$)
d_h	diamètre hydraulique
e	épaisseur (m)
F	constante de Faraday ($96500 C mole^{-1}$)
h	largeur de l'électrode (m)
\bar{k}_d	coefficient de transfert de matière moyenne

l	largeur du lamier (m)
L	longueur de l'électrode dans le sens de l'écoulement (m)
L_c	longueur caractéristique
LD	grande diagonal (m)
Q_v	débit volumétrique ($L h^{-1}$)
Re	nombre de Reynolds
R_h	rayon hydraulique (m)
S	section occupée
Sc	nombre de Schmidt
Sh	nombre de Sherwood

Symboles grecs

	<i>Définition</i>
$\bar{\varepsilon}$	porosité globale moyenne
ρ	masse volumique ($g L^{-1}$ ou $kg m^{-3}$)
ν	viscosité cinématique ($m^2 s^{-1}$)

Bibliographie de l'annexe D.

- [1]. F. Coeuret, A. Storck; "Eléments de génie électrochimique", Technique & Documentation - Lavoisier, Paris, 1993.
- [2]. A. Louchkoff, "Rapport de stage", LSGC-ENSIC, 1987
- [3]. A. Storck, P.M. Robertson and N. Ibl; "Mass transfer study of three-dimensional electrodes composed of stacks of nets", *Electrochim. Acta*, **24** (1979) 373-380.

**AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur LECUIRE ; Professeur ; Université de Metz ; Metz

Monsieur OZIL Patrick ; Professeur ; ENSEEG-INPG ; Saint Martin d'Hères

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur RODRIGUES-TORRES Israël

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

**"Valorisation de boues d'électrozingage par lixiviation puis complexation et dépôt
électrochimique d'alliages zinc-nickel".**

en vue de l'obtention du titre de :

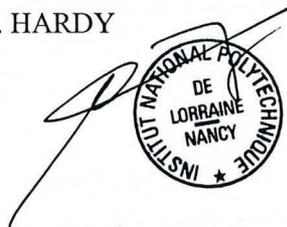
DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : **"GENIE DES PROCÉDES"**

Fait à Vandoeuvre le 29 octobre 1999

Le Président de l'I.N.P.L.,

J. HARDY



A handwritten signature in black ink is written over a circular stamp. The stamp contains the text "INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE NANCY" around the perimeter and a small star at the bottom.

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 5 4 5 0 1
VANDOEUVRE CEDEX

Résumé

Cette thèse a pour objet l'étude de la récupération des métaux contenus dans des boues produites par l'industrie de revêtement par voie électrolytique de tôles d'acier. Il est en effet nécessaire de développer des procédés de traitement de ces rejets et notre étude a plus particulièrement concerné un procédé de valorisation de boues d'électrozingage.

Une étude thermodynamique a été conduite afin de déterminer les conditions chimiques adéquates pour mener à bien la complexation des métaux avec l'ammoniac. Les essais de lixiviation, réalisés sur des échantillons issus de deux usines de galvanoplastie, montrent la dissolution sélective et efficace des sels de zinc et de nickel.

Une partie de ce mémoire est consacrée à la recherche bibliographique sur la codéposition de zinc-nickel ainsi que sur l'étude expérimentale du comportement électrochimique de ces métaux dans des milieux ammoniacaux synthétiques. Avec l'objectif de produire un alliage zinc-nickel à partir de ces bains, nous avons effectué de nombreux dépôts électrochimiques sur une électrode à disque tournant, puis observé ces dépôts au microscope électronique à balayage. Malgré les résultats prometteurs obtenus, nous avons montré par des calculs thermodynamiques que la pression de vapeur d'ammoniac en équilibre avec le bain électrolytique était préjudiciable à un développement plus approfondi de ce procédé.

Nous avons alors proposé la glycine comme alternative à l'utilisation d'ammoniac. A cette fin, le même protocole d'étude que pour l'ammoniac a été utilisé. Le zinc et le nickel peuvent être récupérés à partir des deux types de boues par complexation avec la glycine avec de bons rendements. Le traitement électrolytique des solutions de lixiviation dans un réacteur discontinu a montré que, si le zinc était déposé de manière satisfaisante, la déposition de nickel semblait être inhibée par la glycine.

Abstract

This work was aimed at investigating the recovery of valuable metals contained in sludges issued in steel plate plating factories. As a matter of fact, processes for the treatment of these wastes have to be developed, and our contribution has mainly concerned a valorisation process for zinc plating sludges.

Thermodynamic calculations were carried out to determine the suitable conditions for complexation of zinc and nickel using ammonia. Leaching trials with solid samples issued from two factories, have shown the selective and efficient dissolution of both metal salts.

A part of this dissertation deals with literature survey on co-deposition of zinc and nickel, together with the experimental investigation of the electrochemistry of these elements from synthetic ammonia-containing baths. In view to produce Zn-Ni alloy, numerous deposits were prepared at a rotating disk electrode and observed by electronic scanning microscopy. In spite of the promising results obtained, thermodynamic calculations of gas-liquid equilibria could show that the ammonia pressure over the electrolytic bath was high enough to hinder the further development of such process.

An alternative solution to the use of ammonia was then suggested and glycine was considered through a similar approach. Zinc and nickel can be recovered with high yields from the two types of sludges by leaching using glycine. The electrolytic treatment of the leaching solutions in a discontinuous reactor showed that zinc could be deposited with satisfactory yields; in contrast, nickel deposition seems to be inhibited by glycine.