



Étude expérimentale de la production de fer électrolytique en milieu alcalin : mécanisme de réduction des oxydes et développement d'une cellule

Antoine Allanore

► To cite this version:

Antoine Allanore. Étude expérimentale de la production de fer électrolytique en milieu alcalin : mécanisme de réduction des oxydes et développement d'une cellule. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2007. Français. NNT : 2007INPL109N . tel-01752835

HAL Id: tel-01752835

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01752835>

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>

Institut National Polytechnique de Lorraine

ENSIC - Laboratoire des Sciences du Génie Chimique

École doctorale « Sciences et Ingénierie des Ressources Procédés Produits
Environnement »

THÈSE

pour obtenir le grade de

Docteur de l'INPL

Discipline : Génie des procédés

présentée par

Antoine ALLANORE

ETUDE EXPÉRIMENTALE DE LA PRODUCTION DE FER ÉLECTROLYTIQUE EN MILIEU ALCALIN : MÉCANISME DE RÉDUCTION DES OXYDES ET DÉVELOPPEMENT D'UNE CELLULE

soutenue le 20 décembre 2007 devant le jury composé de :

Kevin OGLE	Professeur ENSCP	Président du jury
Eric CHAINET	Chargé de Recherche CNRS	Rapporteur
Marc DEGREGZ	Professeur à l'Université Libre de Bruxelles	Rapporteur
François LAPICQUE	Directeur de Recherche CNRS	Co-Directeur de thèse
Gérard VALENTIN	Directeur de Recherche CNRS	Directeur de thèse
Jean-Pierre BIRAT	ArcelorMittal	Examineur
Hervé LAVELAINE	ArcelorMittal	Examineur

A Sarah,

A mes Parents,

A mon Frère et sa famille.

Remerciements

Ce travail a bénéficié de financements du 6^{ème} programme-cadre de l'Union Européenne et de l'Agence Nationale de la Recherche Technique dans le cadre de la convention Cifre n°770/2004. Il est le fruit d'une collaboration entre le Laboratoire des Sciences du Génie Chimique (UPR CNRS 6811) à Nancy et le centre de recherche d'ArcelorMittal à Maizières-lès-Metz.

Le travail effectué durant ces trois années, ma formation à la recherche et les modestes avancées scientifiques recensées dans cette thèse sont le fruit d'une passionnante collaboration avec M. Hervé Lavelaine. Je lui exprime toute ma reconnaissance pour m'avoir, entre autres, fait partager sa motivation et les fruits de sa grande culture scientifique, dans le souci d'un développement rigoureux de la connaissance sur l'électrolyse du fer.

Je souhaite témoigner de ma gratitude envers M. Jean-Pierre Birat qui m'a fait confiance pour mener cette étude. Je désire souligner combien son engagement dans Ulcos est un catalyseur pour la recherche intensive et innovante menée au sein de son équipe, et a contribué pour beaucoup à mon investissement personnel dans ce travail.

Je suis extrêmement reconnaissant à M. Gérard Valentin pour m'avoir permis de participer à cette aventure. Son investissement personnel a été le gage de la réussite de ce travail, notamment au sein du LSGC. Je le remercie également pour m'avoir fait partager son expérience de la recherche.

Je remercie chaleureusement M. François Lapique pour la qualité de l'encadrement scientifique et personnel qu'il m'a offert au cours de ces trois années. Ses conseils relatifs à l'activité de recherche et sa grande ouverture d'esprit ont su m'aider à concilier un travail encadré à 8 mains.

M. Eric Chainet et M. Marc Degrez ont eu l'amabilité d'accepter de juger ce travail, et je leur en suis très reconnaissant. Je tiens également à remercier M. Kevin Ogle d'avoir accepté la présidence du jury ainsi que pour l'intérêt qu'il porte à cette thèse depuis son commencement. Je souhaite remercier M. François Hanrot pour le sérieux avec lequel il a suivi mon travail d'ingénieur-doctorant et ses précieuses recommandations, faisant toujours preuve d'une sérénité réconfortante.

Les cellules d'électrolyse étudiées ont vu le jour grâce à la qualité du travail des ateliers de mécanique. Je remercie en particulier M. Christian Blanchard et M. Pascal Beaurain du LSGC, et l'équipe de M. Jacques Mast du centre de recherche de Maizières-lès-Metz.

J'exprime mes profonds remerciements à M. Pierre Delcroix du LSG2M pour avoir apporté son expertise dans l'analyse des oxydes, ainsi que pour m'avoir fait partager son enthousiasme pour la recherche.

J'adresse mes remerciements à M. Rémy Nicolle pour avoir accepté de discuter de la réduction des oxydes de fer et pour ses suggestions scientifiques. Je suis très reconnaissant à M. Yves Basselin pour sa contribution aux observations microscopiques des oxydes.

L'ensemble du personnel du département Ironmaking du site de Maizières-lès-Metz m'a chaleureusement accueilli et je leur en sais gré. Je remercie les étudiants-stagiaires pour leur collaboration au développement de la connaissance sur le procédé d'électrolyse alcaline : S. Stride, J. Feng, A. Vandeix, N. Peignot, E. Perspicace, A. Garcia et D. Lefevre.

En souvenir des moments passés ensemble ces trois dernières années, et à ceux à venir, j'ai une pensée amicale pour Nadia Meddahi, Ritesh Dewan, Jonathas Mathias De Oliveira, et Bradley Ladewig.

Je remercie ma famille et mes amis, qui ont notamment eu l'obligeance de comprendre la diminution de la fréquence de mes visites.

Ce travail de thèse n'aurait pu exister sans la présence à mes côtés de la Luciole, qui éclaira ma vie durant ces trois années, tout en acceptant l'envahissement fréquent du domicile et de mon esprit par la science.

Table des matières

Remerciements	iii
Introduction générale	1
1.1 Contexte	3
1.2 Objectifs de la thèse	5
1.3 Contenu	6
 I Etude de la littérature	 9
1 Eléments de technologie sur l'extraction des métaux par électrolyse.	11
1.1 Introduction	12
1.2 Panorama rapide des cellules et procédés d'électrolyse des métaux	13
1.3 Conclusion	17
 2 Production de fer à partir des oxydes en milieu alcalin	 19
2.1 Introduction	20
2.2 Historique et résultats en termes de procédé	20
2.3 Conclusion	22
 3 Thermodynamique du fer en milieu aqueux	 23
3.1 Données thermodynamiques	24
3.2 Diagrammes E-pH	27
 4 Eléments de physico-chimie	 29
4.1 Introduction	30
4.2 Caractéristiques physiques de l'électrolyte eau-soude	30
4.3 Propriétés des composés solides ferri-fères [1]	31
4.4 Propriétés d'une suspension d'hématite en milieu soude concentré	33
4.5 Conclusion	37
 5 Electrolyse de l'eau en milieu alcalin	 39
5.1 Introduction	40
5.2 Réaction de dégagement de l'hydrogène	40
5.3 Réactions électrochimiques de l'oxygène	44
5.4 Conclusions	46

6	Etude des réactions de réduction des phases ferri-fères en milieu alcalin	47
6.1	Introduction	48
6.2	Eléments sur l'électrochimie classique du fer en milieu alcalin	48
6.3	Les réactions de réduction des oxydes à l'état solide à basse température . .	51
6.4	Conclusion	58
II	Etude thermodynamique et expérimentale de la réaction de réduction des oxydes de fer	61
1	Thermodynamique du mélange eau-soude-fer	63
1.1	Démarche d'élaboration d'un diagramme E-pH	65
1.2	Résultats	73
1.3	Conclusions	86
2	Electrochimie des ions fer en milieu alcalin	91
2.1	Dispositif expérimental	93
2.2	Identification et quantification des ions fer en équilibre avec l'hématite . . .	95
2.3	Etude chimique et électrochimique de la magnétite	101
2.4	Production du fer métallique à partir des ions	117
2.5	Conclusion	127
3	Conversion électrochimique des oxydes de fer	129
3.1	Introduction	130
3.2	Description des expériences	130
3.3	Résultats	136
3.4	Interprétation	156
3.5	Conclusion	170
III	Etude du procédé d'électrolyse d'une suspension à l'échelle du laboratoire	173
3.1	Dispositifs expérimentaux	176
3.2	Résultats et interprétations	186
3.3	Conclusion	216
IV	Proposition d'un mécanisme réactionnel et évaluation de ses conséquences sur la conception d'une cellule d'électrolyse	219
4.1	Réaction de conversion de l'hématite en magnétite	221
4.2	Réaction de production du fer à partir de la magnétite	230
4.3	Mécanisme complet et application au cas des cellules pilotes	233
4.4	Conclusion	238
	Conclusions	243
	Littérature citée	259

Annexes	260
5.1 Composés ioniques du fer et thermodynamique	263
5.2 Eléments d'électrochimie sur l'oxygène en milieu alcalin	266
5.3 Physico-chimie des surfaces solides	270
5.4 Relation entre les densités de courant limite dans le cas de deux réactions successives	274
5.5 Localisation et aspect des zones de formation de la magnétite	275
5.6 Chronoampérogrammes	284
Liste des figures	287

Introduction générale

1.1 Contexte

La nécessaire réduction des émissions de gaz à effet de serre

L'origine anthropique du réchauffement de la terre observé depuis le XIX^{ème} siècle est un fait démontré et admis [2]. Les émissions de gaz à effet de serre¹ issues de l'activité humaine sont en effet responsables d'une modification de la composition de l'atmosphère qui bouleverse le bilan thermique à l'échelle de la planète. Cette augmentation de la température entraîne des modifications du climat, aux conséquences graves pour les populations (canicules, montée des eaux, modification des écosystèmes...).

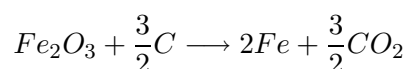
La prise en considération de cette réalité à l'échelle planétaire s'est concrétisée le 11 décembre 1997 par la ratification du Protocole de Kyoto, qui a conduit 156 pays à reconnaître ce fait et à adopter des mesures visant à diminuer les émissions de gaz à effet de serre. Pour les pays développés, et l'Union Européenne en particulier [3], l'objectif pour 2012 est une diminution de 8 % des émissions par rapport au niveau de 1990. A plus long terme (2050), l'effort de réduction devra atteindre 70%.

Enjeux économiques

Afin de réguler les émissions de gaz à effet de serre, un système de quota a été mis en place à l'échelle européenne. Dans le même temps, une bourse du CO_2 a été créée, attribuant de la sorte le statut de pénalité commerciale à ces rejets. La diminution des émissions de gaz à effet de serre est ainsi un enjeu économique. De plus, la raréfaction des énergies fossiles à long terme peut entraîner une modification des formes énergétiques utilisées et économiquement rentables, notamment dans les industries fortement consommatrices telle que la sidérurgie.

Conséquences industrielles

Pour la sidérurgie, les enjeux d'une modification des sources énergétiques disponibles et des contraintes sur les émissions de CO_2 sont conséquents. En effet, la base actuelle du procédé de production d'acier à partir des minerais est la réaction de réduction des oxydes de fer par le carbone suivant la stoechiométrie globale :



A l'heure de rédaction de ce manuscrit, la quantité de CO_2 émise par une usine intégrée, en partant du minerai de fer pour produire une bobine d'acier d'une tonne est de $1,84 t_{CO_2} \cdot t_{Fe}^{-1}$. Ainsi, bien que l'industrie sidérurgique ait diminué ses besoins énergétiques de 50% en 40 ans [4] et par voie de conséquence ses émissions de CO_2 , elle reste responsable en 2005 de 3 à 5 % des émissions mondiales de gaz à effet de serre². Les besoins énergétiques de cette filière ayant atteint un minimum depuis une dizaine d'année, un effort en matière d'innovation et de développement est nécessaire pour pouvoir espérer atteindre la diminution drastique des émissions adoptée à Kyoto.

Le projet ULCOS

C'est dans ce contexte que le projet européen Ultra Low CarbonDiOxide Steelmaking (UlcOs) a été conçu par les sidérurgistes européens et l'Union Européenne, dans l'objectif

¹par ordre croissant de potentiel de réchauffement global : dioxyde de carbone (CO_2), méthane (CH_4), oxyde nitreux (N_2O), hydrofluorocarbures (HFC), hexafluorure de soufre (SF_6).

²Sources : OECD/IEA dealing with climate change 2001 et EuroStat.

premier d'évaluer les différentes technologies possibles pour atteindre une diminution de 50% des émissions de CO_2 par rapport aux valeurs de ce début de siècle. Les cinq grandes voies étudiées sont :

1. L'utilisation du carbone comme base de réduction, combinée à la production de CO_2 capturé et séquestré,
2. Le remplacement du carbone par du gaz naturel (réduction directe du minerai de fer (DRI))
3. L'utilisation de l'hydrogène comme élément réducteur,
4. Le remplacement du charbon par du charbon de bois, issu de la biomasse,
5. La réduction des oxydes de fer par électrolyse.

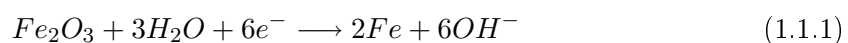
La majorité des technologies étudiées sont bien maîtrisées et des pilotes industriels ont déjà été développés. L'utilisation de l'électricité pour réduire les oxydes de fer en métal est en revanche une technologie qui n'a jamais connu de développement à échelle pilote. Les raisons couramment invoquées par le passé sont notamment d'ordre technico-économique. Le coût du charbon était alors largement inférieur au prix de l'électricité. La naissance d'un marché des émissions de CO_2 , et les nouveaux défis énergétiques pourraient nuancer ces conclusions. Un procédé d'électrolyse des oxydes de fer peut en effet permettre de produire de l'acier sur une nouvelle base énergétique. Une indépendance vis à vis du marché du charbon, matière première dont le prix est amené à augmenter (110 dollars par tonne en 2050, contre 60 en 2005)[5] est ainsi un des atouts de la filière électrolytique. Enfin, et c'est l'intérêt premier d'un procédé d'électrolyse, cette technologie permet à la sidérurgie de s'affranchir d'une dépendance directe vis à vis du marché du CO_2 , déchet dont les droits d'émissions sont appelés à être élevés.

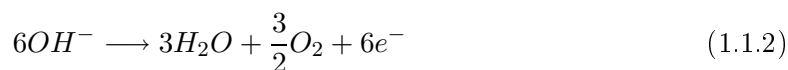
Electrolyse des oxydes de fer

Plusieurs technologies d'électrolyse ont été étudiées dans le cadre du programme Ucos :

1. *Electrolyse en milieu acide* : il s'agit d'utiliser un milieu suffisamment concentré en protons pour obtenir une mise en solution du fer trivalent et électrodéposer du fer à basse température.
2. *Electrolyse en milieu alcalin à basse température* : c'est le procédé à l'étude dans cet ouvrage. Il s'agit d'effectuer l'électrolyse de particules d'oxydes solides en suspension dans un électrolyte basique.
3. *Electrolyse en milieu sels fondus* : le procédé est similaire à celui développé pour l'aluminium, à la grande différence que la température de la cellule ne permet pas d'obtenir du métal liquide.
4. *Electrolyse en milieu laitier fondu* : ce procédé est encore plus proche du procédé de production de l'aluminium puisqu'il s'agit d'effectuer l'électrolyse à 1600°C et de produire du fer liquide.

Le sous-programme "Electrolyse" doit évaluer la technologie la plus adaptée aux objectifs fixés par Ucos, en démontrant expérimentalement son intérêt. A l'issue du projet, le cahier des charges d'une installation pilote de démonstration industrielle doit être proposé, permettant de prouver la validité de la technologie proposée. C'est dans ce contexte, et au sein de l'entreprise coordinatrice du programme Ucos, que le travail de thèse a été effectué. La thèse est dédiée à l'étude de la réaction de production de fer métallique par électrolyse à partir de l'hématite en milieu alcalin, décrite chimiquement par les deux demi-équations :





d'où l'équation complète :



1.2 Objectifs de la thèse

Le titre de la thèse recouvre des champs scientifiques et technologiques divers qui méritent d'être explicités. L'objectif de ce travail est de fournir des éléments scientifiques permettant la conception d'une cellule d'électrolyse industrielle assurant la production de fer métallique par la réduction des oxydes de fer en milieu alcalin. Afin de pouvoir fournir des éléments utiles aux futurs développements industriels, une double approche a été adoptée. Reprenant un schéma classique dans le génie de la réaction chimique, on propose en effet de répondre aux deux interrogations suivantes :

1. Comment se déroule la réaction et quelles sont les conditions qui permettent d'obtenir une cinétique réactionnelle et une sélectivité élevée ?
2. Quelles sont les caractéristiques de fonctionnement du procédé tel qu'il est établi jusqu'à présent ? Comment réaliser une extrapolation à une plus grande échelle ?

1.2.1 Description du mécanisme électrochimique

La description attendue doit, dans la mesure du possible, répondre à des questions qui peuvent être classées en deux catégories. Tout d'abord les problèmes relatifs à la chimie, qui peuvent être analysés grâce à une évaluation des conditions thermodynamiques et cinétiques à l'oeuvre. Ensuite, les questions relatives à la physique et la chimie élémentaires posées par cette modification de phase. Les éléments de réponse consistent en une description des phénomènes d'interactions entre les matériaux, l'électrolyte et les électrodes permettant la transformation fondamentale escomptée : il s'agit d'extraire l'élément métallique d'un oxyde pour synthétiser le métal et de l'oxygène.

Thermodynamique et cinétique

Les questions auxquelles la description thermodynamique doit répondre sont :

1. Quelles sont les conditions nécessaires pour réaliser la réaction : Température, Pression, Concentration, Phases minéralogiques ?
2. Quelles sont les espèces stables dans les conditions étudiées ?

L'étude cinétique est réalisée dans l'objectif d'apporter des éléments de réponse aux interrogations suivantes :

1. Quelles espèces sont effectivement identifiées dans le procédé et au cours de la réaction ?
2. Dans quelles conditions expérimentales ces espèces sont-elles produites (densité de courant, potentiel) ?
3. Peut-on isoler ou évaluer les étapes intermédiaires et proposer des conditions nécessaires à leur réalisation ?

Mécanisme réactionnel

La réaction (1.1.1) de réduction électrochimique des oxydes de fer à basse température est difficile à concevoir à partir des théories classiques pour les raisons suivantes :

1. les oxydes de fer stables à température ambiante utilisés sont des isolants électroniques, ce qui pose la question de la localisation du transfert électronique : a-t-il lieu dans le solide, ou bien par le biais d'intermédiaires réactionnels qui permettent un transport du potentiel chimique ?
2. Quel est le réactif contenant l'élément fer oxydé : des ions, des oxydes transformés dans le sein du réacteur, des oxydes transformés à l'électrode ou encore l'oxyde initial ?
3. Sous quelle forme est produit le dépôt de fer métallique : quelles sont ses propriétés cristallographiques, sa morphologie, sa composition ?

L'ensemble des éléments ainsi obtenus doit permettre de mieux préciser le mécanisme réactionnel à l'oeuvre lors de la réduction d'une particule d'oxyde de fer en milieu alcalin par électrolyse.

1.2.2 Etude du procédé

L'étude du procédé est basée sur la production de fer métallique dans des cellules de laboratoire. Le procédé d'électrolyse étudié possède la spécificité d'être réalisé à partir de particules d'oxyde de fer, qui sont mises en suspension dans l'électrolyte. La question à laquelle cette étude doit répondre est principalement : comment se déroule la réduction d'une telle suspension de particules solide et quels sont les points de fonctionnement opératoires ?

Les éléments de réponse peuvent être obtenus grâce aux éléments suivants :

- > Caractérisation électrochimique des cellules : tension de cellule, rendement faradique, densité de courant.
- > Observation et analyse des dépôts de fer métallique.
- > Influence de la configuration de cellule sur ces données caractéristiques.
- > Evaluation de la possibilité d'un fonctionnement en régime permanent.

L'ensemble de ces résultats, qui doivent être analysés au regard du mécanisme électrochimique invoqué, conduit à l'identification des facteurs clefs nécessaires à la conception d'une cellule d'électrolyse dédiée à la réaction à l'étude.

1.3 Contenu

Compte tenu de l'abondance des questionnements scientifiques soulevés par la volonté de développer une cellule d'électrolyse dédiée à la production de fer en milieu alcalin, ce manuscrit est scindé en quatre grandes parties³.

Etude de la littérature

La première partie présente une synthèse bibliographique relative aux procédés de production de métal par électrolyse, qui recense notamment les éléments scientifiques et techniques importants acquis par le passé. Elle présente également les éléments de thermodynamique et de physico-chimie permettant une description physique et chimique du procédé à l'étude.

³Pour des raisons pratiques, le symbole de séparation des décimales dans ce manuscrit est la virgule dans le corps du texte et le point dans les graphiques.

Etude thermodynamique et expérimentale de la réaction de réduction des oxydes de fer

La seconde partie est consacrée à l'étude expérimentale de la réaction de réduction de l'hématite en fer métallique par électrolyse en milieu alcalin. Cette partie est la présentation et l'interprétation des résultats des calculs thermodynamiques et des expériences d'observations des réactions des espèces fer en milieu alcalin, qui doivent conduire à proposer un mécanisme réactionnel.

Etude du procédé d'électrolyse d'une suspension à l'échelle du laboratoire

La troisième partie est la synthèse des résultats expérimentaux obtenus sur des cellules pilotes, présentées de façon exhaustive pour permettre une interprétation à la fois mécanistique et technologique des résultats.

Proposition d'un mécanisme réactionnel et conséquences sur une cellule d'électrolyse

La dernière partie est une synthèse des conclusions issues des trois premières parties, dans l'objectif de permettre la conception d'un réacteur de production par électrolyse, adapté à la spécificité de la réaction étudiée.

Première partie

Etude de la littérature

Eléments de technologie sur l'extraction des métaux par électrolyse.

1.1 Introduction

1.1.1 Brève histoire de l'électrodéposition des métaux [6, 7, 8]

Contrairement à ce que l'on pourrait penser de prime abord, l'obtention des métaux par voie électrolytique a commencé avant la découverte des lois de Faraday de l'électrolyse par M. Faraday en 1833. En effet, Brugnatelli (ami de A. Volta) réussit à produire de l'or et propose dès 1805 le principe du raffinage électrolytique. Ce sont les anglais Henry et George Elkington qui adapteront et communiqueront ces découvertes vers 1840, donnant naissance à la galvanoplastie. Cette étape acquise, le développement de l'électro extraction des métaux se fera au rythme du développement des connaissances chimiques. Ces dernières sont nécessaires à la mise en solution en phase aqueuse des éléments d'usage à partir de leurs minerais. Ce développement est réalisé en moins d'un siècle pour la totalité des métaux, comme sommairement présenté en Figure 1.1. Un cas particulier est celui des éléments

	1871	1878	1902	1906	1912	1915	1917
<i>Métal</i>	1ère raffinerie de Cu	Au	Pb	Ni	Electroextraction de Cu	Electroextraction de Zn	Sn
<i>Compagnie ou inventeur</i>	Balbach et Thum	-	A.G. Betts	Hybinette	Chili exploration comp.	Anaconda Copper	American smelting and refining
	1936	1939	1940	1947	1952	1956	
<i>Métal</i>	Electrozingage depuis un minerai	Electroextraction de Mn	Electroextraction de Sb	Electroextraction de Co	Electroextraction de Ga	Chrome	
<i>Compagnie ou inventeur</i>	Tainton et Bethlehem Steel	Electro Mn Corp.	-	International Ni Co	Frary et Alcoa	-	

FIG. 1.1: Chronologie des découvertes majeures pour l'électrodéposition des métaux en milieu aqueux [9]

plus difficiles à réduire tel que les alcalins (Na, Li, K), les alcalino-terreux (Ca, Ba...) et les métaux pauvres tels que l'aluminium. Obtenue dès 1807 par Sir Humphrey Davy, la réduction nécessite des conditions de température plus élevées que pour les milieux aqueux et est conduite en sels fondus. La découverte fondamentale dans ce domaine est incontestablement la mise au point du procédé de réduction de l'alumine en aluminium, simultanément en 1886 par Hall (USA) et Héroult (France), dans la cryolite Na_3AlF_6 à 960°C.

1.1.2 Application de l'électrolyse à la métallurgie extractive

Afin de situer les enjeux techniques masqués derrière le terme "électrolyse des oxydes de fer", il est intéressant de revenir sur les grands principes de la métallurgie et plus précisément sur la métallurgie dite extractive.

Avant d'obtenir un métal sous forme de produit fini, trois grands pans de la métallurgie se succèdent :

- la métallurgie extractive (ou primaire, winning ou smelting en anglais),
- la métallurgie secondaire (refining),
- la mise en forme.

L'étape d'extraction fait elle-même appel à différentes étapes. Elles sont rendues nécessaire par la présence d'impuretés dans les minerais et la difficulté à réduire l'élément métallique en le séparant de son oxydant (oxygène ou soufre principalement).

1. La première étape de séparation des impuretés (gangue type silice, alumine ou autres métaux combinés) est réalisée grâce à une série d'opérations unitaires physico-chimiques,

en phase aqueuse (cas du procédé Bayer pour l'obtention d'alumine à partir de bauxite, hydrométallurgie du nickel, zinc, cuivre, or...) ou sèche (pyrométallurgie du titane, grillage des mattes de nickel...).

2. La seconde étape, qui est celle à l'étude dans cet ouvrage, consiste à réduire l'élément recherché sous forme métallique, à un degré de pureté suffisamment élevé pour permettre les étapes de métallurgie secondaire.

Pour la majorité des éléments, cette étape de réduction peut être conduite par électrolyse dans un électrolyte adapté, comme présenté en Figure 1.2. En pratique, l'électrolyse est

	I																VIII		
1	H																	He	
2	Li	Be																	Ne
3	Na	Mg																	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
6	Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	

FIG. 1.2: *Classification périodique des éléments : l'électrolyse en milieu aqueux est une étape clef des procédés de production ou d'utilisation des métaux encadrés en noir. En encadré clair (rouge) est souligné le métal le plus produit par électrolyse, en milieu sels fondus. Les cercles présentent les métaux pour lesquels aucun procédé d'électrodéposition n'a été découvert.*

appliquée industriellement pour l'aluminium, le zinc, le cobalt et le raffinage du cuivre, du nickel et des métaux précieux. On notera avec intérêt que tous les métaux ont été produits par électrolyse, au minimum à l'échelle du laboratoire, y compris le fer qui a couramment été déposé à partir de solution de sulfate ferreux pour fabriquer des poudres. (cf. chapitre 2).

D'autres voies possibles pour cette deuxième étape utilisent un autre élément réducteur qui se combine avec l'oxygène de l'oxyde. Il s'agit des méthodes historiquement réalisées en premier, probablement à cause de l'absence de technologies susceptibles de fournir de l'électricité de façon maîtrisée avant le *XIX^e* siècle. Ainsi, un gaz tel que *CO* (Haut-fourneau) ou *H₂*, le carbone solide (zinc) ou même le silicium (lui même obtenu par carbochimie) sont des agents réducteurs qui ont connu une utilisation intensive. Ceci est dû à la disponibilité du carbone et à la relative simplicité de mise en oeuvre de la réaction. En comparaison avec l'électrolyse, la pureté des métaux obtenus par ces méthodes est moindre. La filière électrolytique reste toutefois actuellement limitée à des métaux plus nobles que le fer et pour des tonnages plus faibles.

1.2 Panorama rapide des cellules et procédés d'électrolyse des métaux

La Figure 1.3 présente un condensé des informations publiées concernant les procédés d'électrolyse des métaux, que ce soit pour le raffinage ou l'extraction, et quel que soit l'élec-

trolyte support. Les données de ce tableau sont commentées dans la suite de ce chapitre.

Sources pour la production annuelle	Métal	Etape	Electrolyte	Concentration en réactif (g/L)	T(°C)	j (A/m²)	Rendement faradique (%)	Chute ohmique (V)	Tension de cellule moyenne (V)	Consommation électrique (kWh/kg)	Production annuelle (Mt/an)
http://www.icsg.org	Cuivre	Extraction	idem	60	60	300	85	0.4	2	2	15
		Raffinage		40	idem	200	97	0.1	0.25	0.2	16
http://www.ilzsg.org	Zinc	Extraction	H ₂ SO ₄	70	38	600	90	0.5	3.5	3.3	10
http://www.uncatd.org	Nickel	Raffinage	Chlorure	60	60	240	99	0.2	3.6	3.3	1.3
			H ₂ SO ₄	60	65	200	96	0.9	3.7	3.4	
http://www.thecdi.com	Cobalt	Extraction	pH=7	40	50	400	90	-	5	3.6	0.3
	Cadmium	Extraction	H ₂ SO ₄	150	25	80	90	-	2	1.5	-
	Chrome	Extraction	H ₂ SO ₄	13	55	700	45	-	4.2	18	-
http://www.world-aluminium.org	Aluminium	Extraction	Cryolite	2%mass	960	6000	88	2	4.7	13	24
http://minerals.usgs.gov/	Magnésium	Extraction	Chlorure	-	750	-	80	-	7	19	0.6
http://minerals.usgs.gov/	Lithium	Extraction	Chlorure	-	450	5000	80	-	7	36	0.3

FIG. 1.3: Données sur la production de métaux par électrolyse. [7, 8, 10, 11]

1.2.1 Métaux obtenus en milieu aqueux

Eléments technologiques

Pour tous les procédés d'extraction électrolytique des métaux en milieu aqueux, la configuration géométrique adoptée est dite à plaques planes parallèles, présentée en Figure 1.4. Elle consiste en une succession d'anodes et de cathodes verticales, immergées dans un

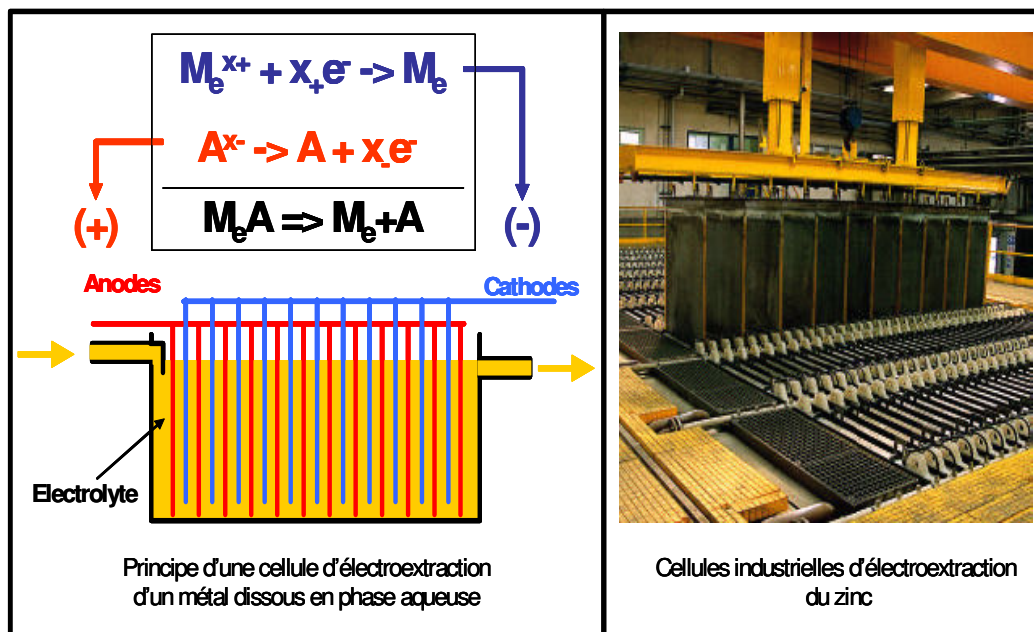


FIG. 1.4: Configuration d'une cellule d'électrolyse des métaux en milieu aqueux dite à plaques parallèles verticales. (d'après [12] et ©Intec)

électrolyte contenu dans un réacteur de forme rectangulaire et très long. La nature des

réactions anodiques est variable suivant les procédés. Cette différence impose parfois l'utilisation d'un diaphragme pour éviter une contamination de la réaction cathodique par le produit anodique, ou pour récupérer le dit produit. On peut ainsi citer le cas de l'électrolyse en milieu chlorure où le chlore produit à l'anode est recyclé dans l'étape de mise en solution de la matière première solide oxydée.

À la cathode, le principe consiste à laisser croître le dépôt métallique sur l'électrode puis à la remplacer lorsque la quantité de métal produit est suffisante. Deux techniques de récupération du dépôt existent, leur choix étant principalement déterminé par les contraintes mécaniques que l'épaisseur du dépôt impose à la cathode. Dans un premier cas, on dépose sur une cathode inerte et réutilisable (en aluminium pour la déposition de zinc en milieu sulfate, ou en acier inoxydable dans le cas du cobalt) et il suffit de sortir la cathode et d'arracher le dépôt obtenu. Dans un second cas, une cathode sacrificielle est utilisée. Elle consiste en un dépôt fin du métal, obtenu sur une cathode inerte dans un réacteur séparé de la ligne principale de production. Une fois atteint 1 mm d'épaisseur, ce dépôt est détaché de son support puis utilisé comme cathode pour assurer la majeure partie de la production, et peut atteindre jusqu'à quelques millimètres. La cathode est récupérée dans son intégralité sur la ligne de production et est ainsi exclusivement constituée du métal souhaité.

La limitation de l'extension verticale est due à la difficulté à évacuer les gaz anodiques dans une telle configuration de cellule. Il s'agit d'une des limitations majeures des procédés d'électrolyse. Cette configuration implique ainsi une surface au sol importante, un investissement dans de nombreuses cellules, et un grand nombre d'opérations. Par exemple, une usine de 500 tonnes de cuivre par jour nécessite $0,2 \text{ km}^2$ d'électrodes, soit 50 000 anodes et autant de cathodes, ce qui correspond à 1500 cellules et un espace total au sol de 6000 m^2 . La convection naturelle permet de ne mettre en oeuvre qu'une faible agitation dans les cellules (vitesse de circulation de l'électrolyte de l'ordre de $0,3 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$). Ce phénomène provient de la différence de concentration en réactif (ions dissous) entre le sein de l'électrolyte et la cathode (elle est nulle au point de contact électrique en régime de limitation diffusionnelle). C'est un atout auquel vient d'ajouter la convection induite par le mouvement des bulles de gaz (oxygène ou hydrogène dans le cas du zinc) qui permet également d'augmenter le transfert de matière à moindre coût. L'ensemble de ces éléments conduit, de façon générale, à une densité de courant limite d'environ $1000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$. Cette dernière est rarement appliquée industriellement, car elle engendre des dépôts peu homogènes, caractérisés notamment par une croissance dendritique, qui est la source de nombreux problèmes dans la conduite du procédé.

Dans le cas du raffinage électrolytique ou de l'électrodéposition à partir de métaux en faible concentration, une multitude de configurations ont été développées, sans toutefois remplacer la configuration à plaques parallèles pour les productions intensives. Deux configurations particulièrement intéressantes, qui permettent une production en continu, sont notées : la cellule Intec (Figure 1.5), dans laquelle des dendrites de cuivre sont arrachées de la cathode pour tomber sur une bande transporteuse qui évacue en continu le métal ; et la cellule Elofoil (Figure 1.6), dans laquelle une fine bande de métal est déposée sur une cathode cylindrique, qui tourne en permanence. Cette configuration, appliquée en milieu acide pour l'électroformage du fer, nécessite des propriétés mécaniques spécifiques du dépôt et ne permet pas une extension verticale. Plus généralement, les configurations de cellules d'électrolyse strictement continues et appliquées à des dépôts solides impliquent soit la formation de métal à l'état divisé (type poudre ou boulettes) et/ou la rotation d'une cathode. Ces contraintes, pour les densités de courant et les productions envisagées engendrent de sérieuses difficultés technologiques.

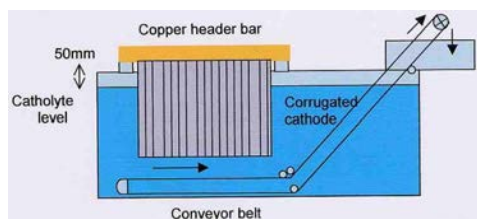


FIG. 1.5: Configuration d'une cellule de production continue de dendrites de cuivre ©Intec

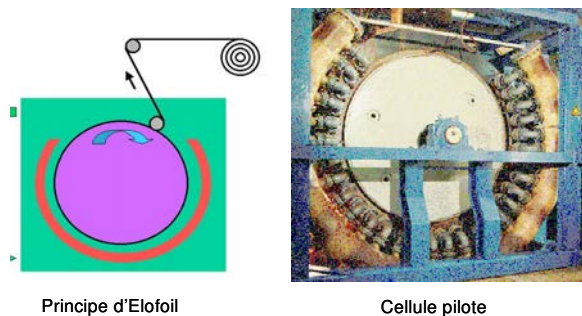


FIG. 1.6: Configuration d'une cellule d'électroformage du fer type Elofoil ©CRM

Remarques

La production de zinc est la filière d'extraction par électrolyse d'un métal en milieu aqueux la plus importante en tonnage et se rapproche de ce point de vue d'un procédé d'électro-extraction du fer. On doit toutefois noter la différence d'un facteur 10 dans les productions annuelles mondiales. Le gaz produit à l'anode est de l'oxygène, obtenu sur une anode inerte. Il convient également de remarquer que le zinc est un métal qui ne possède qu'un seul degré d'oxydation, ce qui facilite grandement les étapes de séparation et d'électrodéposition du procédé. Le cuivre et le nickel sont obtenus dans des conditions similaires et finalement, l'énergie nécessaire¹ pour la production de ces trois métaux est de l'ordre de $3000 \text{ kWh} \cdot \text{t}_{\text{Me}}^{-1}$. La chute ohmique due à la grande distance entre les électrodes, ou l'utilisation de diaphragme contribue à environ 20% de la dépense énergétique. Ceci rappelle que l'électrolyse est, en plus d'une étape de réduction, un formidable procédé de séparation des constituants (e.g. gaz (O_2) /solide (Fe_o) à basse température), ce qui induit un surcoût énergétique non négligeable. L'électrolyse est d'autant plus remarquable qu'elle sépare le métal en synthétisant une molécule stable de l'espèce oxydante (oxygène ou chlore) à l'anode. Il s'agit de la deuxième source de difficultés en terme énergétique. Enfin, la concurrence de la réduction du solvant à la cathode est non négligeable puisque les rendements faradiques ne dépassent pas 95%. Les procédés aqueux ne sont pas conduits à trop haute température, en raison de la possible évaporation du solvant, qui nécessiterait une compensation de l'eau et un capotage des cellules.

La dernière remarque concerne l'électrolyse des ferrochromes, où, compte tenu de la valence multiple du chrome, le rendement faradique descend en dessous de 50%, ce qui correspond à l'un des défis majeurs de l'électrolyse du fer. En effet, la stabilité des espèces aux valences intermédiaires (Cr^{II} par exemple) impliquent un cycle permanent +III/+II entre la cathode et l'anode, justifiant partiellement cette perte d'efficacité.

¹Il faut noter la baisse logique du coût énergétique lors du passage à une anode soluble, c'est à dire dans le cas du raffinage.

1.2.2 Métaux obtenus en milieu sels fondus

Le cas de l'aluminium, qui est le métal produit au plus fort tonnage et obtenu uniquement par électrolyse, est certainement le cas le plus significatif. Le principe de la cellule est foncièrement différent de celui des métaux produits à basse température car le métal est obtenu à l'état liquide à 960°C. Ceci impose une géométrie particulière, dite horizontale, présentée Figure 1.7. La réaction électrochimique cathodique consiste à réduire l'aluminium

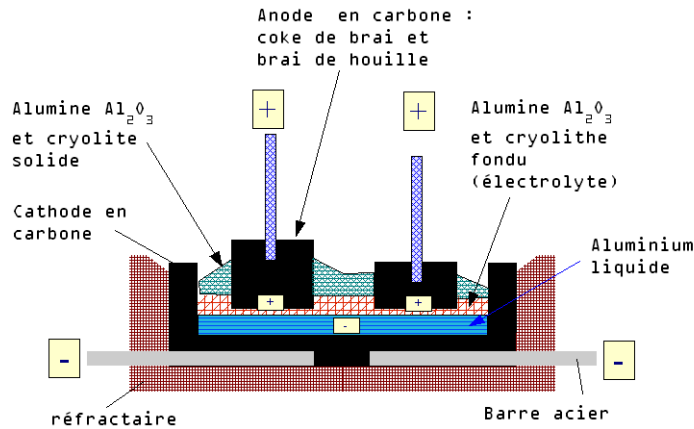
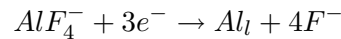
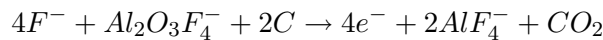


FIG. 1.7: Configuration d'une cellule d'électrolyse de l'aluminium à anode précurée [13]

dissous dans l'électrolyte cryolite :



A l'anode², la réaction de consommation de l'oxygène est la formation de dioxyde de carbone :



Dans cette configuration, le métal liquide est pompé à intervalles réguliers pour assurer une distance interélectrode raisonnable. Cette distance est de surcroît ajustée en permanence, en fonction de la consommation de l'anode.

La configuration de cellule ne prévoit pas de convection forcée, même si la présence des bulles de CO_2 ou les forts champs magnétiques au sein de la cellule perturbent quelque peu la convection naturelle.

1.3 Conclusion

La production de métaux par électrolyse est donc une technologie robuste et mature. Peu de développements en rupture sont apparus au cours des vingt dernières années. En phase aqueuse, les productivités sont faibles. Ceci est dû aux difficultés observées pour obtenir des dépôts aux propriétés mécaniques satisfaisantes à des densités de courant élevées. La concentration en espèces réactives, à l'état dissous dans l'électrolyte, est relativement faible (de l'ordre d'une mole par litre ou en deçà). Par conséquent, la surface d'électrode et celle occupée par l'atelier d'électrodéposition doit être conséquente, ce qui constitue

²Il existe également une configuration où l'anode est formée par cuisson in-situ du carbone, dite Soderberg, qui n'est presque plus utilisée actuellement.

l'une des principales caractéristiques d'une usine d'électrolyse. Les consommations énergétiques sont relativement élevées par rapport au minimum thermodynamique, en raison de la grande distance entre l'anode et la cathode et de l'utilisation d'un diaphragme, et ce bien que l'efficacité faradique soit proche de l'unité. L'étape d'électrolyse des procédés de production des métaux en milieu aqueux n'est pas proche des minimaux énergétiques, ce qui se justifie économiquement par la valeur ajoutée appréciable des métaux produits, et le faible coût de l'électricité dans les pays producteurs. Un tel écart à l'optimal énergétique n'est pas acceptable dans la perspective d'un procédé d'électro-extraction du fer, compte tenu des tonnages envisagés et du coût d'une tonne d'acier. Il est ainsi important de chercher à augmenter la densité de courant et diminuer la distance entre les électrodes. Il faut néanmoins conserver un rendement faradique élevé et une qualité de dépôt suffisante pour une manipulation aisée. Il est important de garder à l'esprit que les procédés à basse température sont tous discontinus, et nécessitent une étape de manutention de la cathode pour extraire le métal produit. Seule la configuration horizontale, utilisée pour l'aluminium, évite cette étape en raison de la production d'un métal liquide, ce qui ne peut être envisagé pour le procédé à l'étude dans cette thèse.

Le procédé de production de fer métallique en milieu alcalin à partir des oxydes

2.1 Introduction

L'électrodéposition du fer est une technique qui date de 1846. A l'époque, l'électrodéposition est conduite en milieu acide sulfurique, à partir d'une solution de Fe^{2+} . Ainsi, l'extraction du fer par électrolyse a pu être pratiquée très tôt (le premier brevet date de 1889, par Siemens) jusqu'à une échelle industrielle [14], mais à partir de minerais dans lesquels le fer est oxydé par le soufre (pyrrholite ou pyrite). Un tel procédé s'applique uniquement à ce type de minerai et nécessite l'utilisation d'un séparateur entre l'anode et la cathode, pour obtenir un rendement faradique élevé. Industriellement, il correspondrait à la voie la plus logique pour réaliser l'électrolyse de fer en l'absence du degré d'oxydation (+III), puisque fondé sur le principe d'un passage en solution de l'élément métallique avant réduction. Il est possible d'électrodéposer du fer en milieu acide chlorhydrique, méthode également découverte très tôt (1909 par Fischer [15]). Cette dernière n'a jamais conduit à un procédé d'extraction du métal à partir des minerais puisque le chlorure ferreux n'existe pas à l'état naturel. On remarque également avec intérêt l'utilisation du fer en remplacement du cadmium dans les piles alcalines étudiées par Waldemar Jungner [16] (1899). Ce principe aboutit au brevet déposé par Edison pour la pile Nickel-Fer en 1901[16]. C'est finalement dans un contexte d'une production de dépôt métallique maîtrisée en milieu acide et en milieu basique pour le fer (+II), qu'Estelle [17], en 1918, découvre la possibilité de produire du fer métallique à partir d'hydroxyde ferrique (+III) précipité en milieu alcalin, point de départ de la recherche sur le procédé à l'étude dans cette thèse.

2.2 Historique et résultats en termes de procédé

Dès Estelle [17], les conditions nécessaires à la conduite de la réaction de façon efficace sont mentionnées : forte concentration en soude, température de 100°C, faible taille des particules d'oxyde. A l'époque, il rapporte une meilleure efficacité de la réaction pour des espèces hydratées (hydroxyde de fer) et propose une attaque à la soude des oxydes de fer hématite ou magnétite, avant de réaliser l'étape d'électrolyse à proprement parler. Il note que le procédé devrait s'appliquer aux minerais de fer riches en manganèse, car ce métal est peu soluble et thermodynamiquement plus difficile à produire que le fer.

Dix années plus tard, Lloyd [18] présente à la société américaine d'électrochimie les résultats d'une étude détaillée du procédé, réalisée sur trois ans. Le but est de vérifier les prétentions d'Estelle [17] en termes de consommation énergétique et de valider l'application du procédé aux minerais américains ou riches en gangue. Dans une cellule de 0,4 L à plaques parallèles verticales, avec une distance entre les électrodes de 3cm, il obtient une consommation énergétique de $3300 \text{ kWh} \cdot t_{Fe}^{-1}$ et préconise :

1. une concentration en soude supérieure à 30%,
2. une température d'environ 90°C,
3. un minerai finement divisé (inférieur à $75 \mu m$)

A propos de la nature chimique des minerais, il souligne le rôle de la silice et de l'alumine qui, comme suggéré par Estelle [17], doivent être séparées de la phase fer moyennant la consommation d'alcalin (Ca ou Na). En 1945 en Suède, puis 1952 aux Etats-Unis, Angel [19] dépose un brevet confirmant la possibilité d'utiliser des oxydes de fer finement divisés. La même année, Mehl [20] décrit un procédé de raffinage électrolytique en milieu alcalin à 100°C, dans lequel une anode de fer se dissout pour former des poudres métalliques à la cathode.

La seconde publication de référence dans le domaine date de 1959, et est due à LeDuc et al.

[21] qui publient les résultats d'une étude pilote avec observations microscopiques et étude systématique des paramètres opératoires. L'influence des paramètres publiée par Lloyd[18] trente années plus tôt est confirmée. Les auteurs étudient de plus la densité de courant maximale acceptable, qu'ils évaluent à $500 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$. En termes de morphologie des dépôts, ils démontrent une augmentation de la compacité lors de l'utilisation d'une cathode tournante. Ils notent également une diminution du rendement au cours de l'épuisement de la suspension. Leurs essais sur une grande cellule pilote (275 Ampères et 1500 cm^2 d'électrode, dépôts de 2 mm d'épaisseur) montrent qu'en maintenant une concentration d'hématite à 20% massique, le rendement ne diminue que légèrement au cours du temps, avec une moyenne à 80%. Les dépôts obtenus sont très dendritiques et forment des poudres après décollement du substrat, étape qui ne présente pas de difficultés selon ces auteurs. Le fer obtenu est d'une grande pureté (99,6%).

En 1964, J.L. Mathieu [22] publie la première thèse française sur le mécanisme de réduction des oxydes de fer par électrolyse en milieu alcalin, en collaboration avec l'Institut de Recherche de la Sidérurgie Française. La cellule d'étude n'est pas à proprement parler un pilote, mais il fait quelques nouvelles observations d'intérêt. Ainsi, en présence d'un diaphragme, il note une magnétisation du bain (production de magnétite à partir de l'hématite, détectée par diffraction X), phénomène qui disparaît lorsqu'il n'y a pas de séparation physique de l'oxygène et de la cathode. Il propose trois systèmes d'agitation pour faciliter le contact particule/électrode :

1. utiliser une agitation mécanique, qui tend à augmenter l'incorporation d'oxyde dans le dépôt,
2. presser l'oxyde contre la cathode in-situ,
3. réaliser un frittage préalable de l'oxyde sur la cathode, ce qui nuit cependant à la conduction électrique de cette dernière.

Il opère finalement avec la deuxième configuration et observe un maximum de rendement en fonction de la densité de courant. Ce maximum s'explique selon l'auteur par le dégagement d'hydrogène qui, résultant d'un rendement faradique réduit pour le fer, décolle les particules et empêche le contact oxyde/électrode. Il détermine enfin un optimum de température (115°C).

A partir de 1971, suite aux premières expériences réalisées par M. Danguy et M. Schreiber, Offroy reprend l'étude du procédé pendant neuf ans¹. La plupart des paramètres seront étudiés sur des pilotes en configuration verticale, avec des systèmes d'agitation par vibrations, bullage de gaz ou agitateur mécanique. En définitive, c'est la configuration avec agitateur mécanique qui est adoptée pour l'étude systématique, car le premier système s'avère peu efficace et le second est générateur de mousse, néfaste pour le procédé. Parmi les nouveaux paramètres étudiés, il faut retenir que l'utilisation de potasse n'est pas bénéfique. Le fait de travailler à plus haute température et sous pression permet visiblement d'améliorer les rendements faradiques. Une étude poussée a été menée pour évaluer le problème de la séparation de la gangue contenue dans le minerai. Offroy [23] dépose ainsi un brevet concernant le procédé de réduction, couplé à un procédé de traitement de l'électrolyte par la chaux pour éliminer les silicates et aluminates dissous. Il établit en effet qu'au delà de 10% massique de gangue introduite dans le réacteur, le rendement diminue. La concentration en silicates et aluminates en phase ionique reste pour sa part constante (respectivement 20 et 4g/L).

Au cours de son travail de recherche de Master, Elias [24] reprend l'étude du procédé dans

¹Rapports Irsid : RC212-1971, PCM72-n°31-1972, PCM-73-n°22-1973, PCM-RP56-1973, RI462-1974, RC499-1974, PCM-75RP87-1975, PCM-RP157-1978, PCM-79-n°41-1979, PCM-RE848-1981

une configuration d'électrode à disque tournant, spécialement dédiée à l'étude de la réaction cathodique. Il confirme alors les résultats obtenus au XX^{eme} siècle, en démontrant le rôle important du transfert de matière à l'électrode, établi en étudiant l'influence de la vitesse de rotation.

2.3 Conclusion

Le procédé de réduction des oxydes en milieu alcalin par électrolyse a été découvert depuis près d'un siècle et a fait l'objet d'un certain nombre de travaux. L'effet des paramètres opératoires directement accessibles (température, pression, concentration et courant) sur le rendement a été étudié. Les dépôts obtenus sont souvent qualifiés de poudres. En revanche, le processus réactionnel et la problématique du transfert des particules n'ont jamais été établis. De plus, la maîtrise des conditions d'écoulement associée à une connaissance plus détaillée du mécanisme fait toujours défaut. Pour pouvoir prétendre à un développement à une échelle plus importante du procédé, il est nécessaire de mieux appréhender ce dernier point, qui devra intégrer les précieux résultats accumulés au cours du siècle passé.

Thermodynamique du fer en milieu aqueux

Introduction

L'évaluation du comportement des métaux en milieu aqueux a été profondément améliorée par la représentation thermodynamique dite potentiel-pH (E-pH) proposée par M. Pourbaix dans les années 40 et publiée en 1945 [25]. En effet, un tel graphique décrit la stabilité thermodynamique des solides (métaux ou oxydes) vis à vis d'une solution aqueuse, connaissant les conditions d'acido-basicité et de potentiel électrochimique appliquées. Son utilisation, commune en chimie des solutions, permet également d'établir la nature des espèces présentes en solution, leur concentration et les équilibres entre espèces ioniques (acide/base ou oxydoréduction). La grande variété des espèces solides ou ioniques contenant l'élément fer et les conditions inhabituelles dans lesquelles le procédé alcalin se déroule (température de 110°C et milieu très alcalin) nous ont amenés à reconstruire ces diagrammes. Nous présentons dans un premier temps les données thermodynamiques issues de la littérature utilisées, puis les principaux résultats publiés à propos des diagrammes E-pH du fer en milieu aqueux.

3.1 Données thermodynamiques

3.1.1 Espèces solides

Oxydes et Oxyhydroxydes de fer

Les données thermodynamiques pour les espèces solides sont homogènes et bien établies. Les espèces maghémite ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$), akaganéite (βFeOOH) ou lépidocrocite (γFeOOH) n'ont pas été intégrées dans le calcul étant donné leur instabilité thermodynamique dans les gammes de température étudiées, respectivement vis à vis de l'hématite ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$) et de la goethite (αFeOOH) [26]. On notera la difficulté rencontrée pour prédire avec certitude l'instabilité de la goethite vis-à-vis de l'hématite, observée dans les faits. L'étude expérimentale étant par la suite menée à partir d'hématite, nous présentons ensuite les diagrammes E-pH avec cet oxyde de fer (+III). Ceci est d'autant plus justifié que le calcul mené à partir des données présentées prédit également l'instabilité de la goethite.

Hydroxydes de fer

Nous n'avons pas trouvé de publications faisant une distinction thermodynamique entre la bernalite (minéral sous la forme $\text{Fe}(\text{OH})_3$) et la ferrihydrite ($\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), cette dernière étant couramment écrite $\sim \text{Fe}(\text{OH})_3$. C'est cet hydroxyde, précurseur de l'ensemble des oxyhydroxydes et oxydes de fer (III), qui est la phase susceptible de se former dans les conditions à l'étude, et les données thermodynamiques proposées dans la littérature concordent autour de celles proposées, par exemple, par Majzlan et al. [27]. L'hydroxyde ferreux $\text{Fe}(\text{OH})_2$, qui n'existe pas sous forme de minéral, a été étudié très tôt ([28]) et les données thermodynamiques s'accordent au cours des publications.

Ferrite de sodium

Ce composé, NaFeO_2 , a été étudié en détail d'un point de vue thermodynamique en 1979 par Oster [29], dans sa thèse, lors de la construction des diagrammes E-pH du fer. Ce composé est plus stable que l'hématite à pH alcalin, mais les analyses poussées effectuées sur les solides après électrolyse n'ont jamais démontré sa formation dans les conditions à l'étude (50wt% $\text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$, 100°C). Dès lors, et bien que les données thermodynamiques pour ce composé soient disponibles, nous n'en avons pas fait usage.

Bilan

Les données thermodynamiques sélectionnées pour les oxydes et oxyhydroxydes d'intérêt sont rassemblées dans le tableau ci-dessous.

Forme	$\mu^o(298, 15)$ [30] (en kJ/mol)	$S^o(298, 15)$ [31] (en J/mol/K)	Cp_a^2 (J/mol/K)	Cp_b^2	Cp_c^2	Cp_d^2
$Fe(OH)_2$	-493	92,4	73,55	81,59	1,83	-31,92
FeO	-251,45	54	48,81	8,38	-2,80	0
$Fe(OH)_3$	-714	96,1	85,56	123,32	-15,13	-42,29
αFe_2O_3	-742	87,3	98,34	77,87	-14,86	0
$\alpha FeOOH$	-485	107	98,34	77,87	-14,86	0
Fe_3O_4	-1160	146	86	209	0	0

TAB. 3.1: Données thermodynamiques utilisées pour les espèces solides du fer.

3.1.2 Espèces issues de la dissolution du fer

Remarque fondamentale

Les données thermodynamiques (enthalpie de formation, entropie) concernant les ions ferreux sont établies soit à partir de mesure de forces électromotrices pour la réaction d'oxydation du fer, soit par mesure d'enthalpie de formation de sels de Fe^{II} comme $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. Les valeurs obtenues par différents auteurs concordent globalement, mais il est bon de revenir sur un exemple de calcul de données thermodynamiques pour comprendre combien il est délicat, sans avoir recours à des expériences, de choisir des données thermodynamiques. Ainsi, Beverskog et Puigdomenech [32] partent de données pour Fe^{2+} établies par Larson [33] par mesure de l'enthalpie de formation de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ et des données CODATA publiées pour l'eau et l'ion sulfate. L'erreur possible dans le résultat final peut donc provenir de trois sources (deux si l'on considère que l'on connaît avec une grande précision les données de l'eau). Ensuite, Beverskog et Puigdomenech[32] établissent les valeurs thermodynamiques pour les produits d'hydrolyse successifs à partir de cette valeur pour Fe^{2+} . Ils utilisent de plus les constantes de réaction des mêmes produits déterminées expérimentalement par Tremaine et Leblanc [34]. On voit ainsi que personne n'a établi et vérifié expérimentalement l'ensemble des étapes de calcul et que des erreurs peuvent se propager rapidement, si l'on ne s'assure pas d'une "homogénéité" des sources. Concrètement, on se contentera de prendre une "série" de valeurs en récapitulant toutes les données fondamentales, afin de respecter une certaine cohérence. Pour les valeurs de potentiel chimique standard, les données concordent, et celles proposées par Beverskog et Puigdomenech[32] ont été choisies. Pour les autres données thermodynamiques, les valeurs retenues dans le Handbook of Corrosion Engineering [35] ont été sélectionnées, après vérification de la concordance avec les valeurs issues d'autres publications.

Données retenues

Le lecteur est invité à se référer à l'annexe 5.1 pour une description détaillée des espèces fer qui existent en phase aqueuse et des données thermodynamiques qui leur sont attribuées. Les données retenues sont regroupées dans les tableaux 3.2 et 3.3. L'état de référence pour

²De [31], (en J/mol/K) $Cp^o(T) = Cp_a + Cp_b \cdot 10^{-3} \cdot T + Cp_c \cdot 10^5 \cdot T^{-2} + Cp_d \cdot 10^{-6} \cdot T^2$

les espèces ioniques et l'eau correspond à un coefficient d'activité unitaire pour une solution à 1 mole par kilogramme qui se comporte de façon idéale à dilution infinie, c'est à dire $\lim_{m_i \rightarrow 0} \gamma_i = 1$. Le diagramme de spéciation du fer ionique correspondant est présenté sur la Figure 3.1.

Grandeurs	Fe^{2+}	$Fe(OH)^+$	$Fe(OH)_2aq$	$Fe(OH)_3^-$
$\mu^o(298, 15)$ (en kJ/mol)	-92,2	-274	-447,43	-621
$S^o(298, 15)$ (en J/mol/K)	-107	-29,3	38	41,8
$S_{abs}^o(298, 15)$ (en J/mol/K) ¹	-149	-50,2	38	62,7
a(en cal · mol ⁻¹ · K ⁻¹)	0,13	0,13	0,13	-0,37
b(en cal · mol ⁻¹ · K ⁻¹)	$-1,66 \cdot 10^{-3}$	$-1,66 \cdot 10^{-3}$	$-1,66 \cdot 10^{-3}$	$5,55 \cdot 10^{-3}$

TAB. 3.2: Données thermodynamiques utilisées pour les espèces ioniques Fe^{II} [35].

Grandeurs	Fe^{3+}	$Fe(OH)^{2+}$	$Fe(OH)_2^+$	$Fe(OH)_3aq$	$Fe(OH)_4^-$
$\mu^o(298, 15)$ (en kJ/mol)	-17,59	-242	-459	-661	-843
$S^o(298, 15)$ (en J/mol/K)	-279	-105	-29,3	75,2	25
$S_{abs}^o(298, 15)$ (en J/mol/K) ²	-342	-147	-50,2	75,2	46
a (en cal · mol ⁻¹ · K ⁻¹) ²	0,13	0,13	0,13	0,13	-0,37
b (en cal · mol ⁻¹ · K ⁻¹) ²	$-1,66 \cdot 10^{-3}$	$-1,66 \cdot 10^{-3}$	$-1,66 \cdot 10^{-3}$	$-1,66 \cdot 10^{-3}$	$5,55 \cdot 10^{-3}$

TAB. 3.3: Données thermodynamiques utilisées pour les espèces ioniques Fe^{III} [35].

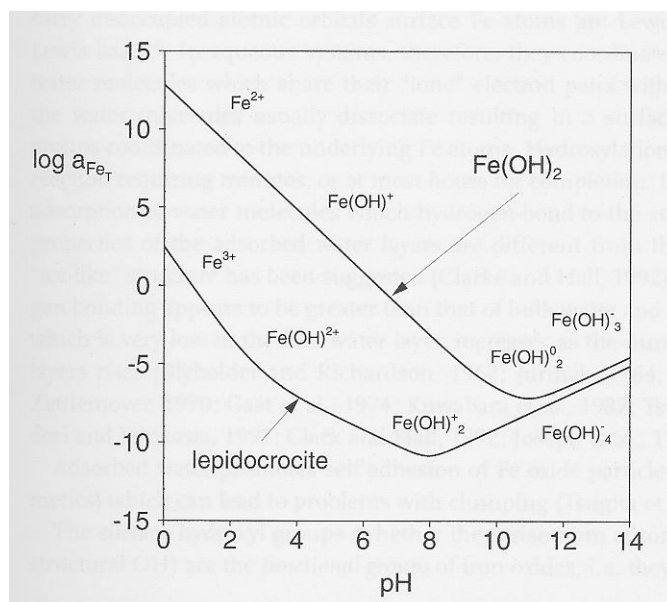


FIG. 3.1: Espèces ioniques en équilibre avec $Fe(OH)_2$ et $FeOOH$ à 25°C. [1]

¹Il s'agit de l'entropie ionique absolue calculée par $S_{abs}^o = S^o - 20,9 \cdot z$ où z est la charge de l'ion considéré.

²L'entropie et les capacités calorifiques à toute température sont calculées grâce à l'entropie molaire absolue et aux paramètres a et b (cf. partie II, chapitre 1).

3.1.3 Solvant

Le tableau 3.4 suivant présente les données utilisées, héritées des publications précédemment citées et bien établies. La fugacité de l'hydrogène sera prise égale à l'unité étant

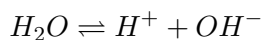
Grandeurs	H_2O	H_2	O_2	H^+
$\mu^o(298, 15)$ (en kJ/mol)	-237	0	0	0
$S^o(298, 15)$ (en J/mol/K) ³	69,9	131	205	-20,9
Cp^{o3}	75,27	A=27,28;B=3,263 · 10 ⁻³ ; C=5,02 · 10 ⁵	A=29,96;B=4,184 · 10 ⁻³ C=-1,674 · 10 ⁵	a=0,065 ; b=-0,005

TAB. 3.4: Données thermodynamiques utilisées pour l'eau et ses produits [35]

données les conditions relativement modérées de température étudiées.

➤ **Considération de l'équilibre de dissociation de l'eau.**

Il s'agit de la réaction de dissociation suivante :



dont l'équilibre est décrit par le produit ionique de l'eau :

$$K_w = \frac{a(H^+) \cdot a(OH^-)}{a(H_2O)}$$

L'annexe 5.1 fournit les équations détaillées issues de la littérature, décrivant la variation du produit ionique et l'activité de l'eau en fonction de la température et de la concentration en soude. L'activité de l'ion hydroxyle est également décrite.

3.2 Diagrammes E-pH

Depuis la première proposition de ce mode de représentation des données thermodynamiques, et son application au fer, certaines modifications majeures ont été apportées concernant cet élément.

Ainsi, dès 1963 [36], la prise en compte des ions Fe^{II} hydratés trois fois est proposée dans l'atlas de Pourbaix. Les oxydes solides sont traités séparément des hydroxydes, dans le but de mieux décrire les mécanismes de corrosion du métal. Pourbaix note la corrosion du fer aux pH alcalins à 25°C. Townsend [37] publie le premier diagramme du fer à plus haute température, en appliquant partiellement le principe de correspondance pour l'entropie, proposé quelques années plus tôt par Criss et Cobble [38, 39], qui permet d'évaluer les données thermodynamiques des ions par simple calcul. Le domaine de stabilité du Fe^{II} en milieu alcalin s'avère élargi par l'augmentation de température, ce qui est confirmé quelques mois plus tard par Ashworth et Boden [40]. Ces derniers utilisent en grande partie le principe de calcul des potentiels d'oxydoréduction à toute température, selon la méthode proposée par DeBethune [41]. Quelques années plus tard, Biernat et Robins [42] confirment ces résultats en utilisant des données thermodynamiques mises à jour par le National Bureau of Standards. Ce n'est qu'en 1981 que Pourbaix [43] mentionne la possibilité d'hydrolyser quatre fois le Fe^{III} , ce qui sera pris en compte par Oster, Picard,

³Pour $S_{H^+}^o$, il s'agit de l'entropie "absolue" et non de l'entropie partielle molaire. On calcule les Cp avec A, B et C selon : $Cp^o(T) = A + B \cdot T + C \cdot T^{-2}$. Les paramètres a et b sont utilisés pour établir les entropies et capacité calorifique des ions à toute température. Source : [35].

et Trémillon [29, 44]. Ils ont, au cours de la thèse, étudié les équilibres thermodynamiques du fer en milieu très alcalin, en utilisant une échelle d'oxoacidobasicité (pNa_2O), compte tenu des fortes concentrations en soude étudiées à l'époque. Cette étude, peu reprise dans la littérature, montre que l'hématite est en équilibre avec les ions dissous $Fe(OH)_4^-$ et que l'utilisation d'une température de 90°C permet d'augmenter la concentration en espèces dissoutes (jusqu'à $10^{-1}M$). La magnétite est également en équilibre avec une espèce ionique Fe^{II} , écrite $Fe(OH)_4^{2-}$, jusqu'à 1M à 90°C. Ces teneurs en espèces dissoutes sont plus faibles si l'on prend en compte la stabilité du ferrite de sodium $NaFeO_2$, qui n'intervient qu'à des températures supérieures à 130°C. En terme de potentiel de réduction, ils montrent que la réduction en fer métallique est plus difficile que le dégagement d'hydrogène, que ce soit à partir des espèces ioniques ou des espèces solides. Pour ces dernières, la réduction du ferrite de sodium est plus difficile que celle de l'hématite. Lee et Ghali [45] abordent plus en détail le diagramme du fer en proposant également son évolution avec la température et la concentration totale en espèces dissoutes. S'intéressant aux résultats publiés par Silverman [46] issus de nouvelles données thermodynamiques, ils démontrent la stabilité de l'hydroxyde ferreux entre la magnétite et le fer métallique, et ce jusqu'à une température de 60°C. Au delà, la magnétite est en équilibre "solide" avec le fer, dans les limites de pH acide et basique fixées par la dissolution de l'oxyde. Les auteurs prennent également en compte les espèces $Fe(OH)_4^-$ et $Fe(OH)_3^-$, et démontrent que l'augmentation de la concentration totale en espèces dissoutes élargit le domaine de stabilité des oxydes, en accord avec les équilibres de précipitation/dissolution chimiques. Beverskog et Puigdomenech [32] présentent l'effet de la température et de la concentration dans une publication très détaillée, qui décrit précisément les hypothèses de calculs, ainsi que les sources utilisées. C'est la publication qui nous a servi de modèle pour établir notre programme de calcul. Kriksunov et MacDonald [47] étudient le comportement du fer dans l'eau supercritique, à une température de plus de 300°C et 300 bars et démontrent la diminution du domaine de stabilité des ions Fe^{II} (en pH acide) avec la pression.

Conclusion

Ayant pour objectif d'établir un mécanisme détaillé pour la réaction de réduction des espèces oxydées du fer en milieu alcalin, nous avons choisi de calculer les potentiels d'oxydoréduction de toutes les réactions possibles dans le système eau-soude-fer. On s'appuiera donc sur la construction du diagramme E-pH du fer pour vérifier la validité de nos calculs. Ce mode de représentation est très utile pour déterminer la stabilité des espèces solides en fonction de l'alcalinité. Il permet également la visualisation des équilibres entre les espèces ioniques, chacun étant représenté par une zone. Il est toutefois peu commode pour représenter les équilibres de solubilité des oxydes. De plus, les calculs proposés par le passé n'ont jamais pris en considération l'écart à l'idéalité du solvant, pourtant important dans les domaines de pH très alcalin, c'est à dire dans les conditions à l'étude.

Eléments de physico-chimie sur le mélange eau-soude, les oxydes de fer et les suspensions

4.1 Introduction

Le procédé d'électrolyse des oxydes de fer en milieu alcalin met en oeuvre un milieu triphasique puisqu'il consiste à réduire des particules d'oxydes en suspension sur une cathode dans un électrolyte aqueux, avec dégagement simultané d'oxygène gazeux à l'anode. Comme la configuration de cellule est toujours choisie pour limiter l'influence du gaz sur la réaction cathodique, il est possible de ne considérer qu'un milieu diphasique liquide/solide. Une suspension de particules d'hématite dans de la soude concentrée possède des propriétés physico-chimiques particulières, très différentes d'un mélange monophasique. Ce sont ces spécificités que nous essayons de regrouper dans cette partie, tant d'un point de vue physico-chimique qu'hydrodynamique. Nous présentons logiquement en premier lieu les propriétés physico-chimiques de l'électrolyte seul. La seconde partie rappelle les propriétés des oxydes de fer susceptibles d'être mis en oeuvre dans les conditions de température étudiées. Finalement, une description du comportement des particules dans l'électrolyte en écoulement est proposée, d'abord en termes d'interactions dues aux charges de surface, puis d'un strict point de vue hydrodynamique.

4.2 Caractéristiques physiques de l'électrolyte eau-soude

Les propriétés physiques du mélange eau-soude varient sensiblement en fonction de sa composition et de la température. Cette variation a été présentée en détail dans la thèse de Oster [29], seuls certains aspects fondamentaux, justifiant l'intérêt d'un tel électrolyte pour l'électrolyse d'une phase solide en suspension sont soulignés. Les données sont présentées à 100°C car il s'agit de la température appliquée dans l'ensemble du travail expérimental, mais les sources bibliographiques mentionnées permettent de les évaluer à d'autres températures.

4.2.1 Masse volumique et concentrations

La masse volumique du mélange est fondamentale pour déterminer la majorité des autres grandeurs, car elles sont souvent tabulées en référence au volume de solution. On calcule par exemple la molarité et établit ainsi le pH de la solution (hypothèse solution idéale). Les données pour le mélange eau-soude à 50% massique et 100°C sont rassemblées dans le tableau 4.1.

$x(\% \text{mol.})$	$[NaOH]_m (mol \cdot kg_{H_2O}^{-1})$	$\rho_l (kg \cdot m^{-3})$	$[NaOH] (mol \cdot L^{-1})$	$pH_{25^\circ C}$	$pH_{100^\circ C}$
31	25,1	1460	18,6	15,3	13,5

TAB. 4.1: Caractéristiques du mélange eau-soude à 50%massique et 100°C [48].

4.2.2 Conductivité et viscosité

La viscosité du mélange eau-soude à 100°C est de $2.7 \cdot 10^{-3} Pa.s$, ce qui signifie que le mélange est environ trois fois plus visqueux que l'eau à 25°C [49]. L'évolution de la conductivité en fonction de la concentration massique en soude à 100°C est présentée sur la Figure 4.1. On note que la valeur de 50% correspond approximativement au début d'un palier, à $1.5 \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$, ce qui implique qu'une concentration supérieure n'améliorera pas les propriétés de transport du courant par l'électrolyte. Cette

conductivité est environ 2 fois plus importante que celle des électrolytes utilisés dans la production de nickel et la moitié de celle utilisée pour la production d'aluminium (à 960°C). Ceci justifie pleinement l'intérêt du milieu soude concentré.

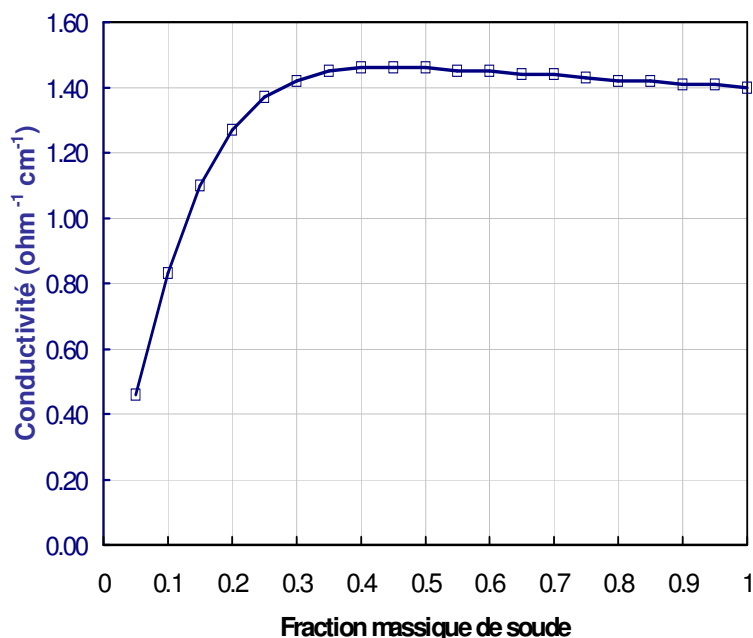


FIG. 4.1: Conductivité d'un mélange eau-soude à 100°C [49].

4.3 Propriétés des composés solides ferrifères [1]

L'élément fer se trouve dans trois grandes sources terrestres : les eaux, les roches et les minéraux. C'est parmi ces derniers que l'on trouve les oxydes de fer utilisés par les industries, principalement la sidérurgie. Les oxydes, dont l'appellation recouvre l'ensemble des composés dans lesquels le fer est majoritairement combiné à l'oxygène et l'hydrogène, sont au nombre de 16. Ils possèdent des propriétés très différentes, qui varient par exemple selon leur structure cristallographique, leur teneur en hydrogène ou le degré d'oxydation du fer. Dans l'objectif de réaliser l'extraction de fer métallique à partir de minerai riche en fer, nous présentons ci-après les propriétés des principaux oxydes, oxyhydroxydes et hydroxydes de fer susceptibles d'être rencontrés dans nos conditions d'études.

4.3.1 Précisions liminaires

La morphologie et la structure cristallographique d'un oxyde dépendent beaucoup des conditions de formation/précipitation appliquées lors de sa création à partir des molécules. Les phases les plus usuelles et représentatives des trois types de compositions sont rappelées ci-après. Etudiant une réduction électrochimique, il est également nécessaire de considérer les oxydes susceptibles de conduire le courant électrique. Le caractère semi-conducteur des phases, qui permet moyennant l'apport d'éléments extérieurs (lumière, éléments dopants par exemple) de conduire le courant grâce aux lacunes ou aux électrons non appariés du matériau, est précisé. A

propos du magnétisme, et également pour simplifier, il faut retenir qu'un matériau ferro ou ferrimagnétique subit une force en présence par un champ magnétique.

4.3.2 Oxydes au degré d'oxydation +III

Les propriétés des oxydes sélectionnés sont présentées dans le tableau 4.2.

L'hématite, αFe_2O_3 , est la phase majoritairement utilisée dans la sidérurgie à l'heure actuelle, pour produire les agglomérés et boulettes introduites dans la filière Haut-Fourneau. Les minerais utilisés contiennent jusqu'à 98% d'hématite, les autres composés étant principalement la silice et l'alumine. L'hématite est la phase thermodynamiquement la plus stable, composé ultime de l'oxydation du fer à l'état solide. Elle est la seule phase au degré d'oxydation (+III) étudiée dans ce travail.

La maghémite, γFe_2O_3 , est une phase qui possède la même composition chimique que l'hématite, mais dont la structure est proche de celle d'un oxyde au degré d'oxydation inférieur, la magnétite (cf. ci-après). L'une de ses propriétés remarquables est son caractère ferrimagnétique. Elle est convertie en hématite au delà de 800K.

Les oxydes au degré d'oxydation (+III) peuvent être hydratés à température ambiante pour conduire notamment à la formation de goethite, $\alpha FeOOH$. Il existe d'autres phases de composition chimique identique (lépidocrocite, akaganéite...), mais leur mode d'obtention (précipitation de feuillets) ou leur rareté rendent peu probable leur intervention dans le cadre de notre étude.

La phase la plus hydratée est la ferrihydrite, $Fe(OH)_3$, qui ne cristallise que sous forme de nanocristaux. Elle est le précurseur, lors de leur précipitation en milieu aqueux, des oxydes cristallisés sous forme plus massive précédemment cités.

Propriétés	Hématite	Maghémite	Goethite	Ferrihydrite
	αFe_2O_3	γFe_2O_3	$\alpha FeOOH$	$Fe(OH)_3$
Système cristallin	Hexagonal	Cubique	Orthorhombique	Hexagonal
Densité ($kg \cdot m^{-3}$)	5 260	4 870	4 260	3 960
Couleur ¹ _(taille micrométrique)	Rouge	Rouge brun	Jaune	Rouge brun
Conductivité ($\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$)	10^{-6}	10^{-6}	10^{-6}	10^{-6}
Propriétés électriques	semiconduct. (n)	semiconduct. (n)	semiconduct. (n)	isolant
Propriétés magnétiques	ferromagn.	ferrimagn.	antiferromagn.	superparamagn.

TAB. 4.2: Propriétés de quelques oxydes de fer au degré d'oxydation (+III) à 25°C. [1]

4.3.3 Oxyde mixte

Etant donné le fait qu'il n'est pas possible de former la wüstite (Fe_xO) à basse température, le seul oxyde mixte intéressant dans le domaine de température à l'étude est la magnétite, Fe_3O_4 , dont la composition en terme de degré d'oxydation est $FeOFe_2O_3$. Son réseau cristallin consiste en un réseau cubique à face centrée d'ions oxygène, dans lequel 1/4 des sites octaédriques sont occupés par le Fe^{II} . Le Fe^{III} occupe 1/4 des sites octaédriques et 1/8 des sites tétraédriques. La structure de la magnétite est de type spinelle inverse. Grâce à la présence des deux degrés d'oxydation, l'une de ses propriétés remarquable est sa conductivité électrique [50], qui s'élève à $3 \cdot 10^3 \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$.

¹Cette propriété dépend non seulement de la taille de la particule mais également de sa morphologie.

Système cristallin	Densité ($kg \cdot m^{-3}$)	Couleur	Conductivité ($\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$) ²	Propriétés magnétiques
Cubique	5 180	Noir	$3 \cdot 10^3$	ferrimagn.

TAB. 4.3: Propriétés de l'oxyde mixte magnétite à 25°C.[1]

4.3.4 Oxyde au degré d'oxydation (+II)

La wüstite étant écartée de cette étude, le seul oxyde possible est en réalité un hydroxyde, $Fe(OH)_2$. Cette phase n'existe pas sous forme minérale et consiste en un réseau hexagonal compact d'anions oxygène. Sa couleur est blanche s'il est très pur mais sa grande instabilité vis-à-vis de l'oxydation par l'air conduit souvent à un précipité vert-bleu puis brun. Dans ce cas, 1/10 des ions Fe^{II} sont oxydés en Fe^{III} . Etant donné sa grande instabilité, peu de mesure fiables des propriétés physiques de l'hydroxyde ferreux sont disponibles.

4.3.5 Métal

A température ambiante, le fer cristallise dans la phase ferrite, αFe , dans un réseau cubique centré. Il faut atteindre 900°C environ pour obtenir une forme allotropique austénite, cubique à faces centrées (γFe). C'est un métal dense, conducteur électrique et sensible au champ magnétique.

Système cristallin	Densité ($kg \cdot m^{-3}$)	Couleur	Conductivité ($\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$)	Propriétés magnétiques
Cubique	7 860	Gris	$9,93 \cdot 10^6$	ferromagn.

TAB. 4.4: Propriétés du fer à 25°C.

4.4 Propriétés d'une suspension d'hématite en milieu soude concentré

4.4.1 Les oxydes en milieu aqueux : charge de surface et adsorption

Les propriétés de surface des oxydes de fer font l'objet d'études approfondies car elles sont exploitées dans divers domaines d'application. En effet, les oxydes sont souvent utilisés à l'échelle micronique, voire nanométrique et possèdent alors un rapport surface/volume très important. Leur état de surface va conditionner leur dissolution/précipitation ou encore leur comportement rhéologique en suspension. Il est donc important dans notre étude de préciser l'influence de ces phénomènes d'interactions à l'échelle micrométrique. L'annexe 5.3 présente un rappel des théories électrostatiques et des résultats de la littérature relatifs aux propriétés interfaciales des surfaces solides en milieu aqueux. Compte-tenu des propriétés de l'hématite, sa charge de surface est négative en milieu alcalin ($pH > 8$). La présence d'ions ferreux modifie ces propriétés des surface par leur adsorption spécifique à la surface de l'hématite. L'épaisseur de la double couche dans NaOH 50 % massique à 100°C est très faible (0,4nm) et sa capacité de l'ordre de $1F \cdot m^{-2}$. Si ces considérations

²La magnétite est un semi-conducteur de type n et p de largeur de bande de 0,1 eV, d'où sa faible résistivité électrique.

permettent de justifier la stabilité des particules d'hématite en suspension dans cet électrolyte, les interactions entre les particules et les surfaces hétérogènes (cathode en graphite ou en fer dans notre cas) restent mal définies.

4.4.2 Propriétés hydrodynamiques de la suspension

Les propriétés présentées ci-après sont données pour une suspension correspondant aux conditions idéales d'électrolyse des oxydes de fer, déterminées par J. Elias [24], et utilisées dans la grande majorité des manipulations présentées dans ce travail :

1. Température de 100°C,
2. Mélange eau-soude à 50 % massique,
3. Concentration en hématite "Prolabo" ($< 10\mu m$) de $1\text{ kg} \cdot \text{kg}_{H_2O}^{-1} \cdot \text{kg}_{NaOH}^{-1}$,

Données physico-chimiques

1. **Concentration** : Un mélange à 33% massique de soude, d'eau et de particules d'oxydes de fer hématite d'un diamètre moyen de $10\mu m$ conduit à une concentration en particules de :

$$C_p^* = 2,9 \cdot 10^{14} m^{-3}$$

2. **Densité** : Dans ces conditions, la fraction volumique est calculée selon :

$$\alpha = \frac{m_{\text{particules dans } 1m^3}}{\rho_P \cdot 1(m^3)} = 15\%$$

La densité apparente du mélange est déterminée par :

$$\rho_{LP} = \alpha \cdot \rho_P + (1 - \alpha) \cdot \rho_L = 2110\text{ kg} \cdot m^{-3}$$

3. **Viscosité** : La viscosité équivalente du mélange diphasique peut être, en première approximation, déterminée grâce à la relation d'Einstein valable pour les faibles concentrations :

$$\mu = \mu_L \cdot \left(1 + \frac{5}{2}\alpha\right) = 3,2 \cdot 10^{-3}\text{ Pa} \cdot s$$

Une relation également couramment appliquée est celle proposée par Barnea et Mizrahi [31] qui établissent, à partir de mesures expérimentales, la corrélation :

$$\mu = \mu_L \cdot \left(\exp^{\frac{2,66 \cdot \alpha}{1-\alpha}}\right) = 4,3 \cdot 10^{-3}\text{ Pa} \cdot s$$

4. **Diffusivité moléculaire** : Si les particules sont suffisamment petites pour être soumises par le mouvement brownien issu de l'agitation thermique de la solution, il est possible de déterminer une diffusivité moléculaire suivant la relation de Stokes-Einstein. Pour des particules de $10\mu m$ dans le mélange précédemment présenté, on obtient :

$$D_P = \frac{k_b \cdot T}{3\pi\mu_L d_p} = 2 \cdot 10^{-14}\text{ m}^2 \cdot s^{-1}$$

Appliqué à un ion de un angström de diamètre, une telle formule conduit à

$$D = 2 \cdot 10^{-9}\text{ m}^2 \cdot s^{-1}$$

en accord avec les mesures expérimentales en milieu aqueux.

5. **Conductivité** : Dans le cas de particules isolantes en suspension dans un électrolyte, Bruggeman [51] propose d'estimer la conductivité grâce à :

$$K_M = \frac{\kappa_M}{\kappa_L} = (1 - \alpha)^{3/2}$$

Dans les conditions présentées, cela conduit à $\kappa_M = \kappa_L \cdot 0,8 = 1,2 \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$.

Comportement d'une particule dans un écoulement en régime établi [52, 53]

En faisant l'hypothèse que l'écoulement de liquide sur la particule sphérique est uniforme, on peut considérer la vitesse relative du fluide par rapport à la particule u_{LP} nécessaire à la description du mouvement du solide :

$$u_{LP} = u_L - u_P$$

Si l'on considère que la vitesse apportée à la particule par le fluide est faible, alors $u_{LP} \rightarrow 0$ et l'équation du mouvement permet de faire apparaître un temps caractéristique t_p . Ce temps correspond à la durée nécessaire pour obtenir une accélération de la particule sous l'effet d'une variation de vitesse du fluide [52] :

$$t_p = \frac{\rho_P \cdot d_p^2}{\rho_L \cdot \nu_L}$$

Ce temps t_p doit être comparé au temps caractéristique du mouvement de la particule :

$$\frac{d_p}{u_L}$$

Le nombre de Stokes, également nommé nombre de Reynolds de particule, est ainsi défini par la comparaison de ces deux nombres :

$$Sk = \frac{d_p \cdot \rho_P \cdot u_L}{\rho_C \cdot \nu_C} = Re_{Po}$$

En faisant abstraction de la force de gravitation (cf. § ci-dessous), les considérations suivantes sont émises. Si ce nombre adimensionnel est petit, la particule suit rapidement les variations d'écoulement du liquide et est transportée au même "rythme". Dans le cas contraire, l'effet inertiel de la particule est important et elle présente des difficultés à suivre l'écoulement. La Figure 4.2 présente l'évolution du nombre de Stokes, en fonction du diamètre de particule, pour diverses vitesses d'écoulement du mélange eau-soude dans les conditions d'étude expérimentale appliquées dans cette thèse. Pour une vitesse d'écoulement très faible ($1mm \cdot s^{-1}$) les particules suivent le fluide quel que soit leur diamètre. En revanche, dès $10cm \cdot s^{-1}$, les particules peuvent posséder leur propre composante de mouvement, différente de celle de l'écoulement.

Influence de la force de gravité

Le nombre d'Archimède est le critère qui permet d'évaluer l'influence de la gravité sur un solide en suspension dans un liquide [54], et de déterminer son régime d'écoulement :

$$Ar = \frac{\rho_L \cdot g \cdot (\rho_P - \rho_L) \cdot d^3}{\mu_L^2}$$

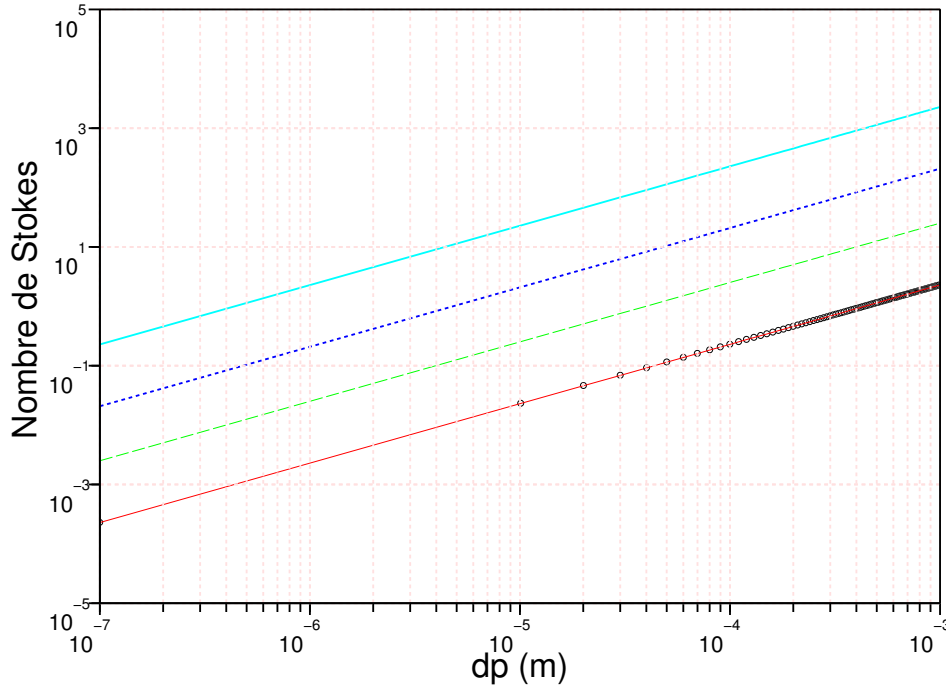


FIG. 4.2: Variation du nombre de Stokes pour une particule d'hématite en fonction du diamètre dans un mélange eau-soude à 50% et 100°C, pour quatre vitesses d'écoulement : $10^{-3} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ (cercles), $10^{-2} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ (pointillés fin), $0,1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ (pointillés) et $1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ (trait épais)

Dans le cas de l'hématite, les particules d'un diamètre inférieur à $75 \mu\text{m}$ sont en régime de Stokes car $Ar < 27$. La vitesse terminale de chute libre est alors donnée par la relation :

$$u_t = \frac{g \cdot (\rho_P - \rho_L) \cdot d_p^2}{18 \cdot \mu_L}$$

On peut alors calculer un Reynolds de chute libre suivant

$$Re_t = \frac{\rho_L \cdot u_t \cdot d_p}{\mu_L}$$

L'évolution de la vitesse terminale de chute libre pour divers diamètres de particule d'hématite en chute libre dans la soude à 50% massique et 100°C est présentée Figure 4.3. Les différents régimes ont été pris en compte sur cette Figure.

La vitesse d'un ensemble de particules est différente de celle calculée précédemment, à cause des interactions entre les particules. Pour des suspensions de fraction volumique comprise entre 1 et 40%, Richardson and Zaki [55]¹ établissent la loi empirique suivante

$$\frac{u_e}{u_t} = (1 - \alpha)^5$$

dont l'effet pour trois fractions massiques est également présenté Figure 4.3 pour comparaison. On constate que, jusqu'à un diamètre de $10 \mu\text{m}$, les particules sédi-

¹De nombreuses autres corrélations ont été proposées depuis, avec notamment des différences notables dans le cas d'un régime de Stokes.

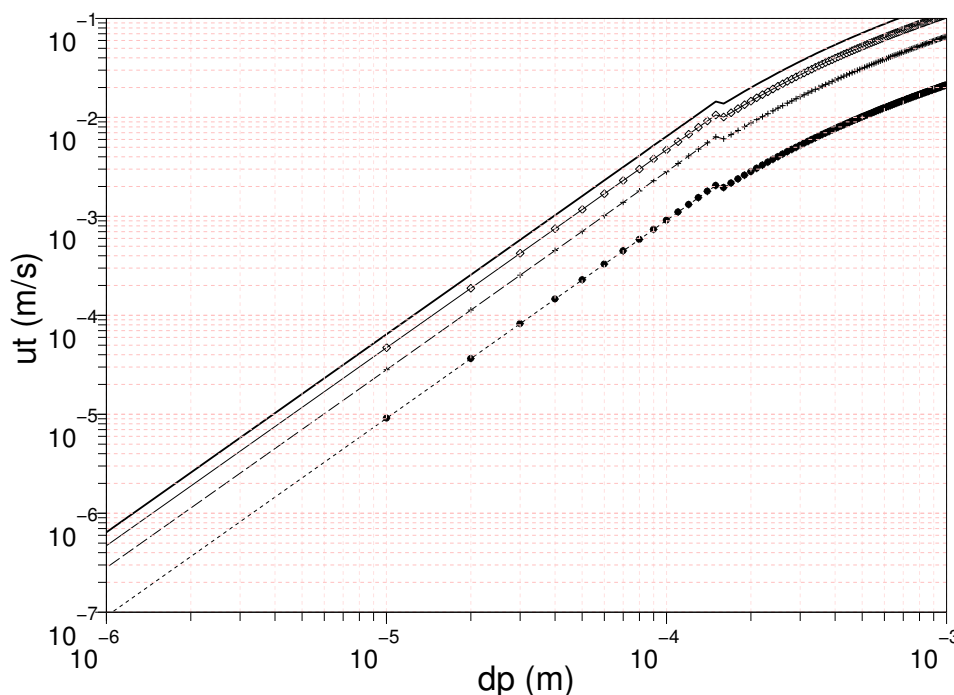


FIG. 4.3: Vitesse terminale de chute libre d'une particule (courbe en trait plein) et d'un nuage de particules d'hématite à trois fractions volumiques (7% : trait fin et rond; 16% : trait interrompu et croix; 40% : pointillé et ronds pleins) en fonction du diamètre de particule dans un mélange eau-soude à 50 % massique et 100°C

mentent très lentement. De plus, une forte concentration en particules permet de diminuer d'un ordre de grandeur la vitesse terminale de chute.

4.5 Conclusion

Les propriétés de conduction de l'électrolyte alcalin sont très favorables à un procédé d'électrolyse, comme le prouve le développement des procédés d'électrolyse de l'eau. Les propriétés cristallographiques, électriques et magnétiques sont profondément modifiées lors du passage de l'oxyde hématite au fer métallique. Les interactions entre la surface d'hématite et l'électrolyte alcalin prédisent la stabilité de la suspension vis à vis de l'aggrégation pour les particules colloïdales ($<1\mu m$). La diffusivité de ces particules est faible, bien qu'elles puissent suivre le mouvement imposé par le fluide. Dans le cas des particules plus massives ($10\mu m$), la sédimentation peut être limitée par l'utilisation d'une suspension très concentrée. Ces particules, dans un champ de vitesse élevé (supérieur à $0,1 m \cdot s^{-1}$) ne suivront plus les trajectoires du liquide et pourront posséder leur propre composante.

Electrolyse de l'eau en milieu alcalin

5.1 Introduction

La décomposition de l'eau en hydrogène et oxygène gazeux est une des grandes applications de l'électrolyse, tant pour les théories électrochimiques que son étude a engendrées que par l'exploitation industrielle qui en est faite. Probablement en raison de l'universalité de l'électrolyte, les réactions de réduction et d'oxydation de l'eau ont en effet été étudiées très tôt dans l'histoire de l'électrochimie (la première réalisation pratique date de 1789 [8] et la première caractérisation électrochimique de 1800 par Nicholson et Carlisle). Ces réactions ont permis d'établir des éléments clefs de la science électrochimique comme la formulation de la cinétique selon Butler-Volmer ou le concept d'électrocatalyse. Les applications industrielles ont connu un développement important dans les années 50 [56], notamment pour la production d'eau lourde. La technologie d'électrolyse de l'eau à basse température (80°C env.) est ainsi considérée à l'heure actuelle comme mature. Les principaux axes de recherche sur cette réaction concernent la nature des matériaux d'anode, notamment dans la perspective d'une électrolyse conduite à plus haute température (phase vapeur). Face à une telle somme de développements scientifiques et technologiques, seuls certains aspects considérés comme importants pour l'électrolyse des oxydes de fer en milieu alcalin seront abordés. Le mécanisme électrochimique associé à la réaction cathodique de dégagement de l'hydrogène est brièvement rappelé. On présente ensuite les caractéristiques cinétiques de cette réaction dans des conditions expérimentales proches de celles étudiées pour l'électrolyse du fer. On limite la présentation aux matériaux de cathode utilisés dans le procédé, à savoir le graphite et le fer. Le comportement de l'espèce monoatomique radicalaire $H\cdot$, notamment son coefficient de diffusion dans ces mêmes matériaux ainsi que dans les oxydes de fer, est ensuite décrit. Concernant l'électrochimie de l'oxygène, un bref rappel des réactions cathodiques associées est proposé. Le dernier paragraphe est relatif aux réactions anodiques. Il décrit les caractéristiques cinétiques de la réaction de dégagement d'oxygène en milieu alcalin, sur divers matériaux d'anode susceptibles d'être utilisés pour le procédé d'électrolyse du fer.

5.2 Réaction de dégagement de l'hydrogène

5.2.1 Mécanisme électrochimique [57]

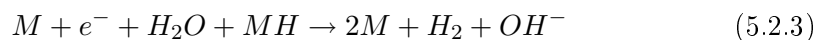
La réduction de l'eau en hydrogène est une des réactions fondamentales de la théorie de la réaction électrochimique notamment car elle implique des phénomènes de transfert de charge, d'étapes chimiques ou encore d'adsorption. Le mécanisme électrochimique est classiquement décrit en deux étapes. La première est l'étape d'adsorption ou en termes électrochimiques de "décharge" (discharge) baptisée étape de Volmer, écrite ici en milieu basique :



La seconde étape est la désorption, qui dépend de M (métal sur lequel a lieu la réaction) et de l'électrolyte. On distingue une étape de désorption chimique, dite étape de Tafel :



d'une étape de désorption électrochimique (qui peut intervenir de manière concomitante à l'étape chimique de Tafel), appelée étape de Heyrovski :



Pour établir le mécanisme avec précision, on utilise le concept d'étape cinétiquement limitante (rate determining step) hérité de la cinétique chimique. L'approximation des états quasi stationnaires, qui permet de considérer que les radicaux intermédiaires ne s'accumulent pas au cours de la réaction, est également appliquée. On caractérise notamment le mécanisme de dégagement de l'hydrogène grâce aux deux paramètres densité de courant d'échange j_o et coefficient de transfert de charge α . Le premier permet de classer les métaux suivant leur activité catalytique et également d'évaluer la fréquence de renouvellement d'une monocouche d'atome H, ν_H . On détermine ainsi le flux de production d'hydrogène, N_H :

$$N_H = \frac{N_a \cdot j_o}{F}$$

en $\text{atome} \cdot s^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ si j_o est en $A \cdot \text{cm}^{-2}$ et N_a est le nombre d'Avogadro. On calcule la densité surfacique (s) d'atomes d'hydrogène de rayon moléculaire $r=0,05 \text{ nm}$:

$$s = \frac{10^{-4}}{4 \cdot \pi \cdot r^2} = 3,2 \cdot 10^{15}$$

en $\text{atome} \cdot \text{cm}^{-2}$. On calcule donc une fréquence de renouvellement suivant :

$$\nu_H = \frac{N_a \cdot j_o}{F \cdot s} \approx 2 \cdot 10^3 \cdot j_o$$

en nombre de couches renouvelées par seconde (s^{-1}). Les matériaux catalyseurs de la réaction sont par exemple les métaux précieux avec des densités de courant d'échange de l'ordre de $10^{-3} A \cdot \text{cm}^{-2}$ (milieu acide), ce qui correspond à quelques monocouches renouvelées par seconde. Le mercure ou le plomb sont parmi les plus mauvais catalyseurs avec $j_o = 10^{-10} A \cdot \text{cm}^{-2}$, ce qui signifie que quelques centaines d'heures sont nécessaires pour renouveler une monocouche adsorbée. Le second paramètre cinétique α caractérise la distance respective des réactifs et produits à l'intermédiaire activé, le long du chemin réactionnel. Il est compris entre 0 et 1 et sa détermination permet, dans des cas précis et moyennant des manipulations faisant varier la concentration ou la vitesse de balayage, de déterminer le mécanisme ainsi que l'étape limitante. On notera que les publications sur le sujet omettent fréquemment de mentionner le potentiel d'équilibre utilisé dans ce système chimique pourtant complexe, notamment lors de l'utilisation d'électrode susceptibles de s'oxyder dans l'électrolyte. Cette omission rend délicate l'extrapolation des résultats publiés pour évaluer a priori la densité de courant totale pour le dégagement d'hydrogène dans des domaines de potentiel très différents.

5.2.2 Cinétique de réaction

Substrats carbonés

Le grand nombre de composés à base de carbone regroupés sous la dénomination graphite amène à une certaine prudence quant à l'établissement de la cinétique de réaction de dégagement de l'hydrogène à partir des données de la littérature

[58]. Rousar et al. [59] mentionnent une densité de courant d'échange de 10^{-3} à $10^{-4} A \cdot cm^{-2}$, ce qui est considérablement plus élevé qu'en milieu acide. En revanche, quel que soit le domaine de pH considéré, un coefficient de transfert de charge $\alpha = 0,5$ est déterminé à faible taux de recouvrement par Despic et al. [60], correspondant selon eux à une étape de Volmer limitante.

Fer

Les études concernant le dégagement d'hydrogène sur une cathode en fer sont beaucoup plus nombreuses, même si elles sont souvent dédiées à l'étude de la perméation de l'hydrogène, sujet abordé dans le paragraphe suivant. Kreysa et Hakansson [61] établissent dans KOH à 90°C une valeur de j_o de $4 \cdot 10^{-4} A \cdot cm^{-2}$, ce qui conduit par exemple à un potentiel de -1,276 V/ENH ($E_H^o = -1,1V$) pour une densité de courant de $0,1 A \cdot m^{-2}$, valeur de densité considérée comme référence pour notre procédé. D'autres auteurs [62, 63] mesurent également une telle densité de courant d'échange en milieu NaOH 0,1M et une valeur de $\alpha = 0,5$, ce qui correspond à un mécanisme de Volmer-Heyrovski. Pentland et al. [64] confirment un tel résultat et concluent que l'étape déterminant la vitesse est l'étape de Heyrovski, favorisée par un fort taux de recouvrement en $H\cdot$. L'influence de la température sur la réaction de dégagement est significative comme le démontrent De Chialvo et Chialvo [65] qui ont déterminé une valeur de j_o de $1,7 \cdot 10^{-4} A \cdot cm^{-2}$ à 60°C dans NaOH 2M avec une pente de Tafel de $156 mV \cdot dec^{-1}$ (utilisation d'une électrode standard à hydrogène). Dans les électrolyseurs alcalins, le fer est une impureté qui modifie grandement le fonctionnement de la cellule, à cause de la production de fer métallique sur la cathode en nickel [66]. En l'absence de fer, le dégagement de l'hydrogène gazeux sur le nickel est dépendant de la pénétration d'hydrogène atomique dans le métal et du taux de recouvrement en espèce adsorbée [10]. Huot et Brossard [67] démontrent que la surtension pour la production de l'hydrogène ne cesse d'augmenter en présence de 0,5 ppm de fer, parallèlement à l'électrodéposition de fer métallique sur la cathode en nickel. En mode potentiostatique, à -1,5V/ENH, la densité de courant devient nulle après 30 heures d'électrolyse. Les auteurs évoquent la redissolution du fer métallique, accompagnée de l'élimination de l'hydrogène adsorbé, comme source de cette variation de polarisation. Toutefois, si les cristaux de fer à la surface de la cathode deviennent trop imposants, la cinétique de dégagement de l'hydrogène redevient favorisée et l'électrode se comporte comme une cathode en fer [68].

5.2.3 Perméation de l'hydrogène

Généralités

Le mécanisme de dégagement de l'hydrogène en milieu alcalin présente donc souvent une étape limitante de désorption électrochimique de $H\cdot^1$ en H_2 , et l'espèce radicalaire est ainsi susceptible de diffuser dans le matériau de cathode. L'électrochimie est utilisée pour étudier le comportement des métaux vis à vis de la diffusion de l'hydrogène. Ce phénomène provoque en effet une fragilisation du métal qui est néfaste pour l'utilisation du matériau. Une cellule dite de Devanathan [69] est classiquement utilisée, dans laquelle l'hydrogène est généré électrochimiquement sur une des faces d'une membrane métallique polarisée cathodiquement tandis qu'une polarisation anodique est appliquée sur l'autre face, pour la détection de $H\cdot$ après diffusion.

¹On note ici $H\cdot$ l'espèce atomique H qui, adsorbé à la surface du métal, peut diffuser en son sein.

Le fer est un matériau dans lequel le phénomène de perméation est très étudié, notamment pour connaître l'influence de la diffusion de l'hydrogène lors des problèmes de corrosion [70]. Dans notre perspective d'étude du mécanisme de réduction des oxydes de fer en métal, il est important d'évaluer le comportement de $H\cdot$ dans le métal et dans les oxydes. Il s'agit d'établir sa possible participation au mécanisme de réduction. On notera toutefois que la grande majorité des études étant menées sur une cellule de type Devanathan, le flux d'hydrogène mesuré est obtenu sous l'effet d'un gradient de concentration maximal. Ce cas ne correspond pas nécessairement aux cas observés lors de la réduction des oxydes de fer dans lesquels l'hydrogène peut sans doute s'accumuler. Un tel principe expérimental conduit d'ailleurs à des coefficients de diffusion expérimentaux qui varient d'un facteur 4 selon les sources [71]. Il est donc possible, à partir des résultats de la littérature, d'estimer les coefficients de diffusion. L'influence de la nature des matériaux peut également être évaluée. Une description mécanistique fiable de ce phénomène semble néanmoins toujours faire défaut.

Fer

Sur une membrane de fer et en milieu alcalin (0,1M NaOH), Devanathan et al. [69] établissent un recouvrement par l'hydrogène beaucoup plus faible qu'en milieu acide. Ainsi, la perméation est moins facilement quantifiable et le régime permanent est délicat à obtenir. Un tel constat est reconduit par Nambodhiri et Nanis [71], dont la revue bibliographique mentionne des coefficients de diffusion allant de $1,4 \cdot 10^{-5}$ à $7,8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Oxydes de fer

Le phénomène de perméation de $H\cdot$ dans une membrane de fer est également perturbé par la présence de couches d'oxydes [71]. Ainsi, Song et al. [72] étudient le flux d'hydrogène traversant une membrane de 400 μm passivée dans NaOH 0,1 M, et déterminent un coefficient de diffusion de $9,93 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, ce qui est entre 2 et 8 fois plus faible (12 fois dans le cas mesuré par [72]) que les valeurs obtenues en l'absence de couches passives. Bruzzoni et Riecke [73], suite aux travaux de Collet-Lacoste [74], interprètent la diminution du coefficient de diffusion par l'effet du champ électrique créé au sein de la couche passive, et évoquent ainsi le fait que les couches d'oxydes conductrices (magnétite) ne permettent pas la diffusion de $H\cdot$. Zakroczymski et al. [75] démontrent expérimentalement que l'addition d'un agent complexant permettant la dissolution de la couche passive augmente le flux de $H\cdot$ à travers la membrane. La couche passive semble donc effectivement être une barrière à la diffusion. Dans une étude concernant la perméation de $H\cdot$ durant plusieurs heures dans 0,1M NaOH, Flis et al. [76] établissent, notamment grâce à des observations au microscope à force atomique, que durant les premières 24h, la surface de la couche passive est modifiée. Ils évoquent une réduction partielle des oxydes sous l'effet de la polarisation cathodique et/ou de l'hydrogène. Le flux d'hydrogène traversant augmente de façon concomitante à cette modification de surface. Au delà de 24h, on observe l'effet opposé, notamment à cause de la formation de nouvelles formes de couches oxydées de couleur noire et à structure colonnaire. La forme des bulles d'hydrogène évolue également durant l'expérience d'un réseau de grosses bulles très dispersées vers un rideau de petites bulles au bout de 24 heures. Les auteurs suggèrent qu'une modification locale due à la présence d'une bulle d'hy-

drogène peut engendrer une dissolution/précipitation de nouvelles phases ferriques, ce qui expliquerait l'évolution observée.

5.2.4 Autres éléments

Brown et al. [77] déterminent l'influence de la rugosité de surface d'une cathode (en Nickel précisément) sur la surtension. Ils observent une diminution de moitié de la pente de Tafel sur une électrode à surface rugueuse (obtenue par polissage grossier au SiC 180) en comparaison aux résultats obtenus sur électrode polie plus finement.

5.3 Réactions électrochimiques de l'oxygène

5.3.1 Réduction de l'oxygène

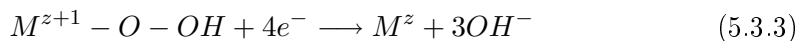
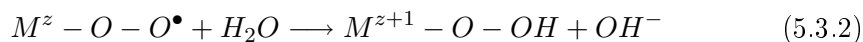
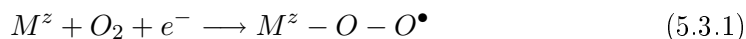
Comme le mentionnent Vago et al. [78], les domaines de réduction électrochimique des oxydes de fer et de l'oxygène sont superposés, ce qui justifie que nous présentions quelques éléments à propos de cette réaction habituellement étudiée dans les domaines du traitement des eaux, des piles à combustibles ou des mécanismes de corrosion.

Propriétés de transport

Chatenet et al. [79] étudient les propriétés de transport de l'oxygène dissous dans la soude concentrée (33% massique) et à haute température (80°C). Ils déterminent son coefficient de diffusion par la méthode du Disque-Anneau à $2,54 \cdot 10^{-9} m^2 \cdot s^{-1}$ ainsi que sa concentration (grâce à une électrode à disque tournant) à $9,3 \cdot 10^{-6} mole \cdot L^{-1}$.

5.3.2 Cinétique de réduction de l'oxygène

Le lecteur est invité à se référer à l'annexe 5.2 pour une revue plus détaillée de la littérature pour cette réaction. Le mécanisme est écrit :

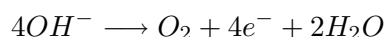


Il conduit à la formation d'anions hydroxyle. Les oxydes de fer qui présentent la valence mixte +III/+II, c'est à dire la magnétite, sont particulièrement catalyseurs de la réaction, comme étudié par Vago et al. [78]. Au delà de -0,8 V/ENH, la réaction est en limitation diffusionnelle, selon les propriétés de transport mentionnées ci-dessus.

5.3.3 Oxydation de l'eau en oxygène

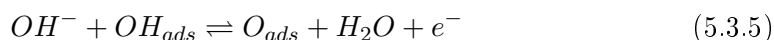
Eléments d'électrochimie

La réaction, en milieu alcalin, est écrite :



Elle obéit aux mêmes théories électrochimiques (notamment le concept d'électrocatalyse) que la réaction complémentaire de réduction de l'eau. Cette réaction d'oxydation de l'ion hydroxyle est très étudiée, particulièrement sous l'aspect matériau. Des programmes de recherches importants ont permis de progresser dans ce domaine même si le dégagement d'oxygène, qui peut être considéré comme une synthèse moléculaire, reste très coûteux énergétiquement. Il est important de garder à l'esprit que, pour être utilisé à échelle industrielle, un matériau doit posséder un grand nombre de propriétés parmi lesquelles : une grande surface spécifique, une conductivité électrique élevée, des propriétés électrocatalytiques pour la réaction (rôle de la sélectivité) et une résistance mécanique et chimique à long terme.

En milieu acide, le développement des électrodes dimensionnellement stables (DSA) a permis un progrès considérable, directement appliqué aux procédés d'électrodéposition existants. En milieu basique, les développements sont moins importants et la technologie est considérée comme aboutie. Le mécanisme de dégagement de l'oxygène s'avère assez complexe [10] et n'a été étudié de façon poussée qu'à partir des années 1970-80, c'est à dire après celui de dégagement de l'hydrogène. La résistance des matériaux aux conditions d'oxydation sévères régnant à l'anode (forte pression partielle d'oxygène, présence de bulles, production intensive de chaleur) limite le choix des matériaux. Le mécanisme le plus couramment évoqué consiste en plusieurs étapes, pour lequel l'étape de recombinaison des atomes d'oxygène s'avère limitante en milieu alcalin concentré et à haute température,.



On notera que, contrairement au cas du dégagement d'hydrogène, la porosité ouverte du matériau d'anode s'avère néfaste pour la surtension, en raison d'un blocage de la surface active, due aux bulles d'oxygène. En effet, la taille des bulles d'oxygène au moment de leur détachement est en moyenne de 250 μm [], contre 25 μm pour l'hydrogène [80].

Cinétique d'oxydation : quels matériaux d'anode pour un procédé en milieu alcalin ?

Le lecteur est invité à lire l'annexe 5.2 pour une revue des résultats relatifs à la cinétique de la réaction de production d'oxygène en milieu alcalin. De façon synthétique, il faut retenir que le nickel est incontestablement le matériau le plus utilisé comme anode en milieu alcalin, car il possède de bonnes propriétés électrocatalytiques pour la réaction de dégagement d'oxygène [61], une résistance chimique inégalée en raison de la formation d'une couche d'oxyde protecteur (NiOOH), et un coût peu élevé en comparaison aux oxydes de métaux précieux. Le rôle de la morphologie du nickel utilisé est importante, et une rugosité élevée semble favorable à une diminution de la surtension [81, 82]. Le potentiel attendu dans un électrolyseur alcalin est de 0,53V/ENH à 0,1 $A \cdot cm^{-2}$ [83] dans 50% KOH à 110°C.

La présence d'éléments fer à l'anode ou dans l'électrolyte est bénéfique pour la réaction de dégagement d'oxygène, ce qui est un atout du procédé d'électrolyse du fer en milieu alcalin [84]. Dans les conditions étudiées dans ce mémoire, le degré d'oxydation du fer reste limité à (+III), comme rappelé par Kamnev [85].

Si de nombreux travaux ont montré que l'utilisation d'autres éléments que le nickel

pouvait permettre de diminuer la surtension pour la réaction d'oxydation de l'électrolyte alcalin, aucun ne présente la stabilité chimique ou mécanique du nickel, ce qui limite les développements technologiques.

5.4 Conclusions

La réaction de réduction de l'eau en hydrogène, concurrente de la réaction principale du procédé à l'étude, est assez bien décrite en milieu alcalin. Un mécanisme de type Volmer- Heyrovski est établi pour lequel l'étape limitante est le recouvrement en atome d'hydrogène adsorbé, en accord avec le phénomène de perméation détecté à travers les membranes de fer. Cette diffusion de l'espèce monoatomique $H\cdot$ est bien caractérisée dans le fer où un coefficient de diffusion de $10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ est relevé, mais avec une valeur nettement plus faible dans les oxydes formant les couches passives. La réduction de l'oxygène dissous est une réaction couramment observée en milieu alcalin, mais sa faible concentration conduit à une densité de courant très faible (Figure 5.1).

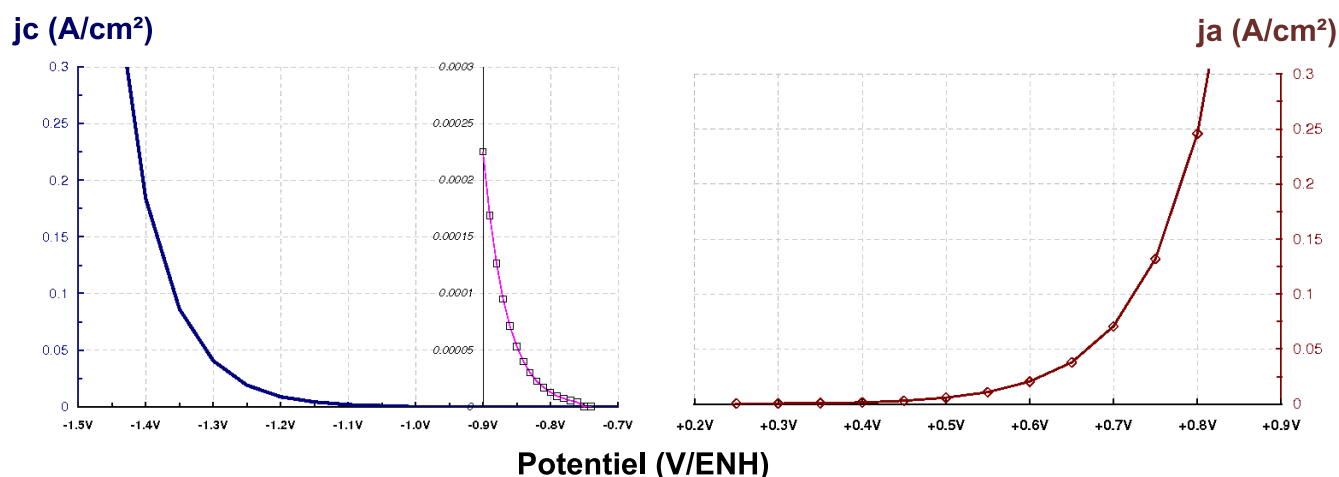


FIG. 5.1: Résultats cinétiques pour les réactions du solvant sur le fer (cathode) et le nickel (anode). À droite, l'oxydation de l'eau en oxygène [86], au milieu, la réduction de l'oxygène en eau [87] et à gauche la réduction de l'eau en hydrogène [61].

L'oxydation de l'eau en oxygène est une réaction de synthèse moléculaire très difficile à réaliser, qui nécessite des matériaux aux propriétés très précises. Le nickel est classiquement utilisé pour son coût modéré et sa grande résistance à la corrosion. On détecte des problèmes de dérive du potentiel de cette anode. Il semble concevable d'escompter une amélioration des performances grâce à la présence de fer à l'état dissous ou solide à la surface de cette électrode. La voie d'amélioration la plus simple est la modification de la surface de l'anode de nickel, soit par la création de rugosité soit par la mise en oeuvre d'une géométrie propice à l'évacuation rapide des bulles d'oxygène. Les résultats attendus sous la forme de variation de la densité de courant en fonction du potentiel sont présentés en Figure 5.1.

Etude des réactions de réduction des phases ferrifères en milieu alcalin

6.1 Introduction

L'électrochimie du fer est un domaine extrêmement vaste et nous devons limiter notre exposé à des conditions proches de celles à l'étude. Au delà des travaux dédiés à la réduction des oxydes de fer en milieu alcalin, qui sont en nombre limité, nous avons tenté de comprendre le comportement chimique et électrochimique des oxydes de fer et du fer métallique en phase aqueuse. Cette partie débute par un rappel des résultats d'électrochimie classique du fer, c'est-à-dire pour lesquels les mécanismes réactionnels ont été explicités. On présentera tout d'abord l'électrochimie des espèces ioniques en milieu basique. Cette application intéresse les utilisateurs d'acier dans l'objectif d'une élimination des couches passives, notamment dans les installations destinées à la production nucléaire. On évoquera par la suite les résultats issus de l'étude des couches passives. Ils permettent de décrire les processus de conversion électrochimique entre les oxydes. La seconde partie est dédiée aux réactions des solides sous forme massive, en suspension ou non, dans la perspective d'une réduction en fer métallique. Forcés de constater que d'autres éléments subissent des transformations similaires, nous rappellerons les interprétations mécanistiques proposées. Enfin, la réduction des oxydes de fer sous forme massive sera spécifiquement détaillée.

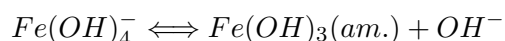
6.2 Eléments sur l'électrochimie classique du fer en milieu alcalin

6.2.1 Réactions des espèces dissoutes

Solubilité du fer +III

Les espèces dissoutes en milieu alcalin sont au nombre de deux ($Fe(OH)_4^-$, $Fe(OH)_3^-$), une pour chaque degré d'oxydation, si l'on néglige les ferrates (+VI) instables pour une température élevée. Intéressés dans la chimie d'une suspension d'hématite, on étudie de prime abord la valence +III du fer. Une concentration de $4 \cdot 10^{-3} M$ en espèce dissoute $Fe(OH)_4^-$ est mesurée par trois auteurs [29, 88, 30] dans des conditions proches de celles à l'étude (100°C et pH=15). Kamnev et al. [89] déterminent une solubilité similaire pour la goethite.

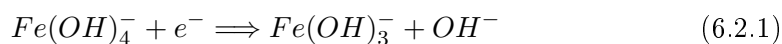
La réaction dans le sens de la précipitation des ions fer (+III) en oxyde a également été étudiée par Kamnev et al. [90] qui a montré que l'ion ferrite peut être métastable (concentration de l'ordre de $7.5 \cdot 10^{-3} M$). Sa précipitation est toutefois effective après plusieurs jours. Cette précipitation se caractérise par l'apparition de particules de couleur rouge-orangée sur les surfaces du réacteur. La formation de l'hématite n'est pas immédiate compte tenu de la difficulté à édifier un réseau cristallisé. Sa précipitation conduit plutôt à :



L'espèce hydroxyde ferrique $Fe(OH)_3(am.)$ est amorphe et les auteurs s'accordent (Rhoton et al. [91] ou Jolivet et al. [92]) à le considérer comme un "gel" de structure proche de celle de l'hématite. On l'écrit d'ailleurs parfois $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$. Cette espèce peut subir ensuite un réarrangement qui conduit à des composés cristallisés, le plus souvent un oxyhydroxyde ($FeOOH$) tel que la lépidocrocite ([93, 90]). Ce dernier composé peut, sous des conditions particulières et mal établies, se transformer en hématite.

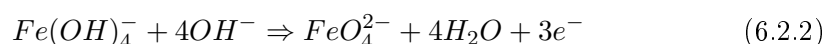
Réactions électrochimiques du fer +III dissous

Les études (par exemple [94, 95, 96, 97]) sur la réaction des ions ferriques dissous en milieu alcalin montrent que la réduction en ions ferreux selon la réaction (6.2.1) est possible à un potentiel de -900 mV/ENH environ.



Armstrong et Bauhroo [95] identifient l'espèce ferreuse issue de la réduction grâce à une configuration disque-anneau. Ils évaluent le coefficient de diffusion des ions fer en milieu alcalin à $7 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (80°C et NaOH 10M). Cette réaction est également détectée par Oster [29] dans son étude de la réduction de particules d'oxydes pressées contre un fil de platine (cf. paragraphe suivant).

L'oxydation des ions fer (+III) en ferrate est difficilement détectée lors de l'étude voltampérométrique du fer en milieu alcalin. En effet, comme rapporté par Bouzek et al. [97], le fer métallique utilisé comme électrode et source de fer conduit à un signal électrochimique au potentiel d'oxydation directe du fer en FeO_4^{2-} . Ce potentiel est proche de celui du dégagement de l'oxygène et les deux signaux anodiques sont confondus. Dans le sens de la réduction, un pic est visible sur les signaux électrochimiques lors du balayage retour.



Comme démontré par Ding et al. [98], cet équilibre disparaît pour une température supérieure à 30°C et une concentration en soude qui dépasse 16M en raison de l'instabilité des ions ferrates.

Solubilité du fer +II

La seule mesure de solubilité de l'ion fer (+II) relevée dans la littérature dans des conditions proches de celles de notre procédé est celle de Chanson et al. [99] qui, en milieu KOH 5M et à 60°C, mesurent 10^{-3} M. Le faible nombre de mesures de solubilité pour cet ion provient du fait que l'ion fer (+II) (y compris en milieu acide) est relativement instable et tend à précipiter en hydroxyde ferreux ou à s'oxyder à l'air. La possibilité d'augmenter la concentration en ions fer (+II) est donc limitée par la précipitation de l'hydroxyde ferreux.

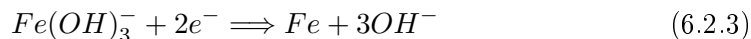
Pour un domaine de température supérieure à 60°C, on doit considérer l'équilibre entre les ions fer (+II) et la magnétite, l'instabilité thermodynamique de $Fe(OH)_2$ étant établie (cf. chapitre 3). Dans une étude détaillée de la solubilité de Fe_3O_4 , Bohnsack [100] rappelle combien les résultats expérimentaux pour cet oxyde varient selon les références. En effet, le rôle de la nature du solide étudié (cristal unique, fines particules) est important dans l'équilibre de cet oxyde mixte. L'auteur mentionne par exemple des études qui prouvent que les cristaux de magnétite les plus fins se dissolvent, puis précipitent en plus gros édifices, qui sont alors moins solubles. Tremaine et Leblanc [34] montrent, par étude de l'échange isotopique deutérium/hydrogène, qu'au delà de 100°C, l'hydrogène est en équilibre chimique dans une solution saturée de magnétite. Cet oxyde est le moins soluble de tous les oxydes, mais sa dissolution dépend des conditions oxydoréductrices qui règnent à sa surface (présence d'oxygène, d'hydrogène). Bohnsack [100] précise notamment que c'est la solubilité du fer (+III) dans la solution étudiée qui va déterminer la stabilité de la magnétite. La synthèse des résultats expérimentaux présentée par Bohnsack [100], à un pH alcalin,

assez éloigné de nos conditions (pH=13) et à 100°C, mentionne une concentration en fer dissous de $10^{-5}M$.

Lors de l'étude de la dissolution chimique du fer métallique, de nombreux auteurs [101, 102] constatent une forte concentration en ions fer (+II) (0,02M) dans les premiers instants, produisant une solution bleutée. Elle est suivie d'une précipitation de la solution sursaturée, retardée grâce à l'élimination de l'oxygène dissous [103] (forte concentration en ions alcalins, température proche de la température d'ébullition).

Réactions électrochimiques du fer +II dissous

Une des premières identifications des réactions d'oxydoréduction du fer (+II) en milieu alcalin est mentionnée par Schragger [104], qui rapporte les travaux présentés par J. Heyrovski en 1928. Ce dernier établit en effet la succession des réactions fer (+III)/fer(+II)/fer(0) sur une électrode de mercure, à partir d'ions ferreux dissous dans la soude. L'oxydation du fer (+II) en fer (+III), due à l'oxygène, a été présentée au paragraphe précédent, et on s'intéresse à l'électrodéposition du fer métallique suivant (6.2.3).

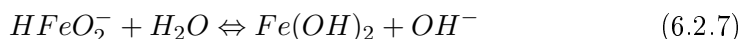
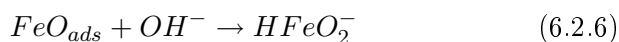
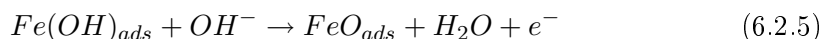
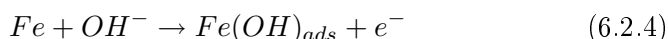


La réaction (6.2.3) est détectée par de nombreux auteurs, notamment pour les conditions proches de celles étudiées dans ce mémoire. Gorbunova et Liamina [94] ou Bouzek et al. [97] l'identifient respectivement au potentiel de -1,25V/ENH et -1,1V/ENH (concentration de $3 \cdot 10^{-2}M$ dans le second cas). Armstrong et Bauhroo [95] la détectent également à un potentiel de -1,15V/ENH, en concurrence avec le dégagement d'hydrogène. Cette concurrence en présence d'hydrogène est bien connue des personnes étudiant la réaction d'électrolyse de l'eau en milieu alcalin, puisqu'elle est observée sur les cathodes en nickel dans la potasse concentrée [66]. Ainsi, Brosard et Huot [68] font pousser des cristaux de fer en croissance colonnaire à partir de 15ppm de fer dissous (ions non identifiés mais mesurés chimiquement) sur une cathode en platine dans KOH 30% massique et à 70°C.

6.2.2 Réactions des oxydes et hydroxydes sous forme de film

Cas d'une température inférieure à 60°C : électrochimie de l'hydroxyde ferreux

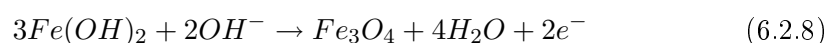
CONVERSION $Fe(OH)_2 \Leftrightarrow Fe$. Les mécanismes des réactions électrochimiques du fer en milieu alcalin ont été étudiés dans la perspective d'élucider le comportement des accumulateurs au fer, type Fe-Ni ou Fe- O_2 [105]. Pour la décharge de l'accumulateur, observée lors du couplage de nickel oxydé avec du fer métallique par exemple, la réaction étudiée consiste en l'oxydation du fer à -0,9 V/ENH dans NaOH 6M et à 25°C :



Il y a donc dissolution puis précipitation de l'hydroxyde ferreux, stable pour une température inférieure à 60°C [106]. Le rôle de la chimie de l'électrolyte et des ions a été mis en évidence par Sikora et MacDonald [107] grâce à l'utilisation d'EDTA. Ce

complexant entraîne ainsi une diminution de l'épaisseur du film passif de fer (+II). La formation de l'hydroxyde ferreux a été confirmée par Fournes et al. [108] par spectroscopie Mössbauer in-situ et Haupt et Strehblow [109] par XPS. Les réactions de réduction sont les symétriques de celles d'oxydation. Elles constituent l'essentiel des signaux observés lors de la réalisation des études voltamétriques d'une électrode de fer dans les conditions précédemment citées [110, 111].

RÔLE DE LA MAGNÉTITE. Une réaction parasite, qui est en partie responsable de la diminution de la durée de vie des accumulateurs alcalins au fer, est la formation de la magnétite selon (6.2.8). Par exemple, Kochetova et al. [112] l'observent à -0,93V/ENH dans KOH 5M à 25°C. La nature des espèces formées a été mise en évidence par exemple par Joiret et al. [113] par spectroscopie Raman in-situ ou encore par Geronov et al. [114] par spectroscopie Mössbauer en présence d'ions lithium.



Virtanen et al. [115] montrent que la réduction de la magnétite dans ces conditions passe également par une mise en solution, qui est favorisée par la présence d'agents complexants.

Cas d'une température supérieure à 60°C

Comme démontré par Wieckowski et al. [116], le pic de formation de l'hydroxyde ferreux disparaît des voltammogrammes sur une électrode en fer pour une température supérieure à 55°C. On peut alors observer, lors de la réduction de films passifs de quelques nanomètres d'épaisseur, la réduction des oxydes de fer (+III) en magnétite. La réduction de l'hématite en magnétite est ainsi observée par Oswin et Cohen [117] et par Buob et al. [118] à un potentiel de -1,345V/ENH en milieu neutre. Keiser et al. [119] démontrent que la conversion d'un film de $\gamma FeOOH$ en magnétite se produit à -1,0V/ENH dans Na_2SO_4 à 25°C par spectrométrie IR in-situ. La réaction inverse est difficilement isolable. Le signal correspondant à la formation du réseau de magnétite sur le fer se superpose à celui de la conversion Fe^{II}/Fe^{III} , dans une gamme de potentiels situés entre -0,9 et -0,5V/ENH [116]. Le comportement des oxydes de fer (+III) vis à vis de la magnétite aux pH neutre/basique est finalement très proche de celui observé en milieu neutre/acide, comme détaillé par Stratmann et Hoffman [120].

6.3 Les réactions de réduction des oxydes à l'état solide à basse température

La réduction des oxydes en phase dite solide en milieu aqueux est connue depuis longtemps, mais surtout en milieu acide, comme explicité par Pryor et Evans dès 1950 [121]. Dans cette gamme de pH, on parle de dissolution réductive, dont le principe sera amplement utilisé pour l'analyse de minéraux composés de métaux à divers degrés d'oxydation. La participation du solide dans ces réactions est limitée, puisque le composé obtenu est un ion, qui a le loisir de saturer l'électrolyte.

Dans notre cas, on s'intéresse à des composés dont la dissolution dans l'électrolyte est faible, et qui subissent des transformations à l'échelle de plusieurs couches atomiques.

6.3.1 Réduction des composés minéraux

Les français considèrent Becquerel [122] comme le premier à avoir découvert la possibilité de réduire les oxydes en phase "solide". Sancelme et Jolibois [123] publient -en français- leurs travaux concernant cette même réaction dès 1952. On retient pourtant souvent les publications de Micka (e.g. [124]) comme point de départ de l'étude de la réduction de particules solides (hydroxydes métalliques par exemple) en suspension, sur une électrode de mercure. Vrebosh et Van Tiggelen [125] étudient la réduction de $AgCl$, CuS et CuO en suspension, et mentionnent le rôle de la fréquence de collision entre ces minéraux insolubles et l'électrode dans l'observation d'un signal électrique distinctif. Ils estiment que l'hydrogène gazeux n'intervient pas dans le mécanisme, sans justifier davantage cette affirmation. Deux ans plus tard, Saelemaekers et Van Tiggelen [126] ajoutent que, dans le cas de la réduction de CuO ou de Cu_2O , un mécanisme avec transfert d'électrons à l'intérieur du solide est en désaccord avec les observations expérimentales : c'est l'oxyde le moins conducteur électronique qui est le plus facile à réduire, bien qu'il ne soit pas apte à assurer le transfert des électrons. Selon eux, c'est H_{ads} qui pénètre dans les solides pour extirper les oxygènes en excès dans le réseau, après la réduction du cation métallique. Gorbunova et al. [127] montrent que l'oxyde de plomb PbO_2 peut être réduit électrochimiquement en plomb métallique dans KOH. Par spectrométrie d'impédance, ils mesurent une conductivité de l'ensemble oxyde/électrode qui est constamment celle de l'électrolyte, signe de l'intervention des espèces ioniques dans le processus (l'espèce intermédiaire PbO_x est un conducteur métallique). Ils établissent une étape de conversion $Pb^{2(2-x)} + 2y \cdot e^- \rightarrow Pb^{(2(2-x)-y)+}$, suivie d'une élimination de l'oxygène suivant $yO^{2-} + yH_2O \rightarrow 2yOH^-$. La diffusion de O^{2-} dans le film serait limitante mais possible, car l'oxyde intermédiaire ne présente pas d'arrangement atomique ordonné. Heyrovski et al. [128] décrivent la réduction de particules colloïdales de TiO_2 et de SnO_2 sur une électrode de mercure dans $HClO_4$ 1M à 25°C comme étant issue d'un échange d'électrons dans les niveaux électroniques de ces particules semi-conductrices. Il s'agirait ainsi d'un phénomène surfacique. Ils imaginent que le potentiel pour lequel la particule réagit est lié au potentiel de charge nul (pzc) de la particule dans l'électrolyte. Le mécanisme électrochimique [129] consisterait donc à former des H^+ à la surface des particules, avant de permettre un transfert direct d'électrons, qui s'accompagne alors d'une consommation des H par l'oxygène retiré de l'oxyde. Si la concentration en particule est trop élevée, une agglomération des particules est observée à la surface du mercure. Une limitation diffusionnelle est bien identifiée dans les voltammogrammes mais aucune explication quantitative n'est fournie. Dans le cas des oxydes de fer (+III), les auteurs ne notent aucun dégagement d'hydrogène avant l'apparition de deux pics, liés à la réduction de l'oxyde.

6.3.2 Réduction des oxydes de fer

Etudes générales

Dugleux et al. [130] étudient la réduction d'oxydes de fer posés sur une électrode de platine en milieu alcalin. Ils déterminent la quantité d'hydrogène formée par volumétrie, et établissent ainsi le caractère réductible de l'oxyde. Ils notent que la magnétite contenant des ions chlorures ou des ferrites alcalins est difficilement réductible. L'hématite est convertie en magnétite, notamment sur une électrode recouverte de nickel de Raney.

Dans une configuration de cellule aux conditions de transfert peu maîtrisées et dans des conditions éloignées des optimums connus (cf. chapitre 2), Mathieu [22] observe les meilleurs rendements faradiques à partir d'une suspension d'hydroxyde ferrique $Fe(OH)_3$. Il évalue un optimum de température qu'il attribue au dégagement d'hydrogène, favorisé au delà de 100°C . Le "dopage" des oxydes par des cations de substitution (Ni^{2+} par exemple) n'améliore pas les rendements faradiques, qui restent faibles (autour de 50 %). Il rejette l'hypothèse d'un mécanisme de réduction par l'hydrogène naissant, pourtant très en vogue à l'époque. Ce rejet est suggéré par les expériences de réduction en présence d'une membrane électriquement isolante (mais laissant passer l'hydrogène) entre la cathode et l'oxyde, qui sont avérées être des échecs. De plus, Pigott [131] a effectué des expériences de générations des radicaux H par un arc électrique et n'a pas réussi à réduire les oxydes. Enfin, les résultats obtenus par Mathieu sur des matériaux favorisant la production de $H\cdot$ montrent que cette espèce ne favorise pas la réduction. On notera que l'auteur ne s'intéresse qu'à la production de fer métallique et note dans de nombreux cas l'apparition de magnétite. Son hypothèse finale est l'intervention d'un mécanisme de transfert électronique dû aux propriétés semi-conductrices de l'hématite, sans justification qualitative ou quantitative d'un tel phénomène.

De façon beaucoup plus rigoureuse en termes électrochimiques, Gorbunova et Liamina [94], auteurs de l'ex-URSS, mentionnent que, en dépit d'un grand nombre d'études menées dans leur pays, des désaccords subsistent quant à l'intervention des espèces ioniques comme intermédiaires entre l'oxyde solide et le métal déposé. Dans une configuration d'électrode à disque tournant, ils établissent en milieu KOH 12M deux composantes dans les signaux voltammétriques observés en présence d'une suspension d'hydroxyde ferrique : une première qui correspond à une réaction en limitation cinétique, attribuée au dégagement d'hydrogène ; et une seconde, en limitation diffusionnelle, correspondant au dépôt de fer métallique. L'existence de cette deuxième composante est, selon les auteurs, le signe du passage en solution de l'élément fer avant sa déposition. Dans le cas de la réduction de films ferriques sur une cathode, les auteurs ne distinguent plus la réduction des ions, du solvant ou du solide, bien que du fer métallique soit produit.

Oster [29] et Picard et al. [44] démontrent qu'au delà de 90°C pour la goethite, et de 140°C pour l'hématite, l'oxyde de fer stable en milieu alcalin est le ferrite de sodium, Na_2FeO_2 . Ce dernier est, selon leurs calculs thermodynamiques, plus difficile à réduire que l'hématite. Grâce à l'étude polarographique d'une suspension, ils confirment l'existence de la réaction ionique fer (+III)/fer (+II) (cf. ci-dessus) suivie d'un pic à -1,4 V attribué à la réduction directe de l'oxyde. Ce pic est proportionnel à la quantité d'oxyde en suspension. Les auteurs établissent, par un raisonnement par défaut similaire à celui de Mathieu, que l'hématite subit une réaction électrochimique en phase solide, avec transfert de 6 électrons par molécule d'hématite.

Par la suite, les auteurs étudiant la réduction des oxydes de fer ne seront plus des experts en électrochimie, mais plutôt des scientifiques étudiant la production de nouveaux matériaux. Ces auteurs s'intéressent notamment aux propriétés électriques et magnétiques exceptionnelles de ces composés. Ainsi, Mulvaney et al. [132] montrent qu'en présence d'un élément réducteur (radical viologène), des particules nanométriques d'oxyde de fer (+III) en suspension captent la majeure partie des radicaux, produisant du fer (+II), qui reste à la surface de la particule. Il y a concurrence entre la modification de la charge de surface (étape 1) et la migration interne du "porteur" d'électron, ici Fe^{II} , dans les lacunes du réseau (étape 2). Le premier phé-

nomène a lieu pour un $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$, ou pour des surfaces spécifiques très élevées. Le temps de polarisation efficace de la particule est de l'ordre de la milliseconde. Une fois les électrons captés, l'équilibre se fait par dissolution après migration des lacunes et désorption. L'étape 2 est fonction de la structure cristalline, tandis que l'étape 1 dépend de la composition de la solution. L'étape 2 est très lente et conduit à la formation de magnétite.

Dubois et al. [133] étudient la réduction de particules d'oxyde de 5 nm dans une milieu très différent - tétraméthanolamine - mais basique ($\text{pH}=13$). La suspension d'oxyde dans l'électrolyte est réduite dans du mercure et les auteurs observent la conversion $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ à $-1,45\text{V/ENH}$. La réduction de la magnétite en fer métallique s'avère peu efficace (rendement de 13% à $-1,82\text{V/ENH}$), et légèrement plus facile à partir de maghémite ($-1,8\text{V/ENH}$). McKey et Marken [134] effectuent une étude similaire sur des électrodes en titane-indium dopé et détectent une dissolution réductive à $-0,95\text{V/ENH}$ qui se décale de $0,12\text{V}$ par unité de pH (milieu basique non alcalin). L'utilisation d'agent complexant (EDTA) décale le potentiel de la réaction vers les potentiels plus positifs. Dubois et Chevalet [135] confirment l'intervention d'espèces ioniques fer(+III) et fer(+II) lors de la réduction des particules de maghémite colloïdales dans des conditions similaires.

Une étude plus récente menée sur la réduction des oxydes de fer en milieu alcalin [136] montre qu'à 25°C dans KOH, la magnétite se convertit difficilement en fer métallique (3% d'efficacité). Cette réaction est favorisée par la présence de lithium dissous. La réduction de l'hématite en fer est plus aisée, et également plus efficace en présence d'ions lithium (20 à 40 % de rendement faradique). Dans les deux cas, l'absence de lithium inhibe la réduction ce que les auteurs interprètent comme la preuve de l'intervention de l'atome Li, sous forme intercalée dans les oxydes. La réaction est alors écrite $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Li}_x\text{Fe}_y\text{O}_z \rightarrow \text{Fe} + \text{Li}(\text{OH})$.

Dans un autre registre, Alonzo et al. [137] présentent un procédé de dissolution de la protection galvanique présente sur les aciers, en milieu alcalin et en présence de particules d'oxyde de fer. L'utilisation de ces dernières augmente en effet considérablement la vitesse de dissolution du zinc, et conduit à la formation d'un dépôt noirâtre sur l'acier. L'utilisation d'oxyde riche en fer (+II) s'est avérée plus efficace que celle d'oxyde de fer (+III). L'analyse chimique révèle que le dépôt noir observé sur l'acier est très riche en fer et plutôt pauvre en oxygène, même si l'étude cristallographique indique une faible organisation cristalline de cette phase. Les oxydes de fer sont donc réduits par le zinc en fer métallique, qui favorise le dégagement d'hydrogène, couplé à la dissolution du zinc. La réaction de réduction des oxydes de fer à basse température en milieu alcalin est ainsi visiblement aisée.

Dans l'objectif d'évaluer qualitativement l'effet des impuretés majeures du minerai de fer, on notera avec intérêt que l'ajout de silicate [138] ou d'aluminate [139, 140] dissous modifie fortement les propriétés de dissolution/réduction des films passifs. Ces ions provoquent une diminution de l'intensité des signaux électrochimiques sur une électrode de fer en milieu alcalin, probablement en raison de l'adsorption de ces espèces à la surface.

Cas de la magnétite

Grâce à ses propriétés de conduction électronique, la magnétite a été étudiée directement en tant qu'électrode, sans faire appel à un substrat cathodique. Dans l'étude la plus complète publiée sur le sujet, Allen et al. [141, 142, 143] établissent l'existence d'une couche passive isolante électrique sur la magnétite, du type $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$

lors de son stockage à l'air. Ainsi, le potentiel libre de l'électrode en magnétite en l'absence de toute pré-polarisation, n'est pas celui attendu en considérant les équilibres chimiques de cet oxyde en fonction du pH. Une fois la couche passive réduite, l'électrochimie de cet oxyde mixte est assez singulière. Que ce soit en milieu acide ou basique, une composante diffusionnelle est observée pour les signaux anodiques ou cathodique observés à des potentiels correspondant à l'équilibre fer (+III)/fer (+II) sur une électrode fixe. Cet effet diffusif est attribué à la nécessaire migration de l'électrolyte (H^+ ou H_2O) au sein du solide pour compenser les transferts de charges électriques. De façon surprenante, les auteurs ne détectent aucune influence du transfert de matière de la solution sur les signaux électrochimiques d'une électrode tournante en magnétite, quel que soit le domaine de pH considéré.

Les auteurs étudient également la réduction de la magnétite en fer métallique à pH=4 et proposent un modèle intégrant à la fois le rôle de la diffusion dans l'oxyde, le rôle de la nucléation/croissance du métal, et du dégagement d'hydrogène sur le même métal.

6.3.3 Conversion chimique des oxydes

Conversion des oxydes de fer (+III) par les ions ferreux

Il est expérimentalement difficile de maintenir un milieu strictement exempt d'oxygène nécessaire à la stabilisation des ions fer (+II) dissous [144]. Un certain nombre d'études clefs pour la compréhension des réactions chimiques observées en milieu naturel anaérobie ont néanmoins été publiées. Elles confirment la possibilité, en présence d'une quantité même faible d'ions ferreux, de réduire les atomes de surface fer (+III) des oxydes ou hydroxydes ferriques [145, 146]. Il existe ainsi un échange permanent fer(+III)/fer(+II) à la surface des oxydes (impliquant jusqu'à 50% des sites selon Pedersen et al. [147]) qui conduit, dans des conditions particulières d'instabilité du fer(+II) à la formation de magnétite [148]. Ainsi Cooper et al. [149] montrent que la surface de $\gamma FeOOH$ peut être recouverte d'hydroxyde ferreux puis de magnétite à pH=7. Un procédé de production de particules de magnétite à partir d'hématite et d'une solution de chlorure de fer (+II) en milieu alcalin a ainsi été breveté en 2001 par Mobbs et Jackson [150].

Conversion des oxydes de fer par l'hydrogène ou le fer

Comme prévu par la thermodynamique, il est possible de convertir les oxydes de fer (+III) en composés plus riches en fer (+II) par le fer métallique, l'hydrogène ou tout autre élément réducteur. Ainsi, par simple contact mécanique de poudre de fer et d'hématite dans des broyeurs à 400°C, Moura et al. [151] obtiennent une faible quantité (5%) de magnétite. La réduction des oxydes de fer par l'hydrogène est un sujet vaste mais bien documenté. On retient que pour une température inférieure à 570°C, et en partant d'un oxyde hématite, l'intermédiaire magnétite est formé. Pineau et al. [152] étudient ainsi la réduction de l'hématite par l'hydrogène gazeux à basse température et établissent l'évolution de la vitesse de conversion sous la forme d'un tracé d'Arrhenius. Pour la conversion de l'hématite en magnétite, leurs données obtenues jusqu'à 200°C conduisent à :

$$\ln(k_{hem/mag}) = -0.95 \cdot \frac{10^4}{T(K)} + 11.51 \text{ (en \% / s)} \quad (6.3.1)$$

La conversion de la magnétite en fer est également spécifiquement étudiée par les mêmes auteurs [153] qui établissent une vitesse de :

$$\ln(k_{mag/fe}) = -0.575 \cdot \frac{10^4}{T(K)} + 4 \text{ (en \% / s)} \quad (6.3.2)$$

Ces données cinétiques sont établies par l'application d'un modèle général pour des sphères [154], en régime de limitation par la réaction chimique à l'interface réactif-produits, :

$$k_{i/j} \cdot t = 1 - (1 - X)^{1/3} = 1 - \left(\frac{n_i(t)}{n_i^o} \right)^{1/3} \quad (6.3.3)$$

avec $X = 1 - \frac{n_i(t)}{n_i^o}$ le taux d'avancement de la réaction. La quantité de matière initiale n_i^o est reliée au rayon de la particule r_p par la masse molaire M_i et la densité ρ_i :

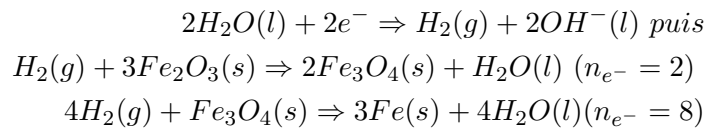
$$n_i^o = \frac{\rho_i}{M_i} \cdot V = \frac{\rho_i}{M_i} \frac{4}{3} \pi r_p^3 \quad (6.3.4)$$

$$\Leftrightarrow r_p = \left(\frac{3 \cdot n_i^o \cdot M_i}{4 \cdot \pi \rho_i} \right)^{1/3} \quad (6.3.5)$$

Le rayon apparent r_p est considéré comme constant au cours de la réaction. On établit alors la vitesse de consommation de i par :

$$\frac{dn_i}{dt} = 3 \cdot n_i^o \cdot (-k_{i/j}) \cdot (1 - k_{i/j} \cdot t)^2 \quad (6.3.6)$$

A partir de ces travaux, on peut envisager la succession de réactions électrochimiques puis chimiques suivantes (cf. Figure 6.1) :



On applique la loi de Faraday sur la surface projetée $S = \pi \cdot r_p^2$ de la particule sur la cathode, utilisée comme source d'hydrogène à une densité de courant j_i conduit à :

$$\frac{dn_i}{dt} = \frac{-j_i \cdot S}{n_{e^-} \cdot F} = \frac{-j_i}{n_{e^-} \cdot F} \cdot \pi^{-1/3} \left(\frac{3n_i^o \cdot M_i}{4\rho_i} \right)^{2/3} \quad (6.3.7)$$

La combinaison des équations 6.3.6 issue de [153] et 6.3.7 conduit à la densité de courant pour la réduction par l'hydrogène en fonction du temps :

$$j_i = n_{e^-} \cdot F \cdot (n_i^o \cdot 3\pi)^{1/3} \cdot (k_{i/j}(1 - k_{i/j} \cdot t)^2) \cdot \left(\frac{4\rho_i}{M_i} \right)^{2/3} \quad (6.3.8)$$

La densité de courant est maximale aux premiers instants comme présenté sur la Figure 6.2 pour une température de 400°C, dans le cas d'une particule de 10 μm de diamètre.

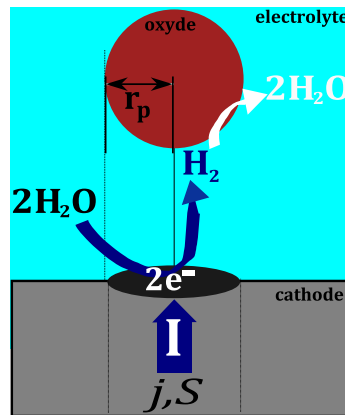


FIG. 6.1: Conversion chimique des oxydes par l'hydrogène produit électrochimiquement.

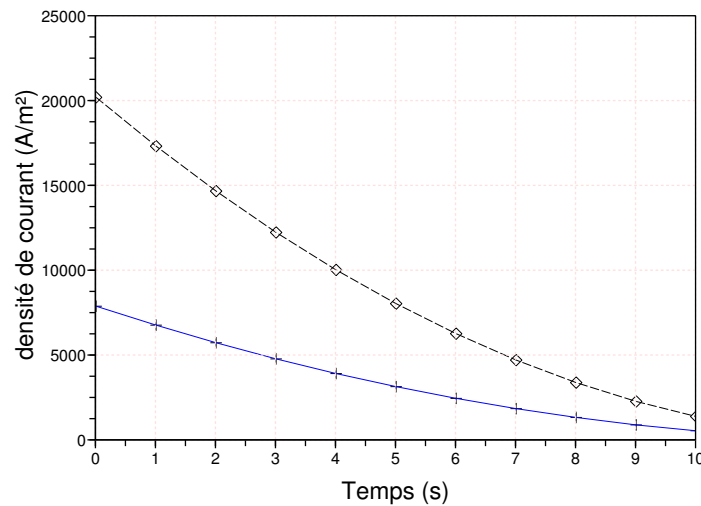


FIG. 6.2: Densité de courant pour la réduction des oxydes par l'hydrogène, pour $d_p = 10\mu m$.
 LOSANGE : Conversion hématite/magnétite. CROIX : Conversion magnétite/fer .
 ($T=400^\circ C$)

On présente finalement la densité de courant maximale pour chaque réaction en fonction de la température pour des particules de $10\mu m$ sur la Figure 6.3.

A $100^\circ C$, on peut évaluer une densité de courant équivalente pour la réduction de l'hématite en fer par l'hydrogène produit électrochimiquement de $250 A \cdot m^{-2}$, soit quatre fois moins que celle appliquée dans le procédé d'électrolyse en milieu alcalin. La densité de courant pour la conversion de l'hématite en magnétite n'est que de $50 A \cdot m^{-2}$, soit deux fois moins que celle observée dans le procédé. Il est possible de conclure que la cinétique de réduction par l'hydrogène gazeux est assez lente. Il est ainsi difficile de considérer qu'elle intervient de façon majoritaire dans le mécanisme de conversion des oxydes de fer par électrolyse en milieu alcalin.

Eléments sur la diffusion dans les oxydes

La diffusion de l'oxygène dans les oxydes est un processus physique assez difficile étant donné la taille des anions oxygènes O^{2-} ($1,4$ Angströms) en comparaison des

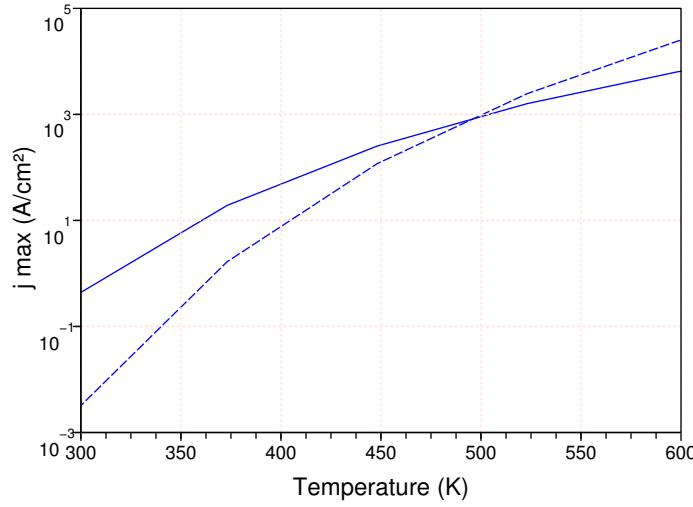


FIG. 6.3: Densité de courant maximale pour la réduction des oxydes par l'hydrogène, pour $d_p = 10\mu\text{m}$. TRAIT INTERROMPU : Conversion hématite/magnétite. TRAIT PLEIN : Conversion magnétite/fer

cations fer (0,65 Angströms). Ce déplacement des atomes d'oxygène n'est pas observé à haute température (700°C), par exemple [155] dans le protoxyde de fer FeO où c'est le fer qui diffuse avec un coefficient de diffusion de $1,7 \cdot 10^{-13} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Dans la magnétite, le fer est également l'espèce qui diffuse, avec des coefficients de diffusion allant de $10^{-12} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à $10^{-19} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 500°C [156]. Dans des conditions de température plus faibles, cette valeur de diffusivité diminue jusqu'à atteindre $10^{-20} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ dans les couches passives obtenues par corrosion aqueuse [157], par un mécanisme de déplacement des lacunes.

6.4 Conclusion

Si la possibilité de réduire les oxydes sous forme particulière est connue de longue date, les mécanismes de conversion restent flous. Ceux proposés pour certains oxydes aux propriétés semi-conductrices considèrent comme aisé le transfert d'électron à un solide isolant électrique. Ils ne précisent pas le mode de diffusion ou d'élimination des produits (anions) en excès dans le réseau cristallin à l'issue de l'étape de réduction. De toute évidence, la diffusion des espèces Fe, O ou lacunes à l'état solide dans les conditions de température à l'étude est très lente.

La formation d'espèces $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ou ferrate FeO_4^{2-} est exclue, conformément aux prédictions thermodynamiques et aux résultats expérimentaux.

La réduction par l'hydrogène gazeux reste envisageable car elle permet, via la formation d'eau, une évacuation plus aisée de l'oxygène en excès après réduction de l'hématite. Le calcul d'extrapolation proposé prévoit que la densité de courant équivalente héritée de ce mécanisme sera 4 fois plus faible que celle observée en milieu alcalin pour le même procédé.

La réaction de réduction se déroule, selon les résultats précédents, en deux étapes : une première de conversion globale $\text{Fe}^{III}/\text{Fe}^{II}$ suivie d'une seconde de réduction en fer métallique. Il semble que la dernière étape soit plus difficile à réaliser que la

première, qui peut être envisagée comme l'échange de 0,66 électrons par mole d'hématite pour former de la magnétite. On notera qu'aucune identification rigoureuse de cet oxyde n'a jamais été réalisée dans le mécanisme de conversion de l'hématite en fer. La seconde étape de production de fer métallique est pour sa part totalement inconnue. La chimie de la phase ionique semble pouvoir intervenir au cours de cette réaction mais les conditions favorables à cette intervention sont mal définies et n'ont jamais été rigoureusement quantifiées.

Deuxième partie

Etude thermodynamique et expérimentale de la réaction de réduction des oxydes de fer

Evaluation thermodynamique des équilibres électrochimiques du mélange eau/soude/fer

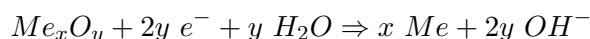
Introduction

L'électrolyte optimal pour la réduction électrochimique des oxydes de fer en milieu alcalin a été présenté au chapitre 3 de la partie I. Il consiste en une solution concentrée en soude (50% massique) dans des conditions de température proches de l'ébullition (110°C). Pour aider à la quantification énergétique des mécanismes de réduction possibles, nous ne postulons pas d'intermédiaires réactionnels préférentiels. Nous proposons d'aborder sous l'aspect thermodynamique toutes les voies possibles pour la réaction de réduction de l'hématite en fer métallique :

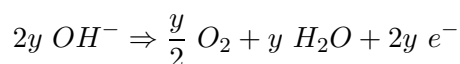
1. réduction des oxydes en phase solide, avec transfert d'électrons dans le solide,
2. réduction par l'hydrogène produit électrochimiquement,
3. réduction en phase aqueuse, avec équilibres de dissolution/précipitation du fer.

Dans chacun des cas, il s'agit d'évaluer les conditions de température et de concentrations nécessaires à la réalisation de ces réactions.

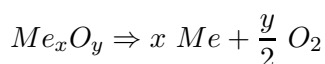
Une évaluation thermodynamique détaillée des réactions de réduction suivant le premier mécanisme en phase solide est délicate. En effet, le potentiel chimique des électrons liés aux éléments atomiques du réseau cristallin n'est pas aisé à définir. Il est possible d'écrire une réaction cathodique globale :



qui permet de proposer un potentiel électrochimique pour la réaction en une étape. Grâce à la prise en compte d'une réaction anodique de dégagement de l'oxygène nécessaire pour boucler le circuit des électrons,

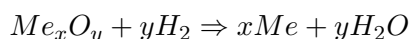


il est possible d'étudier la réaction complète :



La pression partielle en oxygène nécessaire pour réaliser la réaction peut alors être calculée.

L'évaluation de la réduction par l'hydrogène est effectuée soit en déterminant une pression partielle en hydrogène, paramètre difficilement mesurable expérimentalement dans un électrolyte aqueux, soit en considérant le rôle du radical $H\cdot$ dont les propriétés thermodynamiques restent délicates à définir. On se limite au calcul de la pression partielle en hydrogène thermodynamiquement nécessaire pour réaliser la réaction suivante :

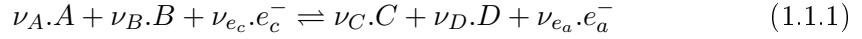


La thermodynamique fournit en revanche des outils très commodes pour évaluer les réactions en phase ionique, notamment grâce à l'utilisation de la chimie en phase aqueuse et la notion de potentiel de référence pour l'équilibre eau-hydrogène. Le diagramme E-pH recense ainsi l'ensemble des équilibres possibles et permet de déterminer la nature des espèces stables pour une température et une concentration en soude données. Une description détaillée des réactions possibles en milieu aqueux est proposée, tout d'abord sous la forme de diagrammes P_{O_2} -Température, E-pH puis de diagrammes E-concentration. L'écart à l'idéalité pour le solvant (eau) est pris en compte pour mieux appréhender le rôle de la concentration de l'électrolyte.

1.1 Démarche d'élaboration d'un diagramme E-pH

1.1.1 Détermination de la variation d'énergie libre pour tout type de réaction à toute température

Soit la réaction électrochimique ou chimique :



A partir des potentiels chimiques des espèces individuelles (μ_i^o) et des coefficients stoechiométriques ν_i il est possible de calculer la valeur de l'enthalpie libre pour la réaction ($\Delta_f G^o$) à 25 ° C par [158] :

$$\Delta_f G^o = \sum_i \nu_i \cdot \mu_i^o$$

De plus, pour l'enthalpie et l'entropie, on considère :

$$\Delta H^o(T) = \sum_i \nu_i \cdot H_i^o(T)$$

$$\Delta S^o(T) = \sum_i \nu_i \cdot S_i^o(T)$$

Pour obtenir la valeur de variation de l'enthalpie libre pour la réaction à une température différente, on écrit :

$$\Delta_f G^o(298) = \Delta H^o(298) - T(298) \cdot \Delta S^o(298)$$

puis à toutes températures :

$$\Delta_f G^o(T) = \Delta H^o(T) - T \cdot \Delta S^o(T)$$

$$\Delta(\Delta_f G^o) = [\Delta H^o(T) - T \cdot \Delta S^o(T)] - [\Delta H^o(298) - T(298) \cdot \Delta S^o(298)] \quad (1.1.2)$$

Or, par définition :

$$\int_{298}^T \Delta \bar{C}p^o(T) dT = \Delta H^o(T) - \Delta H^o(298)$$

et :

$$\int_{298}^T \Delta \bar{C}p^o(T) \frac{dT}{T} = \Delta S^o(T) - \Delta S^o(298)$$

si $\Delta \bar{C}p^o(T) = \sum \nu_i \cdot Cp_i^o$.

Finalement, avec $\Delta T = T - T(298)$:

$$\Delta(\Delta_f G^o(298)) = -\Delta T \cdot \Delta S^o(298) + \int_{298}^T \Delta \bar{C}p^o(T) dT - T \cdot \int_{298}^T \Delta \bar{C}p^o(T) \frac{dT}{T}$$

La valeur de variation de l'enthalpie libre pour la réaction est alors à T :

$$\Delta_f G^o(T) = \Delta_f G^o(298) + \Delta(\Delta_f G^o(298))$$

1.1.2 Détermination du potentiel chimique d'une espèce [159]

Pour une phase condensée, le potentiel chimique d'une espèce i dans un mélange réel est défini comme :

$$\mu_i(T) = \mu_i(m)^o + RT \cdot \ln(\gamma_i(m) \cdot m_i) \quad (1.1.3)$$

$$\mu_i(T) = \mu_i(c)^o + RT \cdot \ln(\gamma_i(c) \cdot c_i) \quad (1.1.4)$$

Où :

1. $\mu_i(m)^o$ est le potentiel chimique du constituant i présent à une concentration $m_i = 1 \text{ mol/kg}$, mais possédant les propriétés d'une solution idéale diluée, avec $\lim_{m_i \rightarrow 0} \gamma_i(m) = 1$.
2. $\mu_{io}(c)^o$ est le potentiel chimique du constituant i présent à une concentration $c_i = 1 \text{ mol/L}$, mais possédant les propriétés d'une solution idéale diluée, avec $\lim_{c_i \rightarrow 0} \gamma_i(c) = 1$.

Le produit $\gamma_i \cdot m_i$ constitue l'activité du constituant i et possède les mêmes unités que m ou c , suivant la référence utilisée. Dans ce travail, l'état de référence utilisé est dans l'échelle des molalités. Les potentiels chimiques des espèces utilisés sont définis par rapport à cet état de référence. Il faut donc veiller à utiliser la molalité dans l'ensemble des équations thermodynamiques présentées par la suite.

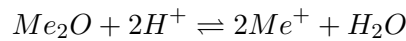
Cas d'une réaction chimique

La loi d'action des masses (Van'T'Hoff) permet de déterminer les relations entre les activités des réactifs et des produits à toute température et pression pour une réaction :

$$K(T) = e^{-\frac{\Delta_f G^o(T)}{R \cdot T}} = \prod_i (a_i^{\nu_i})$$

avec a_i l'activité de i et ν_i le coefficient stoechiométrique pour i dans la réaction (1.1.1).

Dans le cas d'une réaction de dissolution d'un oxyde Me_2O :

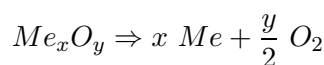


Une relation entre l'activité en ion métallique Me^+ , l'activité de l'eau et l'activité du proton est établie suivant :

$$\log K(T) = \frac{-\Delta_f G^o(T)}{\ln(10) \cdot RT} = \log \frac{a_{Me^+}^2 \cdot a_{H_2O}}{a_{Me_2O} \cdot a_{H^+}^2} \quad (1.1.5)$$

Pour une concentration en soluté donnée (soude dans notre cas), il est possible de connaître l'activité de l'eau et du proton pour calculer l'activité en ions métalliques nécessaire pour précipiter le premier cristal d'oxyde. Réciproquement, comme dans le cas du tracé des diagrammes E-pH, pour chaque activité en ions, on peut déterminer le pH de précipitation du solide.

Dans le cas d'une réaction impliquant un gaz :

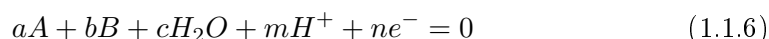


La pression partielle en oxygène nécessaire pour décaler l'équilibre vers la droite est établie grâce à :

$$\log K(T) = \frac{-\Delta_f G^o(T)}{\ln(10) \cdot RT} = \log \frac{a_{Me}^x \cdot a_{O_2}^{y/2}}{a_{Me_xO_y}}$$

Cas d'une réaction d'oxydo-réduction

Soit la réaction :



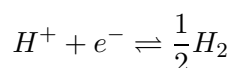
avec a, b, c, m et n les coefficients stoechiométriques (positifs ou négatifs) de la réaction. La relation de Nernst [159] relie le potentiel aux activités en espèces réactives pour cette réaction d'oxydo-réduction :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln(a_A^a \cdot a_B^b \cdot a_{H^+}^m \cdot a_{H_2O}^c) \quad (1.1.7)$$

avec $E^0 = \frac{\Delta G_f^o}{nF}$ et a_X^a l'activité de l'espèce X. Le pH est défini par $pH = -\log(a_{H^+})$. Une relation entre le potentiel et le pH est proposée sous la forme :

$$E = E^0 - \frac{m \cdot RT \cdot \ln 10}{nF} pH + \frac{RT \cdot \ln 10}{nF} (a \cdot \log(a_A) + b \cdot \log(a_B) + c \cdot \log(a_{H_2O})) \quad (1.1.8)$$

Pratiquement, il est uniquement possible de mesurer une différence de potentiel. Ainsi, à la réaction étudiée, est ajoutée une seconde réaction qui a lieu à un potentiel électrochimique dit de référence. On utilise fréquemment la réaction de dégagement de l'hydrogène suivant :



Les conditions dites "normales" consiste à utiliser une activité de $1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ en ions H^+ et une fugacité de l'hydrogène de 1 bar. Dans ces conditions, l'électrode est qualifiée d'Electrode Normale à Hydrogène dont le potentiel électrochimique ($E_{ENH}^{25^\circ C}$) est nul à $25^\circ C$. Ainsi, la mesure de la différence de potentiel

$$\Delta E = E - E_{ENH}^{25^\circ C}$$

est directement égale au potentiel de la réaction étudiée (E). A une température autre que $25^\circ C$, il faut rigoureusement tenir compte des propriétés thermodynamiques de l'hydrogène (capacité calorifique, entropie) dans le calcul du potentiel de l'ENH.

1.1.3 Calculs thermodynamiques

Evaluation des entropies et des capacités calorifiques molaires partielles des ions

Le principe de correspondance proposé par Criss et Cobble [38, 39] permet, pour une catégorie d'ions, de prédire la valeur de l'entropie ionique à une température T , connaissant la valeur à température ambiante. La correspondance pour la capacité calorifique molaire partielle est donnée sous la forme :

$$Cp_i^o = (4,186 \cdot a + b \cdot \bar{S}_{(298,15)}^o)(T - 298,15) \cdot \frac{1}{\ln \frac{298,15}{T}}$$

où $\bar{S}^o$ représente l'entropie absolue de l'ion considéré. Les constantes a et b (en $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) dépendent de la formule de l'ion étudié. Les valeurs recommandées dans [35], présentées dans le chapitre 3 de la partie I ont été utilisées. La valeur de $\Delta Cp^o(T)$ peut ainsi être évaluée. Finalement la variation d'enthalpie libre est obtenue suivant la formule 1.1.9.

$$\begin{aligned} \Delta(\Delta G_f^o(T)) &= -(T - 298,15) \cdot \Delta S^o(298,15) \\ &+ \Delta Cp^o(T) \cdot \left(T - (298,15) - T \cdot \ln \frac{T}{(298,15)} \right) \end{aligned} \quad (1.1.9)$$

Le principe de correspondance est valable jusqu'à 150°C. Au delà, la théorie des modèles électrostatiques établie par Tanger, Helgeson et Shock est nécessaire, mais n'est pas utilisée dans ce travail.

Justification des données nécessaires pour le calcul

Pour réaliser l'ensemble des calculs nécessaires à la construction des diagrammes E-pH, la température est primordiale. La quantité d'espèce dissoute intervient également dans le calcul suivant l'équation de Nernst (1.1.8). La relation entre l'activité a et la concentration c ou m , est obtenue via le coefficient d'activité γ , défini pour un état de référence (cf. ci-dessus). La concentration c , en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, est aisément mesurée expérimentalement et est l'unité usuelle de mesure de la solubilité. Dans les diagrammes E-pH, dans le cas où produits et réactifs sont sous formes dissoutes, il est nécessaire de préciser la valeur du rapport des activités.

1.1.4 Calcul numérique

Un programme de calcul a été conçu pour calculer les potentiels électrochimiques et tracer les diagrammes E-pH à l'aide du logiciel LabView. Le paragraphe suivant décrit sommairement la démarche de calcul adoptée.

Présentation générale de l'algorithme utilisé pour l'élaboration des diagrammes E-pH

Le programme utilise par défaut une base de données comprenant toutes les données thermodynamiques des composés du fer nécessaires, recensées et discutées dans le chapitre 3 de la partie I. Ces informations sont regroupées par degré d'oxydation sous forme de tableaux. Ce sont les seules données imposées à l'utilisateur au démarrage

du programme. A partir de ces données, le programme effectue dans l'ordre les étapes présentées sur la Figure 1.1. On peut au fil des étapes récupérer les données intermédiaires pour effectuer d'autres calculs thermodynamiques (détermination de produits de solubilité, réaction de réduction en phase solide) à l'aide d'un autre logiciel de calcul.

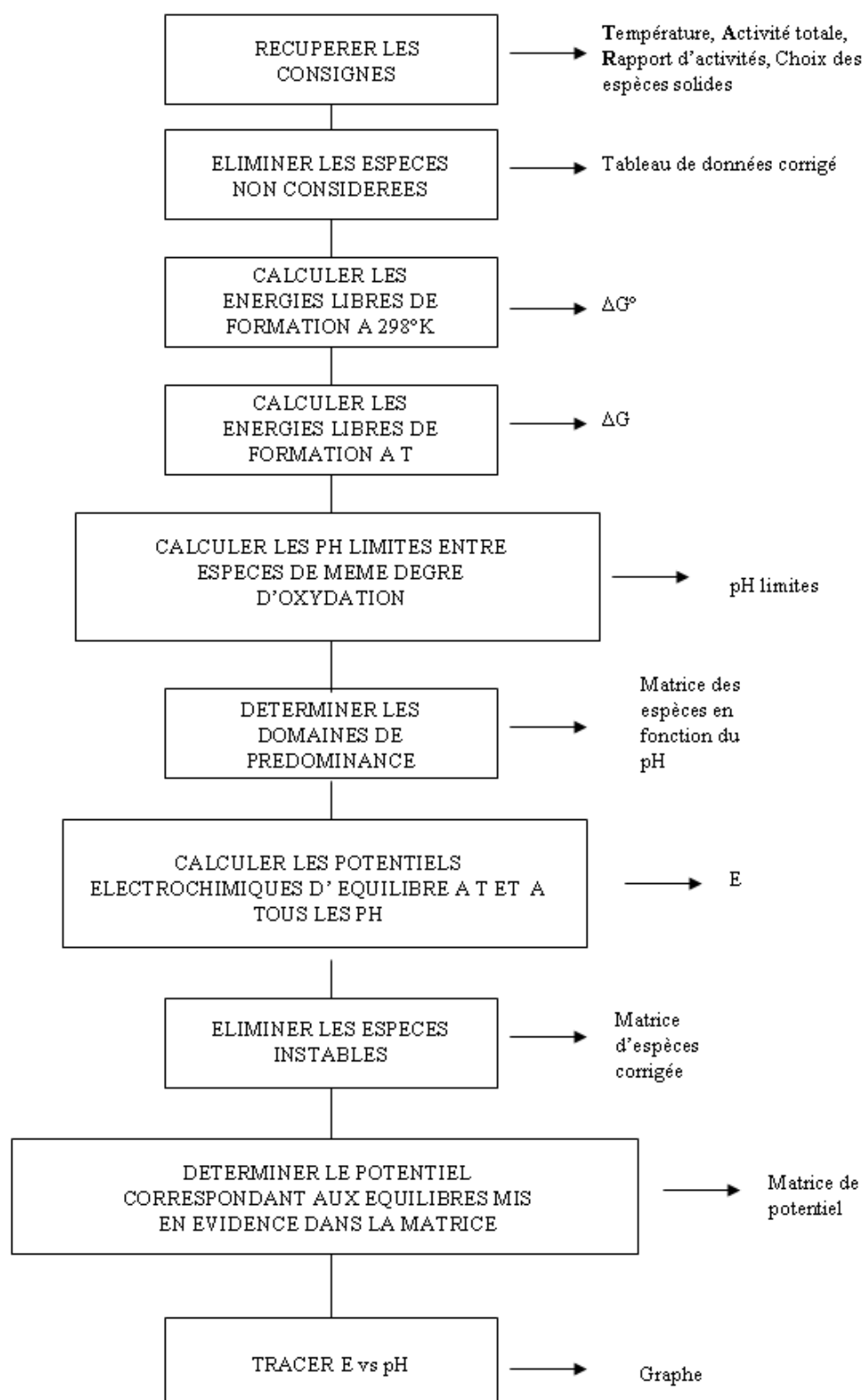


FIG. 1.1: Algorithme général du programme.

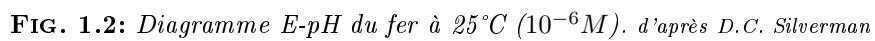
Démarche adoptée

Les opérations suivantes sont réalisées successivement au cours du programme :

- La première étape consiste à calculer les énergies libres standards de formation pour toutes les réactions possibles.
- L'étape suivante consiste à évaluer cette grandeur à la température souhaitée. L'intégralité des variations d'enthalpies libres pour les équilibres chimiques et électrochimiques entre les espèces considérées dans le système Fe-H-O est alors obtenue. Pour l'élaboration des diagrammes E-pH, les valeurs de potentiel en fonction du pH selon l'expression (1.1.8) sont calculés pour tous les équilibres redox possibles.
- On détermine ensuite, pour tous les degrés d'oxydation, quelles espèces sont stables en fonction du pH (cf. relation (1.1.5)). Il s'agit de connaître les domaines de prédominance des espèces à la température donnée, compte tenu de l'espèce solide prise en considération.
- A ce stade, il est nécessaire de vérifier que les espèces solides situées à des degrés d'oxydation intermédiaires entre deux espèces dissoutes sont stables : on compare les valeurs du potentiel aux pH communs et élimine cette espèce solide intermédiaire si nécessaire. Dans notre cas, la magnétite présente cette particularité. On "corrige" donc le résultat de l'étape précédente.
- A partir de la connaissance des espèces stables, on place les potentiels d'équilibre correspondant aux degrés d'oxydation considérés, aux deux espèces oxydée et réduite et au pH. On obtient ainsi un tableau dont les colonnes correspondent au pH, les lignes aux équilibres entre degrés d'oxydation et les valeurs au potentiel d'équilibre.

Le diagramme E-pH du fer est largement connu et publié, comme proposé par exemple par D.C Silverman ¹. La Figure 1.2 présente les résultats obtenus par cet auteur pour comparaison.

¹Ce diagramme a été généré à partir du site internet <http://www.argentumsolutions.com/> qui propose le logiciel ThermExpert développé par D.C. Silverman.



1.2 Résultats

1.2.1 Remarque liminaire

Dans le premier paragraphe de cette présentation des résultats, les potentiels électrochimiques pour la réaction de réduction des oxydes de fer en fer métallique sont convertis en pression partielle d'oxygène (cf. Introduction). Dans les deux autres paragraphes, l'échelle de potentiel électrochimique classique est adoptée. Dans cette partie, les activités sont données en $\text{mol} \cdot \text{kg}_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}$. Elles sont converties en $\text{mol} \cdot \text{L}_{\text{solution}}^{-1}$ en les multipliant par $x_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \rho_L$ (e.g. 0,760 dans NaOH 50% et à 100°C). Les pH mentionnés dans le texte sont des pH à 25°C, calculés dans l'échelle des molalités. En revanche, dans le cas des diagrammes E-pH, il s'agit des pH à la température étudiée. A titre indicatif, un mélange eau-soude à 50% massique et à 100°C correspond à un $pH_{25^\circ\text{C}}$ de 15,3 et un $pH_{100^\circ\text{C}}$ de 13,5 dans l'hypothèse d'une solution idéale.

1.2.2 Réduction des oxydes et hydroxydes de fer

Ce paragraphe présente les résultats obtenus en considérant une réaction de réduction directe en phase solide, par réaction de l'eau et d'électrons. Cette réaction conduit à la formation de fer métallique et d'espèce OH^- . On ne tient pas compte ici des coefficients d'activité pour l'électrolyte, et les potentiels sont en référence à l'électrode normale à hydrogène à 25°C.

Stabilité des espèces solides contenant du fer (+II)

La Figure 1.3 présente l'évolution du potentiel de réduction des espèces solides contenant du fer (+II) en fer métallique en fonction de la température, dans un mélange eau-soude à 50% massique. On retrouve l'instabilité thermodynamique de l'hydroxyde ferreux au delà de 65°C qui conduit à un équilibre direct entre la magnétite et le fer métallique pour les températures plus élevées (cf. partie I, chapitre 6). Le potentiel de réduction de la magnétite à 110°C est de -1,137 V/ENH. Ces potentiels correspondent à des atmosphères strictement exemptes d'oxygène, comme indiqué par les valeurs de pressions partielles nécessaires à la perturbation de l'équilibre fer-oxygène de l'oxyde.

Réduction solide des oxydes de fer (+III)

La Figure 1.4 présente l'évolution de la pression partielle en oxygène et du potentiel, nécessaires à la réduction des oxydes et hydroxydes de fer (+III), en fonction de la température dans un mélange eau-soude à 50% massique. La nature hydroxylée de l'oxyde facilite la réduction électrochimique, ce qui corrobore les résultats expérimentaux antérieurs. Le potentiel de réduction de l'hématite en fer métallique est de -1,103 V/ENH à 110°C, soit 34mV plus favorable que celui de la magnétite.

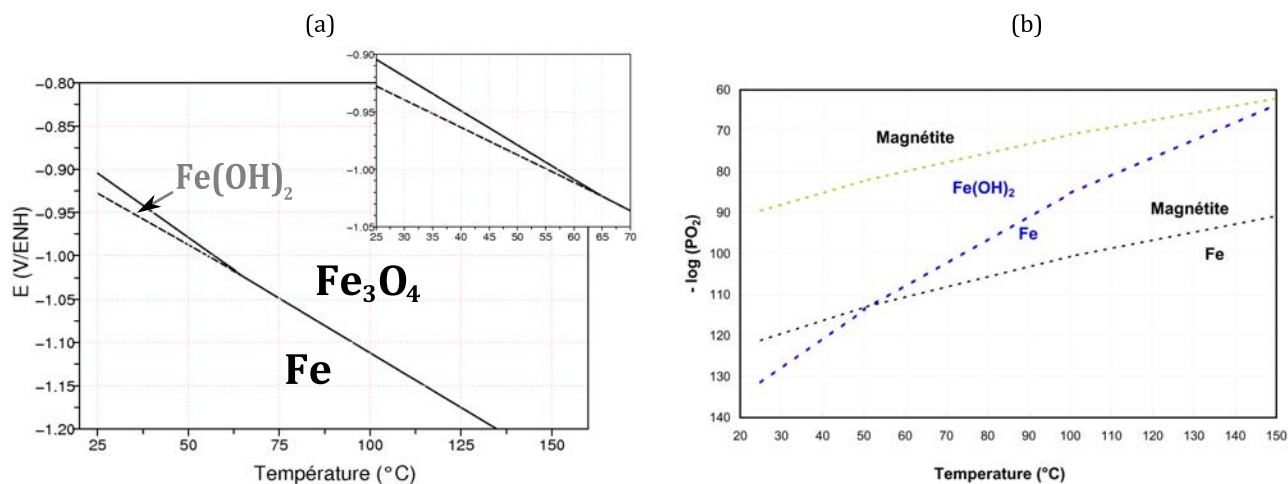


FIG. 1.3: Potentiel (a) et pression partielle d'oxygène (b) nécessaires à la réduction des oxydes de fer (+II) et (+III/+II) en fer dans un mélange eau-soude à 50% massique. Les activités de l'eau et des solides ont été considérées comme unitaires.

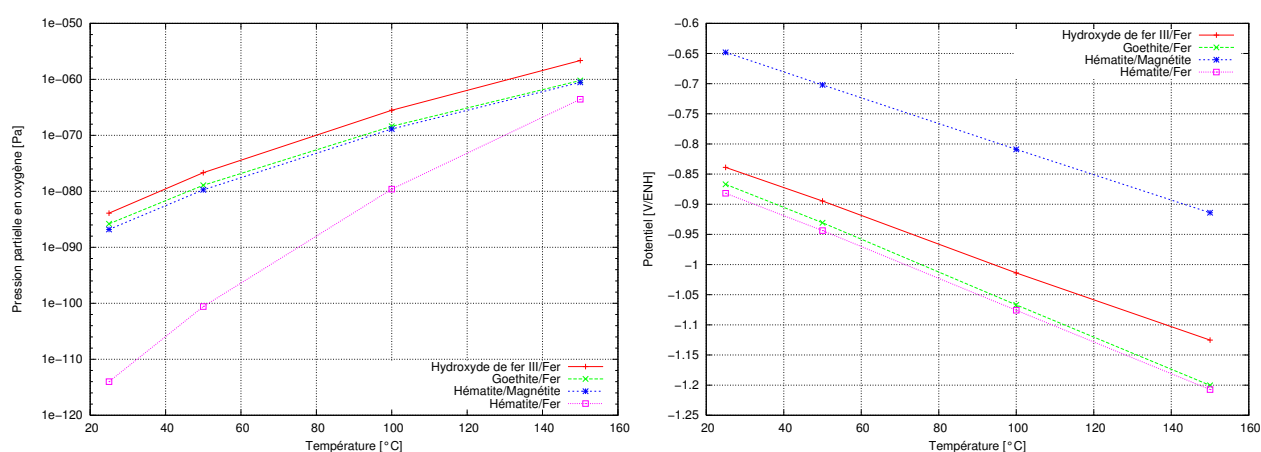


FIG. 1.4: Pression partielle d'oxygène (à gauche) et potentiel (à droite) nécessaires à la réduction des oxydes de fer (+III) en fer pour un mélange eau-soude à 50%. Les activités de l'eau et des solides ont été considérées comme unitaires.

1.2.3 Diagrammes E-pH obtenus

Les diagrammes présentés ci-après ont été tracés pour un rapport unitaire entre les activités en espèces dissoutes fer lorsque celles-ci sont en équilibre d'oxydo-réduction. Les activités pour l'eau et les solides ont été prises égales à l'unité. Les potentiels sont calculés par rapport à l'électrode normale à hydrogène à la température étudiée. On ne présente pas ici le diagramme de spéciation des espèces ioniques en fonction du pH, présenté au chapitre 3, qui définit le degré d'hydratation des ions fer en fonction du pH. Cette spéciation a été prise en compte pour générer les diagrammes E-pH.

Influence de la température sur le diagramme

La Figure 1.5 démontre l'influence de la température sur le diagramme E-pH², pour une activité totale en espèce dissoute de $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$. Les conclusions suivantes peuvent être déduites de ce diagramme :

- A 25°C, le domaine de stabilité de l'hématite s'étend de pH=2 à pH=15. Ce domaine se réduit avec la température, précisément du côté des pH les plus basiques.
- Pour le fer (+II), le diagramme est assez complexe puisque l'hydroxyde de fer^{II} est en équilibre avec la magnétite et le fer entre les pH 9 et 13 à 25°C, en-dessous de la droite correspondant au dégagement d'hydrogène. L'hydroxyde ferreux devient instable sous l'effet de la température (cf. paragraphe précédent), donnant lieu à une réaction de dismutation bien connue (Réaction de Schikorr [160]) qui produit de la magnétite et de l'hydrogène. Le domaine de stabilité de la magnétite est moins large que celui de l'hématite, mais ne diminue que très peu avec la température.
- Le domaine de stabilité du fer est toujours en-dessous de la courbe correspondant au dégagement d'hydrogène, ce qui justifie son caractère de métal peu noble. En effet, le fer s'oxyde en ions ferreux Fe^{2+} aux pH acides et $Fe(OH)_3^-$ aux pH alcalins. Il existe une zone de passivation correspondant au domaine de stabilité de la magnétite où les phases solides hématite, magnétite et fer représentantes des trois degrés d'oxydation sont en équilibre.
- Le potentiel électrochimique nécessaire pour produire du fer métallique devient plus cathodique sous l'effet d'une augmentation de température, lorsque l'on considère un réactif autre que Fe^{2+} , c'est-à-dire en dehors des pH acides. Un tel effet est dû à l'intervention de l'eau dans les réactions de production de fer à partir de la magnétite ou des ions $Fe(OH)_3^-$. La réaction cathodique concurrente de dégagement d'hydrogène suit une même tendance. En définitive, l'écart $E_{Fe(II)/Fe}^\circ - E_{H_2}^\circ$ diminue de 5mV entre 25 et 100°C, à 50% massique de soude.

Influence de l'activité totale en espèces dissoutes sur le diagramme

L'influence de l'activité totale en espèce dissoute sur les équilibres du fer à 100°C est présentée dans la Figure 1.6. Une concentration en ions ferriques de $3,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ entraîne la précipitation de l'hématite à un $pH_{25^\circ C}$ de 15,3 (13,5 à 100°C). Cette valeur peut par exemple être obtenue en réalisant le tracé pour des activités totales variables jusqu'à obtenir une limite de précipitation au pH d'intérêt. La magnétite reste en équilibre avec les ions ferreux à cette concentration. Il faut atteindre $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ pour que le diagramme ne fasse plus apparaître d'espèces dissoutes en équilibre avec les oxydes de fer à $pH_{25^\circ C}=15,3$.

²Le potentiel est alors mentionné en référence à l'ENH à la température d'étude.

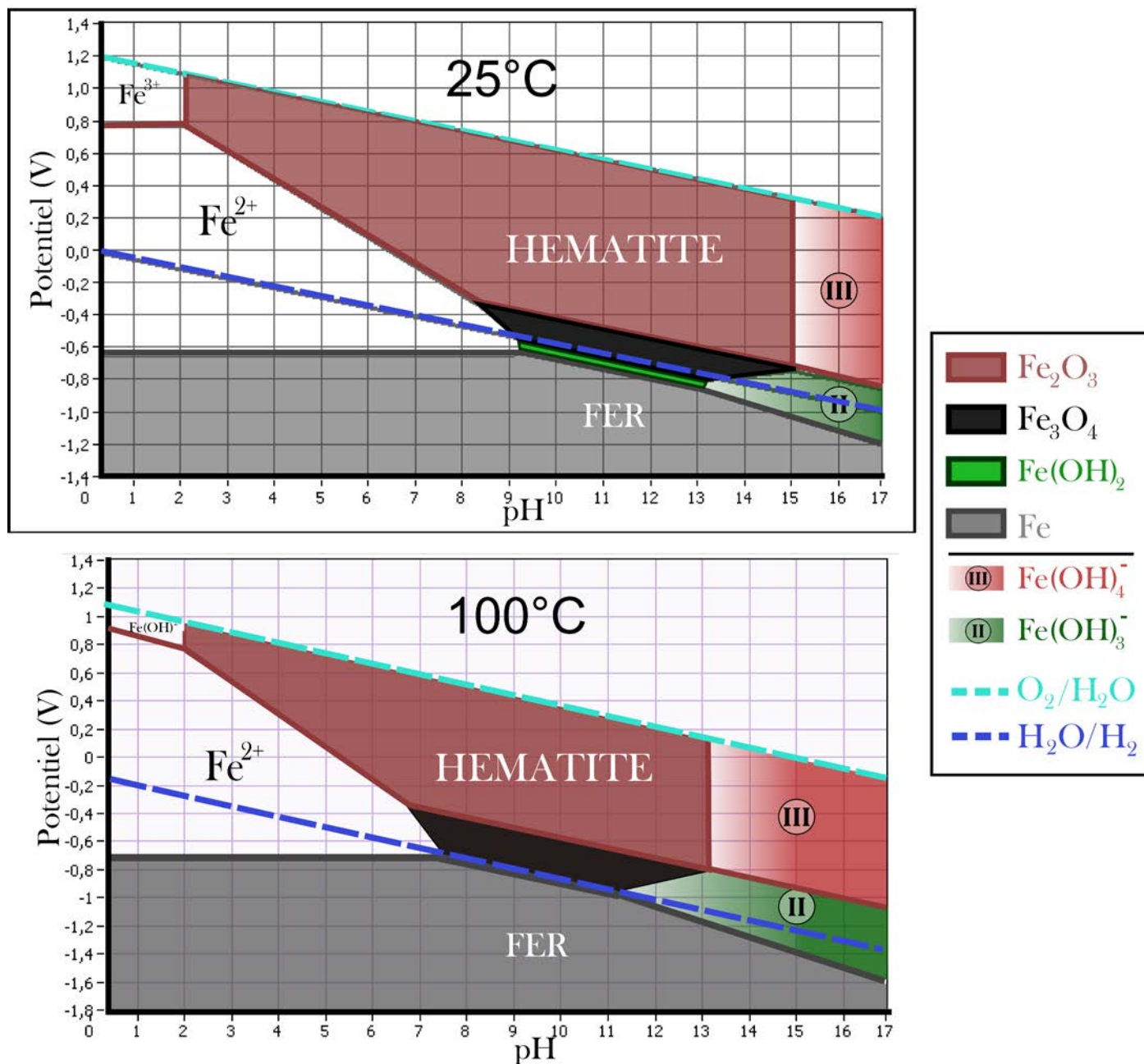


FIG. 1.5: Diagrammes E-pH du fer à 25°C et 100°C, tracés pour une activité totale en espèce dissoute de $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$. Le pH est celui à la température d'étude et le potentiel est en référence à l'électrode normale à hydrogène à la température étudiée. Tracé obtenu pour $\frac{a_{\text{Fe}^{III}}}{a_{\text{Fe}^{II}}} = 1$.

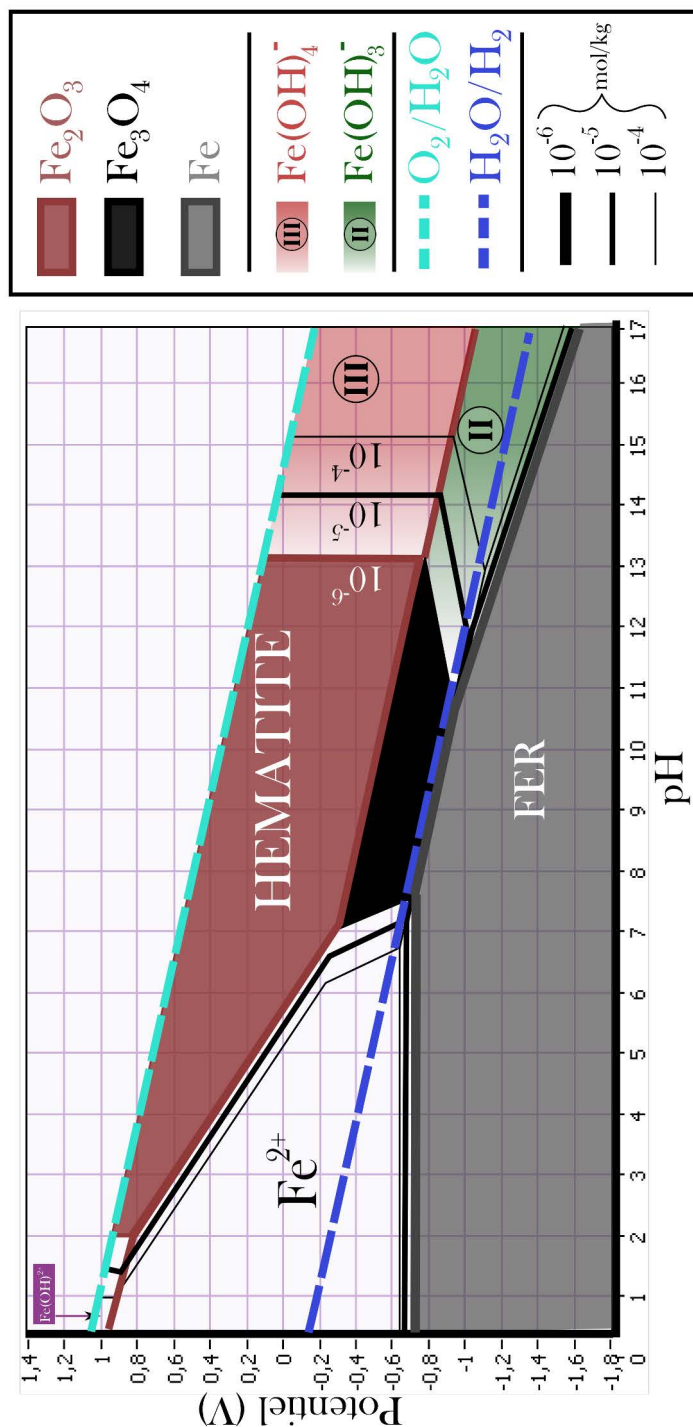
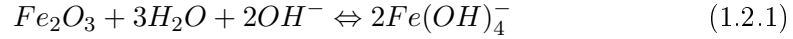


FIG. 1.6: Diagramme E-pH du fer à 100°C, tracé pour une activité totale en espèce dissoute variant de 10^{-6} à 10^{-2} mol · kg⁻¹. Le pH est donné à 100°C et le potentiel est en référence à l'électrode normale à hydrogène à la température étudiée. Tracé obtenu pour $\frac{a_{\text{FeIII}}}{a_{\text{FeII}}} = 1$.

Conclusion

Les diagrammes obtenus sont en accord avec ceux publiés par le passé, preuve de la validité de la démarche de calcul adoptée. Selon ces calculs, l'hématite est donc thermodynamiquement soluble dans un mélange à 50% massique de soude à 100°C, en équilibre avec des ions ferriques jusqu'à une activité de $3,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ soit environ $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ moles} \cdot \text{L}^{-1}$ suivant :



Cette valeur d'activité n'est pas comparable aux résultats expérimentaux obtenus par le passé (cf. partie I, chapitre 6), qui prévoient une concentration en ions de $4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Cette conclusion est similaire à celle obtenue par Oster [29]. Afin de pouvoir utiliser l'outil thermodynamique pour évaluer les potentiels d'oxydo-réduction des réactions des espèces ioniques, on recalcule la valeur de l'énergie libre de formation de l'ion $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ à partir de l'ordre de grandeur de la solubilité (10^{-3} M) et des données thermodynamiques de l'hématite. Les calculs conduisent à utiliser une valeur de $\mu_{\text{Fe}(\text{OH})_4^-} = -856 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. La modification de la valeur initialement retenue à partir de la littérature est de 1,7%, ce qui démontre la sensibilité du calcul à cette donnée. Par la suite, on considère cette nouvelle valeur pour l'ensemble des calculs mettant en oeuvre l'ion ferrique $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$.

1.2.4 Prise en compte de l'activité du solvant en milieu alcalin concentré

On a présenté au chapitre 3 (partie I) les données existantes pour l'écart à l'idéalité du mélange eau-soude en fonction de la température et de la concentration. On utilise les valeurs des activités de NaOH et de l'eau ainsi compilés par Balej [161] et du produit ionique de l'eau K_w à toute température (par exemple, Marshall et Franck dans [162]). La valeur de la concentration en proton est alors calculée via le produit de solubilité de l'eau à la température étudiée :

$$a_{\text{H}^+} = \frac{a_{\text{H}_2\text{O}} \cdot K_w(T)}{a_{\text{OH}^-}} \quad (1.2.2)$$

On propose par la suite de montrer l'influence de cet écart à l'idéalité sur les réactions électrochimiques du solvant.

Activité de l'eau et du proton

Les résultats compilés conduisent aux données présentées sur la Figure 1.7. Dans un mélange eau-soude à 50% massique, les activités de l'eau et du proton sont respectivement de 0,15 et $1,05 \cdot 10^{-15} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ à 110°C. Ces valeurs seront utilisées par la suite pour calculer les équilibres chimiques et électrochimiques mettant en oeuvre le solvant et/ou le proton.

Conséquences sur l'énergie nécessaire pour les réactions électrochimiques

Les conséquences d'une telle modification de l'activité de l'eau sur le potentiel électrochimique, pour la réduction du solvant et le dégagement d'oxygène dans une cellule d'électrolyse de l'eau, sont présentées sur la Figure 1.8.

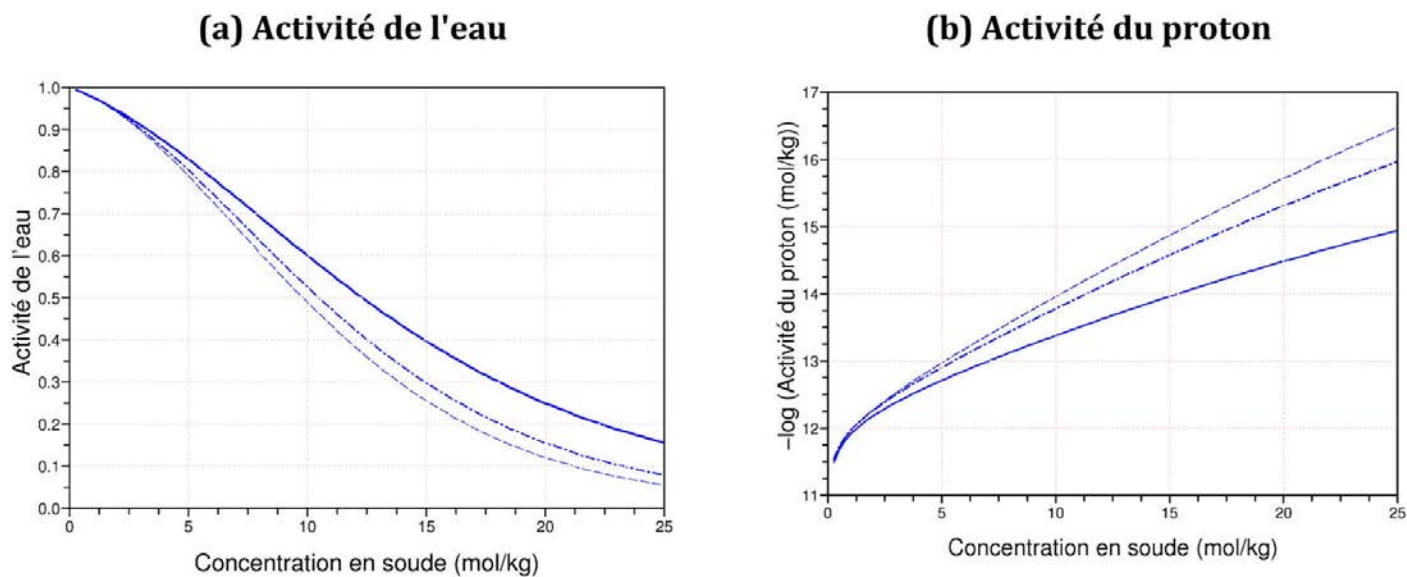


FIG. 1.7: Variation de l'activité de l'eau (a) et du proton (b) en fonction de la concentration en soude, à 20 (trait fin pointillé), 50 (trait pointillé épais) et 110°C (trait épais) (ref. [161]).

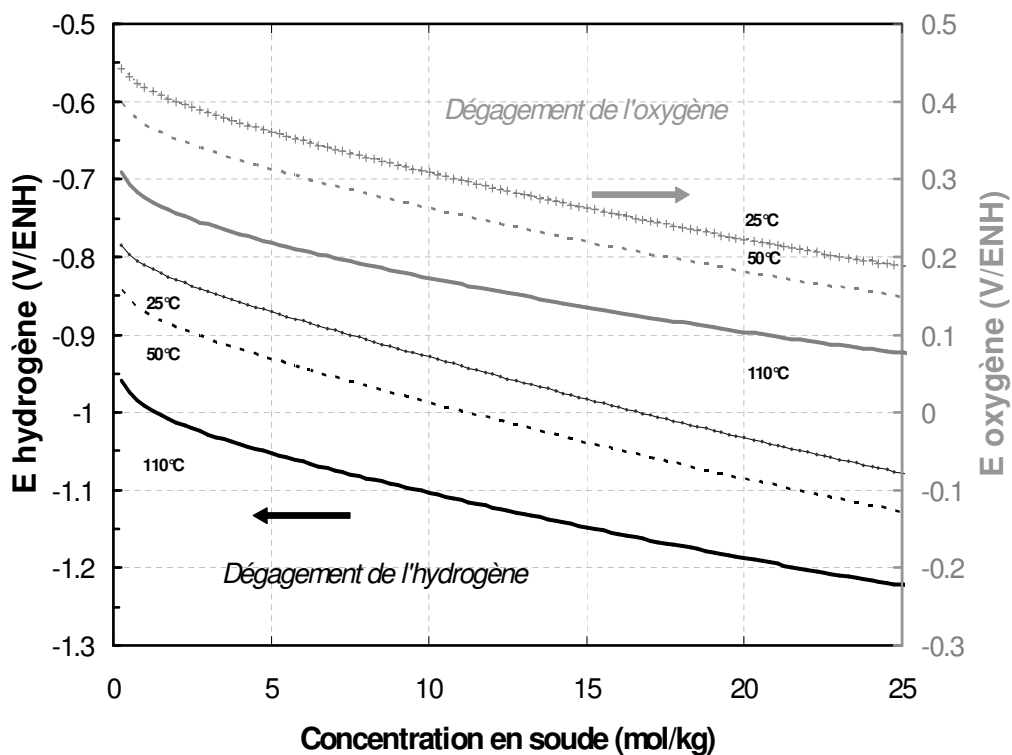


FIG. 1.8: Potentiel thermodynamique de dégagement de l'hydrogène (en bas) et d'oxygène (en haut) en fonction de la concentration en soude, à trois températures.

Si les variations d'activité de l'électrolyte ne sont pas prises en compte, la tension de cellule est de 1,26 V et est indépendante de la concentration en soude. En milieu fortement concentré, il faut prendre en compte les écarts à l'idéalité et ainsi, pour un mélange à 50% et 110°C, une tension de cellule de 1,298 V est calculée. Les potentiels pour la réduction de l'eau en hydrogène et pour le dégagement de l'oxygène sont respectivement de -1,224 V/ENH et 0,075 V/ENH. C'est en partie la raison pour laquelle les électrolyseurs pour produire de l'hydrogène en milieu alcalin fonctionnent à une température plus basse (80°C) et dans des milieux moins concentrés (25%) dans le procédé à l'étude. Dans le cas de la réduction des oxydes de fer, cette augmentation d'énergie nécessaire pour réduire l'eau justifie l'intérêt d'utiliser un milieu soude concentré et une température élevée, comme présenté sur la Figure 1.9. A 50% de soude et 110°C, l'écart entre la réduction de l'hématite et le dégagement d'hydrogène est de 0,015 V.

Ainsi, comme présenté en Figure 1.10, cette modification de l'activité de l'eau et du proton affecte également les potentiels de réduction de l'ensemble des solides, qui deviennent dans NaOH à 50% massique et à 110°C, -0,882 V/ENH, -1,209 V/ENH et -1,269 V/ENH respectivement pour la conversion hématite/magnétite, hématite/fer et magnétite/fer.

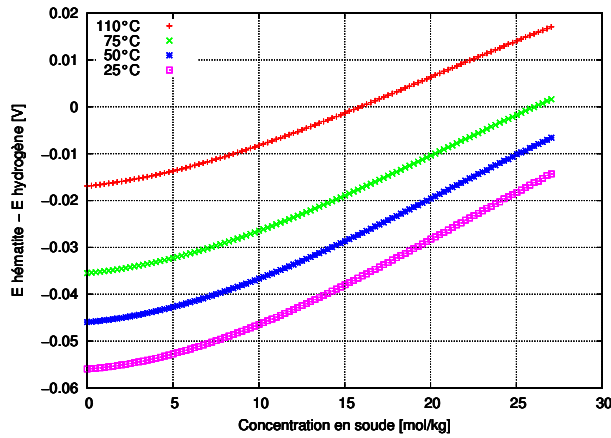


FIG. 1.9: *Ecart entre le potentiel de réduction de l'eau et de l'hématite en fonction de la concentration en soude.*

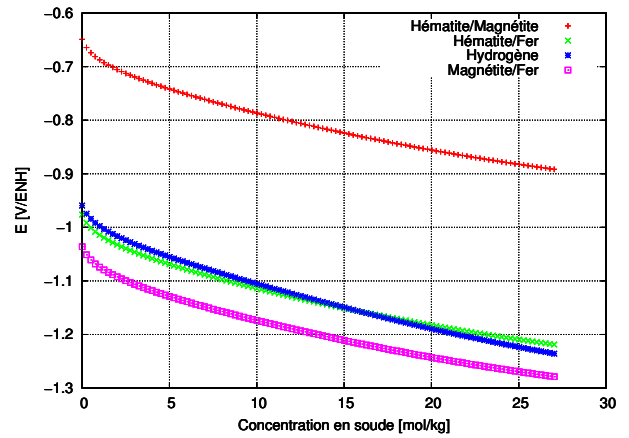
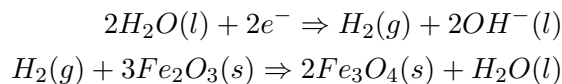


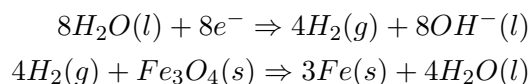
FIG. 1.10: *Evolution des potentiels pour la réduction des oxydes en fonction de la concentration à 110°C.*

Réduction des oxydes de fer par l'hydrogène

Le diagramme E-pH prévoit la formation de la magnétite à partir de l'hématite. Il est possible de considérer la réduction par l'hydrogène :



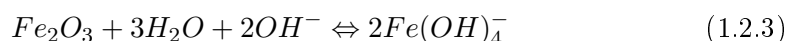
La réduction de la magnétite en fer métallique est également possible suivant :



Les considérations thermodynamiques permettent d'établir la pression partielle en hydrogène nécessaire pour décaler les équilibres vers la droite, qui est de $4 \cdot 10^{-8}$ bars et 0, 12 bars respectivement pour la réduction hématite-magnétite et magnétite-fer.

1.2.5 Solubilité des oxydes

En partant des données thermodynamiques de variation d'énergie libre de formation pour la réaction (1.2.3) de dissolution et des activités du solvant,



la solubilité de l'hématite est calculée selon :

$$a_{Fe(OH)_4^-} = \sqrt{\frac{K(T) \cdot a_{H_2O}^5}{a_{H^+}^2}}$$

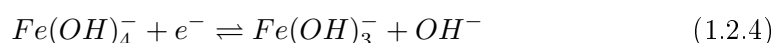
La Figure 1.11 décrit l'évolution de la solubilité de l'hématite en fonction de la température en prenant en compte l'écart à l'idéalité de l'électrolyte.

A 110°C et pour un mélange à 50% soude/eau, une valeur de $1,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ soit $1,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'ions $Fe(OH)_4^-$ est obtenue. Ce résultat est encore éloigné de la concentration expérimentale de $4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, mais l'écart reste acceptable. Il est rigoureusement nécessaire de connaître le coefficient d'activité de l'ion $Fe(OH)_4^-$ dans les solutions alcalines très concentrées pour prédire les concentrations expérimentales. Un tel coefficient n'a pas été recensé dans la littérature.

En l'absence d'une bonne cohérence entre les données expérimentales et les calculs thermodynamiques, nous utiliserons par la suite l'activité en ions fer (+III) ou fer (+II) calculée thermodynamiquement, et non la concentration mesurée expérimentalement.

1.2.6 Réactions ioniques

Les ions ferriques $Fe(OH)_4^-$ peuvent être réduits en ions ferreux $Fe(OH)_3^-$ suivant :



Le potentiel électrochimique d'une telle réaction est fonction du rapport d'activité entre les ions ferriques et les ions ferreux, de l'activité de l'eau et du proton. Sa valeur à 110°C suit l'équation :

$$E = 0,036 + 0,076 \cdot \log(a_{H^+}) - 0,076 \cdot \log(a_{H_2O}) + 0,076 \cdot \log \frac{a_{Fe(OH)_4^-}}{a_{Fe(OH)_3^-}} \quad (1.2.5)$$

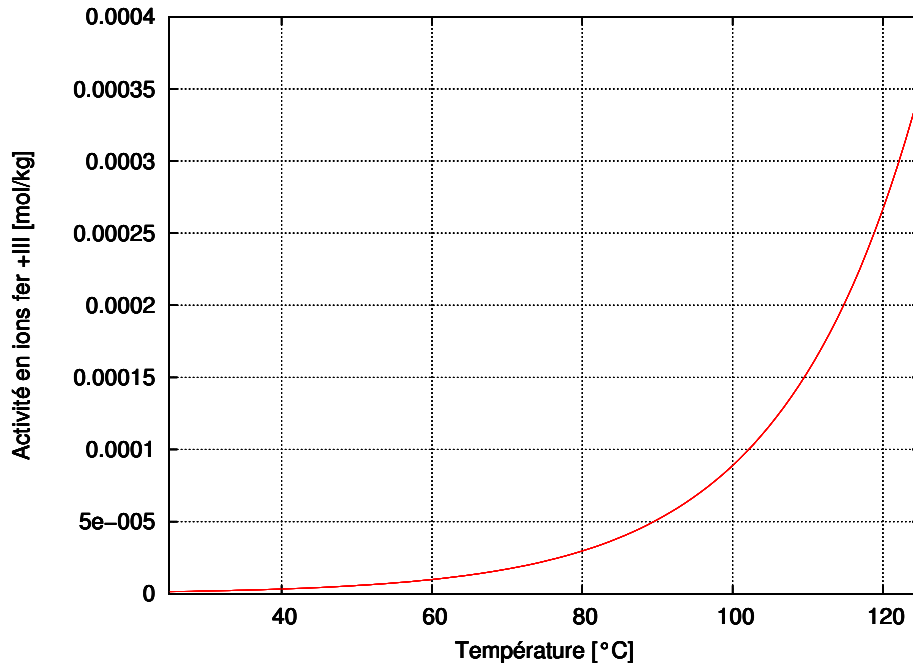
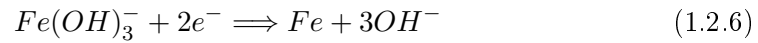


FIG. 1.11: Solubilité de l'hématite dans un mélange eau-soude à 50% massique en fonction de la température.

La réduction des ions ferreux peut conduire à la production de fer métallique suivant :



Le potentiel à 110°C pour cette réaction s'écrit :

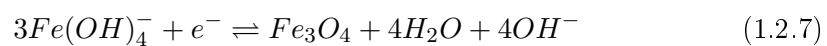
$$E = 0,541 + 0,114 \cdot \log(a_{H^+}) - 0,114 \cdot \log(a_{H_2O}) + 0,038 \cdot \log(a_{Fe(OH)_3^-})$$

La Figure 1.12 décrit l'évolution des potentiels de réduction pour les deux réactions ioniques, pour une activité en ions fer (+III) fixée à la limite de solubilité de l'hématite calculée. Sur le tracé est également mentionné le potentiel de réduction de l'eau en hydrogène à -1,22 V/ENH.

Ce diagramme permet de déterminer l'activité en ions ferreux nécessaire pour pouvoir réaliser la production de fer métallique sans dégagement d'hydrogène, indiquée par un carré sur la Figure 1.12. La valeur limite prédite par le calcul est alors de $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1}$. Compte tenu de la concentration en ions ferriques en équilibre avec l'hématite, la production de fer métallique est thermodynamiquement possible en phase ionique dans les conditions du procédé à l'étude.

1.2.7 Formation de la magnétite par précipitation des ions

Pour un rapport d'activité en espèce dissoute unitaire, on remarque sur le diagramme E-pH présenté en Figure 1.6 que la magnétite n'est pas en équilibre avec les ions fer (+III). Pour connaître les conditions de stabilité de la magnétite, on s'intéresse spécifiquement aux réactions d'équilibre entre la magnétite et les ions. La magnétite peut se former à partir d'ions ferriques $Fe(OH)_4^-$ suivant :



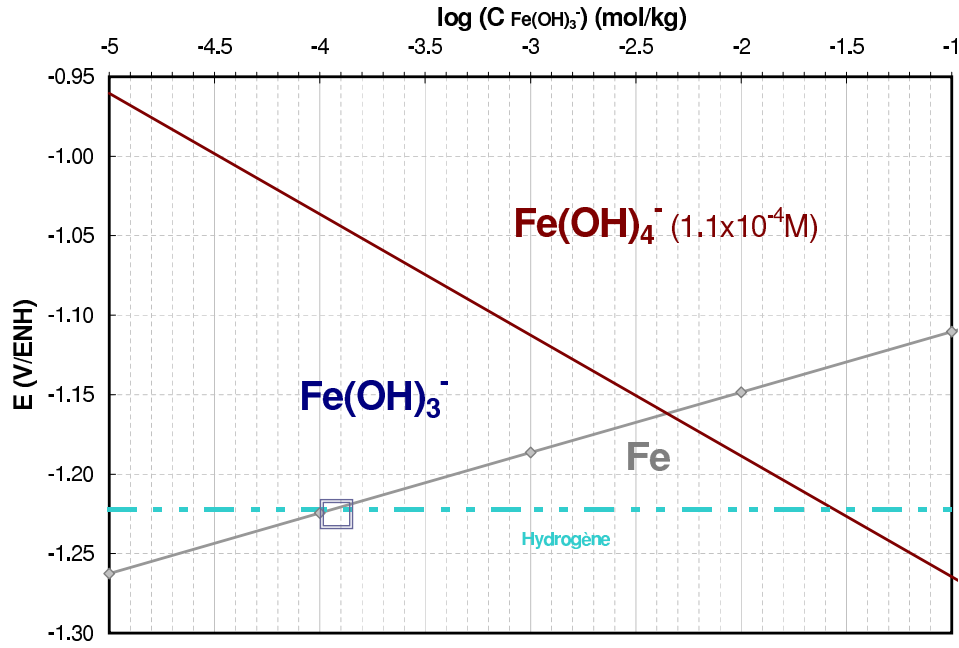
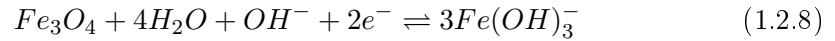


FIG. 1.12: Potentiel électrochimique pour la réduction des ions fer (+II) en fonction de leur concentration, à 110°C et 50% massique de soude avec $a_{H_2O} = 0,15$, $a_{H^+} = 10^{-14,98}$ et une activité de $1,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ en ions Fe^{+III} .

Le potentiel électrochimique à 110°C pour cette réaction est calculé suivant :

$$E = -3,958 + 0,304 \cdot \log(a_{H^+}) + 0,228 \cdot \log(a_{Fe(OH)_4^-}) - 0,608 \cdot \log(a_{H_2O})$$

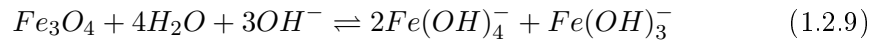
La magnétite peut se réduire en ions ferreux $Fe(OH)_3^-$ selon :



Le potentiel pour cette réaction obéit, à 110°C, à :

$$E = -2,07 + 0,190 \cdot \log(a_{H_2O}) - 0,038 \cdot \log(a_{H^+}) - 0,114 \cdot \log(a_{Fe(OH)_3^-})$$

Les potentiels ainsi obtenus pour une mole de magnétite, il est possible de déterminer la relation numérique entre les activités en ions ferriques et ferreux en équilibre avec la magnétite suivant la réaction :



Le calcul conduit à :

$$a_{Fe(OH)_4^-}^2 \cdot a_{Fe(OH)_3^-} = 10^{-13,6}$$

Grâce à cette relation et à la valeur du potentiel d'équilibre ions ferriques/ferreux (relation 1.2.5), il est possible d'établir les droites d'équilibres électrochimiques entre la magnétite et les ions, comme présenté sur la Figure 1.13.

La formation de la magnétite est donc prévue à une concentration totale en ions supérieure $4,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ d'ions fer, ce qui est très faible. Il faut retenir que la solubilité de la magnétite en présence d'ions ferreux est plus faible que celle de l'hématite, mais que sa précipitation a lieu à un potentiel cathodique. Comme la valeur limite de solubilité de la magnétite est inférieure à celle de l'hématite avec

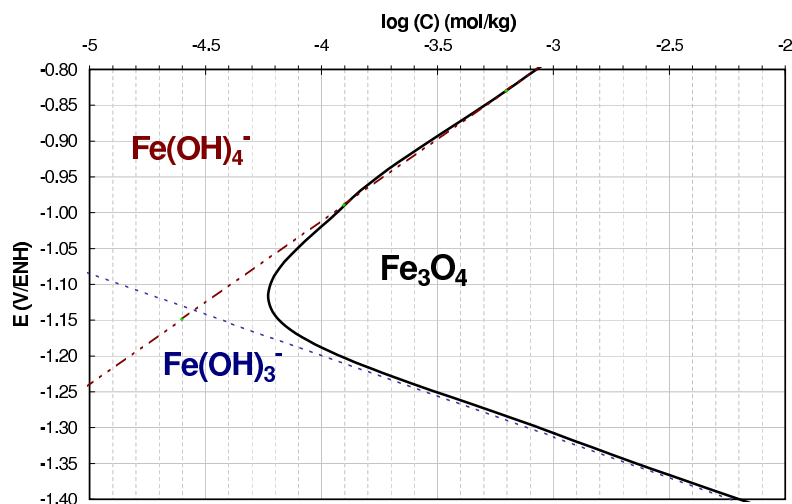


FIG. 1.13: Conditions de précipitation chimique de la magnétite en fonction de l'activité en ions fer (+II) et (+III) à 110°C et 50% massique de soude avec $a_{H_2O} = 0,15$ et $a_{H^+} = 10^{-14,98}$.

les ions ferriques, il n'est pas possible d'observer un équilibre entre les ions ferreux et l'hématite, qui forment de la magnétite. De plus, la magnétite est susceptible de se dissoudre en ions ferreux, si le potentiel qui lui est appliqué est cathodique. À l'inverse, elle peut s'oxyder en ions ferriques pour un potentiel anodique. Dans les deux cas, la concentration en ions fer obtenue peut devenir supérieure à la limite de précipitation.

À ce diagramme d'équilibre de la magnétite avec les ions, on ajoute sur la Figure 1.14 les potentiels de réduction de l'eau et d'électrodéposition du fer à partir des ions ferreux. Dans le domaine des potentiels cathodiques, le potentiel de réduction de l'hydrogène coupe le potentiel de dissolution réductive de la magnétite en ions ferreux (réaction (1.2.8)) à une concentration de $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Cette concentration correspond, à la précision des calculs près, à celle qui permet la production de fer métallique à partir des ions ferreux. Il existe donc un domaine où les ions ferreux peuvent apparaître par dissolution de la magnétite pour être convertis en fer métallique, sans intervention de l'hydrogène. On peut également noter que le potentiel de réduction "directe" magnétite/fer calculé par nos soins est de -1,27 V/ENH, ce qui correspond sur le graphique à une concentration en ions ferreux de $4 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Cette réaction "directe" est donc thermodynamiquement plus difficile que la voie ionique avec production des ions ferreux.

1.2.8 Equilibre complet

Pour pouvoir décrire la totalité des réactions électrochimiques permettant la réduction de l'hématite en fer métallique, on propose d'intégrer l'ensemble des résultats présentés précédemment. Une tentative de représentation est proposée en fonction de l'activité en fer total sur la Figure 1.15. On sait que l'hématite est en équilibre avec les ions ferriques à une activité de $1,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. De plus, dès qu'une activité de $4,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'ions ferreux est présente, l'hématite est instable et précipite en magnétite. Compte tenu du potentiel d'équilibre entre l'hématite et la magnétite (-0,89V/ENH), la magnétite ne sera pas stable en présence d'ions ferriques et d'hématite. On laisse toutefois apparaître les potentiels de formation de

la magnétite à partir des ions fer (+III) car une telle réaction peut se produire en l'absence d'hématite, dans le domaine en grisé.

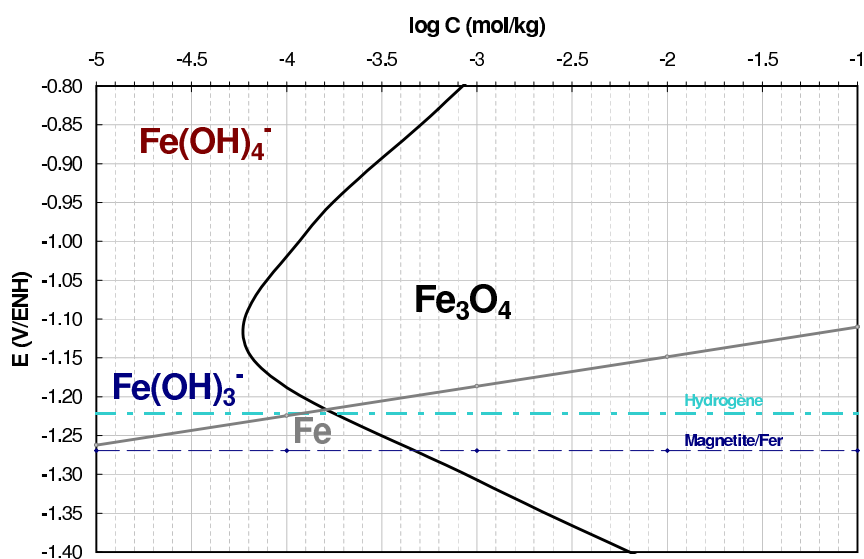


FIG. 1.14: Diagramme potentiel - activité en ions fer en équilibre avec la magnétite à 110°C et 50% massique de soude avec $a_{\text{H}_2\text{O}} = 0,15$ et $a_{\text{H}^+} = 10^{-14,98}$.

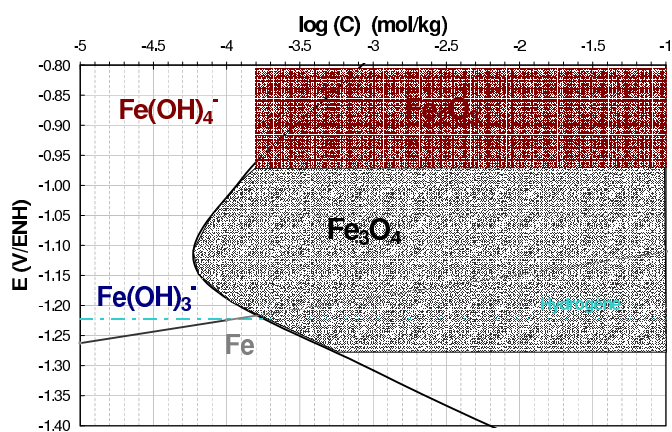


FIG. 1.15: Bilan des équilibres électrochimiques et chimiques à 110°C dans un mélange NaOH - H₂O à 50% mass. avec $a_{\text{H}_2\text{O}} = 0,15$ et $a_{\text{H}^+} = 10^{-14,98}$.

1.3 Conclusions

1.3.1 Réactions de réduction des oxydes en phase solide

Les conditions permettant une conversion des oxydes de fer en métal sont équivalentes à l'application d'une pression partielle en oxygène extrêmement faible, soit quelques 10^{-80} Pa à 100°C. Plus concrètement, on a évalué deux modes d'élimination de l'oxygène envisagés dans l'hypothèse d'une réduction en phase solide.

La réduction par l'hydrogène : une réaction thermodynamiquement possible

La réduction par l'hydrogène est thermodynamiquement possible, mais la très faible différence de potentiel entre la réduction de l'hématite et celle de l'eau empêche toute conclusion thermodynamique définitive. On a vu qu'une très faible pression partielle en hydrogène suffit à convertir l'hématite en magnétite. L'étape de conversion magnétite - fer est possible pour une pression partielle en hydrogène de 0,12 bars.

La réduction directe par transfert d'électrons en phase solide : une réaction favorisée pour les espèces hydratées

Si l'on considère la réaction de réduction en phase solide par transfert d'électrons et faible pression partielle en oxygène, nos calculs permettent de justifier les résultats expérimentaux observés par le passé. Ainsi, ces derniers suggèrent une réduction aisée de l'hydroxyde ferrique. L'utilisation d'une phase plus hydratée favorise en effet thermodynamiquement la réduction, en accord avec le rôle de l'activité de l'eau qui semble limitant dans nos conditions. De plus, une telle réaction est prévue à un potentiel de réduction de l'hématite de 15 mV moins cathodique que celui nécessaire pour produire de l'hydrogène, ce qui peut justifier les rendements faradiques élevés observés lors de la production du fer.

A propos des réactions en phase solide

Ces deux mécanismes ne permettent pas de mettre en évidence les avantages liés à l'utilisation d'un électrolyte fortement concentré et d'une température élevée, pourtant démontrés expérimentalement par le passé. En effet, le dégagement d'hydrogène est plus difficile à forte concentration en soude. La réduction en phase solide est favorisée par une faible température et un pH acide. Ces deux voies réactionnelles sont donc énergétiquement facilitées par l'utilisation d'un électrolyte faiblement alcalin, ce qui va à l'encontre des résultats expérimentaux. Le cas de la réduction dite "directe" ne semble pas envisageable car la faible température, qui favorise énergétiquement la réaction, rend d'autant plus difficile l'élimination par diffusion de l'oxygène du réseau cristallin de l'oxyde.

1.3.2 Mécanisme par voie ionique

Les équilibres thermodynamiques entre les ions et les solides décrits sous la forme de diagrammes E-pH obtenus par nos calculs, correspondent à ceux déjà publiés par le passé. Ceci atteste la validité des calculs utilisés. La solubilité de l'hématite prédite par ces calculs reste très éloignée de celle mesurée expérimentalement, sans

qu'une interprétation fiable de cette différence soit disponible. Néanmoins, et comme la méthode de calcul est validée par la comparaison avec les résultats précédents, on a proposé la prise en compte de l'écart à l'idéalité pour l'électrolyte alcalin, ce qui n'avait pas été réalisé précédemment. Enfin, des diagrammes de stabilité potentiel-activité en ions ont été générés, et permettent un nouveau regard sur les équilibres en solution.

Description

Les réactions en phase aqueuse, établies à partir du diagramme E-pH, puis potentiel-activité, suggèrent une troisième voie thermodynamiquement possible, faisant intervenir l'électrolyte alcalin. Les considérations proposées sont les suivantes :

1. Les ions ferriques en équilibre avec l'hématite peuvent être produits dans un mélange eau-soude à 50% massique avec une activité de $1,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1}$.
2. Ces ions, au contact d'une cathode, se réduisent en ions ferreux. A un potentiel de -1,04 V/ENH, un mélange d'ions ferriques et ferreux équivalent à $7 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ de chaque espèce se forme. Cette réaction de réduction dans ce domaine de potentiel a déjà été observée (cf. partie I, chapitre 6).
3. Dès que la concentration en ions ferreux atteint $4,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot L^{-1}$, la magnétite peut précipiter. Cette précipitation de magnétite est fréquemment mentionnée dans la littérature (cf. partie I, chapitre 6).
4. Partant de cet oxyde conducteur électrique, localisé à proximité de la cathode, l'électrochimie des espèces ioniques peut entrer en concurrence avec un mécanisme de dissolution réductive : la magnétite se dissout d'autant plus en ions ferreux que le potentiel appliqué est cathodique. Si la transformation de la magnétite en fer (II) puis en fer, a déjà été étudiée en milieu acide, le comportement de cet oxyde en milieu alcalin n'a pas été expérimentalement vérifié. Les mesures de solubilité du fer métallique dans la soude concentrée révèlent des concentrations en ions de l'ordre de $10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$, ce qui prouve la possibilité d'une mise en solution de l'élément fer.

En définitive, la succession des étapes ions ferriques/magnétite/ions ferreux/fer reste en permanence au-dessus du potentiel de dégagement d'hydrogène, si l'écart à l'idéalité du solvant est pris en compte.

De l'intérêt du passage en phase ionique et du rôle de l'eau

La voie réactionnelle en phase ionique est favorisée par une température élevée qui permet une dissolution de l'hématite et la présence des ions ferriques, nécessaires au déclenchement de la réduction massive. La quantité d'ions ferriques est d'autant plus importante que la concentration en soude est élevée. A l'inverse, l'utilisation d'une solution très concentrée limite le dégagement d'hydrogène en diminuant l'activité de l'eau. En définitive, ces deux effets conjugués permettent de justifier l'intérêt d'utiliser un électrolyte alcalin à forte concentration. La facilité de réduction observée en partant d'hydroxyde de fer est justifiée par une solubilité plus élevée de cette phase [29], qui permet une réduction en phase uniquement ionique.

1.3.3 Bilan énergétique

Les données obtenues par les calculs thermodynamiques permettent d'exprimer les besoins énergétiques pour la réduction des oxydes de fer.

Dans le cas d'une réaction électrochimique, la tension de décomposition nécessaire U_{cell}^o pour forcer une réaction s'écrit :

$$U_{cell}^o = E_{anode}^o - E_{cathode}^o$$

Le travail nécessaire pour cette réaction est alors $\Delta G^o = n_{e^-} \cdot F \cdot U_{cell}^o$. La quantité d'énergie totale nécessaire à la réaction, en négligeant le travail des forces de pression, est donnée suivant le premier principe par :

$$\begin{aligned}\Delta U &= \delta Q + \delta W \\ \Delta H &= \Delta U + P \cdot V \approx \delta Q + \delta W\end{aligned}$$

Le second principe, en considérant le système comme thermodynamiquement réversible, s'écrit :

$$\Delta S = \frac{\delta Q}{T}$$

Il est ainsi possible d'évaluer la quantité de chaleur nécessaire au système :

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta H - T \cdot \Delta S \\ \delta Q &= (\Delta H - \Delta G)\end{aligned}$$

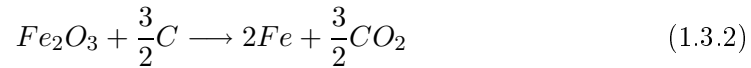
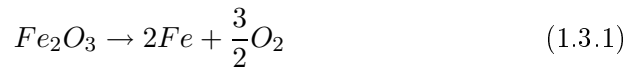
La consommation électrique totale spécifique minimale ($E_{min.}^{elec}$) nécessaire pour réaliser l'électrolyse est calculée selon :

$$\begin{aligned}E_{min.}^{elec} &= \frac{\Delta G^o \cdot 3 \cdot F}{M_{Fe}} \text{ en } J \cdot kg_{Fe}^{-1} \\ &= 1,439 \cdot 10^3 \cdot \Delta G^o \text{ en } kWh \cdot t_{Fe}^{-1}\end{aligned}$$

Afin de mieux appréhender thermodynamiquement les conséquences énergétiques d'une technique telle que l'électrolyse, les grandeurs présentées ci-dessus sont évaluées dans trois configurations anodiques :

- le cas du dégagement d'oxygène sur une anode inerte (procédé alcalin par exemple),
- le cas hypothétique d'une anode en carbone qui s'oxyde en CO_2 ,
- le cas hypothétique d'une anode en carbone qui s'oxyde en CO .

Les réactions globales correspondantes sont :



La Figure 1.16 compare les besoins en énergie électrique pour forcer les trois réactions proposées à température ambiante. Si une anode en carbone était disponible, l'électrolyse conduirait à des besoins énergétiques environ 2 fois moindres que lors de la réalisation du dégagement d'oxygène. Ce gain énergétique provient du contenu en travail de la réaction d'oxydation du carbone qui est important. Dans ce cas, la quantité de CO_2 formée est de $1 \text{ kg} \cdot kg_{Fe}^{-1}$. Pour expliciter la nature des énergies mises en jeu, la Figure 1.17 présente la part d'énergie à apporter sous chacune des formes (chaleur ou travail) en fonction de l'anode utilisée. La grande majorité de l'énergie requise est sous forme de travail dans le cas du dégagement de l'oxygène,

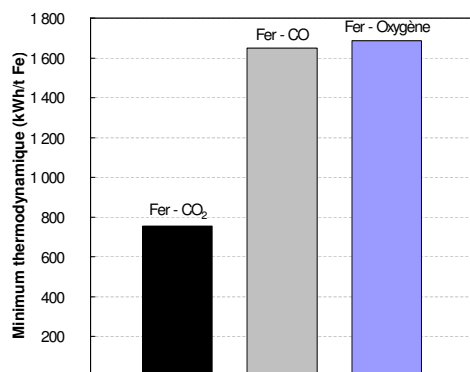


FIG. 1.16: *Quantité d'énergie électrique minimale pour réaliser la décomposition de l'hématite en fer par électrolyse à 25°C.*

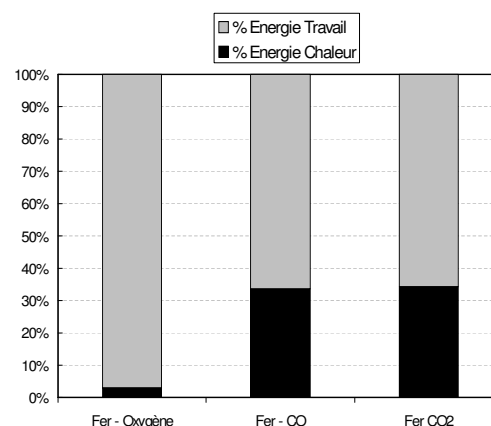


FIG. 1.17: *Forme d'énergie nécessaire pour réaliser l'électrolyse de l'hématite en fer à 25°C.*

contrairement au cas de l'utilisation d'une anode en carbone, pour lequel la part de chaleur atteint 35 %. Ce résultat implique réciproquement que, dans la perspective d'une pile hypothétique fondée sur le CO_2 et l'acier, la source énergétique formée ne fournirait que 65 % d'électricité et 35 % de chaleur, ce qui présente un intérêt pratique limité à 25°C. Dans le cas d'une pile Fer/Oxygène, 95% de l'énergie serait convertie en énergie électrique, disponible pour d'autres applications utilisant cette énergie noble.

Etude expérimentale des réactions électrochimiques des ions fer en milieu alcalin

Introduction

Ce chapitre a pour objet d'évaluer expérimentalement la possibilité de produire du fer métallique à partir d'autres espèces que l'hématite en milieu alcalin, et plus particulièrement des ions. Cet objectif a été fixé suite à la connaissance des mécanismes d'électrodéposition d'autres métaux (zinc, nickel...) en milieu aqueux et à basse température. Pour ces éléments, une étape de mise en solution est réalisée et nécessite des conditions chimiques particulières. Le cas de l'élément fer est singulier puisque, comme le montre le diagramme E-pH, il n'est soluble à l'état oxydé que dans des conditions très précises, déterminées au chapitre 1 et rappelées sur la Figure 2.1 ci-dessous. Compte tenu de ces résultats thermodynamiques, et afin de vérifier leur

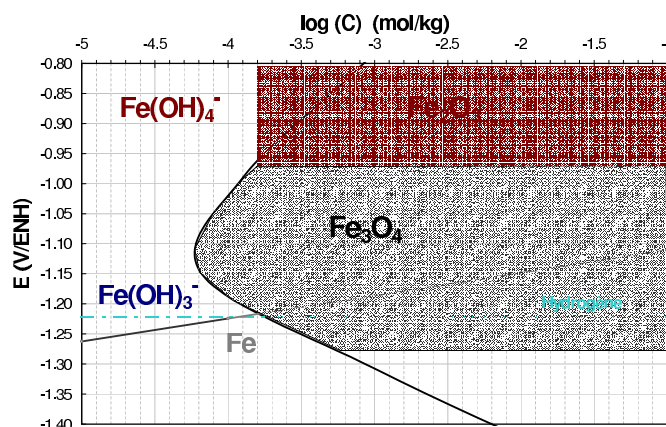


FIG. 2.1: Equilibres électrochimiques et chimiques de l'élément fer dans NaOH 50 % à 110 °C.

réalité physique, le travail expérimental présenté dans cette partie intègre également l'étude de l'oxyde magnétite, dont le rôle semble important dans l'équilibre des espèces ioniques.

La première partie de ce chapitre concerne l'étude de l'équilibre de la dissolution de l'hématite et des réactions électrochimiques de son produit de dissolution, l'ion ferrique $Fe(OH)_4^-$. La deuxième partie est dédiée à la caractérisation de la solubilité de la magnétite. Grâce à la conductivité électrique de cet oxyde, une étude des signaux électrochimiques obtenus par polarisation directe de la magnétite est en effet possible. La troisième et dernière partie étudie la possibilité d'obtenir une solution concentrée en espèces ioniques fer. Cette solution est étudiée dans la perspective d'une production électrochimique du métal, dans les conditions d'alcalinité et de température du procédé à l'étude.

2.1 Dispositif expérimental

L'installation utilisée est conçue pour permettre l'étude électrochimique des réactions des espèces ioniques sur une électrode à disque tournant en graphite. Afin de caractériser la quantité d'espèce fer en solution, un volume important de liquide est utilisé, permettant des prélèvements d'échantillons pour analyse.

2.1.1 Produits chimiques utilisés

L'ensemble des manipulations est conduit en utilisant de l'eau purifiée MilliQ d'une résistivité supérieure à $2\text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$. L'hydroxyde de sodium (NaOH) est fourni par Prolabo avec une pureté supérieure à 97%, contenant jusqu'à 2,5% de carbonate de soude (Na_2CO_3). L'électrolyte étudié est un mélange à 50% massique d'eau et de soude. La source d'hématite (Fe_2O_3) consiste en une poudre (diamètre inférieur à $10\text{ }\mu\text{m}$) fournie par Prolabo, d'une pureté supérieure à 85%. La source de magnétite (Fe_3O_4) est également une poudre (diamètre inférieur à $5\text{ }\mu\text{m}$) fournie par Aldrich, d'une pureté supérieure à 98%. Des électrodes massives en magnétite ont également été étudiées. Elles ont été produites par frittage de la poudre de magnétite Aldrich à 1000°C sous 50MPa pendant 2 heures¹.

2.1.2 Montage expérimental

Pour l'ensemble des manipulations, un montage à trois électrodes immergées dans un réacteur en PTFE de 400mL (Figure 2.2), maintenu à $100\text{-}110^\circ\text{C}$ par circulation d'huile dans une double paroi, est utilisé.

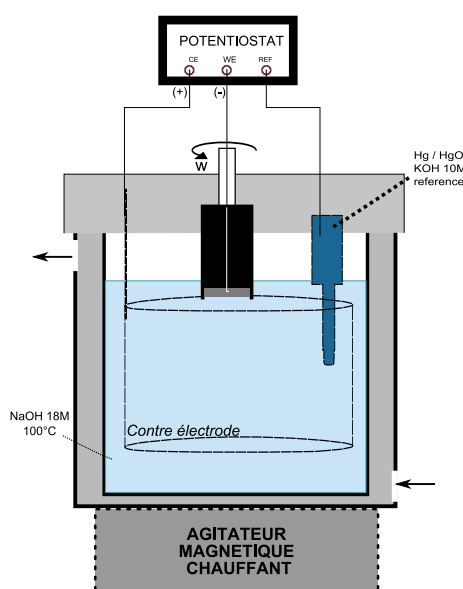


FIG. 2.2: Cellule d'électrolyse utilisée.

- la cathode, sauf dans le cas de l'étude de la magnétite massive, est un disque tournant en graphite (Carbone Lorraine EL+50PT) d'une surface active de 1 cm^2 ,

¹Le LSG2M à Nancy, UMR-7584, CNRS-INPL, UHP a réalisé le frittage de la magnétite.

- l'anode est soit un cylindre en platine d'une surface de 50 cm^2 , soit un cylindre d'acier doux de 130 cm^2 ,
- l'électrode de référence est une électrode au Mercure/Oxyde Mercureux ($\text{Hg}|\text{HgO}$) dans de la potasse KOH 10M ($E^\circ(110^\circ\text{C}) = 0,016\text{V}/\text{ENH}$, calculé à partir du potentiel standard du couple et de la concentration en potasse [163]). Cette électrode est placée dans une allonge également remplie de KOH 10M. Le potentiel de cette référence est vérifié avant et après manipulation par rapport à une électrode au calomel saturée ($E^\circ(25^\circ\text{C}) = 0,245\text{V}/\text{ENH}$) dans une solution de KOH 10M à 25°C . Les potentiels expérimentaux présentés dans ce chapitre sont convertis dans l'échelle normale à hydrogène mais ne sont pas corrigés de la chute ohmique.

L'ensemble du montage électrochimique est contrôlé par un potentiostat Solartron 1286 piloté par un logiciel LabView développé au laboratoire. L'acquisition du potentiel des électrodes est rendue possible grâce à un oscillographe Nicollet.

Un léger bullage d'azote ainsi qu'un couvercle en PTFE permettent de limiter l'influence de l'oxygène sur les réactions chimiques et électrochimiques.

Lors de l'étude des espèces ioniques en équilibre avec les oxydes, on utilise un réservoir en verre (type cristalliseur) de 6 cm^3 recouvert d'un filtre en cellulose (diamètre des pores de $1\mu\text{m}$), contenant environ 10 grammes de solide et rempli du mélange eau-soude à 50% massique.

2.1.3 Techniques d'analyse et d'observation

Analyse de la phase ionique

L'analyse chimique de la teneur en fer dissous de la phase liquide est réalisée en prélevant des échantillons d'électrolyte in-situ de 2 mL. Cette solution alcaline et chaude est immédiatement versée dans 50 mL d'acide chlorhydrique 2M pour obtenir une solution acide. La quantité de fer en phase dissoute est ensuite déterminée par torche à plasma couplée à un détecteur à spectrométrie d'émission optique (ICP-AES) en utilisant des étalons. Ces derniers sont réalisés suivant le même protocole que l'échantillon, mais avec ajout de quantité connue de fer dissous.

Détermination des rendements

Les rendements faradiques sont déterminés par dissolution directe du dépôt résultant d'une manipulation, en milieu HCl 2M. Les échantillons liquides ainsi obtenus sont analysés par la technique ICP-AES présentée précédemment, en partant dans ce cas directement d'étalons en milieu HCl 2M. Les pertes de masse de l'anode en fer (§ 2.4.1) sont mesurées grâce à une balance précise au milligramme.

Observations

Les observations sont réalisées grâce à un microscope électronique à balayage JEOL JSM-840 sous un faisceau à 15kV.

2.2 Identification et quantification des ions fer en équilibre avec l'hématite

Cette partie a pour objectif d'évaluer la quantité d'ions en équilibre avec l'hématite, dans les conditions d'oxydo-réduction normales, imposées par l'équilibre avec l'air ambiant. Les réactions électrochimiques possibles à partir d'une telle solution sont également étudiées, dans la perspective de l'électrodéposition du fer métallique.

Les expériences ont été réalisées en présence de poudre d'hématite confinée dans un réservoir placé au bas du réacteur d'électrolyse, comme présenté sur la Figure 2.3. L'équilibre de dissolution dans le réacteur est obtenu grâce à un filtre permettant

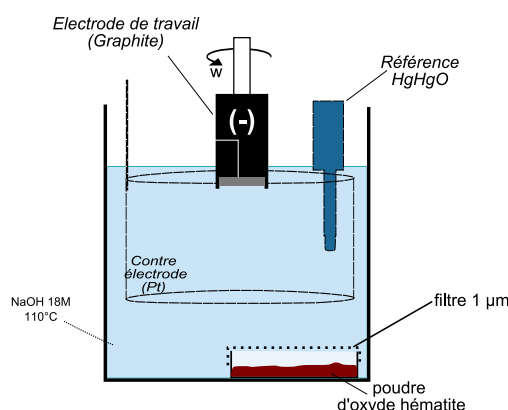


FIG. 2.3: Configuration utilisée pour étudier les ions en équilibre avec l'hématite.

l'échange ionique entre le sein de la solution et le réservoir.

2.2.1 Dissolution de l'hématite

Connaissant les résultats de la littérature (cf. partie I, chapitre 6), la quantité d'ions en équilibre avec l'hématite a été mesurée, sans déterminer la cinétique de dissolution, déjà connue [29]. Après 3h, une concentration en ions fer dissous de $2,46 \cdot 10^{-3} M$ est mesurée dans le mélange eau-soude à 50% et 110°C. Ce résultat est en accord avec les résultats publiés par le passé, et sera utilisé par la suite comme valeur de la solubilité de l'hématite dans les conditions d'étude pour les calculs de cinétiques électrochimiques.

2.2.2 Etude électrochimique d'une solution saturée d'ions ferriques, en équilibre avec l'hématite

L'étude électrochimique fait appel à la technique de voltampérométrie qui consiste à mesurer les cinétiques des réactions se produisant à l'électrode sous l'effet d'une modification du potentiel. Il est alors possible d'identifier les réactions ayant lieu et ainsi les espèces présentes en solution. La quantification des espèces réactives est plus aisée en faisant varier la vitesse de rotation de l'électrode tournante ce qui modifie le transfert de matière. Enfin, l'électrodéposition du fer métallique à partir de la solution est spécifiquement étudiée grâce à des expériences à courant imposé (chronopotentiométrie).

Voltampérogrammes

On présente sur la Figure 2.4 le signal voltampérométrique obtenu sur une électrode à disque tournant en graphite. L'électrolyte est la solution saturée en ions fer en équilibre avec l'hématite. Le balayage en tension est réalisé pour diverses limites cathodiques allant de -0,83 à -1,35 V/ENH. La limite anodique est fixée à -0,25 V/ENH. Le tracé présenté est obtenu après deux balayages nécessaires pour atteindre une bonne reproductibilité des signaux.

Le signal observé dans l'électrolyte exempt d'ions montre que jusqu'à un potentiel

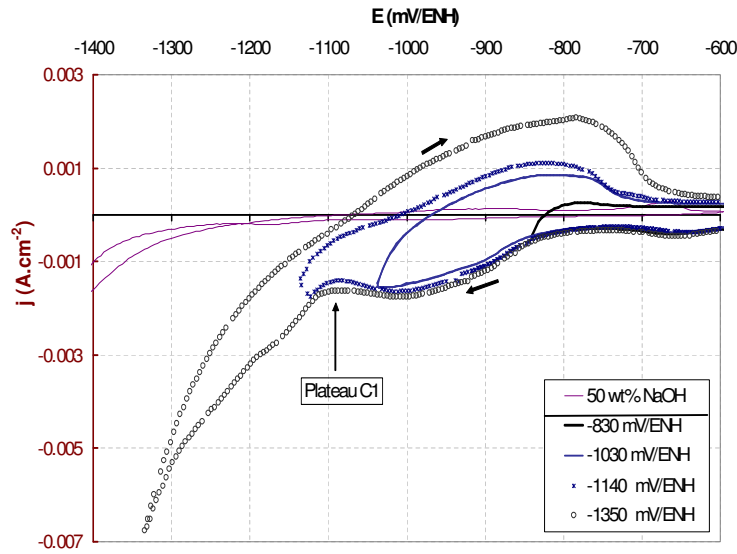


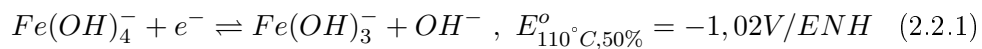
FIG. 2.4: Voltampérogramme d'un disque de graphite à 1000 tr/min dans un mélange eau-soude à 50% massique contenant $2,46 \cdot 10^{-3}$ M d'ions fer. $T=110^\circ\text{C}$. Vitesse de balayage de $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

de -1,3 V/ENH, une très faible réaction de réduction est observée sur le graphite à une densité de courant de $2 \cdot 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$. Au delà de -1,3 V/ENH, la densité de courant cathodique devient plus élevée, sans toutefois prendre la forme d'un mur.

Dans le cas de l'électrolyte saturé d'ions fer en équilibre avec l'hématite, un plateau réactionnel C1 apparaît entre -0,8 et -1,1 V/ENH, conjugué à une bosse anodique autour de -0,8 V/ENH. Pour un potentiel plus cathodique que -1,14 V/ENH, le signal de courant atteint des densités de courant plus élevées, donnant en retour une bosse anodique prononcée.

Le plateau à $2 \cdot 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ mesuré en l'absence d'espèces fer en solution correspond à la réduction de l'oxygène dissous résiduel, comme mentionné dans le chapitre 5 de la partie I. Au delà de -1,3V/ENH, le dégagement d'hydrogène est observé.

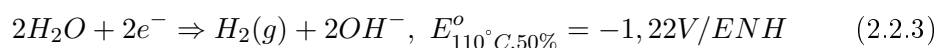
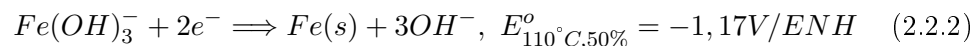
En présence d'ions, l'étude thermodynamique (chapitre 1) prévoit que dans la gamme de potentiel -0,8 à -1,1 V/ENH, la réduction des ions ferriques (+III) en ions ferreux (+II) est possible suivant la réaction (2.2.1)².



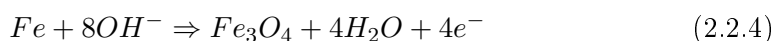
Le plateau C1 correspond à cette réaction, comme déjà observé par Armstong et Bauhroo [164]. Le courant cathodique beaucoup plus élevé mesuré pour les valeurs de

²Les potentiels thermodynamiques donnés dans ce paragraphe sont calculés en tenant compte du coefficient d'activité du solvant, pour un rapport en espèce ionique de 1 et une activité en ions de $3 \cdot 10^{-3}\text{M}$.

potentiel inférieures à -1,14 V/ENH correspond à la réduction de l'eau en hydrogène (2.2.3) et/ou à la production du fer métallique (2.2.2), comme déjà mentionné par Armstrong et Bauhroo [164] ou Bouzek et al [97].



La bosse anodique observée lors de l'inversion du sens de balayage correspond à l'oxydation du fer métallique, et est fréquemment observée lors de l'étude des processus de corrosion du fer en milieu alcalin [165]. La forme de ce signal peut être due à la disparition du réactif (le fer dans ce cas) ou à l'inhibition de l'électrode par une espèce adsorbée. A une température inférieure à 65°C, ce signal correspond à l'oxydation du fer en hydroxyde ferreux [108]. Dans les conditions de température étudiées, l'hydroxyde est instable et une couche de magnétite se forme à l'issue de la bosse anodique [111]. Il faut donc considérer la réaction globale (2.2.4) :



En référence aux calculs thermodynamiques, au delà de -1,27 V/ENH, la magnétite est instable et s'oxyde en ions ferriques, puis forme un oxyde de fer isolant (hématite ou goethite) si la concentration en ions est supérieure à $4,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot L^{-1}$. Une limitation des réactions électrochimiques à l'électrode est alors observée car la couche d'oxyde hématite est isolante.

Influence du transfert de matière

Pour quantifier l'influence des quantités de matière sur la cinétique des réactions, la vitesse de rotation de l'électrode a été modifiée. L'influence du transfert de matière sur le signal électrochimique en voltampérométrie enregistrée à $2 \text{ mV} \cdot s^{-1}$ est présentée sur la Figure 2.5. Cette vitesse de balayage, plus faible que dans le cas précédent, conduit à des signaux électrochimiques mieux résolus pour le balayage anodique. La Figure 2.5 montre que les signaux cathodiques sont légèrement accentués lorsque la vitesse de rotation augmente, en accord avec une limitation de la cinétique des réactions par le transfert de matière. Pour la même vitesse de rotation que lors du voltammogramme précédent (Figure 2.4), on distingue non plus une mais deux bosses anodiques à -0,95 V/ENH (A2) et -0,85 V/ENH (A1) lors du balayage en retour.

L'augmentation de la densité de courant des signaux peut être représentée selon l'approche de Koutecky-Levich [166] :

$$j^{-1} = j_{trans.}^{-1} + j_{diff.}^{-1} \quad (2.2.5)$$

avec

$$j_{diff.} = 0,62 \cdot n_{e-} \cdot F \cdot C_b \cdot D^{2/3} \cdot \nu_L^{-1/6} \cdot \omega^{1/2} \quad (2.2.6)$$

et

$$j_{trans.} = f(E)$$

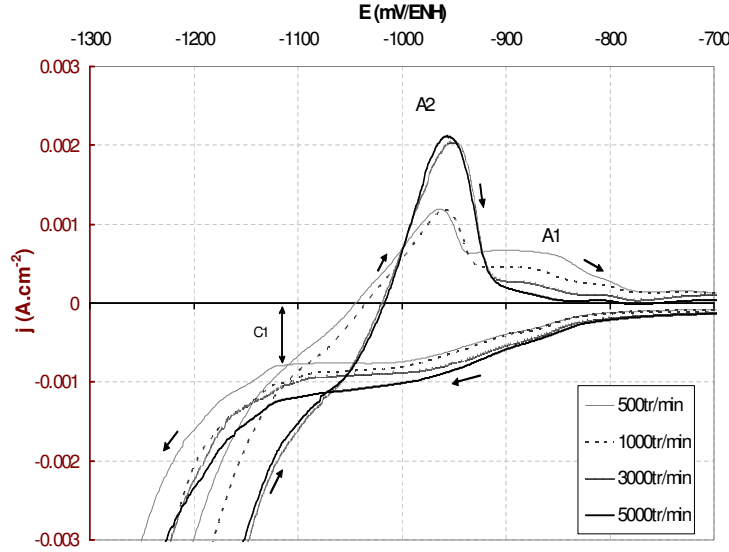
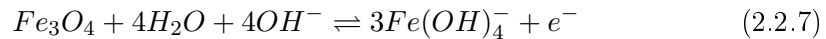


FIG. 2.5: Influence de la vitesse de rotation du disque de graphite sur les voltampérogrammes dans un mélange eau-soude à 50% massique contenant $2,46 \cdot 10^{-3} M$ d'ions fer. $T=110^\circ C$. Vitesse de balayage de $2 mV \cdot s^{-1}$.

Pour le plateau C1, le tracé j^{-1} vs $\omega^{-0,5}$ est cohérent avec l'existence d'une seule réaction en limitation diffusionnelle, dont la composante est indépendante du potentiel, comme présenté dans la Figure 2.6. Dans l'hypothèse de la réaction en phase ionique $Fe(+III)/Fe(+II)$ (2.2.1), la valeur de la pente permet d'évaluer un coefficient de diffusion D , moyennant la connaissance des propriétés physico-chimiques de l'électrolyte (cf. partie I) à $110^\circ C$ ($\nu_L = 1,5 \cdot 10^{-6} m^2 \cdot s^{-1}$), la concentration en ions ($C_b = 2,46 mol \cdot m^{-3}$) et le nombre de moles d'électron échangées ($n_{e-} = 1$). On évalue alors $D_{Fe(OH)_4^-} \simeq 1,9 \cdot 10^{-9} m^2 \cdot s^{-1}$. Cette valeur est comparable à celle déterminée par Armstrong et Bauhroo [164] ($D = 7 \cdot 10^{-10} m^2 \cdot s^{-1}$) lors de leur étude par la méthode disque-anneau de l'électrochimie des ions fer en milieu alcalin (KOH 10M et $25^\circ C$). La valeur de l'ordonnée à l'origine du tracé de Koutecky-Levich sur la Figure 2.6 augmente avec le potentiel, en accord avec une limitation partielle des cinétiques des réactions par le transfert électronique. Le signal cathodique du voltammogramme (Fig. 2.5), au delà de $-1,14 V/ENH$ n'a pu être représenté selon cette approche de façon satisfaisante, en raison de l'existence de deux réactions parallèles dans cette gamme de potentiels. L'influence de la vitesse de rotation sur les signaux anodiques est délicate à interpréter car les réactions observées sont héritées du balayage cathodique précédent. Ainsi, l'augmentation du signal anodique A2 est en accord avec les signaux cathodiques plus marqués, qui suppose une plus grande quantité de fer métallique sur l'électrode. Le signal A2 est alors dû à l'oxydation du fer métallique en magnétite. Le signal A1 peut être attribué à la dissolution oxydante (2.2.7) de la magnétite pour produire des ions ferriques :



Le signal diminue si la quantité d'ions ferriques à l'électrode augmente, ce qui correspond au cas des vitesses de rotation élevées.

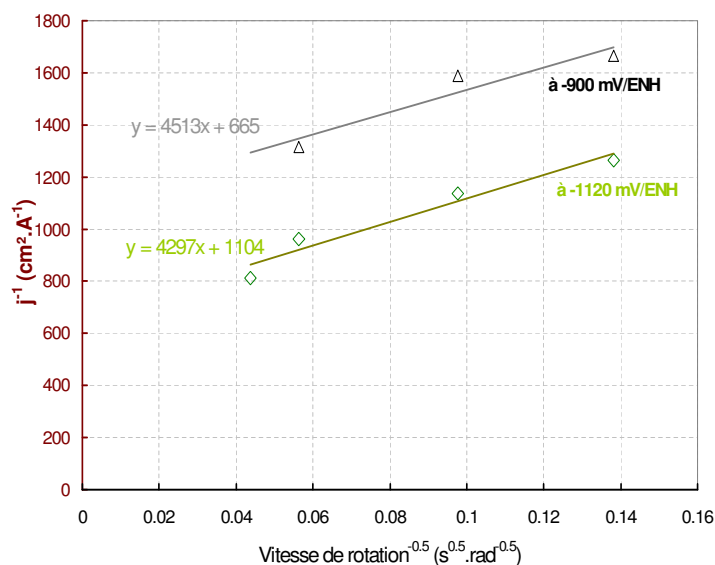


FIG. 2.6: Tracé de Koutecky-Levich pour le plateau C1 de la Figure 2.5, à deux potentiels.

Etude de l'électrodéposition en fer métallique

Grâce à des manipulations à potentiel imposé (chronoampérométrie), l'étude spécifique du signal électrochimique cathodique apparaissant sous la forme d'un "mur" dans les voltammogrammes est réalisée. Le tableau 2.1 regroupe les densités de courant moyennes observées et les rendements faradiques correspondant à chaque potentiel imposé. Les rendements faradiques sont faibles mais non nuls. Ainsi, la

Potentiel imposé (mV/ENH)	Densité de courant moyenne (A · cm ⁻²)	Rendement (%)
-1150	0,00075	3
-1200	0,0026	5
-1250	0,0052	8
-1300	0,0134	1,4
-1400	0,0216	1,6

TAB. 2.1: Résultats de l'étude chronoampérométrique pour un mélange eau-soude à 50% massique et à 110°C. La vitesse de rotation de la cathode est de 2500 tr/min. $Q \sim 10 \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2}$.

surface de la cathode après électrodéposition est présentée sur la Figure 2.7. Des cristaux de fer agrégés en amas d'une taille d'environ 1 μm sont observés.

2.2.3 Bilan

Les mesures de solubilité et l'analyse électrochimique proposées confirment les résultats antérieurs quant à la dissolution de l'hématite en ions $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$. La concentration en ions ferriques ($2,46 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) est suffisante pour que la réaction de production des ions ferreux $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$ soit détectée à partir d'un potentiel de -0,8 V/ENH. Cette faible concentration permet de produire du fer métallique à un potentiel de -1,25 V/ENH mais la réaction est grandement défavorisée vis à vis du dégagement d'hydrogène. Afin de définir avec plus de précision les conditions per-

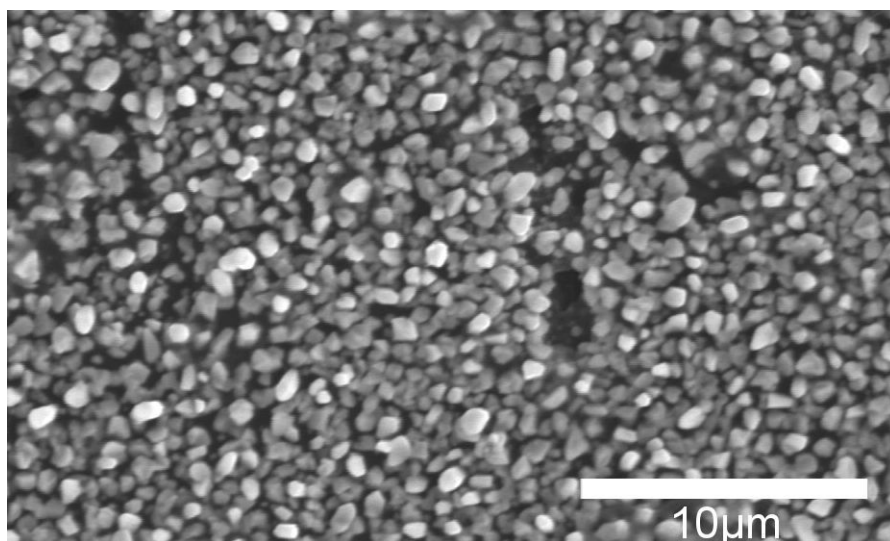


FIG. 2.7: *Surface de la cathode en graphite après chronoampérométrie à -1,25 V/ENH.*

mettant l'intervention d'une réaction en phase ionique, on étudie par la suite d'autres modes de production des ions.

2.3 Etude chimique et électrochimique de la magnétite

La magnétite apparaît selon nos calculs thermodynamiques comme une espèce intermédiaire possible entre l'oxyde hématite et le fer métallique. Sa stabilité en milieu alcalin concentré et à une température de 100°C s'avère thermodynamiquement dépendante des conditions d'oxydo-réduction. Cette étude précise dans un premier temps la solubilité de la magnétite sous deux formes, divisée et massive, dans des conditions normales d'oxydation, en équilibre avec l'air ambiant. Dans un second paragraphe, l'étude des réactions électrochimiques des solutions obtenues par dissolution chimique de la magnétite est proposée. Le troisième paragraphe concerne l'étude des réactions d'une électrode en magnétite massive, rendue possible grâce aux propriétés de conduction électrique de cet oxyde.

2.3.1 Mesure de la solubilité de la magnétite

Cette mesure est réalisée dans la perspective de préciser la quantité d'ions fer en équilibre avec l'oxyde magnétite et de vérifier ainsi les calculs thermodynamiques présentés au chapitre 1.

Cas des poudres

La configuration expérimentale est identique à celle mise en oeuvre pour l'étude de l'équilibre de dissolution de l'hématite en poudre (Figure 2.8), et permet notamment de mesurer l'évolution de la concentration en ions fer en équilibre avec une poudre de magnétite. La Figure 2.9 présente les mesures de concentration en espèce dissoute obtenues. La valeur maximale atteinte est de $1,76 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Cette valeur est légèrement plus faible que celle obtenue pour l'hématite, ce qui est en accord avec les calculs thermodynamiques présentés au chapitre 1.

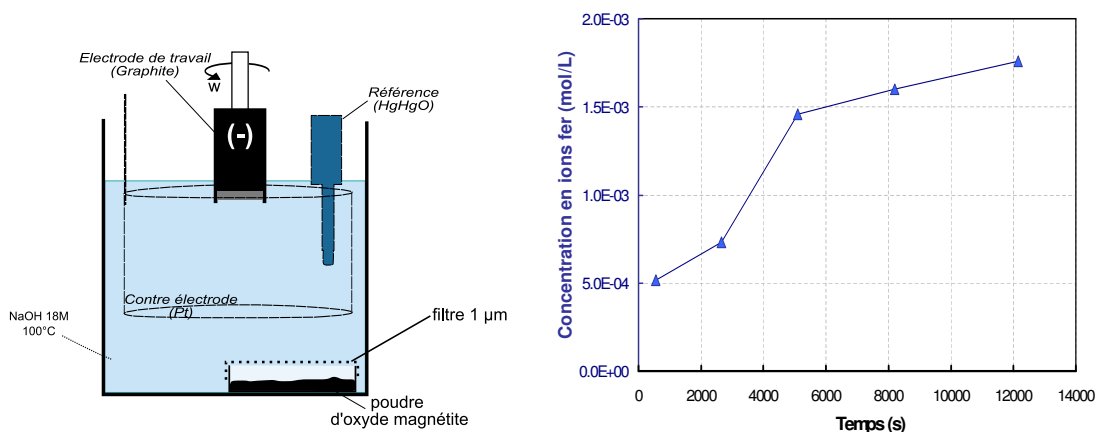


FIG. 2.8: Configuration utilisée. $V=400 \text{ mL}$.

FIG. 2.9: Concentration en ions fer en fonction du temps. 12 g. de poudre de Fe_3O_4 , 50% NaOH, 110°C.

Cas d'une électrode massive

En effectuant une expérience de dissolution similaire, avec une électrode massive en magnétite dont seule une surface définie est exposée à l'électrolyte (Figure 2.10),

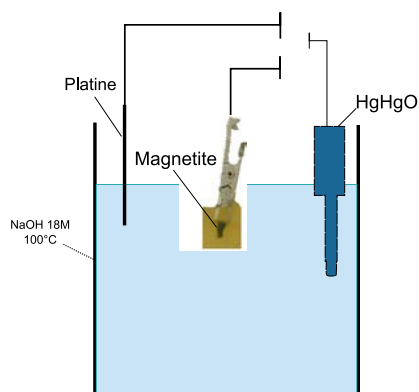


FIG. 2.10: Configuration utilisée.
V=400 mL.

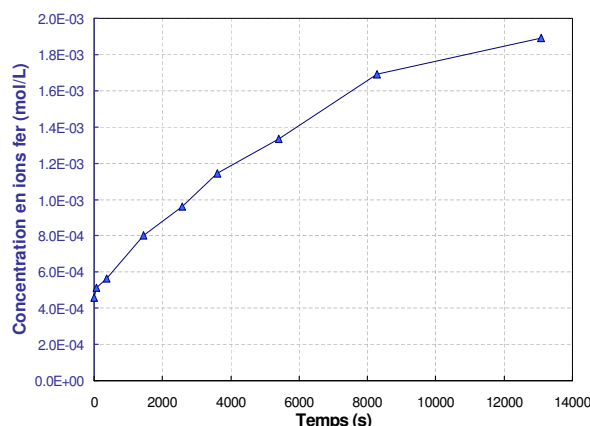


FIG. 2.11: Concentration en ions fer en fonction du temps. Electrode en Fe_3O_4 , NaOH 50% et à $110^\circ C$, Surface exposée de 1 cm^2 .

on obtient le profil de dissolution présenté en Figure 2.11. Une électrode de platine et une électrode de référence sont utilisées pour étudier l'équilibre entre les espèces ferriques et ferreuses³ et mesurer le potentiel électrochimique de la magnétite lors de sa dissolution chimique. Chaque mesure de potentiel est réalisée indépendamment. La valeur de la concentration en ions en régime permanent est comparable à celle mesurée lors de l'utilisation de poudres.

La surface de la magnétite avant et après manipulation, présentée sur la Figure 2.12, fait apparaître les joints entre les particules de magnétite frittées ainsi que des plans de dissolution préférentielle. Cette observation prouve que la magnétite est chimiquement stable en milieu alcalin concentré, en équilibre avec des espèces ioniques à une concentration de l'ordre de $1,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$. Elle ne subit pas de dismutation en fer métallique, contrairement à l'hydroxyde ferreux. On présente sur la Figure 2.13 une mesure du potentiel de l'électrode en magnétite en fonction du temps, lors de sa dissolution chimique par couplage avec une électrode de platine. On remarque que dans ce cas, la concentration en ions reste faible et que le potentiel de la magnétite est très cathodique ($-1,05\text{ V/ENH}$).

³En fonction du rapport de concentration entre les ions ferriques et ferreux, le potentiel du couple redox $\frac{Fe^{+III}}{Fe^{+II}}$ doit être supérieur à $-1,03\text{ V/ENH}$ (resp. inférieur) si le rapport de concentration est supérieur (resp. inférieur) à l'unité (cf. chapitre 1 de cette partie, paragraphe 1.2.6).

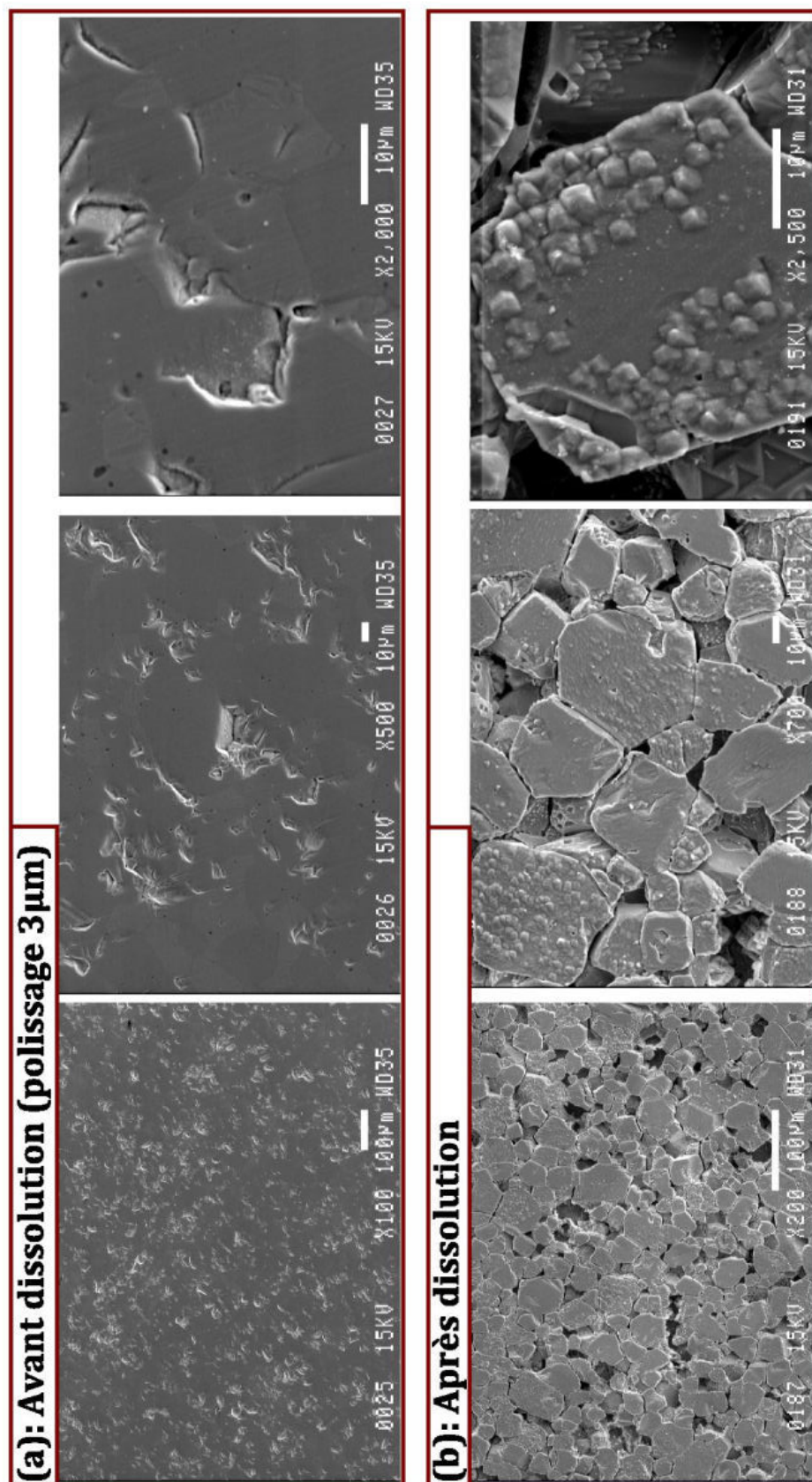


FIG. 2.12: Surface de la magnétite avant (a) et après (b) son séjour dans l'électrolyte. Surface exposée de 1 cm^2 .

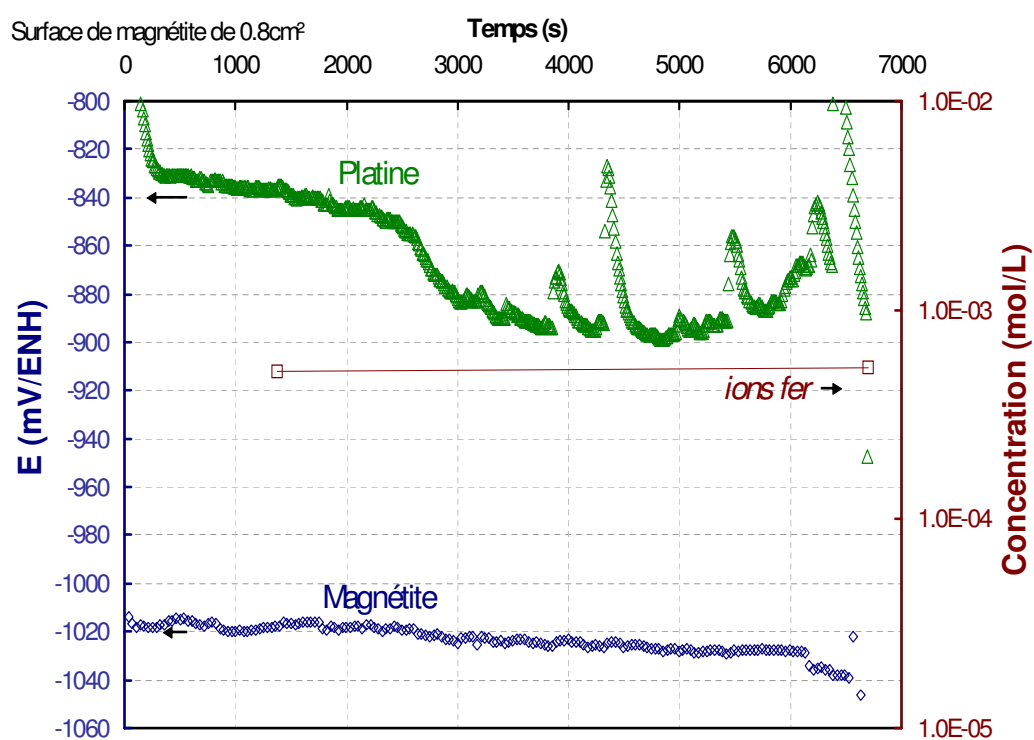


FIG. 2.13: Evolution des potentiels et de la concentration en ions lors de la dissolution d'une électrode massive en magnétite.

2.3.2 Caractérisation électrochimique d'une solution contenant des ions fer en équilibre avec une poudre de magnétite

Voltampérogrammes

A partir d'une solution obtenue par dissolution de la magnétite en poudre à $1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, il est possible de caractériser électrochimiquement la nature des ions en solution. On présente ainsi en Figure 2.14 le voltampérogramme obtenu sur une électrode à disque tournant en graphite. Le balayage cathodique présente un plateau C1

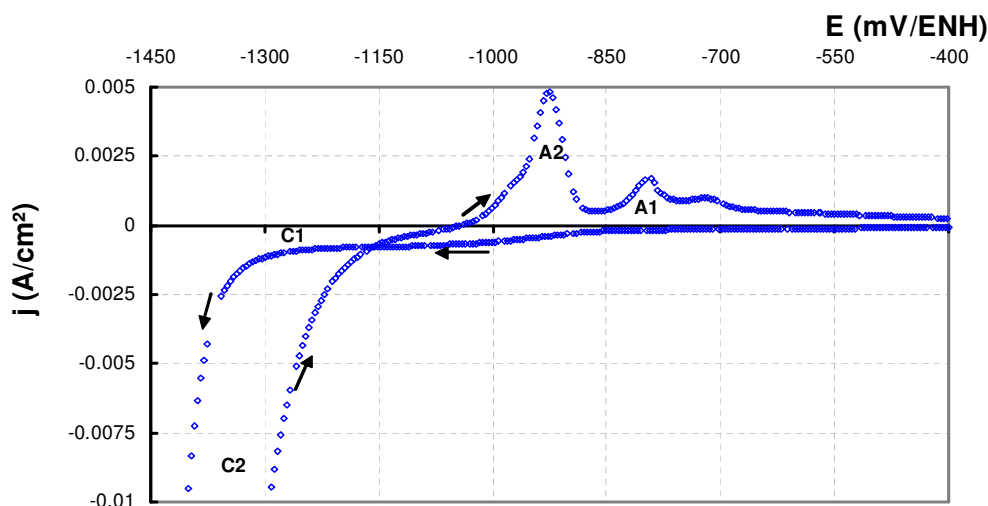


FIG. 2.14: Voltampérogramme d'un disque de graphite à 1000 tr/min dans un mélange eau-soude à 50% massique contenant $1,8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ d'ions fer. $T=110^\circ\text{C}$. Vitesse de balayage de $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

de -0,85 à -1,3 V/ENH et un "mur" C2 (à -1,35 et -1,25 V/ENH respectivement à l'aller et au retour) dont l'intensité est plus importante lors du balayage retour. Deux bosses anodiques caractéristiques A2 et A1 sont détectées à -0,925 et -0,825 V/ENH respectivement. Le voltammogramme présente donc qualitativement les mêmes signaux que ceux observés dans le cas d'une solution saturée d'espèce ionique en équilibre avec l'hématite.

Effet du transfert de matière

L'influence du transfert de matière sur les réactions est présentée sur la Figure 2.15. Une augmentation de la densité de courant est constatée pour l'ensemble des réactions. L'interprétation par le tracé de Koutecky-Levich, présentée dans la Figure 2.16, confirme la limitation des vitesses réactionnelles par le transfert de matière.

En prenant en compte les résultats des calculs thermodynamiques et les résultats précédent pour une solution ionique en équilibre avec la magnétite, on attribue le plateau C1 à la réduction des ions ferriques (1 électron échangé). Le pic A2 correspond à l'oxydation du fer métallique en ions ferreux ou en magnétite. Le pic A1 est dû à l'oxydation des ions ferreux ou de la magnétite en ions ferriques. Compte tenu de ces hypothèses, de la concentration en ions de $1,8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ et des propriétés physicochimiques du milieu ($\nu_L = 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), on aboutit à un coefficient de diffusion de $D_{\text{Fe}(\text{OH})_4^-} = 3,4 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à partir des données du plateau C1. Compte-tenu des imprécisions de mesure, ce résultat est en accord avec ceux obtenus

à partir d'une solution d'ions ferriques en équilibre avec l'hématite.

Les résultats obtenus à partir des pics anodiques sont sujets à caution car issus de l'histoire de l'électrode au cours du balayage cathodique. Ainsi, la production de fer conduit à une augmentation de la surface de la cathode dans des proportions suffisantes pour modifier le courant total qui traverse l'électrode. Plus cette réaction est importante, plus le signal anodique correspondant sera élevé, sans que l'on puisse dire si le transfert de matière est directement responsable de cette modification de courant.

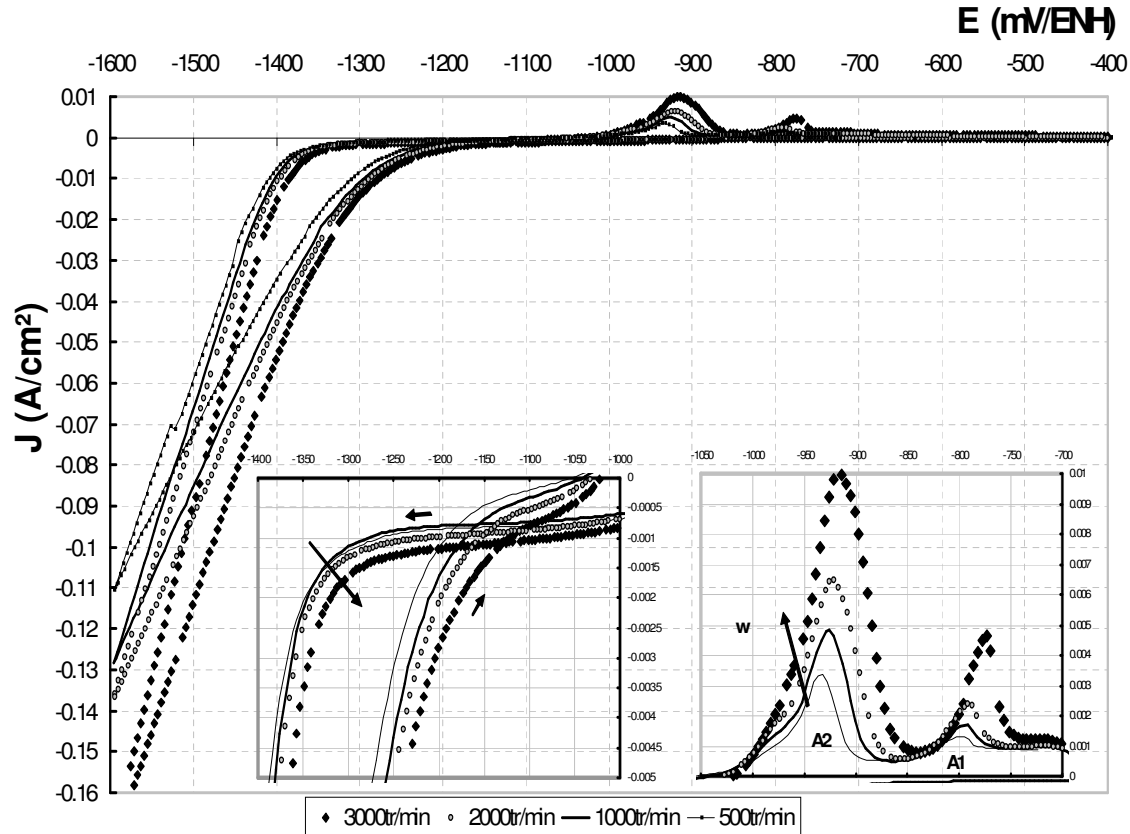


FIG. 2.15: Influence de la vitesse de rotation du disque de graphite sur les voltampérogrammes dans un mélange eau-soude à 50% massique contenant $1,8 \cdot 10^{-3}$ M d'ions fer. $T=110^\circ\text{C}$. Vitesse de balayage de $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

Electrodéposition en fer

On considère les domaines correspondant à la réaction de réduction des ions ferriques en ions ferreux (charge Q_{C1} , entre $[-0,65 \text{ à } -1,13]$ V/ENH), celui du dégagement d'hydrogène parallèlement à la réduction des ions ferreux en fer (charge Q_{C2} , entre $[-1,13 \text{ à } -1,58]$ puis $[-1,58 \text{ à } -1,16]$ V/ENH), et ceux correspondant aux deux pics anodiques (charges Q_{A2} , entre $[-1 \text{ à } -0,825]$ V/ENH et Q_{A1} , entre $[-0,825 \text{ à } -0,68]$ V/ENH). La charge attribuée à chacune des réactions peut alors être calculée. La variation des rapports de charges en fonction de la vitesse de rotation est présentée sur la Figure 2.17. Le rapport entre la charge du pic anodique Q_{A2} et celle du "mur" Q_{C2} est inférieur à 1% ce qui implique une efficacité médiocre pour la production en

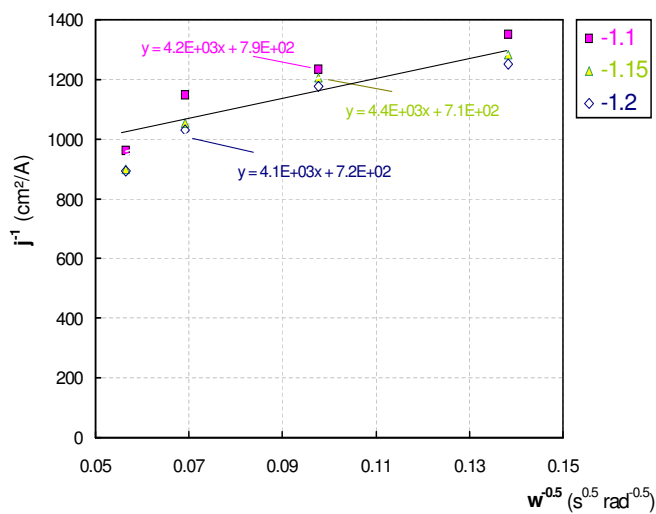


FIG. 2.16: Tracé de Koutecky-Levich pour le plateau C1 à trois potentiels (en V/ENH) de la Figure 2.15.

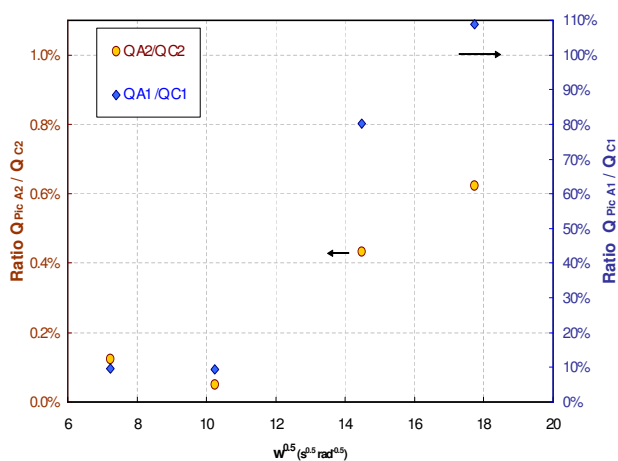


FIG. 2.17: Evolution du ratio entre les charges pour les réactions (1) et (2) en fonction de la vitesse de rotation.

fer métallique, en accord avec la faible concentration en ions et les résultats obtenus dans le cas de l'équilibre ionique de l'hématite. Le rapport entre le pic A1 et le plateau C1 n'atteint l'unité qu'aux vitesses de rotation élevées.

2.3.3 Etude électrochimique d'une électrode en magnétite

Les calculs thermodynamiques prédisent que la magnétite peut devenir instable vis à vis des ions, du fer métallique ou de l'hématite en fonction du potentiel qui lui est appliqué ou des conditions oxydo-réductrices. Ce paragraphe explicite les signaux électrochimiques observés sur une électrode en magnétite pour évaluer les réactions possibles à partir de cette phase.

Electrode fixe verticale

VOLTAMMOGRAMME. Grâce à l'utilisation d'une électrode en magnétite massive obtenue par frittage de poudre, les réactions électrochimiques de cet oxyde ont été étudiée. La configuration est alors similaire à celle présentée au paragraphe 2.3.1, Figure 2.10, avec l'ajout d'un potentiostat pour contrôler le potentiel et mesurer le courant qui traverse la magnétite. Cette configuration s'est révélée favorable à l'étude électrochimique car elle permet l'évacuation du gaz produit à l'électrode, visible lors de l'utilisation d'une électrode horizontale. La Figure 2.18 présente le voltampérogramme obtenu sur une électrode en configuration verticale. Les densités

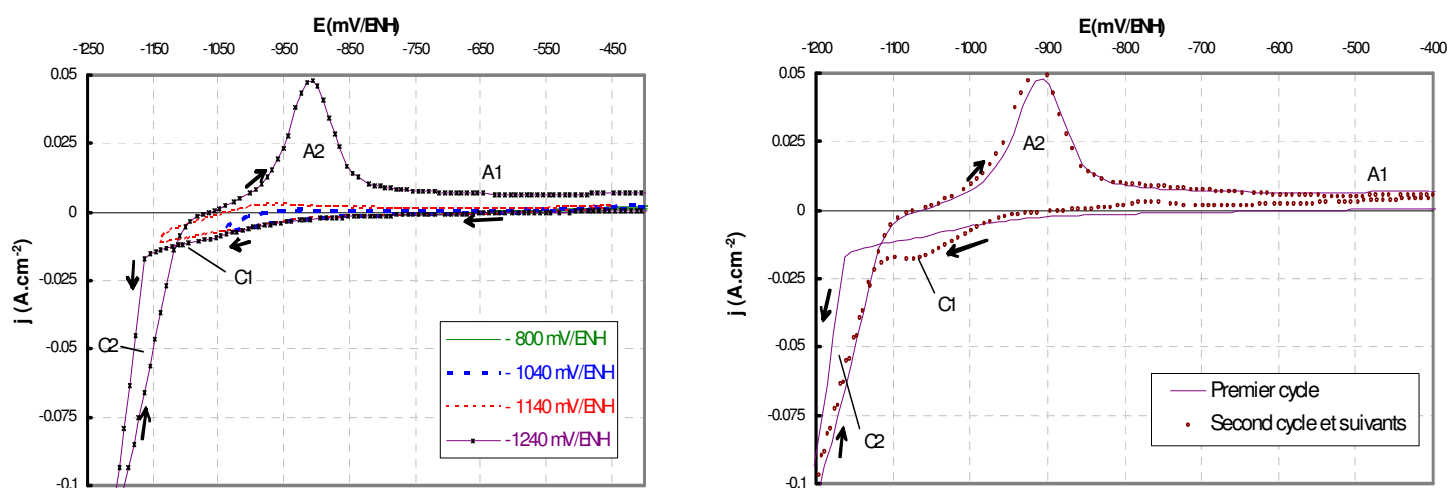
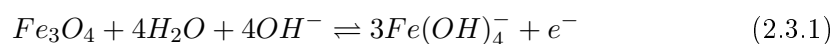


FIG. 2.18: Voltampérogramme d'une électrode massive en magnétite en configuration statique. A gauche est présenté l'influence de la limite cathodique de balayage. A droite, la différence entre le premier cycle et les suivants est présentée. Electrolyte : NaOH 50% à 100°C, 20 mV · s⁻¹

de courant mesurées sont 10 fois plus importantes que dans le cas des solutions diluées étudiées au paragraphe 2.3.2. Toutefois, et comme dans les cas précédents, la réaction cathodique observée en C2, donne naissance à la bosse anodique A2. Un plateau A1 est visible, mais uniquement après le premier balayage comme présenté sur le voltampérogramme de droite. Le point d'intersection à courant nul est ainsi décalé de -0,65 V/ENH à -0,9 V/ENH lors du deuxième cycle. Une bonne reproductibilité des signaux est observée après ce premier cycle, notamment pour le signal C2.

Le décalage du potentiel à courant nul est dû à la réduction de la couche passive d'oxyde de fer (+III) qui recouvre la magnétite préalablement stockée en conditions atmosphériques. L'oxyde ferrique, peu conducteur électronique, est réduit lors du premier balayage et ce n'est qu'au deuxième balayage que la surface de magnétite est effectivement active (cf. partie I, chapitre 6). Le voltampérogramme est proche

de celui observé pour les solutions à faible concentration en ions, à l'exception du pic anodique A1 qui se transforme en plateau. Ce résultat est compréhensible si l'on considère que la solution n'est pas immédiatement saturée en espèce ioniques $\text{Fe}(+III)$, majoritairement présentes à la surface de l'électrode de magnétite (le voltampérogramme est enregistré immédiatement après l'immersion de l'électrode). On a explicité précédemment que pour un potentiel plus anodique que $-0,85 \text{ V/ENH}$, la magnétite peut s'oxyder en ions ferriques suivant la réaction (2.3.1) :



$$E_{110^\circ\text{C},50\%}^o = -0,76\text{V/ENH} \quad (a_{\text{Fe}(\text{OH})_4^-} = 10^{-3}\text{M})$$

On obtient donc un plateau au lieu d'une bosse car la réaction est d'autant plus intense que la vitesse de rotation permet une évacuation des ions $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ produits vers le sein de la solution.

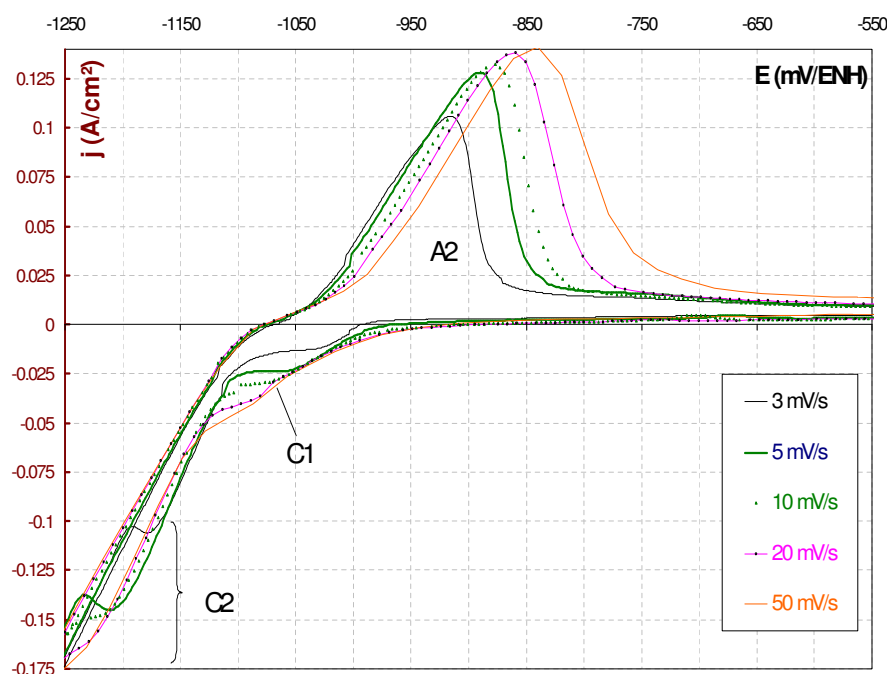


FIG. 2.19: Influence de la vitesse de balayage sur les voltampérogrammes d'une électrode massive de magnétite en configuration fixe verticale. Electrolyte : NaOH 50% à 100°C .

INFLUENCE DES LIMITATIONS DIFFUSIONNELLES. La Figure 2.19 présente l'influence de la vitesse de balayage sur le signal en voltampérométrie. Les intensités de l'ensemble des réactions augmentent avec la vitesse de balayage. A l'issue de ces diverses manipulations, des mesures de la quantité d'ions en solution ont été effectuées. Elles n'ont jamais révélées de concentrations en fer dissous supérieures à $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, c'est-à-dire dans tous les cas une concentration en ions inférieure à celle attendue à l'équilibre chimique de la magnétite (cf. §2.3.1). Ceci provient du fait que la durée des expériences est relativement courte par rapport au temps nécessaire pour atteindre les valeurs déterminées pour l'équilibre.

Il est possible d'évaluer la relation coulombique entre les réactions C2 et A2 par le calcul de la charge électrique passée, en retirant au signal C2 le courant correspondant à la réaction C1. Le rapport $\frac{Q_{A2}}{Q_{C2}}$ est indépendant de la vitesse de balayage et

est égal à 28 % (Ecart type de $\sigma = 0,02$). Ce résultat implique, dans l'hypothèse d'une concurrence entre la réduction en fer métallique et le dégagement d'hydrogène, un rendement faradique de 30% environ. Ce résultat est multiplié par 2 si l'on soustrait la charge passée au delà de -1,18 V/ENH, et que l'on fait l'hypothèse que le dégagement d'hydrogène au delà de ce potentiel inhibe la production de métal. L'analyse des courants pour les bosses et plateaux en fonction de la vitesse de ba-

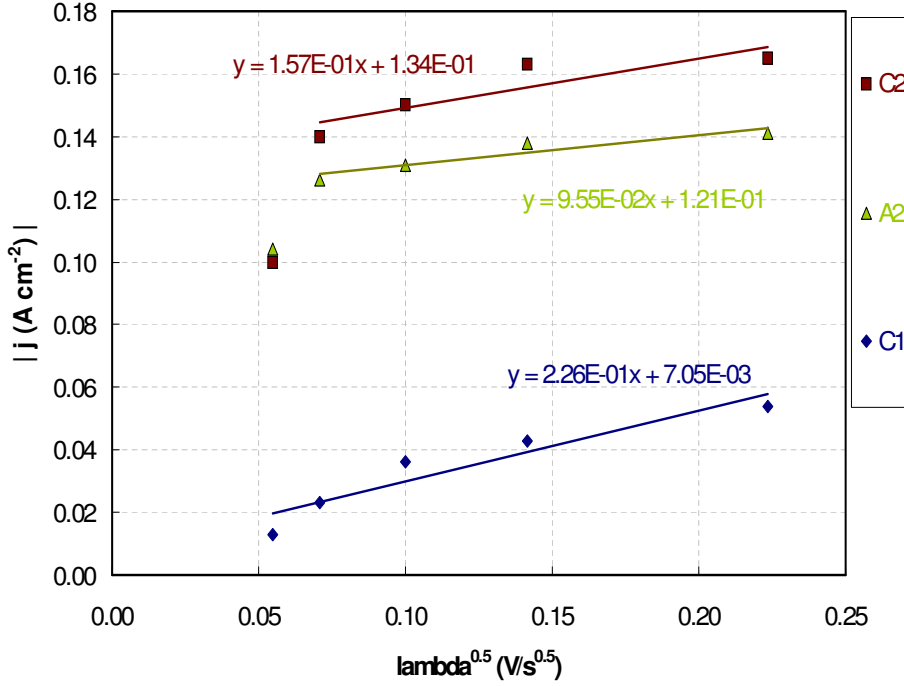


FIG. 2.20: Evolution des densités de courant caractéristiques pour les trois signaux de la Figure 2.19 en fonction de la vitesse de balayage.

layage a été tentée (Figure 2.20), mais aucun calcul de coefficient de diffusion ou de concentration en réactif ne peut être rigoureusement proposé. Il existe en effet une relation de proportionnalité entre le courant et la vitesse de balayage, mais les réactions sont quasi-réversibles, c'est-à-dire qu'elles deviennent irréversibles à balayage rapide.

En revanche, l'analyse de l'évolution des potentiels des réactions en fonction de la vitesse de balayage $\lambda_{bal.}$ permet d'évaluer le nombre d'électrons mis en oeuvre dans les réactions. Il est possible d'établir [167], pour une réaction irréversible :

$$E_p = E_{rev} - \frac{RT}{\alpha n_{e-} \cdot F} \left(0.78 + \ln \frac{D^{0.5}}{k_o} + \ln \frac{\alpha n_{e-} \cdot F \cdot \lambda_{bal.}^{0.5}}{RT} \right) \quad (2.3.2)$$

avec : E_p et E_{rev} respectivement les potentiels des maximum et réversible, k_o la constante cinétique de la réaction, n_{e-} le nombre d'électrons échangés dans l'étape limitante, α le coefficient de transfert de charge, pris égal à 0,5 et $\lambda_{bal.}$ la vitesse de balayage. A partir des données présentées sur la Figure 2.21, il est possible attribuer le plateau C1 à une réduction avec échange d'un électron dans l'étape limitante ($E_{rev}^{C1} = -0,9V/ENH$). Un calcul similaire pour les pic sC2 ($E_{rev}^{C2} = -1,1V/ENH$) et A2 ($E_{rev}^{A2} = -0,9V/ENH$) conduit à attribuer un nombre d'électrons échangés

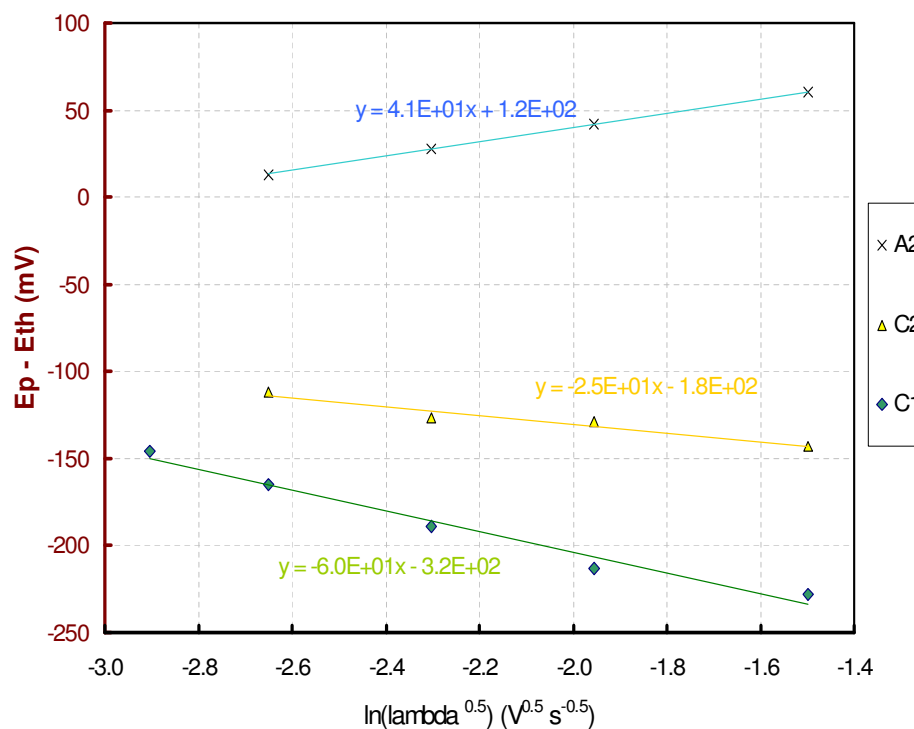
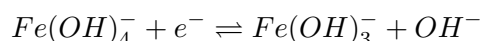


FIG. 2.21: Evolution du potentiel des trois signaux caractéristiques de la Figure 2.19 en fonction de la vitesse de balayage.

dans les étapes limitantes respectives de 2,6 et 1,6. Conformément aux résultats précédents obtenus sur les solutions diluées, on propose d'attribuer le signal C1, au potentiel de -0,925 V/ENH à la réduction des espèces ferriques en ions ferreux suivant (2.2.1) :



Le signal cathodique C2 consiste en la superposition des réactions de dissolution réductive de la magnétite, de production du fer et de dégagement d'hydrogène. Le signal anodique A2 correspond à la superposition de l'oxydation du fer métallique et de la magnétite. Ces superpositions contribuent aux valeurs non entières du nombre d'électrons échangés calculé selon l'équation 2.3.2.

Electrode tournante en magnétite

VOLTAMÉTRIE. L'utilisation de résine époxy a permis de réaliser des électrodes tournantes en magnétite. La Figure 2.22 présente le voltampérogramme obtenu dans cette configuration après un premier balayage, pour diverses vitesses de rotation. Les réactions sont étudiées à chaque vitesse dans un nouvel électrolyte et avec une nouvelle électrode en magnétite. Différent signaux caractéristiques sont observés :

1. Lors du balayage aller, la présence d'une bosse anodique $A1_m$ est observée entre -0,55 et -0,9 V/ENH. Ce signal, dont la densité de courant augmente en fonction de la vitesse de rotation pour les fortes vitesses de rotation (supérieures à 1200 tr/min), est toujours centré sur le même potentiel (-0,75 V/ENH). Le signal n'apparaît qu'après le premier balayage.

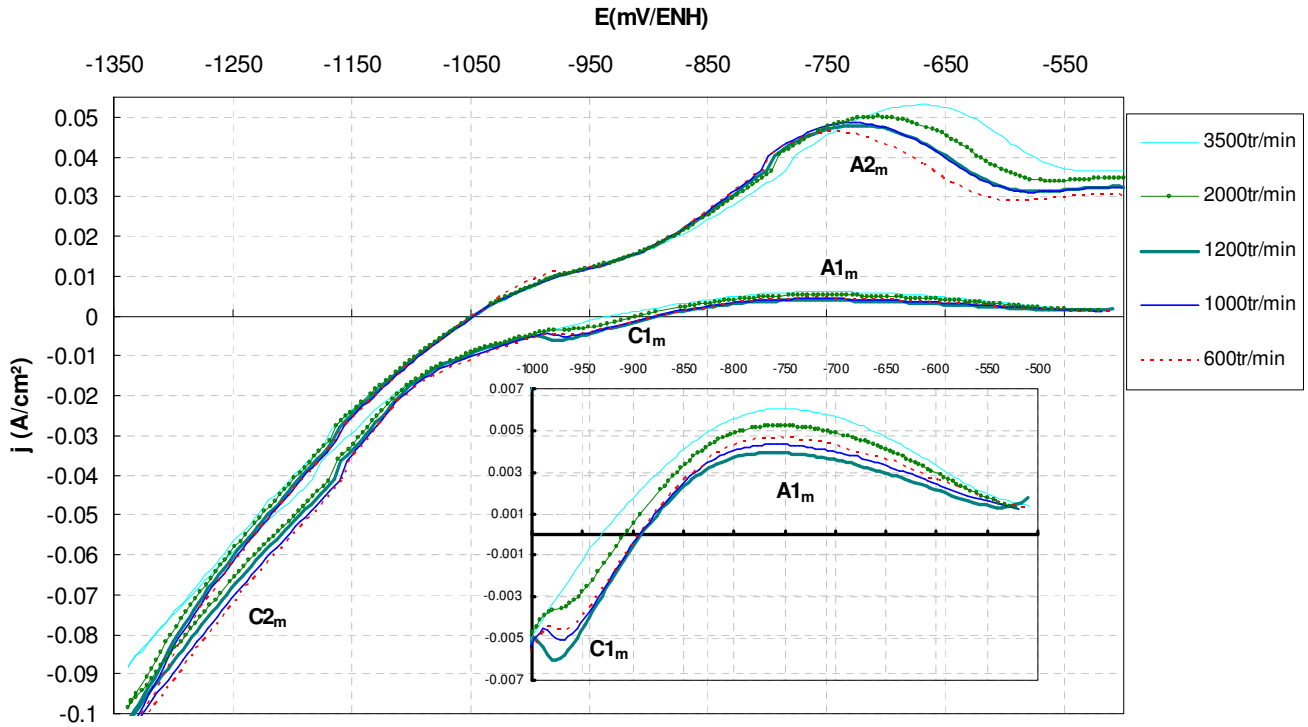


FIG. 2.22: Influence de la vitesse de rotation sur le comportement en voltampérométrie d'une électrode de magnétite dans un mélange eau-soude à 50% massique. $T=110^{\circ}\text{C}$. Vitesse de balayage de $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

2. Un plateau cathodique $C1_m$ est observé entre -0,9 et -1,0 V/ENH, dont l'intensité diminue en fonction de la vitesse de rotation, pour les faibles vitesses. Ce plateau cathodique se produit avec une densité de courant beaucoup plus faible que dans le cas de l'électrode stationnaire (cf. Figure 2.18) ($0,006$ contre $0,015 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ dans le cas stationnaire).
3. Le signal $C2_m$ observé aux potentiels plus cathodiques que -1,0 V/ENH est peu sensible à la vitesse de rotation (il a même tendance à diminuer) et ne présente pas le pic, ou épaulement, spécifique détecté dans le cas de l'électrode statique (cf. Figure 2.18).
4. Lors du balayage anodique retour, une bosse $A2_m$ caractéristique et très étendue entre -0,95 et -0,55 V/ENH est observée. La densité de courant du sommet du signal est beaucoup plus faible que celle mesurée dans le cas de l'électrode statique ($0,05$ contre $0,13 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$), mais augmente proportionnellement à la vitesse de rotation. L'augmentation de la vitesse de rotation se manifeste en décalant le potentiel vers les valeurs plus anodiques. Cette bosse anodique se déforme à partir de -0,6 V/ENH en plateau.

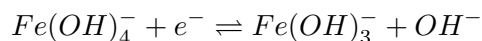
Les constats expérimentaux énumérés ci-dessus peuvent être interprétés comme suit :

1. *Bosse anodique $A1_m$* . Elle peut être attribuée à l'oxydation de la magnétite en ions ferriques selon la réaction (2.3.1) :



Elle est plus marquée que dans le cas d'une électrode stationnaire (cf. Figure 2.18) car l'élimination du produit est facilitée par la rotation du disque.

2. *Plateau C_{1m}* . On ne peut considérer ce signal comme représentant une réaction de dissolution réductive. Une telle hypothèse impliquerait une augmentation du courant en fonction de la vitesse de rotation très marquée, à cause de l'élimination de la surface réactive du produit. On considère, comme déterminé dans les études précédentes, la réaction de réduction des ions ferriques en ions ferreux (2.2.1) :

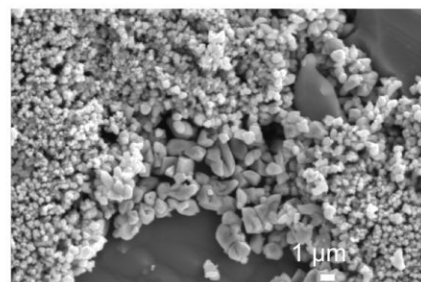
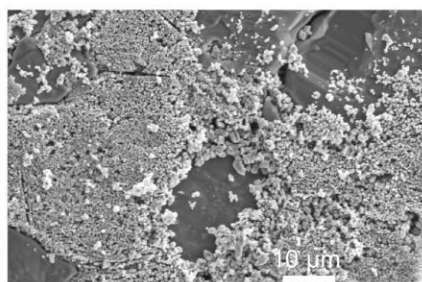
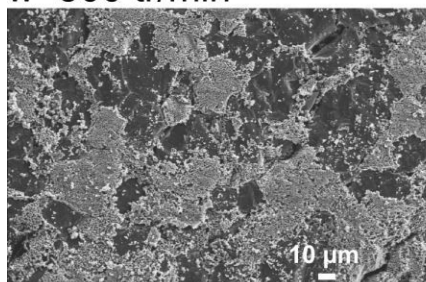


Il est possible d'envisager que cette réaction devienne plus difficile avec la vitesse de rotation. Cette difficulté peut être liée à l'expulsion des ions fer (+III) de la surface de l'électrode provoquée par l'augmentation de la vitesse de rotation, ce qui se traduit par une diminution du courant. Dans cette hypothèse, les ions ferriques sont issus de la dissolution dans son volume de la magnétite, comme illustré sur la Figure 2.12, et le plateau C_{1m} est l'opposé du pic A_{1m} .

3. *Absence du pic C_{2m}* La disparition de ce pic peut s'expliquer par une élimination des produits de la réaction, par exemple les ions, à cause de la rotation de l'électrode. Un étude récente de Flis-Kabulska et al. [168] évoque l'hypothèse d'une disparition de ce pic lorsque les espèces $FeOH_{ads}$ sont éliminées de la surface active, permettant une augmentation du courant de dégagement d'hydrogène qui est alors moins limitée en fonction du potentiel.
4. *Bosse A_{2m}* Ce signal s'intensifie et se déforme en fonction de la vitesse de balayage à cause d'une composition de la surface en terme de $\frac{Fe^{III}}{Fe^{II}}$ différente. La valeur de la densité de courant correspondant à ce signal augmente avec la vitesse de rotation. C'est alors l'évacuation des produits anodiques (ions fer +III) de l'électrode qui détermine la densité de courant, dans l'hypothèse retenue d'une oxydation directe de la magnétite suivant la réaction (2.3.1). Ceci justifie une augmentation de la densité de courant pour A_{2m} avec l'augmentation de la vitesse de rotation. La déformation du signal en plateau au delà de -0,6 V/ENH s'explique par la réalisation de l'équilibre direct entre les ions ferreux et ferriques à l'électrode via la réaction (2.2.1).

OBSERVATIONS ET ÉLECTRODÉPOSITION DE FER MÉTALLIQUE. Les observations de la surface de magnétite après un cycle entre -0,5 à -1,25 V/ENH sont présentées sur la Figure 2.23. On constate, pour une faible vitesse de rotation, que les particules de magnétite n'apparaissent plus à la surface de l'électrode. Ce n'est pas le cas à une vitesse de rotation élevée, pour laquelle les joints sont apparents. Dans les deux cas, les zones de jonction entre particules sont recouvertes par des cristaux de fer d'une taille caractéristique de l'ordre du micron. Les zones où la surface de magnétite est apparente, révèle la même morphologie que celle observée lors de la dissolution chimique de cette phase. Il est possible d'imaginer que la vitesse de rotation élevée entraîne le détachement du fer métallique. Le fer métallique produit est très finement divisé et il est possible de considérer, une fois une monocouche déposée, que le mode de transfert des réactifs vers la surface active de magnétite peut devenir limitant du fait de la couche créée. Une limitation des vitesses de réaction par le transfert de matière au sein de la pellicule de fer est alors envisageable. Le calcul de la charge $Q_{C_{2m}}$ passée entre la fin du plateau C_{1m} (-1,0 V/ENH) et le passage du courant anodique à cathodique (-1,05 V/ENH), est comparé au courant

w=500 tr/min



w=3500 tr/min

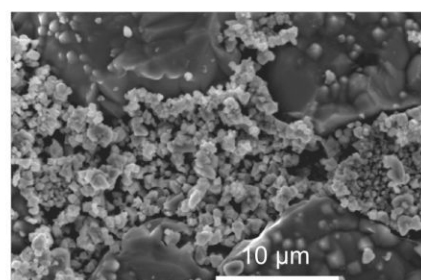
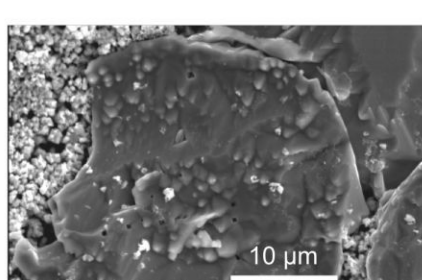
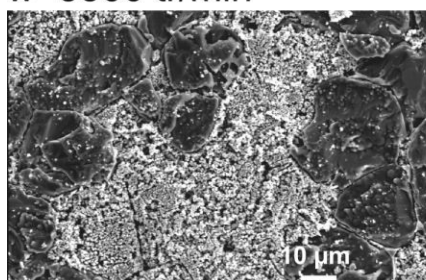


FIG. 2.23: Surface des électrodes tournantes en magnétite après étude voltampérométrique. En haut, à 500 tr/min et en bas à 3500 tr/min.

sous la bosse anodique Q_{A2m} . Le résultat en fonction de la vitesse de rotation est proposé sur la Figure 2.24. Le rapport $\frac{Q_{A2m}}{Q_{C2m}}$ augmente avec la vitesse de rotation et tend vers 1, signe du caractère quasi-réversible des réactions. Dans l'hypothèse d'une production du fer métallique, cela implique un rendement faradique plus élevé que dans le cas de l'étude d'une électrode statique. Le rendement est sans doute amélioré par le nivellement des concentrations en réactif ou produit opéré par la rotation de l'électrode. Ainsi, les éventuelles bulles d'hydrogène ou les zones en surconcentration sont sans doute moins importantes dans le cas d'une électrode tournante. Les concentrations locales sont plus faibles, donc les courants sont plus faibles, mais la surface est en permanence renouvelée par l'électrolyte ce qui permet aux réactions d'avoir lieu.

2.3.4 Bilan

Solubilité de la magnétite

Le comportement chimique de la magnétite dans une solution alcaline concentrée à 110°C dans des conditions atmosphériques (électrolyte en équilibre avec l'atmosphère) est similaire à celui de l'hématite, conformément aux calculs thermodynamiques. Ainsi, les mesures expérimentales confirment une concentration en ions fer de $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, soit 25% inférieure à celle en équilibre avec l'hématite. L'espèce en équilibre avec la magnétite dans ces conditions est l'ion ferrique $Fe(OH)_4^-$. Une électrode massive en magnétite se dissout jusqu'à la même concentration.

Production de fer métallique

La solution saturée en ions en équilibre avec la poudre de magnétite ne contient pas suffisamment d'ions pour permettre une vitesse de production du fer élevée. L'utilisation d'une électrode de magnétite montre que, grâce à une polarisation cathodique,

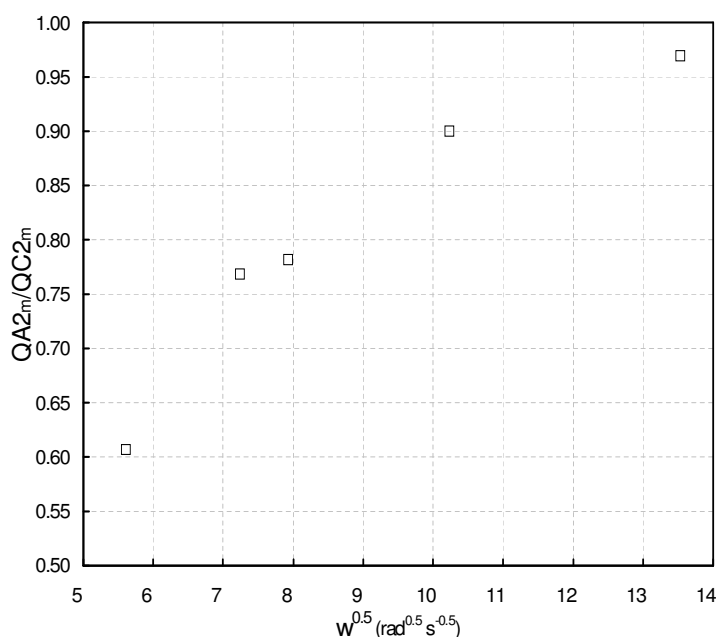
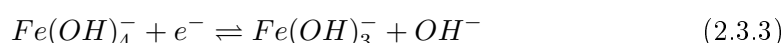


FIG. 2.24: Rapport entre les charges des signaux A_{2m} et C_{2m} en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode. Données calculées à partir des résultats de la Figure 2.22.

les vitesses réactionnelles sont multipliées par 10, ce qui permet d'atteindre des cinétiques élevées. La comparaison entre le cas d'une solution contenant une faible concentration en ions fer et le signal obtenu sur une électrode de magnétite fait apparaître des réactions à des potentiels similaires, avec des formes caractéristiques proches.

Entre le potentiel à courant nul -0,9 V/ENH et -1,1V/ENH :

Un plateau C1 est observé entre -0,9 V/ENH et -1,1 V/ENH et attribué à la réduction des ions ferriques en ions ferreux :

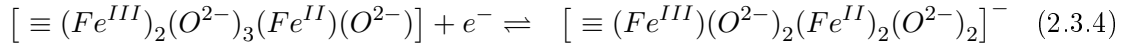


L'intensité de ce plateau, lié à la présence des ions ferriques issus de la dissolution des oxydes, diminue lors de l'utilisation d'une électrode tournante en magnétite. L'expulsion des espèces ferriques engendrée par la rotation est responsable de cette observation. Dans tous les cas, un contrôle mixte de la vitesse de la réaction, à la fois par le transfert de charge et le transfert de matière, est démontré par le tracé de Koutecky-Levich.

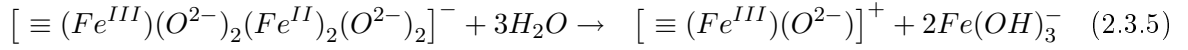
Au delà de -1,1V/ENH :

Un pic ou mur C2 qui correspond à plusieurs réactions simultanées est observé. Ce signal caractéristique contient un épaulement lors de l'utilisation d'une électrode statique massive en magnétite. Il est vraisemblablement dû à la saturation de la surface par l'hydrogène ou les espèces intermédiaires dans la production du fer. Cette spécificité disparaît lors de la mise en rotation de l'électrode, qui entraîne de plus une diminution de la densité de courant. Compte tenu de l'aspect de la surface après les manipulations, ce signal correspond à la production du fer métallique et la limitation par le transfert de matière semble s'établir dans le volume de l'électrode plutôt que vis à vis du sein de la solution. On propose d'envisager différentes réactions permettant de conduire à la production du fer métallique :

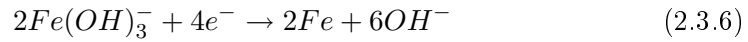
- Transfert de charge à la magnétite pour produire un intermédiaire ferreux de surface :



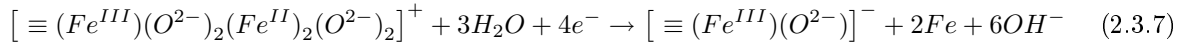
- Hydrolyse possible de l'intermédiaire ferreux de surface pour former l'ion ferreux :



- Electrodéposition à partir des ions ferreux :



- Electrodéposition à partir de l'intermédiaire ferreux de surface :



La distinction entre les réactions (2.3.4), (2.3.6) et (2.3.7) est délicate car l'électrode réagit dans son volume. Le potentiel thermodynamique pour (2.3.4+ 2.3.5) est fonction de la concentration en espèces ioniques en équilibre et devrait donner un signal caractéristique sur les voltampérogrammes. Pour les réactions (2.3.6) et (2.3.7), les potentiels thermodynamiques sont proches (cf. chapitre 1), tout comme celui pour la réaction concurrente de dégagement d'hydrogène.

2.4 Production de dépôts de fer métallique à partir d'une solution concentrée en espèces ioniques

Afin d'évaluer la possibilité de produire du métal à partir des espèces ioniques détectées précédemment en milieu alcalin, on utilise de l'acier doux qui remplace donc les oxydes comme source de fer dans l'électrolyte. La configuration utilisée est illustrée sur la Figure 2.25, similaire à celle utilisée précédemment, mais dans laquelle l'électrode de platine a été remplacée par une feuille d'acier doux.

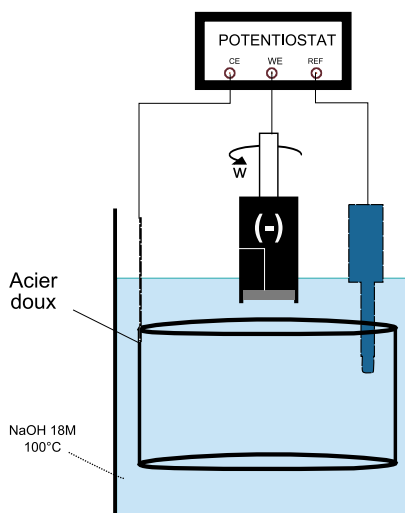


FIG. 2.25: Configuration utilisée pour étudier la solubilité de l'élément fer.

2.4.1 Dissolution du fer en milieu alcalin

Dissolution chimique

Comme dans le cas de l'étude des oxydes en équilibre avec les espèces ioniques, la concentration en ions fer est mesurée au cours du temps. La Figure 2.26 présente l'évolution de la quantité d'ions fer en présence d'un couplage électrique (le potentiostat connecte les deux électrodes et mesure le courant qui les traversent) entre l'électrode de graphite et la feuille d'acier. Les électrodes ont des surfaces respectives de 1 et 130 cm^2 pour l'électrode de graphite et la feuille d'acier doux. La concentration en espèce ionique atteint $1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. A l'issue de la manipulation, la solution est bleu ciel et la feuille d'acier est recouverte d'une fine pellicule de particules de couleur noire. Une perte de masse de l'électrode de fer de 210 mg environ est mesurée par pesée de la feuille, correctement rincée après l'expérience. Ce résultat, à comparer aux 295 mg d'ions fer en solution, confirme la dissolution du métal. La feuille d'acier est le lieu de l'oxydation du métal et de la réduction de l'eau. A l'électrode de graphite, l'oxydation des espèces ferreuses est observée à un potentiel de -0,95 V/ENH. On note avec intérêt que le potentiel de dissolution de l'électrode en acier est de l'ordre de -1,05 V/ENH. Cette valeur correspond à un environnement plutôt réducteur dans le diagramme thermodynamique E-concentration du fer. Ainsi, dans ce domaine l'équilibre thermodynamique entre la magnétite et les ions ferreux est prévu, comme rappelé sur la Figure 2.28.

Afin de valider les potentiels mesurés et la nature chimique de la solution, des ex-

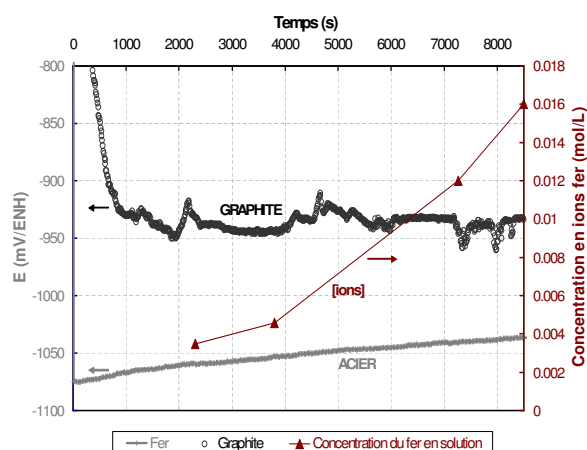


FIG. 2.26: Evolution des potentiels (à gauche) et de la concentration en ions (à droite) au cours du temps lors de la dissolution de l'acier dans NaOH 50% à 110°C - En présence d'un contact électrique entre les électrodes.

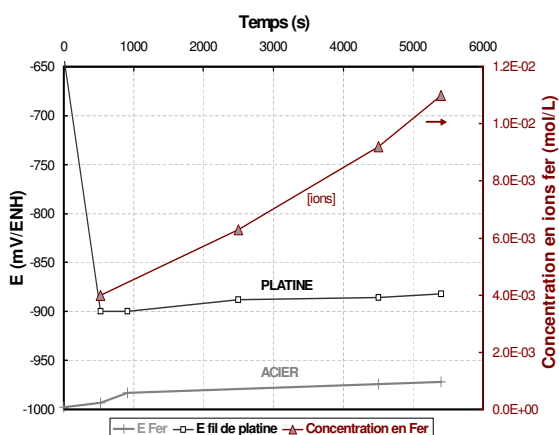


FIG. 2.27: Evolution des potentiels (à gauche) et de la concentration en ions (à droite) au cours du temps lors de la dissolution de l'acier dans NaOH 50% à 110°C - En l'absence de contact électrique entre les électrodes.

périences en l'absence de tout couplage externe mais en présence d'une électrode de platine, pouvant servir de sonde à espèces ferrique/ferreuse ont été menées. Les résultats sont présentés sur la Figure 2.27. L'électrode d'acier conserve un potentiel d'équilibre plus cathodique (-0,97 V/ENH) que le platine. Le potentiel du fil de platine (-0,88 V/ENH) indique une solution contenant des ions ferriques et ferreux dans une proportion +III/+II supérieure à l'unité. Le potentiel du platine chute brutalement lors de la mise en place de l'électrode d'acier, à cause de l'apparition des ions ferreux, puis reste constant au cours de l'expérience.

Dissolution assistée électrochimiquement et réalisation de dépôts

Afin d'étudier la possibilité de réduire les ions fer produits par la dissolution de l'électrode en acier, des expériences ont été conduites à courant imposé sur une cathode

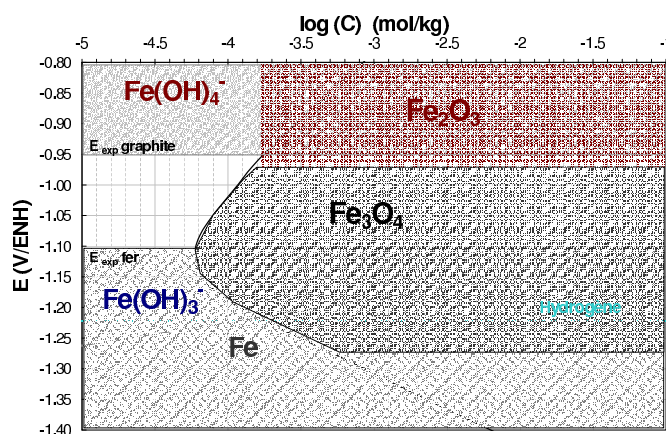


FIG. 2.28: Potentiels d'équilibres mesurés à 110°C dans l'environnement d'oxydo-réduction établi par dissolution de la feuille d'acier.

en graphite. La densité de courant - définie par rapport à la surface géométrique initiale de la cathode - a volontairement été choisie à $0,1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ pour s'approcher des cinétiques du procédé d'électrolyse d'une suspension d'hématite (cf. chapitre 6, partie I). La vitesse de rotation du disque de graphite est élevée (3500 tr/min) pour éviter l'accumulation d'hydrogène à sa surface. La Figure 2.29 rassemble les données de potentiels et concentration obtenues. Le potentiel de la cathode atteint très

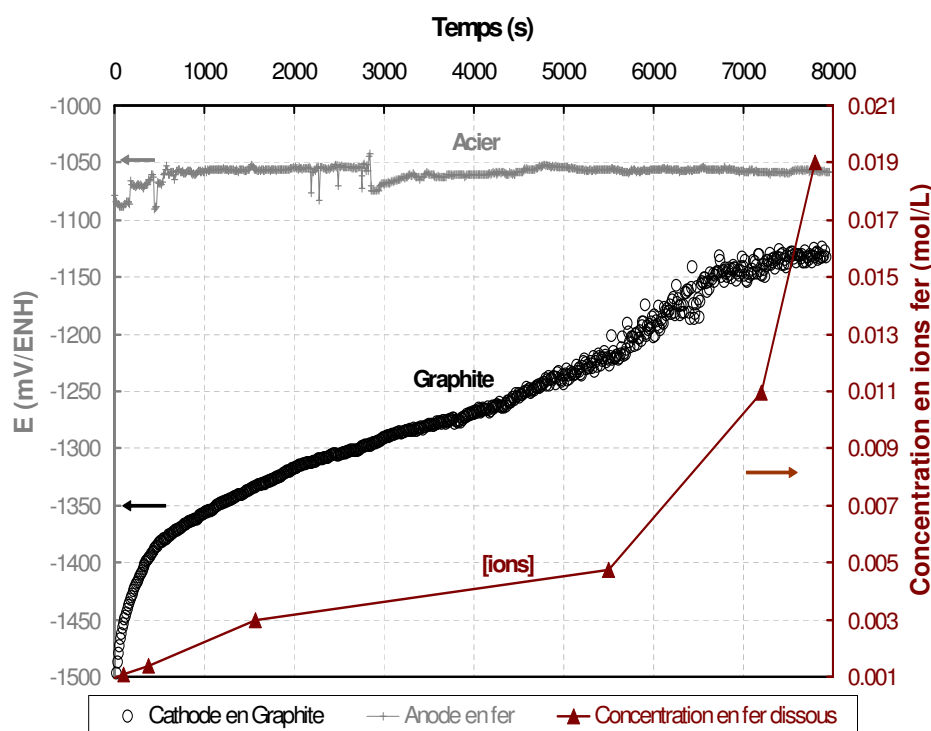


FIG. 2.29: Evolution des potentiels (à gauche) de la cathode en graphite (rond) et de l'anode d'acier (croix), et de la concentration en ions (triangle, à droite) au cours du temps à un courant imposé sur la cathode ($0,33 \text{ cm}^2$) de $0,033 \text{ A}$ dans NaOH 50% à 110°C .

progressivement la valeur de $-1,15 \text{ V/ENH}$, tandis que la solution s'enrichit en ions fer. Le potentiel de l'anode en acier reste constant, à $-1,05 \text{ V/ENH}$. La perte de masse de l'anode et la quantité d'ions dissous concordent à 88%, confirmant ainsi les mesures chimiques. La surface de graphite à l'issue de la manipulation est couverte d'un dépôt à croissance dendritique de fer métallique, comme présenté sur la Figure 2.30. A partir de l'analyse chimique de la totalité du dépôt obtenu, par dissolution en milieu acide, on mesure un rendement faradique supérieur à 70%. Après quelques heures, la solution présente des précipités rouge sang sur les surfaces en contact avec l'air (bord du réacteur, sommet de l'électrode de référence), caractéristiques de l'hématite. On a établi empiriquement que l'on pouvait conserver environ 1h la solution ainsi obtenue par dissolution.

Bilan

Comme déjà signalé dans la partie bibliographique, le fer est un élément soluble en milieu alcalin. Il est même très soluble en comparaison avec les oxydes. L'ordre de grandeur de la concentration mesurée ici est en accord avec les expériences reportées par Grube et Gmelin [101] ou Sholder [102]. Il est expérimentalement établi que le

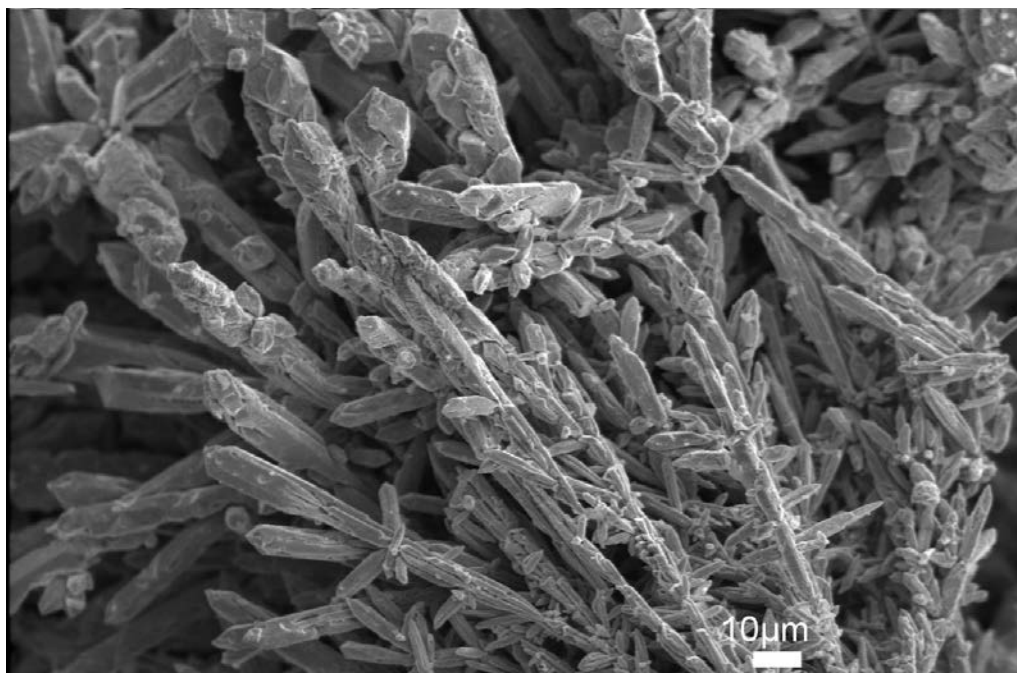


FIG. 2.30: Dépôt de fer récupéré à la surface de la cathode en graphite à l'issue de l'expérience de la Figure 2.29.

fer se recouvre de magnétite en milieu alcalin au cours de sa dissolution (cf. par exemple [111] et chapitre 6, partie I). Le potentiel électrochimique mesuré expérimentalement pour le fer au cours de sa mise en solution ($-0,97$ V/ENH) dans notre étude confirme ce fait, puisqu'il est très proche de celui prévu par la thermodynamique pour la magnétite dans cet électrolyte. Il est d'ailleurs similaire à celui de la magnétite lors de sa dissolution dans les mêmes conditions, comme présenté au paragraphe 2.3.1, sur la Figure 2.13. Il a précédemment (chapitre 1) été établi que la dissolution de la magnétite est fonction de l'environnement réducteur ou oxydant qui l'entoure. Dans le cas de l'étude, la composition en termes de degré d'oxydation des ions produits, révélée par les potentiels électrochimiques de l'acier et des sondes en platine, confirme la présence d'ions ferreux en solution. Cette composition évolue avec le temps, notamment à cause de la lente oxydation des ions ferreux par l'air qui est, comme démontré par Miyatomo [103], le phénomène limitant la solubilité de ces espèces en solution aqueuse. L'oxydation directe de la feuille d'acier en ions fer (+III) n'est toutefois pas à exclure. La présence de fer métallique (réducteur), la faible solubilité de l'oxygène, un léger dégagement d'hydrogène sur la cathode et un bullage d'azote permettent finalement d'obtenir une solution sursaturée. A partir d'une telle solution, il est possible d'envisager la réduction des ions fer présents en forte concentration, comme étudié ci-après.

2.4.2 Etude voltampérométrique

A partir de la solution produite par application d'une faible densité de courant anodique sur une électrode en acier, on étudie par voltampérométrie les réactions électrochimiques susceptibles de conduire à l'électrodéposition du fer métallique. La concentration totale en ions fer est de $1,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, valeur mesurée avant le début de l'expérience.

Voltampérogrammes

Le voltampérogramme mesuré sur une électrode tournante en graphite dans la solution obtenue est présenté sur le Figure 2.31. Les densités de courant mesurées sont

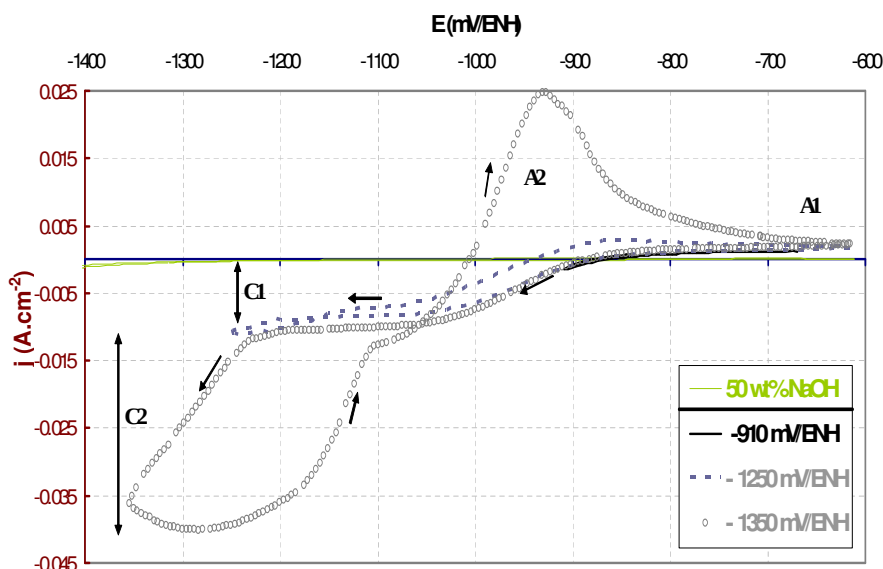


FIG. 2.31: Voltampérogramme d'un disque de graphite à 2500 tr/min dans un mélange eau-soude à 50% massique contenant $1,9 \cdot 10^{-2}$ M d'ions fer. $T=110^{\circ}\text{C}$. Vitesse de balayage de $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

du même ordre de grandeurs que celles obtenues lors de l'étude voltampérométrique d'une électrode en magnétite, présentée au paragraphe 2.3.3. Différentes limites cathodiques ont été appliquées et permettent d'identifier quatre signaux, plus distincts que dans les expériences en solution saturée d'ions en équilibre avec les oxydes :

1. un plateau cathodique C1 à une densité de courant de $8,9 \cdot 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ entre -0,9 et -1,2 V/ENH, soit 8 fois plus que dans le cas des solutions diluées,
2. une boucle cathodique C2 à partir de -1,24 V/ENH dont l'hystérésis est caractéristique d'un phénomène de nucléation/croissance d'un métal sur l'électrode, provoquant une augmentation de la surface réactionnelle et ainsi une augmentation du courant lors du balayage retour.
3. un pic anodique A2 qui est lié au signal cathodique C2, dont le potentiel est de -0,93 V/ENH et l'intensité de $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$.
4. un plateau anodique A1 entre -0,6 et -0,9 V/ENH, présent dès le début du balayage dont l'intensité est faible ($2 \cdot 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$).

La reproductibilité de ces signaux a été étudiée comme présenté sur la Figure 2.32. A l'exception du plateau cathodique C1 qui est en régime permanent dès le premier balayage, les autres signaux sont plus importants lors du premier cycle. Par la suite, leur comportement est identique au cours des cycles.

Influence du transfert de matière

La Figure 2.33 présente l'évolution des voltampérogrammes obtenus dans une solution concentrée en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode en graphite. Une nouvelle électrode est utilisée pour chaque vitesse et un régime permanent est

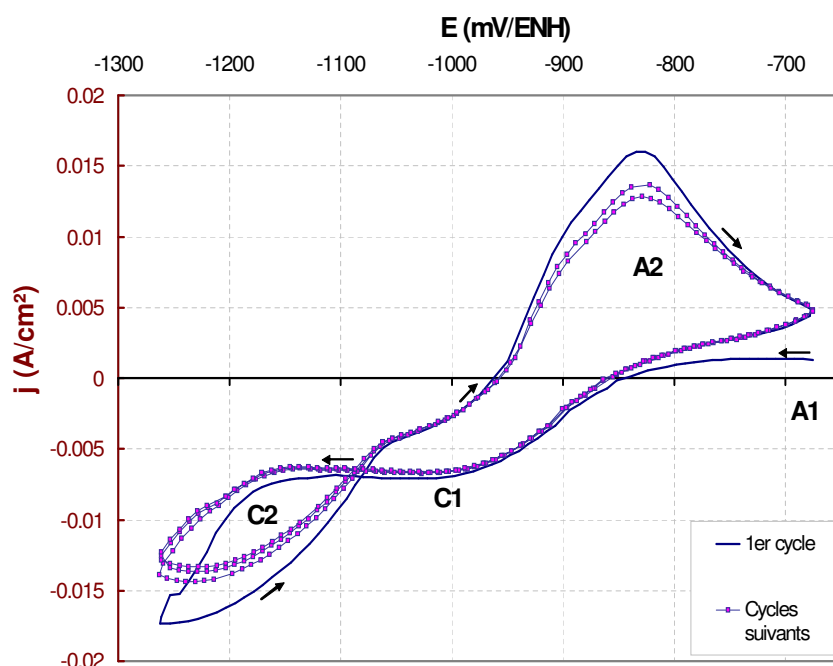


FIG. 2.32: Reproductibilité du voltampérogramme d'un disque de graphite à 1000 tr/min dans un mélange eau-soude à 50% massique contenant $1,9 \cdot 10^{-2}$ M d'ions fer. $T=110^{\circ}\text{C}$. Vitesse de balayage de $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

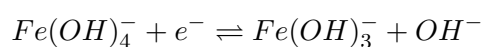
obtenu après le premier balayage. Les signaux électrochimiques deviennent plus intenses avec l'augmentation du transfert de matière. Le potentiel à courant nul est bien indépendant de la vitesse de rotation, que ce soit lors du balayage aller ($-0,88 \text{ V/ENH}$) ou pour le balayage retour ($-0,94 \text{ V/ENH}$).

Le tracé de Levich pour les signaux cathodiques est proposé sur la Figure 2.34 pour les potentiels indiqués sur le graphique. Un plateau diffusionnel est observé pour le signal C1 et C2 si l'on considère le signal retour. Pour le signal cathodique C2, on adopte l'intensité mesurée au potentiel de changement du sens de balayage, à $-1,28 \text{ V/ENH}$. Les données mesurées aux vitesses de rotation supérieures à 3000 tr/min s'écartent de la relation de Levich entre la vitesse de rotation et la densité de courant, probablement à cause d'instabilité hydrodynamique ou d'un détachement du dépôt de fer au cours de la mesure.

Etude des plateaux C1 et A1

COMPOSITION DE LA SOLUTION

Compte tenu des résultats obtenus en présence d'une solution en équilibre avec les oxydes de fer et des données thermodynamiques pour les espèces ioniques, on considère l'équilibre réversible (2.2.1) ions ferriques/ions ferreux entre les potentiels de $-0,6$ et $-1,1 \text{ V/ENH}$.



Pour confirmer la présence des ions aux deux degrés d'oxydation impliquée par le potentiel à courant nul ($-0,9 \text{ V/ENH}$) ou le fil de platine (cf. paragraphe 2.4.1), on réalise des voltampérogrammes sur une électrode à disque tournant en graphite. Ces mesures sont réalisées à différents temps au cours de la dissolution chimique du fer.

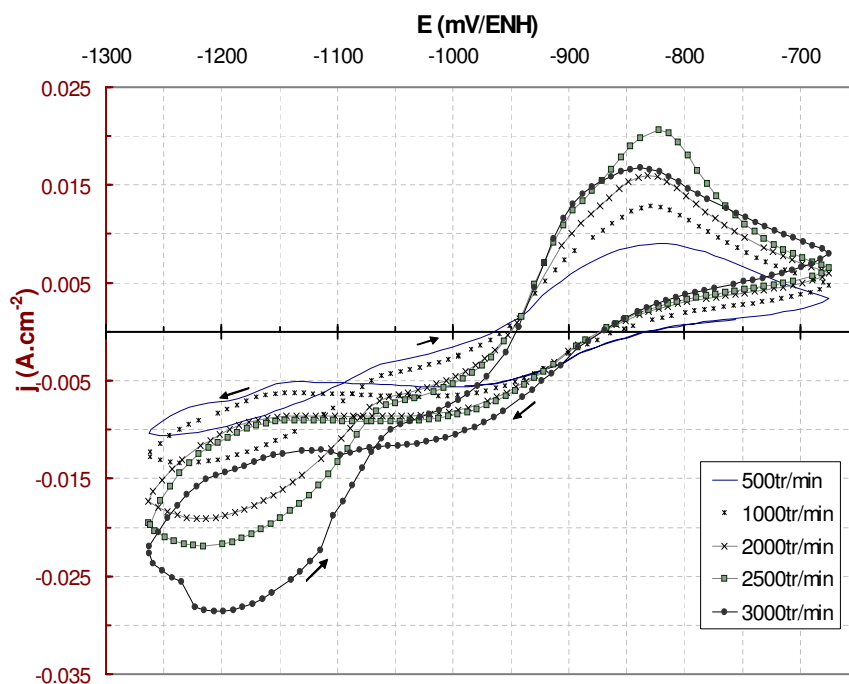


FIG. 2.33: Influence de la vitesse de rotation du disque de graphite sur les voltampérogrammes dans un mélange eau-soude à 50% massique contenant $1,9 \cdot 10^{-2} M$ d'ions fer. $T=110^{\circ}C$. Vitesse de balayage de $20 mV \cdot s^{-1}$.

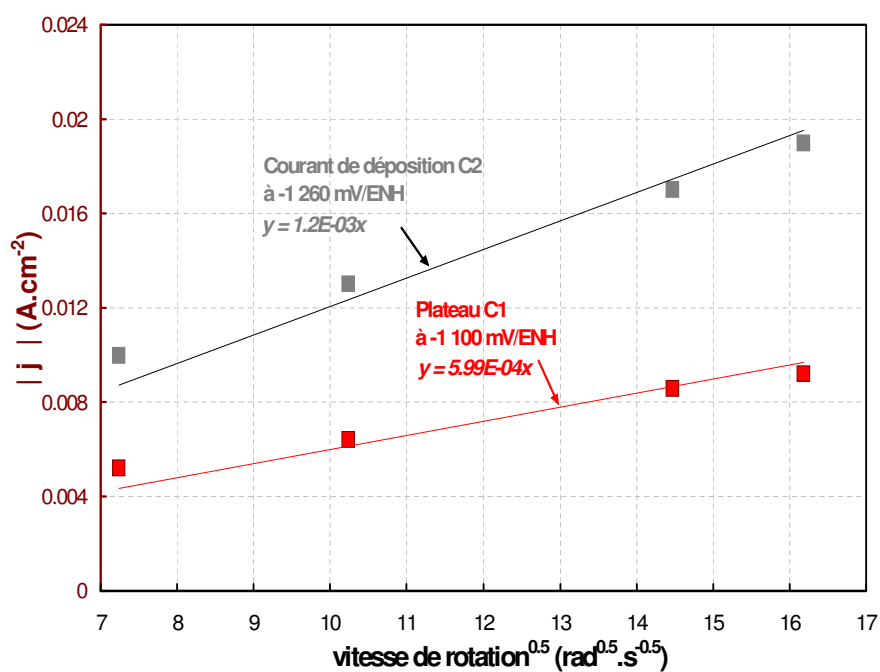


FIG. 2.34: Tracé de Levich pour les deux signaux cathodiques caractéristiques des voltampérogrammes obtenus sur une électrode de graphite dans un mélange eau-soude à 50% massique à $110^{\circ}C$ contenant $1,9 \cdot 10^{-2} M$ d'ions fer. (Données de la Figure 2.33, pour le deuxième cycle de balayage)

Le balayage est limité à la gamme de potentiel correspondant au couple $\frac{Fe^{III}}{Fe^{II}}$. Les résultats sont présentés sur la Figure 2.35, sur laquelle l'évolution de la densité de courant limite pour chaque palier réactionnel est également présentée. Le rapport entre les signaux cathodique C1 et anodique A1 augmente au cours de la dissolution pour atteindre environ 4 lorsque la solution atteint la concentration maximale d'ions fer.

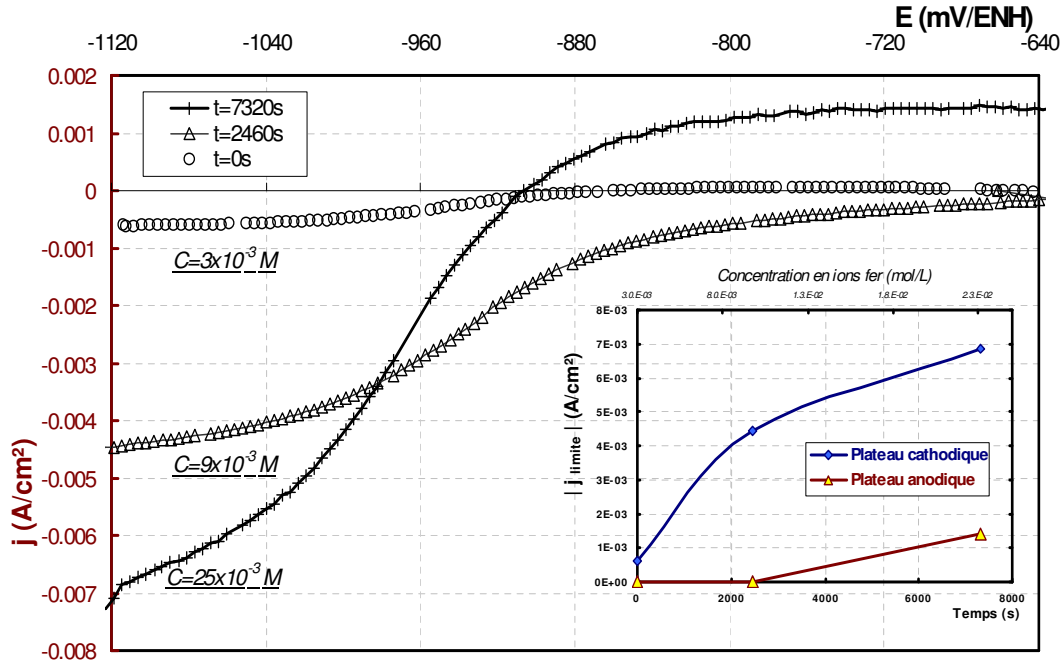


FIG. 2.35: Evolution des voltampérogrammes obtenus sur une électrode tournante en graphite (3500 tr/min) pour une vitesse de balayage de $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ au cours du temps dans NaOH 50% à 110°C lors de la dissolution chimique du fer métallique.

Le résultat obtenu conduit à une solution composée d'ions fer dans un rapport Fe^{+III}/Fe^{+II} de l'ordre de 5. La composition évaluée à partir du potentiel des sondes de platine est ainsi en accord qualitatif avec ces résultats. Il faut en effet tenir compte de l'incertitude de mesure liée à la position de l'électrode de platine dans la cellule. Par la suite, on adopte le rapport de 5 déterminé par la mesure électrochimique.

MODIFICATION DE LA RÉACTION A1 AU COURS D'UN CYCLE

La Figure 2.36 présente les tracés de Koutecky-Levich pour le signal A1 lors du premier balayage et des suivants. Elle révèle que la contribution du transfert de matière est 4,6 fois supérieure au cours du second balayage et des suivants que lors du premier. Un tel écart provient de la présence de fer métallique sur l'électrode de graphite à l'issue du premier balayage, qui modifie la réaction (2.2.1). On considère par la suite la valeur obtenue lors du premier balayage, plus représentatif de l'équilibre en phase ionique Fe^{+III}/Fe^{+II} du sein de la solution.

Il est possible d'évaluer le coefficient de diffusion correspondant aux pentes des tracés Figures 2.34 et 2.36 pour la réaction d'oxydoréduction (2.2.1), respectivement dans le sens de la réduction des ions ferriques à $1,62 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (de $0,8 \cdot [fer]_{totale}^{ions}$) et de l'oxydation de $2,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (de $0,2 \cdot [fer]_{totale}^{ions}$) d'ions ferreux. Compte

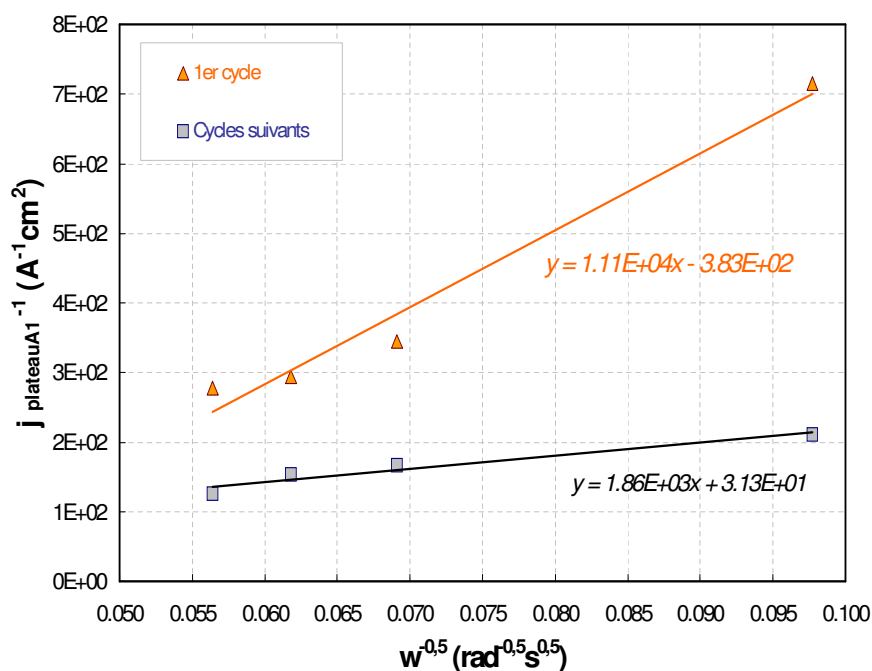


FIG. 2.36: Tracé de Koutecky-Levich pour le plateau A1 lors du premier balayage et des suivants à $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ de la Figure 2.33

tenu des propriétés physico-chimiques du milieu ($\nu_L = 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), on aboutit à $4,3 \cdot 10^{-10}$ et $5,3 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ respectivement dans le sens anodique et cathodique. Ces résultats sont cohérents avec ceux calculés précédemment ou proposés dans la littérature, compte tenu des erreurs dues à la médiocre résolution des plateaux étudiés.

Etude des signaux C2 et A2

Sur la Figure 2.31, il est possible d'établir la quantité de charge écoulee durant le signal C2 et de la comparer à celle obtenue lors du pic A2. Un rapport $\frac{Q_{A2}}{Q_{C2}}$ de 0,48 est obtenu qui, dans l'hypothèse d'une production de fer métallique en concurrence avec le dégagement d'hydrogène, implique un rendement faradique de l'ordre de 50%. Comme lors de l'étude d'une solution saturée d'ions en équilibre avec les oxydes, les réactions ayant lieu dans la gamme de potentiel de dégagement de l'hydrogène et de l'électrodéposition du fer métallique sont étudiées par chronoampérométrie. On présente dans le tableau 2.2 les rendements faradiques obtenus, dans l'hypothèse d'une réduction des ions ferreux en fer métallique. Les résultats confirment les bilans de charge électrique obtenus sur les voltampérogrammes. Ils permettent d'attribuer les signaux C2 et A2 à l'équilibre électrochimique du fer métallique en milieu alcalin. L'intermédiaire permettant la production du fer métallique peut être envisagé sous la forme d'ions ferreux compte tenu des conclusions précédentes sur la nature du signal C1, qui conduit à leur production. Ainsi, sur la Figure 2.34 le rapport entre la densité de courant limite pour C1 et celle obtenue pour l'électrodéposition du fer en C2 est de 2, en accord avec le nombre d'électrons échangés pour la production du métal. On trouvera en annexe 5.4 la justification théorique d'un tel rapport de densité de courant dans le cas de deux réactions successives en limitations diffusionnelles.

Potentiel imposé (mV/ENH)	Densité de courant moyenne (mA · cm ⁻²)	Rendement (%)
-1090	7	37
-1160	16	48
-1230	23	67
-1290	29	63
-1330	38	50

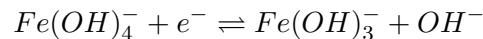
TAB. 2.2: Résultats de l'étude chronoampérométrique pour un mélange eau-soude à 50% massique, à 110°C en présence de $1,9 \cdot 10^{-2}$ M d'ions fer. La vitesse de rotation de la cathode est de 3500 tr/min. $Q \sim 10$ C · cm⁻².

Le tracé de Levich pour C2 en Figure 2.34 conduit, en prenant en compte une concentration de $1,9 \cdot 10^{-2}$ mol · L⁻¹, une viscosité cinématique de $\nu_L = 1,5 \cdot 10^{-6}$ m² · s⁻¹ et deux électrons échangés, à un coefficient de diffusion de $4,2 \cdot 10^{-10}$ m² · s⁻¹ pour les ions ferreux. Ce résultat est en accord avec les résultats précédents et ceux de la littérature.

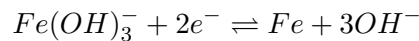
2.4.3 Bilan

Il est possible de produire une solution concentrée en ions fer en milieu alcalin. Des conditions favorables à l'électrodéposition du fer métallique sont alors obtenues. Une telle solution contient un mélange d'ions ferriques et ferreux, avec une majorité d'ions $Fe(OH)_4^-$. Elle est toutefois métastable vis à vis de la précipitation des oxydes de fer. Compte tenu des résultats de la littérature et des calculs thermodynamiques, l'oxyde qui limitera la teneur en ions ferrique dans la solution est l'hydroxyde ferrique $Fe(OH)_3$, dont la solubilité est importante en milieu alcalin. Néanmoins, la précipitation de la goethite ou de l'hématite n'est pas à exclure, conduisant alors aux solubilités mesurées dans le paragraphe 2.2 de ce chapitre. Cette précipitation est dans le cas à l'étude retardée par un environnement réducteur, qui stabilise les ions ferrique et ferreux par l'élimination de l'oxygène. Dans la solution concentrée en ions, le mécanisme de production du métal fait intervenir deux étapes :

1. la réduction des ions ferriques en ions ferreux à partir de -0,95 V/ENH, qui donne naissance à un plateau cathodique C1 :



2. la réduction des ions ferreux en fer métallique, entre -1,1 et -1,3 V/ENH :



Le coefficient de diffusion pour les espèces ioniques est de l'ordre de $5 \cdot 10^{-10}$ m² · s⁻¹. Le dépôt de fer obtenu forme des structures hexagonales, qui adoptent une forme colonnaire d'une largeur caractéristique de 10 μm.

2.5 Conclusion : De l'intervention des espèces ioniques dans le mécanisme de réduction des oxydes

Le diagramme d'équilibre du fer en milieu alcalin en fonction du potentiel et de la concentration en ion a été vérifié en 3 points distincts. Ceci permet de mieux appréhender les étapes possibles dans la conversion de l'hématite en fer métallique. Ces trois points sont représentés sur la Figure 2.37, et détaillés dans les trois paragraphes suivants.

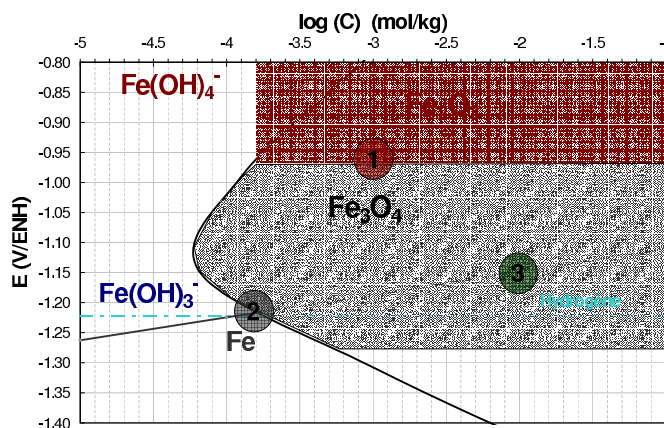


FIG. 2.37: Conditions chimiques étudiées

1. SOLUBILITÉ DES OXYDES Cette étude montre que les ions en équilibre avec l'hématite ou la magnétite dans des conditions d'oxydo-réduction atmosphériques sont en faibles concentrations, à environ $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Il s'agit d'ions ferriques et leur coefficient de diffusion est de l'ordre de $2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Ces ions sont convertis en ions ferreux dès -0,95 V/ENH. Ils peuvent être réduits en fer métallique à un potentiel plus cathodique, mais avec une efficacité très limitée par le dégagement d'hydrogène. La nature ferrique des ions peut être cinétiquement responsable de cette concurrence importante de l'hydrogène.
2. RÔLE DE LA MAGNÉTITE La magnétite présente effectivement la capacité de conduire à la production de fer métallique. Cette réaction est très intense et les espèces intermédiaires sont difficiles à isoler lors de l'étude d'une électrode massive de magnétite. Les signaux électrochimiques permettent néanmoins d'isoler une étape de conversion $\text{Fe}^{III}/\text{Fe}^{II}$ ainsi qu'une contribution des échanges de matière entre l'électrolyte et l'électrode, comme détecté en milieu acide par Allen et al. [141, 142, 143].
3. DE LA MAGNÉTITE AU FER

Mise en évidence des intermédiaires : L'élément fer peut être mis en solution en se plaçant dans des conditions suffisamment réductrices, qui limite l'influence de l'oxygène sur la formation des oxydes. La concentration en ions fer atteinte dans cette étude ($1,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) permet de produire du fer électrodéposé avec des cinétiques élevées. Dans ce cas, le dégagement d'hydrogène est nettement défavorisé, notamment en raison de la présence des ions ferreux. Ce sont vraisemblablement ces conditions qui conduisent à la production du fer métallique sur une électrode en magnétite massive polarisée.

Mécanisme invoqué : Le mécanisme présenté sur la Figure 2.38 de réduction de

la magnétite en fer, via l'intervention des ions ferreux est proposé. Il prend en compte les résultats thermodynamiques et les éléments expérimentaux présentés jusqu'à présent dans cette partie. Cette étape (1) peut être limitante pour la dissolution de l'oxyde car elle implique une déformation du réseau cristallin de la magnétite. Cette transformation est nécessaire pour éliminer l'oxygène en excès issu du transfert de charge (étape 1b).

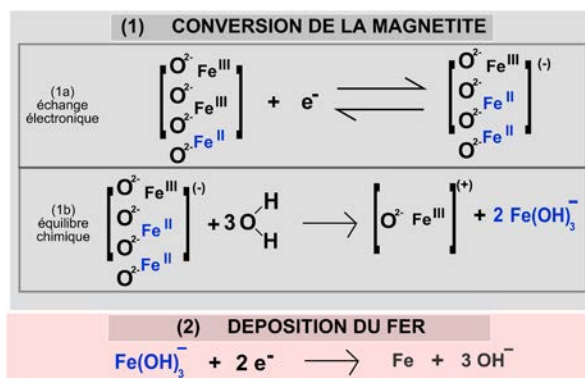


FIG. 2.38: Mécanisme de conversion électrochimique de la magnétite en fer métallique.

Etude expérimentale de la conversion électrochimique d'une particule d'oxyde de fer

3.1 Introduction

La réaction de réduction des particules d'hématite en suspension dans un électrolyte alcalin a été étudiée dans de nombreuses configurations (cf. [24, 29, 169, 170]) : électrodes à disque tournant, cylindre tournant, plaques horizontales parallèles, pâtes de graphite, électrode à goutte de mercure ou électrodes verticales. Les signaux électrochimiques observés ont permis de distinguer une densité de courant qui augmente en présence des oxydes et conduit à la production de fer métallique. Toutefois, aucun mécanisme électrochimique n'a jusqu'à présent pu être proposé pour expliquer les transformations subies par la particule d'oxyde lors de la formation du métal. Il est en effet difficile de maîtriser le transfert de particules denses, non sphériques et isolantes électriques vers l'électrode dans les configurations électrochimiques classiques. L'étude de la réduction d'une particule en contact mécanique avec une surface polarisée cathodiquement est donc proposée. Un tel affranchissement du transfert de matière à l'électrode doit permettre d'évaluer son influence sur la réaction, et d'établir le mode de conversion physique de l'oxyde en fer. La technique utilisée s'inspire des techniques utilisées en électrochimie analytique pour obtenir la composition minéralogique des poudres d'oxydes (Abrasive Stripping Voltammetry [171]). Dans notre cas, une seule particule macroscopique est utilisée pour pouvoir observer et identifier les produits et réactifs. La première partie de ce chapitre décrit le protocole expérimental et les techniques d'analyses appliqués pour étudier la réaction. La seconde partie est dédiée à la description précise des résultats obtenus, dont l'interprétation électrochimique est proposée dans la dernière partie de ce chapitre.

3.2 Description des expériences

Cette partie décrit l'installation qui a été conçue pour permettre l'étude de la réduction d'une seule particule d'oxyde macroscopique d'une dimension de quelques millimètres. Les méthodes d'analyse chimique et d'observation utilisées pour certifier des produits et réactifs mis en oeuvre sont également présentées. Cette partie relate de plus le déroulement d'une manipulation et les observations visuelles qui peuvent être faites.

3.2.1 Installation

L'installation est présentée sur la Figure 3.1 et comporte les éléments suivants :

- Le réacteur dans lequel est étudiée la réaction. Il s'agit d'un b cher, en verre ou en PTFE, selon les besoins d'observation vidéo. Son volume dépend de la taille des électrodes utilisées, et varie entre 100mL pour les manipulations avec une cathode de diamètre 3mm et 200mL pour les manipulations avec une cathode de diamètre 20mm. Le réacteur est rempli au 2/3 de son volume total, de façon à immerger en permanence les électrodes. L'électrolyte est un mélange eau/soude à 50%. La température du bain est maintenue à 100 C par une plaque chauffante située sous le réacteur. Aucune agitation n'est imposée au bain dans lequel les processus de convection naturelle et de diffusion gouvernent le transfert de matière.
- La cathode est en nickel ou en acier doux, d'un diamètre allant de 2mm   25mm. Le nickel se recouvre probablement de fer métallique au cours de la manipulation car l'hématite se dissout à hauteur de $2 \cdot 10^{-3}$ M en ions ferriques, qui conduisent à l' lectro position du fer (cf. chapitre 2 de cette partie). On a constaté qu'une telle

- évolution du matériau de cathode n'influe pas sur les résultats. La partie active de l'électrode est un disque délimité par une protection en PTFE. Les autres parties de la cathode sont recouvertes de PTFE et/ou de gaine thermorétractable évitant le contact avec l'électrolyte. Le rebord en PTFE est nécessaire pour éviter que la particule ne quitte la cathode.
- Dans le cas des manipulations avec une cathode de diamètre inférieur à 10mm, l'anode est constituée par un grillage de platine de maille 1mm, de diamètre correspondant à celui du réacteur et d'une hauteur de 1cm. Dans ce cas, l'anode entoure la cathode. Lors de l'étude sur une cathode de diamètre 25mm, un grillage de titane platiné d'une dimension de 40x40 mm a été placé au dessus de la cathode.
 - L'électrode de référence est une électrode Hg|HgO (KOH 10M) dont le potentiel à 100°C est de 0,016 V/ENH, calculé à partir du potentiel standard du couple et de la concentration en potasse [163].
 - Un potentiostat Solartron 1286 est utilisé pour contrôler le potentiel de la cathode, via un programme d'acquisition écrit grâce au logiciel Labview. Le potentiel de l'anode est enregistré grâce à un oscilloscope Nicolet 4094 C mais l'observation révèle qu'il est toujours supérieur à 0,2 V/ENH. Un tel potentiel correspond au dégagement d'oxygène et par conséquent, les données concernant l'anode ne sont pas mentionnées dans les résultats.

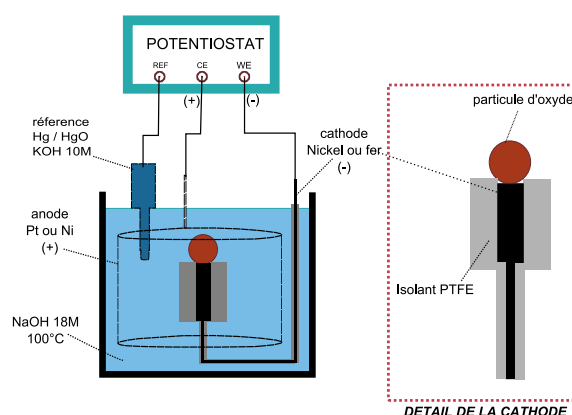


FIG. 3.1: Configuration d'étude.

3.2.2 Matières premières

Deux types de minerais à phase majoritaire hématite ont été utilisés pour étudier la réduction en phase solide. L'un est SABF et l'autre est CARAJAS, dont les compositions chimiques sont décrites dans le tableau 3.1. Ces minerais se caractérisent par le fait que les phases silicates sont distinctes en terme minéralogique des phases ferriques, conférant ainsi une grande pureté à la phase ferrique. Un spectre Mössbauer du minerai Carajas a été établi pour comparaison, et est présenté en Figure 3.2. La seule phase présente contenant l'atome de fer est l'hématite. Les blocs de minerais initiaux (d'une taille de l'ordre du centimètre) sont divisés en petites particules à l'aide d'un marteau. Les particules obtenues sont abondamment lavées puis séchées. Elles sont ensuite placées dans un bécher d'éthanol, lui même situé dans un bac à ultrasons, pendant 5 minutes. Les particules subissent un dernier rinçage à l'eau distillée avant d'être séchées et conservées dans une étuve à 70°C. Les études sur la

magnétite ont été menées grâce à des morceaux de magnétite frittée, déjà présentée dans le chapitre 2 de cette partie.

		Total Fe	Fe ++	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P	Mn
CARAJAS	M3145	67.35	1.20	1.08	0.98	0.06	0.03	0.025	0.280
SABF	4292	66.5	2.25	2.15	0.858	0.056	0.04	0.043	0.069

TAB. 3.1: Composition chimique des minerais utilisés.

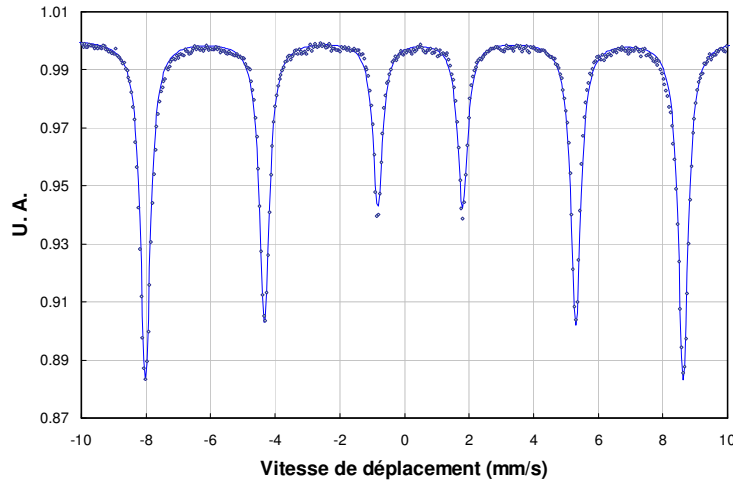


FIG. 3.2: Spectre Mössbauer du minerai Carajas utilisé. (Trait plein= spectre calculé, points= résultats mesure).

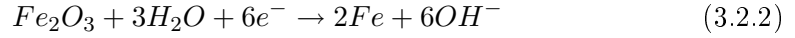
3.2.3 Déroulement d'une manipulation

Pour établir une différence entre les réactions ayant lieu à la surface de la cathode (sur le disque de nickel ou d'acier) et celles apparaissant sur la particule, un potentiel est imposé à la cathode avant même la mise en place de la particule. Ce mode opératoire permet de connaître la densité de courant "de base", correspondant aux réactions secondaires ayant lieu sur le disque cathodique (réduction de l'électrolyte). Une fois le régime permanent établi pour la réaction de dégagement de l'hydrogène sur la cathode (quelques dizaines de secondes suffisent pour obtenir une densité de courant constante, ca. $0,03 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ à $-1,185\text{V/ENH}$), la particule est mise en place sur l'électrode. Certaines manipulations ont été réalisées avec un maintien mécanique de la particule grâce à une garde en téflon entourant la particule, l'utilisation d'une pince ou d'une tige de verre. Une telle méthode permet de connaître exactement la position de la particule et de maintenir un contact mécanique entre la particule et la cathode. A l'issue de la manipulation, il suffit de retirer la particule qui est alors rincée à l'eau bi-permutée, avec entre les rinçages un éventuel essorage à l'aide d'un papier d'ouate.

La quantité de charge passée est calculée par la méthode des trapèzes (intégrale de la courbe $I=f(t)$). Pour obtenir un ordre de grandeur d'une conversion théorique en fer métallique, cette charge est comparée à celle correspondant à la quantité d'oxyde initialement placée sur l'électrode :

$$Q_o(\text{A} \cdot \text{s}) = \frac{m_{\text{particule}}}{M_{\text{hematite}}} \cdot 6 \cdot F = 3630 \cdot m_{\text{hematite}}(\text{g}) \quad (3.2.1)$$

suivant la réaction (3.2.2) étudiée.



3.2.4 Techniques d'analyse

Mössbauer

Grâce à une collaboration avec le LSG2M (UMR-7584, CNRS-INPL, UHP), et plus particulièrement M. Delcroix, une analyse Mössbauer des particules d'oxydes solides a été réalisée. Les échantillons solides, conservés à l'issue des manipulations dans des sachets sous azote¹, sont tout d'abord broyés dans un mortier en agate, afin d'obtenir un échantillon représentatif de la composition de la totalité de la particule. Environ 30mg de poudre sont déposés sur une plaque adhésive pour observation. Le principe d'analyse consiste à soumettre l'échantillon à un rayonnement gamma et à recueillir l'intensité transmise. L'environnement de l'atome de fer modifie la réponse obtenue selon les lois de la mécanique quantique. Un atome de fer dans un réseau hématite Fe_2O_3 ne donnera ainsi pas la même réponse qu'un atome de fer entouré de fer métallique. Afin de vérifier la validité de la technique, un mélange équimolaire fer métal/hématite a été réalisé artificiellement à partir de poudres pures, par pesée, et le spectre Mössbauer a été enregistré. Le résultat obtenu est présenté sur la Figure 3.3 où le dépouillement permet de vérifier les teneurs en chacune des phases à 1% près.

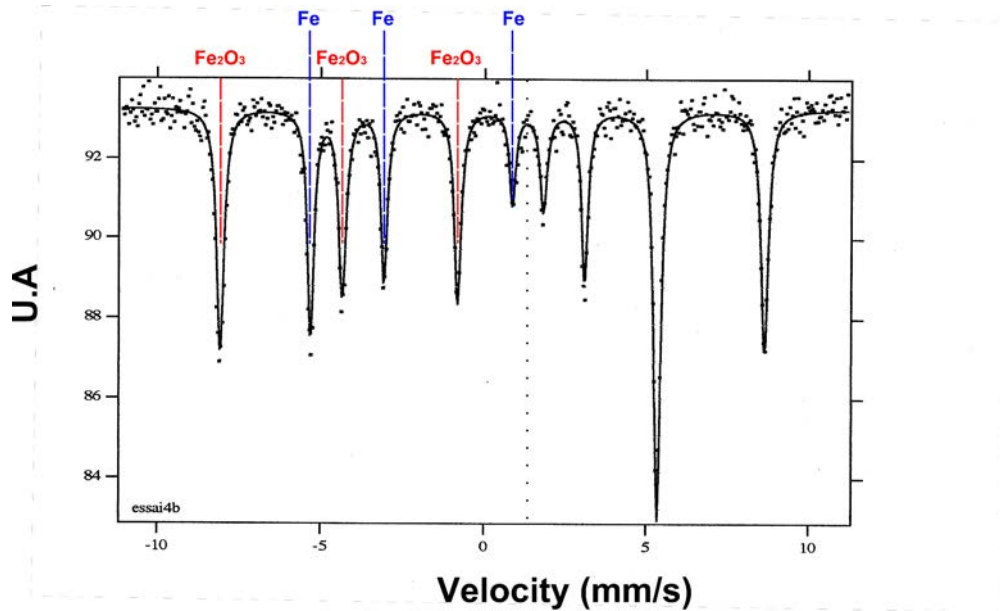


FIG. 3.3: Spectre Mössbauer d'un échantillon contenant 50 % d'hématite et de fer métal, dont la teneur respective est calculée par l'aire sous les pics respectifs. Le spectre est théoriquement symétrique par rapport à la ligne en pointillés.

¹Malgré ce mode de conservation, une légère oxydation des échantillons n'est pas exclue, compte tenu de l'électrolyte résiduel contenu dans les particules.

Analyse chimique

Afin de vérifier les résultats de l'analyse Mössbauer, une analyse chimique a été pratiquée dont les résultats sont regroupés dans le tableau 3.2.

Ech.	Technique	%magnétite	%hématite	%fer métal
1	chimie	31%	29%	40%
	mössbauer	25%	31%	43%
2	chimie	2%	98%	0%
	mössbauer	0%	98%	2%
3	chimie	13%	69%	18%
	mössbauer	12%	68%	20%
4	chimie	3%	87%	9%
	mössbauer	0%	90%	11%
Moyenne des écarts		3%	-1%	-2%

TAB. 3.2: Comparaison des méthodes d'analyses quantitatives Mössbauer et chimique.

Il est en effet possible de quantifier par analyse chimique la quantité de fer métallique, de fer (+II) et de fer total dans des échantillons d'une masse minimale de l'ordre de 100mg. Les résultats concordent à 2 % sur le fer métallique et 3% pour la magnétite. Un tel écart provient notamment du fait que l'échantillon n'a pas été spécifiquement protégé d'une possible oxydation entre les deux analyses, et reste dans l'incertitude de mesure pour les deux techniques.

Autres techniques

Deux autres méthodes ont été tentées pour détecter les phases en présence. La première est l'étude par sonde EDS d'un échantillon enrobé et observé en coupe au microscope électronique à balayage (MEB). Une telle analyse permet d'identifier le fer métallique par l'absence d'oxygène révélée par le spectre, et d'évaluer le ratio Oxygène/Fer des oxydes.

Des spectres de diffraction X des poudres préalablement analysées en Mössbauer ont été réalisés. Les résultats permettent de détecter les trois phases d'intérêt dans cette étude, i.e. l'hématite, la magnétite et le fer métallique, mais la quantification reste problématique. Ayant obtenu des résultats abertants, nous avons renoncé à cette méthode.

3.2.5 Observation des particules

- Afin de visualiser la progression de la réaction, les particules ont été observées sous binoculaire après réaction. Un logiciel d'acquisition d'image nous a permis d'obtenir une mesure des distances et des surfaces.
- Certaines particules ont été observées au microscope, en coupe. Pour ce faire, les particules sont imprégnées et enrobées par une résine époxy, tronçonnées puis polies au papier SiC (800 puis 1000). L'étape finale de polissage est effectuée sur des draps en présence d'aérosols diamants (3 puis 1 μm) et de solvant. Une telle démarche permet d'observer la conversion vers le coeur de la particule. Un microscope optique est utilisé pour des clichés jusqu'à un grossissement x50. Grâce à la différence de pouvoir réflecteur entre les différents oxydes et entre le fer et ses derniers [172], il est possible d'observer les différentes phases en présence.
- Pour une meilleure observation, le microscope électronique à balayage a été utilisé, tant pour les particules massives non enrobées que pour les échantillons en coupe. L'échantillon est alors préalablement métallisé par une fine couche de carbone de quelques nm.

- La porosité des dépôts métalliques obtenus a pu être déterminée par analyse d'image (Logiciel ScionImage 4.0) sur les échantillons examinés en coupe. Le laboratoire LEM de Nancy (UMR-7569, CNRS-INPL, ENSG), a réalisé les analyses BET, à l'azote après 8h de dégazage à 110° C.

3.3 Résultats

3.3.1 Description macroscopique

Effet de la présence d'oxyde

Afin de préciser comment se déroule les réactions, un film a été réalisé pendant l'application d'un potentiel de $-1,185 \text{ V/ENH}$ sur une cathode en nickel de diamètre 3 mm, dans l'électrolyte précédemment décrit et à 100°C . Sur la Figure 3.4 est présenté l'aspect de la cathode avant introduction de la particule. Des bulles d'air issues de l'immersion de la cathode sont présentes sur les surfaces en PTFE. Un léger filet de bulle d'hydrogène s'échappe de la surface électrochimiquement active de nickel, ce filet conduisant par instant à la formation d'une plus grosse bulle qui surplombe alors la cathode. Cette bulle est visible sur la Figure 3.5 au moment de la mise en place d'une particule de 4,35 mg. L'aspect de la surface de l'électrode et de la parti-

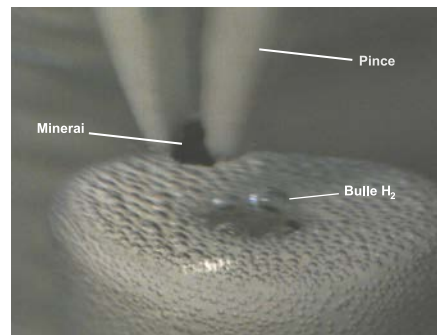
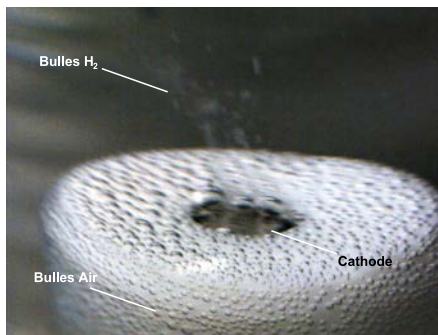


FIG. 3.4: Cathode à $-1,185 \text{ V/ENH}$.

FIG. 3.5: Mise en place d'une particule de 4,35mg.

cule est présentée sur la Figure 3.6. Un chapelet de bulle s'échappe en permanence de la cathode. De plus, une ou deux grosses bulles d'hydrogène sont présentes en permanence à proximité de la surface cathodique et rendent difficile le maintien de la particule en contact mécanique avec la cathode. À partir de 600s, le chapelet de bulle devient plus intense et prend également naissance sur la particule (cliché à 900s). À l'issue de l'expérience, la particule a subi une transformation qui conduit parfois à la formation de petits morceaux, récupérés sur la surface de l'électrode (cliché à 1200s). Le signal électrique correspondant est retranscrit en Figure 3.7, et

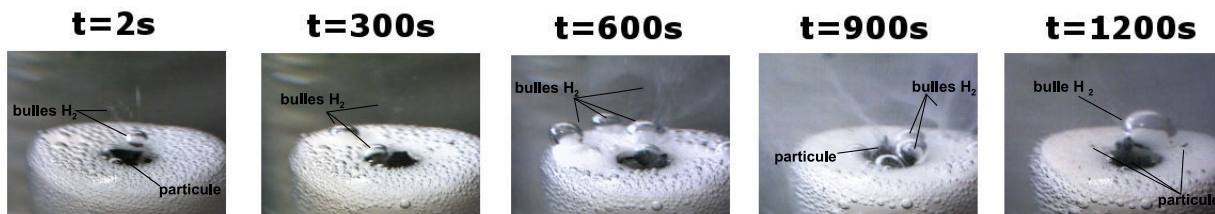


FIG. 3.6: Evolution de la surface de la cathode au cours du temps

présente une allure caractéristique avec un maximum de courant à 750 secondes. À $t=785\text{s}$, la particule a quitté l'électrode sous l'effet du gaz et son contact élec-

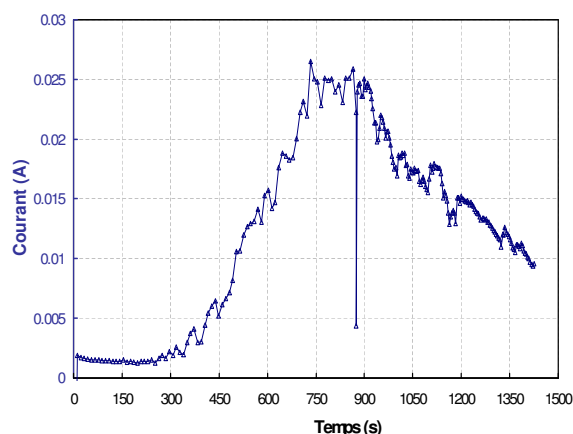


FIG. 3.7: Evolution du courant au cours du temps à $E = -1,185$ V/ENH.



FIG. 3.8: Dégagement d'hydrogène sur une particule, sans application de potentiel.

trique avec la cathode a été rompu, provoquant une diminution brutale du courant. Une fois la particule replacée sur l'électrode, le courant reprend sa valeur élevée. Ce phénomène conduit à un "bruit" électrique qui perturbe fréquemment l'aspect des courbes intensité - temps. Il est ainsi en permanence nécessaire d'observer la surface de l'électrode pour s'assurer de la bonne réalisation de la réaction.

Observation après électrolyse

La suite de l'expérience précédente a également été filmée pendant les quelques instants succédant l'arrêt de l'application du potentiel, et est présentée sur la Figure 3.8. Un filet de bulles s'échappe de la particule alors qu'elle n'est plus en contact électrique avec la cathode. Il est dû à la dissolution du fer métallique produit qui conduit à une oxydation de la particule (en fer divalent eg. [111]) et à une réduction de l'électrolyte (production d'hydrogène), phénomène caractéristique de la corrosion des métaux en milieu aqueux concentré.

Les particules peuvent sembler complètement converties en fer métallique à l'observation de leur surface après électrolyse (Figure 3.9). Toutefois, et c'est le cas le plus fréquemment étudié, on arrête généralement l'électrolyse avant que la périphérie entière ne soit sous forme de fer métallique, pour étudier la vitesse de progression le long de la particule (Figure 3.10).

Progression à la surface de la particule

Dans l'intention d'établir avec précision la manière dont le courant circule et où se déroule la réaction, une particule est maintenue grâce à une garde en PTFE. Après une augmentation suffisante du courant, la particule est retirée et observée (Figure 3.11). La conversion commence (zones grises sur la figure) au point de contact de la particule avec l'électrode pour produire une surface d'environ $0,07\text{cm}^2$ sur la face présentée sur la photographie, déterminée par analyse d'image. La particule est ensuite replacée sur l'électrode dont le potentiel est toujours imposé. On remarque que le contact électrique est à nouveau établi et que le courant repart du point d'arrêt précédent la récupération de la particule ($t = 3500$ s). Après une augmentation suffisante du courant, la particule est à nouveau récupérée (à $t = 7000$ s, Figure 3.12).



FIG. 3.9: Vue coté électrolyte d'une particule de 5mm de diamètre.



FIG. 3.10: Aspect d'une particule partiellement réduite après manipulation.

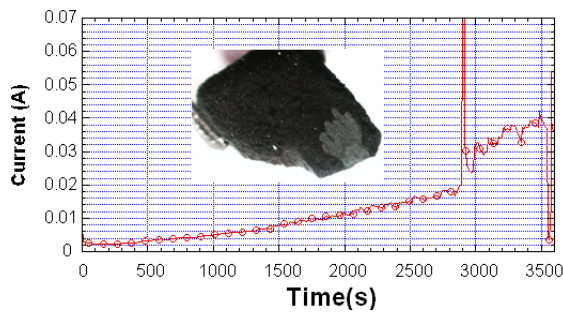
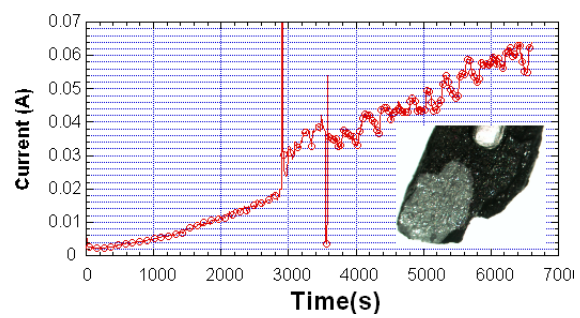


FIG. 3.11: Aspect de la particule à $t=3500s$ (ca-**FIG. 3.12:** Evolution du courant et aspect de la particule à $t=7000s$.



La surface grise sur la particule s'est agrandie et représente à présent $0,25cm^2$. La variation de surface entre les deux étapes est établie à $0,36cm^2$ sur la totalité de la particule. Connaissant la variation de courant de $0,025A$ entre les points $t=3500$ et $7000s$, on peut déduire une densité de courant moyenne de progression de $0,069A \cdot cm^{-2}$.

3.3.2 Observations microscopiques

Cas général

Les particules obtenues suivant le protocole décrit précédemment sont observées en coupe. Il s'avère que, lorsque le courant augmente et qu'une surface grise est présente sur la surface de la particule après manipulation, la périphérie est convertie en fer métallique, comme l'attestent le cliché et l'analyse par sonde X obtenue au microscope FEG (Figure 3.13). La couche de fer obtenue présente une pénétration vers le coeur de la particule maximale de l'ordre de $500\mu m$, et ce quelque soit la taille de la particule ou de l'électrode (cf. Figure 3.15).

Présence d'une phase intermédiaire

Comme détaillé en annexe 5.5 et illustré sur la Figure 3.14, une phase magnétite est formée. Elle ne forme pas une couche uniforme en vis à vis du fer métallique et son observation et sa localisation sont souvent délicates. Dans un grand nombre d'expériences, réalisées aux faibles avancements ou pour les particules les plus petites, la phase intermédiaire magnétite est difficilement observable. A l'inverse, la quantité

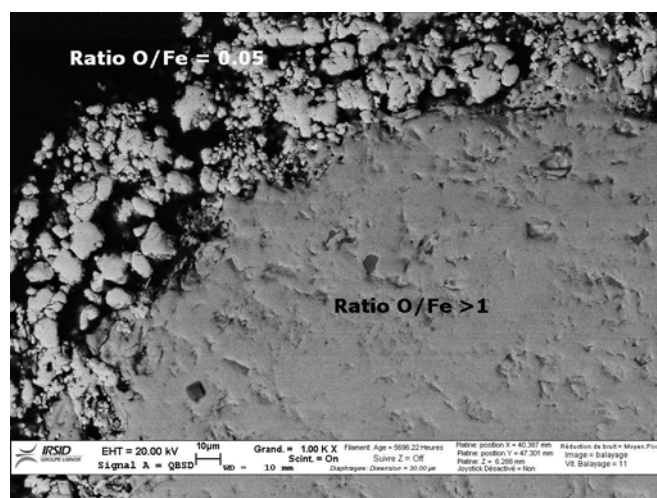


FIG. 3.13: Aspect d'une particule partiellement réduite, en coupe, au MEB FEG et résultats de la sonde EDS. (cathode $0,07\text{cm}^2$ et particule de masse $2,06\text{ mg}$ (SABF). Charge passée $= 7\text{ C}$).

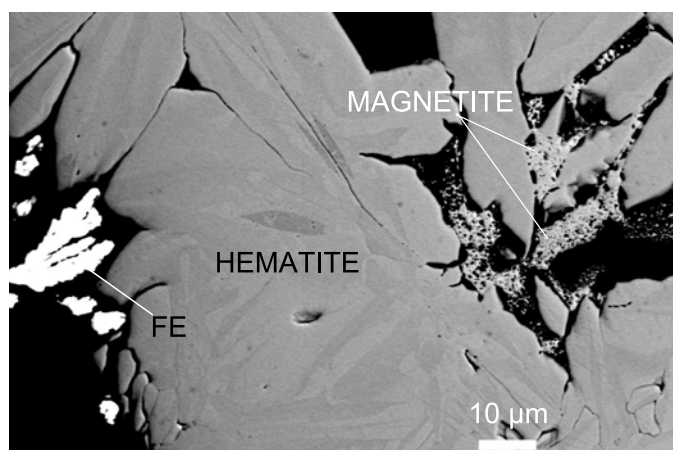


FIG. 3.14: Exemple de localisation de la magnétite.

de phase intermédiaire est parfois très importante, surtout pour les avancements élevés, en accord avec l'analyse Mössbauer (cf. § 3.3.3 ci-après) qui révèle jusqu'à 30 % massique de magnétite.

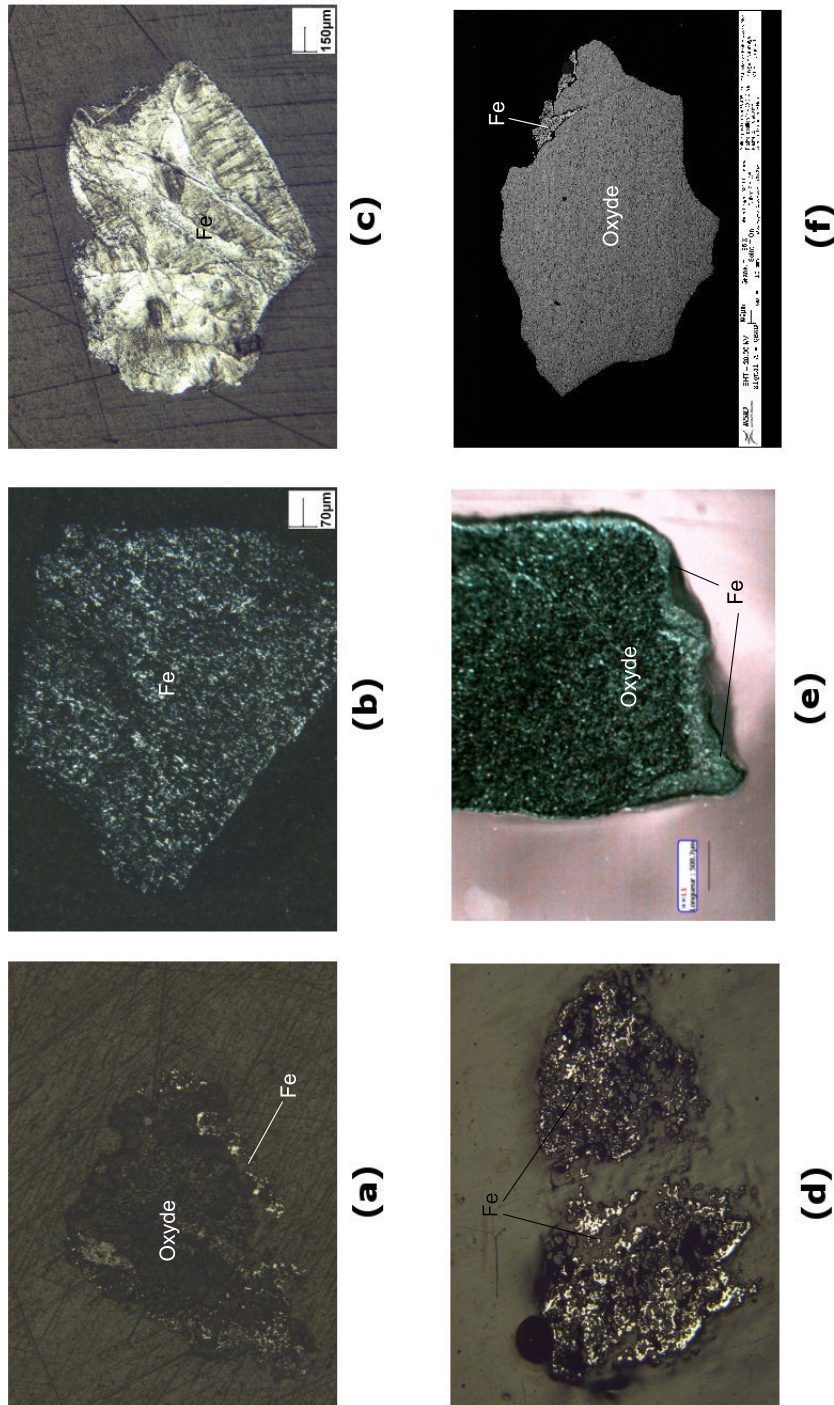


FIG. 3.15: Observations en coupe de particules partiellement ou totalement réduites. / a : $m_p = 10\text{mg}(SABF)$, $S_{\text{electrode}} = 0,03\text{cm}^2$, $Q=13C$, $Q_o = 36C$ / b : $m_p = 3,3\text{mg}$, $S_{\text{electrode}} = 0,03\text{cm}^2$, $Q=7C$, $Q_o = 12C$ / c : $m_p = 14\text{mg}$, $S_{\text{electrode}} = 0,076\text{cm}^2$, $Q=134C$, $Q_o = 50C$ / d : $m_p = 130\text{mg}$, $S_{\text{electrode}} = 0,076\text{cm}^2$, $Q=500C$, $Q_o = 472C$ / e : $m_p = 400\text{mg}$, $S_{\text{electrode}} = 0,13\text{cm}^2$, $Q=19C$, $Q_o = 1462C$ / f : $m_p = 30\text{mg}$, $S_{\text{electrode}} = 0,076\text{cm}^2$, $Q=4C$, $Q_o = 108C$

Porosité du fer produit

Le fer métallique obtenu est très poreux (valeur calculée par analyse d'image de 30 à 50% de vide, avec une taille des pores de l'ordre de [1-5] μm), contrairement à la phase minéral (5% de porosité d'une taille de 0,5 μm). Un tel résultat correspond à l'ordre de grandeur de la variation de masse volumique entre la phase oxyde ($33 \cdot 10^3 mol \cdot m^{-3}$) et le fer métallique ($141 \cdot 10^3 mol \cdot m^{-3}$), qui est de 47%. L'analyse Brunauer, Emmett et Teller ne permet pas de déterminer la surface spécifique d'une particule de minéral, dont la valeur est trop faible. On peut donc l'assimiler à celle d'une sphère à partir de la masse volumique de l'oxyde ($\rho_{oxyde} \simeq 5000 kg \cdot m^{-3}$) et de sa masse initiale (m_{oxyde}^{INI}) selon (3.3.1) :

$$S_{oxyde}^s = \left(\frac{6 \cdot \sqrt{\pi} \cdot m_{oxyde}^{INI}}{\rho_{oxyde}} \right)^{2/3} \quad (3.3.1)$$

En revanche, l'analyse BET réalisée sur un échantillon ayant subi une conversion partielle sur environ 500 μm , observés en coupe après mesure BET ($m_{particule}^{FIN} = 7,97g$), révèle une surface spécifique de 0,31 $m^2 \cdot g^{-1}$ comme présenté sur la Figure 3.16. On peut donc établir un ordre de grandeur de la surface spécifique du fer formé suivant l'équation (3.3.2) :

$$S_{depot}^s = \frac{S_{particule}^s \cdot m_{particule}^{FIN} - S_{oxyde}^s \cdot m_{oxyde}^{INI}}{m_{fer}} \simeq 5 \cdot 10^3 m^2 \cdot kg^{-1} \quad (3.3.2)$$

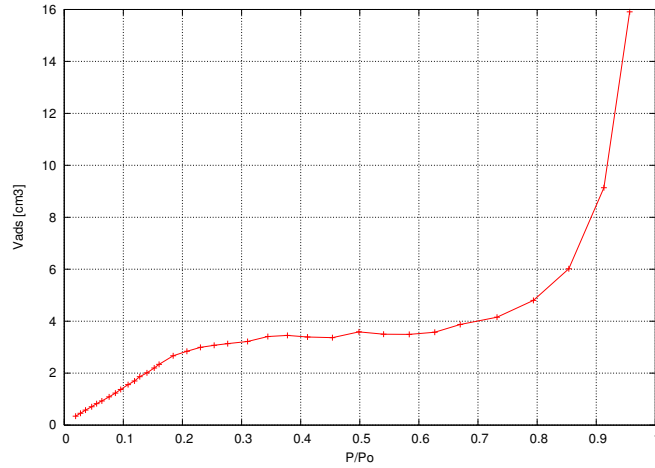


FIG. 3.16: Isotherme d'adsorption d'azote sur une particule après réduction en fer de sa surface. $m_p = 7,97g$.

Mode de progression de la réaction

A L'ÉCHELLE DE LA PARTICULE. La réaction est stoppée à différents avancements pour déterminer le mode de progression de la phase métallique sur et dans la particule. La Figure 3.17 présente des particules observées en surface et en coupe ainsi que les épaisseurs moyennes de pénétration à coeur. On constate qu'un courant élevé correspond à un avancement de la réaction plus important. La couche de fer métallique formée ne possède ainsi pas strictement la même épaisseur en fonction de la

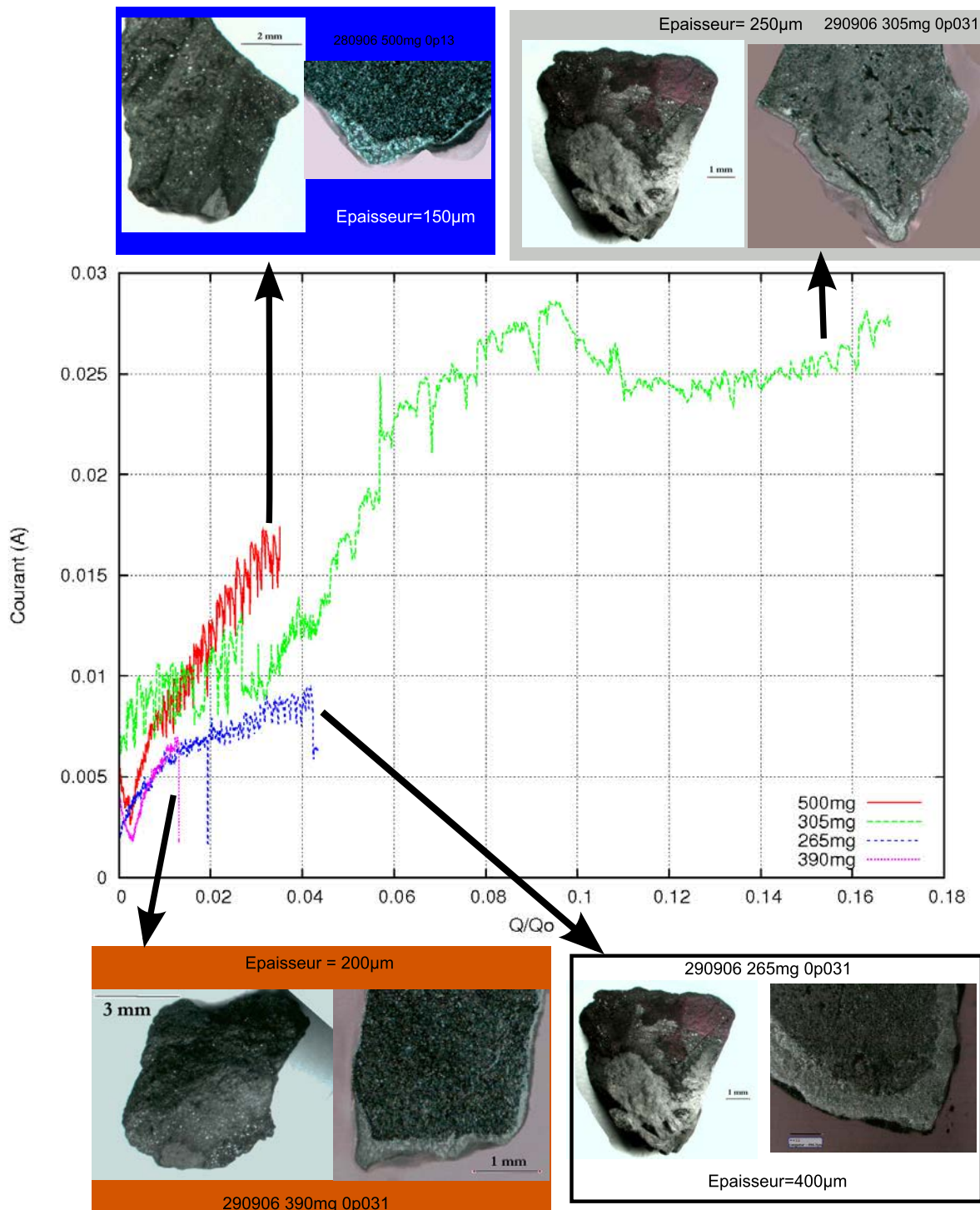


FIG. 3.17: Aspect des particules à différents avancements.

taille et la forme de la particule initiale. Elle dépend de plus de l'avancement à la surface de la particule : elle est souvent plus importante à proximité de l'électrode et plus fine à l'extrémité opposée (coté anode).

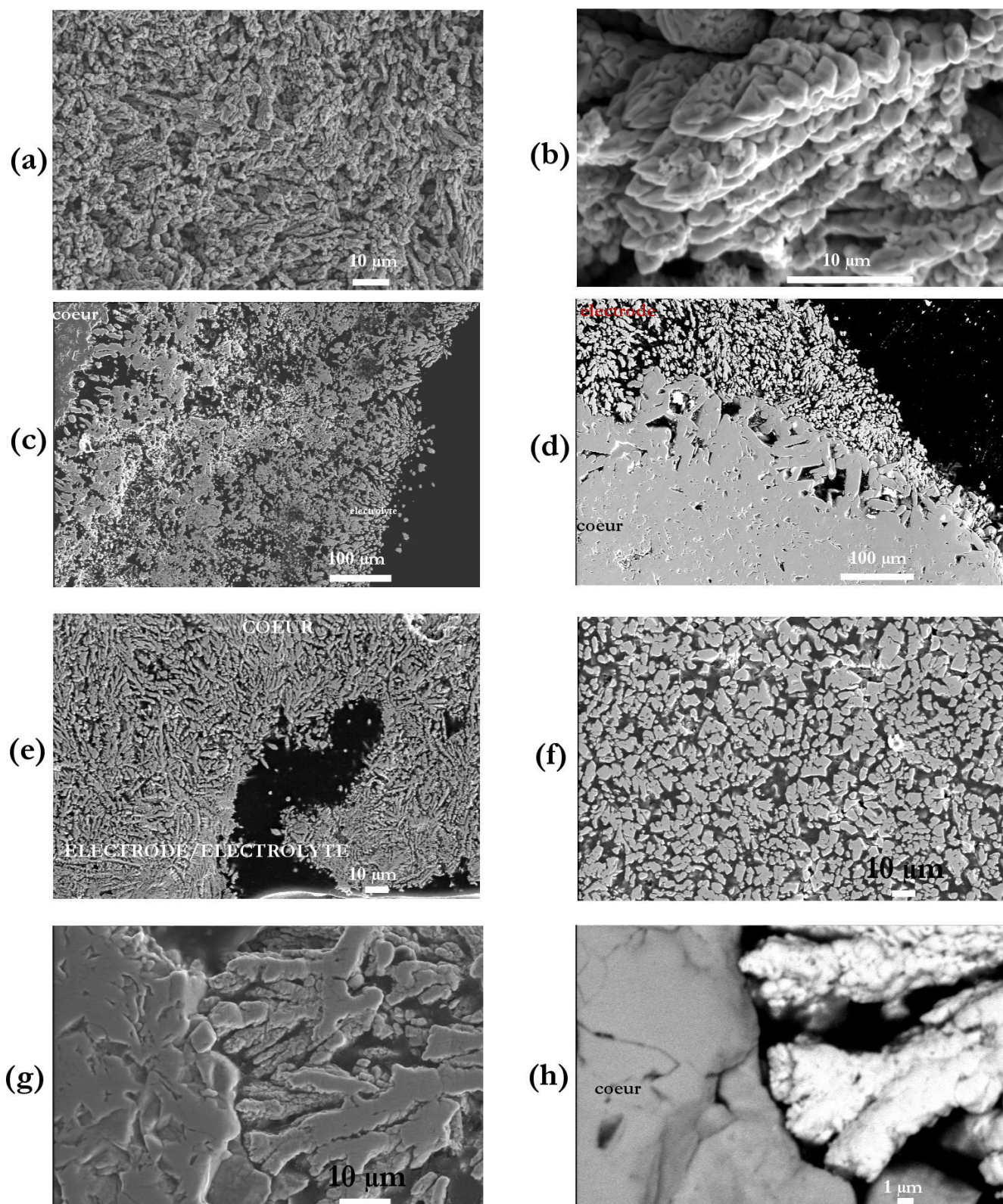


FIG. 3.18: Clichés MEB des particules après électrolyse en électrons secondaires, sauf (h) en électrons rétrodiffusés. (a) et (b) présentent la surface de la particule tandis que les autres clichés sont réalisés en coupe.

A L'ÉCHELLE MICROMÉTRIQUE. La Figure 3.18 recense les clichés obtenus à divers grossissements, représentatifs des différentes zones réactionnelles. On note que la surface externe (clichés (a) et (b)) présente des morphologies proches de celles obtenues lors la réduction des particules d'oxydes en suspension, avec une formation de colonnes à symétrie hexagonale. Les clichés (c) et (d) montrent que la réaction progresse davantage vers le coeur que suivant la périphérie. La progression à coeur s'accompagne d'une modification de la taille des cristallites de fer, qui sont plutôt fins et allongés près de l'électrolyte (cliché (e)), plus grossiers au milieu (cliché (f)) pour redevenir orientés en direction du coeur au point de progression oxyde/dépôt (g). Le dernier cliché (h) montre un espace vide à l'observation ex-situ, d'une dimension caractéristique de moins d'un micron entre l'oxyde et le fer métallique. Cette espace est selon toute vraisemblance rempli d'électrolyte pouvant circuler par la porosité ouverte, visible dans la pellicule de fer. Compte tenu de l'ensemble des observations expérimentales, le mode de progression de la couche de fer sur et dans la particule correspond aux directions présentées sur la Figure 3.19. Les lignes de courant électrique correspondant à une telle réaction électrochimique doivent ainsi satisfaire la représentation schématisée proposée sur la Figure 3.20.

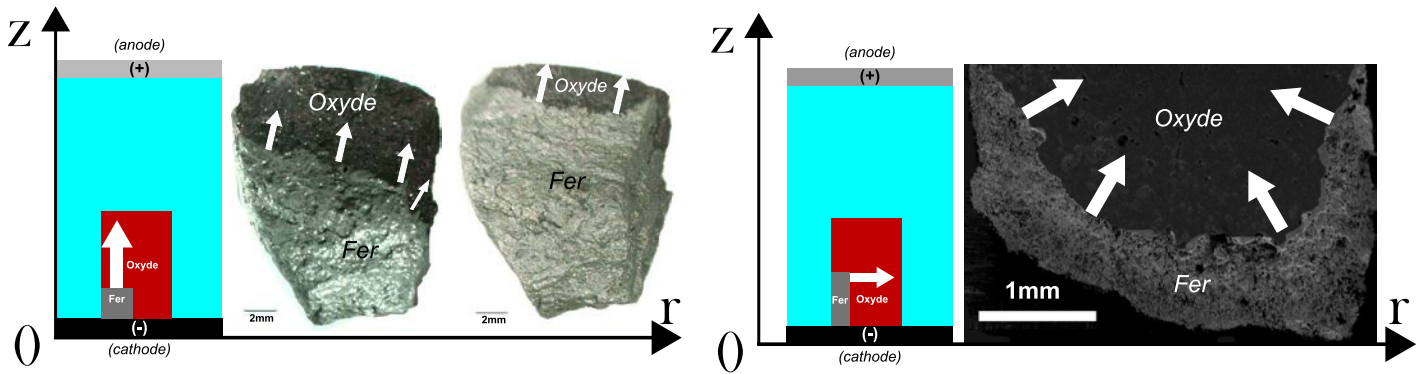


FIG. 3.19: Mode de progression de la pellicule de fer sur la surface et vers le coeur de l'oxyde.

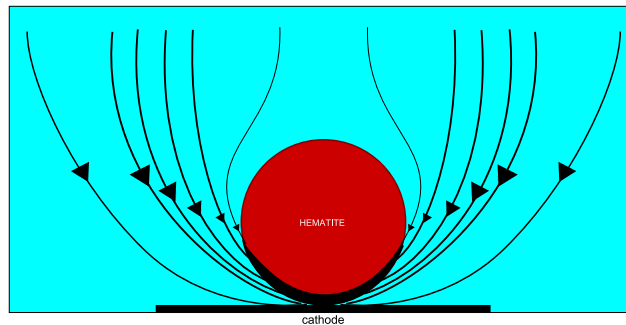


FIG. 3.20: Distribution de courant correspondant aux observations expérimentales.

3.3.3 Conversion en fer métallique : mesure des rendements et détermination des phases intermédiaires

Remarque liminaire

La particule d'oxyde initiale est isolante et sa présence sur l'électrode modifie grandement la distribution de courant. Comme cela a été présenté précédemment, la périphérie de la particule est convertie en fer métallique et devient donc conductrice électronique. Ainsi, les manipulations destinées à comprendre le mécanisme réactionnel -au sens large et non uniquement cinétique- doivent dans la mesure du possible être réalisées dans des conditions électriques identiques. Cela inclut donc les électrodes et le réacteur mais également la taille, la forme et le mode de contact mécanique de la particule sur l'électrode. Comme observé sur les signaux électriques et les clichés des particules après réduction, la grande variété de géométrie des particules de minerais utilisées nécessite statistiquement un grand nombre de manipulations pour établir des lois phénoménologiques précises et proposer une modélisation approfondie des phénomènes réactionnels. Nous présentons donc des résultats permettant une évaluation du mode de conversion des oxydes de fer en fer métallique. Cette proposition pourrait être améliorée² pour permettre une modélisation plus fine des phénomènes observés lors de la conversion d'une seule particule de plusieurs centaines de microns. Ce paragraphe présente un bilan électrochimique complet réalisé pour mesurer le rendement faradique de la réaction. Par la suite, les résultats concernant l'évolution de ce rendement en fonction de l'avancement de la réaction sont présentés. Les rendements et observations effectuées lors de l'utilisation de magnétite sont finalement proposés dans le dernier paragraphe.

Méthode d'analyse d'une expérience : utilisation de la spectroscopie Mössbauer

Considérons le cas d'une particule réduite jusqu'à obtenir une périphérie métallique la recouvrant dans sa quasi-totalité (Figure 3.21). Le signal électrochimique correspondant est présenté en Figure 3.22, où 753 C ont été passés (la particule finale pèse 349mg). L'analyse Mössbauer (Figure 3.23) révèle des teneurs de 37% en fer, 34 % en hématite et 29% en magnétite. Converties en masse puis en moles et enfin en coulombs, cela signifie que 89% du courant a servi à produire du fer métallique à partir d'hématite. Les 11% restants sont attribués à la production de magnétite (5%) et à des réactions ne permettant pas une conversion de l'hématite (6%). Si l'on retire la "ligne de base" qui correspond au dégagement d'hydrogène sur l'électrode en nickel non recouverte (soit 1,7mA) durant la durée de l'expérience, (16000 s), le bilan de charge est vérifié à 2% près. Cette différence peut être attribuée à la réduction de l'eau en concurrence avec la réduction de l'hématite au cours de la progression en périphérie.

Le rendement de la réaction est donc élevé, comme le suggèrent les bilans établis grâce à la mesure de l'épaisseur de fer métallique. En effet, connaissant la quantité de coulombs passés et la taille de la particule, on peut prédire l'épaisseur de fer métallique produit. Les valeurs obtenues sont en accord avec les mesures expérimentales.

²Il est ainsi concevable d'utiliser des particules d'hématite frittée d'une géométrie parfaitement reproductible tel que les boulettes de la sidérurgie ou l'hématite fournie en joaillerie. Un système de contact mécanique particule/cathode parfaitement maîtrisé doit en revanche être conçu.

La magnétite est présente en forte teneur massique. Un tel résultat n'est pas surprenant si l'on se réfère à la réaction (3.3.3) de formation de la magnétite à partir d'hématite, où l'on constate que seulement 0,33 électrons sont nécessaires par atome de fer. Elle est de plus thermodynamiquement stable dans un environnement alcalin légèrement réducteur. La localisation de cette phase magnétite a déjà été présentée au paragraphe 3.3.2 et en annexe 5.5.

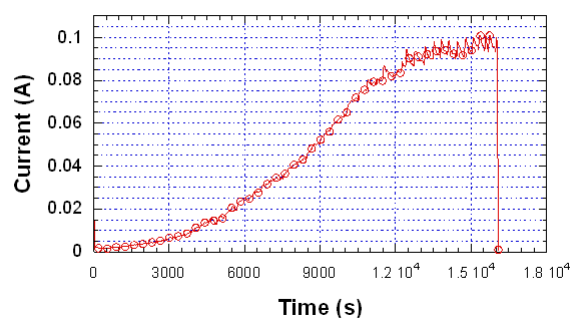
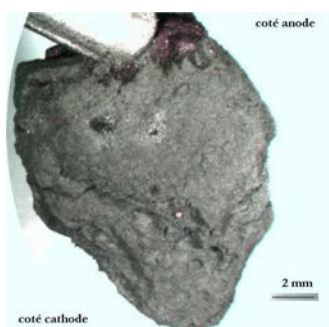
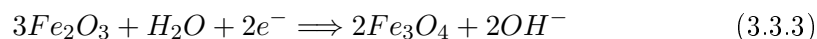


FIG. 3.21: Particule de minerai Carajas après passage de 753C. ($m_p^{FIN} = 349\text{mg}$)

FIG. 3.22: Evolution du courant lors de l'application de $-1,185\text{V/ENH}$. ($S_{\text{electrode}} = 0,07\text{cm}^2$)

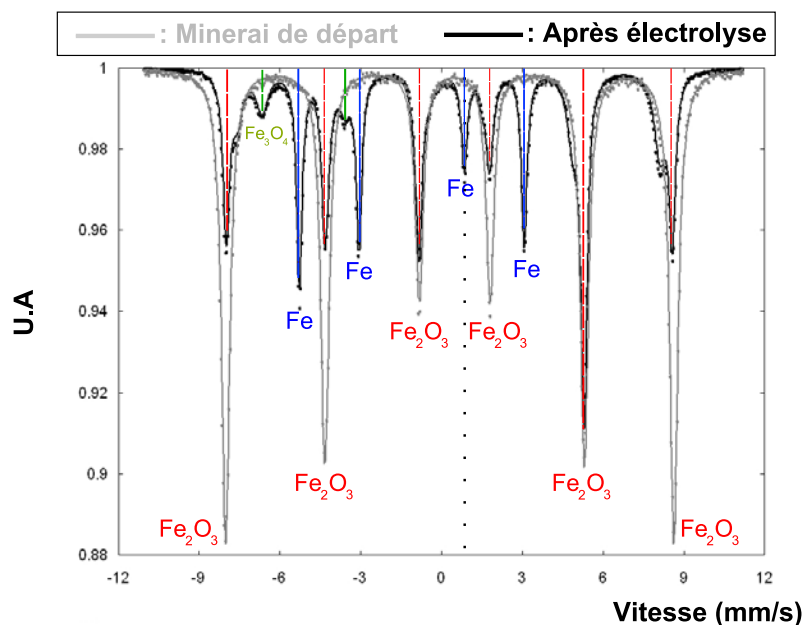


FIG. 3.23: Spectre Mössbauer obtenu après passage de 753C. (trait plein : référence, points : résultats mesure, en fond : spectre du minerai de départ)

Evolution du rendement faradique en fonction de l'avancement de la conversion

Des analyses Mössbauer et chimiques de la composition des particules ont été réalisées après passage d'une quantité connue de coulombs. L'évolution des diverses variables d'intérêts (conversions effectives, teneurs en phases, rendements) peut être proposée en fonction du paramètre opératoire "conversion électrochimique théorique", définit précédemment (cf. § 3.2.3). La Figure 3.24 présente l'évolution de la conversion expérimentale de l'hématite en fer métallique en fonction du taux de conversion électrochimique prévu par la loi de Faraday. Ces résultats sont obtenus pour des particules de masse initiale similaire, dans des conditions expérimentales identiques. On constate que le rendement est élevé. Une dizaine de particules ont été analysées chimiquement (Mössbauer) : la réaction principale est bien la réduction hématite/fer. Il n'a expérimentalement pas été possible de convertir en totalité des particules d'une masse supérieure à 100 mg (rayon de 2 mm). Or, comme les analyses chimiques ne sont possibles que pour une quantité de matière totale supérieure à 0,1 g, les mesures de rendement faradiques sont limitées à une conversion maximale des particules de 60%. Il est possible de convertir en totalité des particules, mais d'une taille maximale de l'ordre de quelques centaines de μm , comme prouvé sur la Figure 3.25. Pour les petites particules, le critère électrochimique $\frac{Q}{Q_o}$ couplé à une observation en coupe peut être utilisé, comme présenté dans le paragraphe 3.3.4, pour évaluer l'efficacité faradique de l'expérience. Le nombre de particules ayant été converties puis observées, impliquant un rendement faradique de plus de 90%, est de l'ordre de 20.

Ayant étudié de nombreux paramètres et configurations, des résultats avec rendement faradique plus faible ont été obtenus. Parmi les causes de ces faibles rendements, on peut citer le fait d'utiliser une charge supérieure à la quantité de coulombs nécessaire pour convertir en totalité la particule, l'utilisation d'une particule trop grosse ou un mauvais contact particule/électrode, qui entraîne la redissolution du fer.

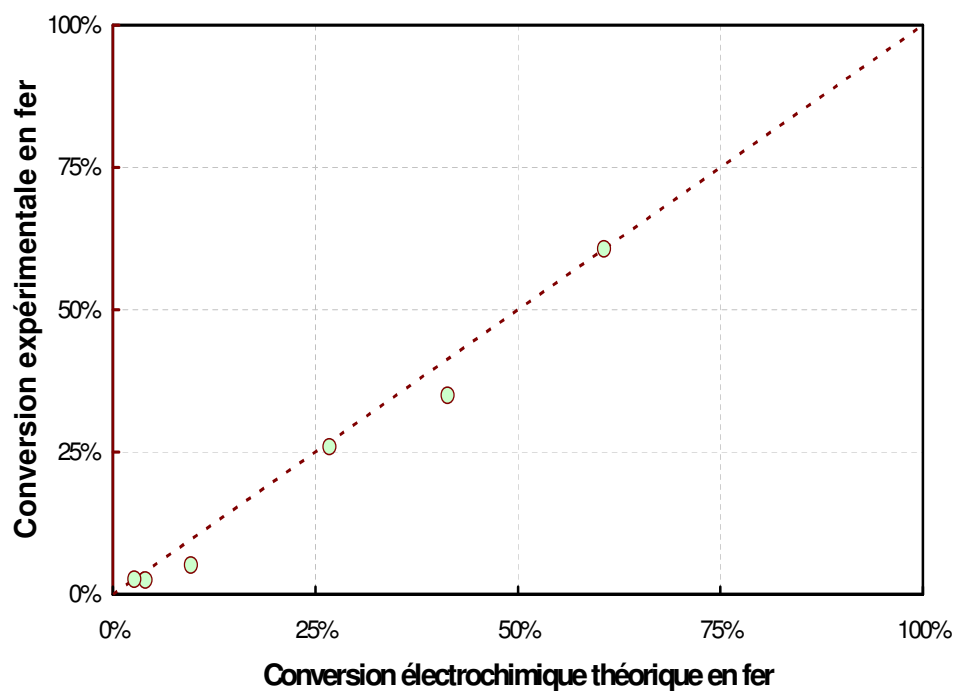


FIG. 3.24: Conversion chimique de l'hématite en fer mesurée en fonction de l'avancement électrochimique théorique déduit de la loi de Faraday. En pointillés, la droite correspondant au rendement faradique unitaire. $m_p^{INI} > 0,1g$, $S_{elec} = 0,8cm^2$.

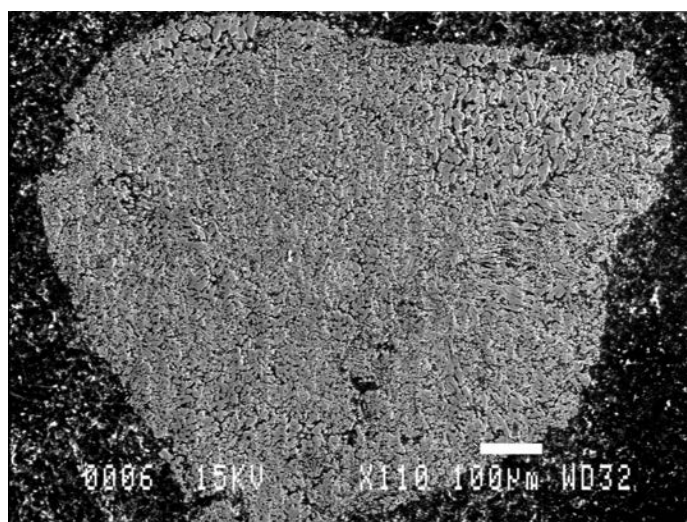


FIG. 3.25: Cliché au microscope électronique et en coupe d'une particule entièrement convertie.

Réduction de la magnétite

L'aspect d'une particule de magnétite après électrolyse est présenté sur la Figure 3.26. La conversion de la surface externe en fer métallique assez finement divisé est observée, avec une taille de grain qui varie entre la centaine de nanomètres et quelques microns. La croissance colonnaire observée dans le cas de l'hématite n'est pas notée. Les observations en coupe, sur la Figure 3.27, révèlent que l'épaisseur de conversion atteint quelques $700\mu m$, valeur atteinte côté électrode. Côté électrolyte, l'épaisseur est limitée à $200\mu m$ comme observé sur les vues à fort grossissement. Le détail de l'interface, en Figure 3.28, démontre la séparation entre les grains de magnétite et de fer métallique, et la similitude géométrique issu de la distribution de courant : le front de fer autour de l'hexagone de magnétite adopte une forme plutôt hexagonale, en vis à vis de l'oxyde. La pellicule de fer produite semble moins continue et du fer métallique est produit dans des porosités très confinées. Pour la magnétite, le rendement faradique mesuré par analyse chimique de la particule à l'issu de la manipulation est plus faible que pour l'hématite à 50%, et ce même pour des avancements faibles (cf. § 3.3.4 ci-après). Ce résultat est en accord avec les calculs thermodynamiques qui prévoient un potentiel de réduction de la magnétite en fer plus négatif que celui pour le dégagement d'hydrogène.

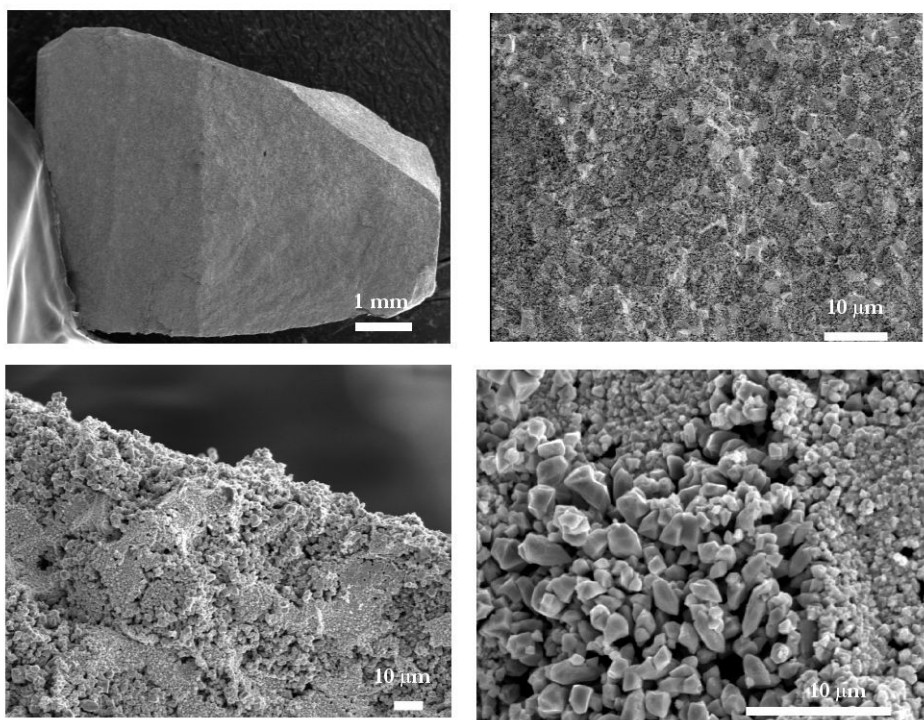


FIG. 3.26: Aspect au MEB (électrons secondaires) d'une particule de magnétite après électrolyse.

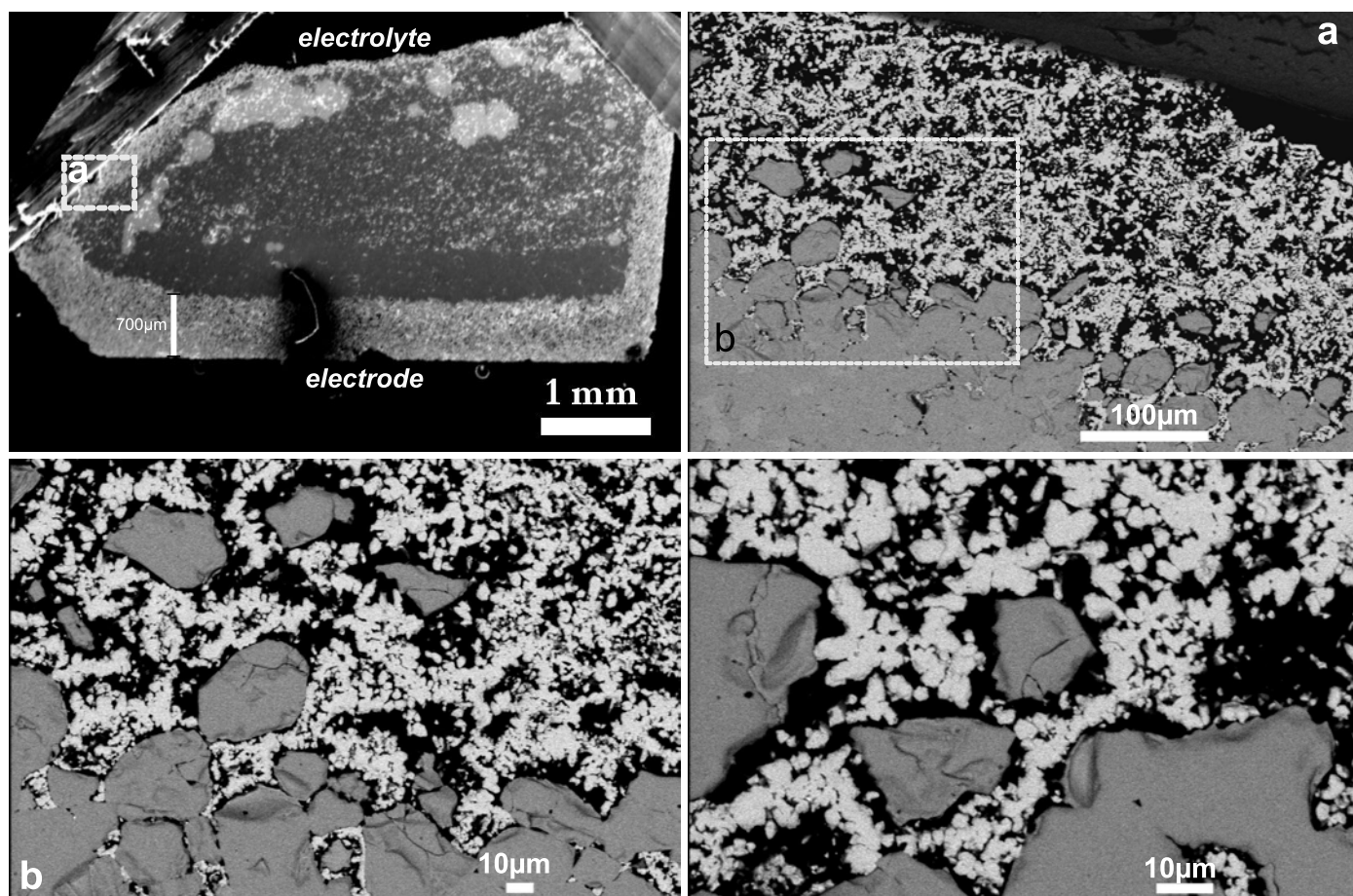


FIG. 3.27: Aspect d'une particule de magnétite au MEB, en coupe, après électrolyse. Les 3 clichés à fort grossissement sont réalisés en électrons rétrodiffusés.

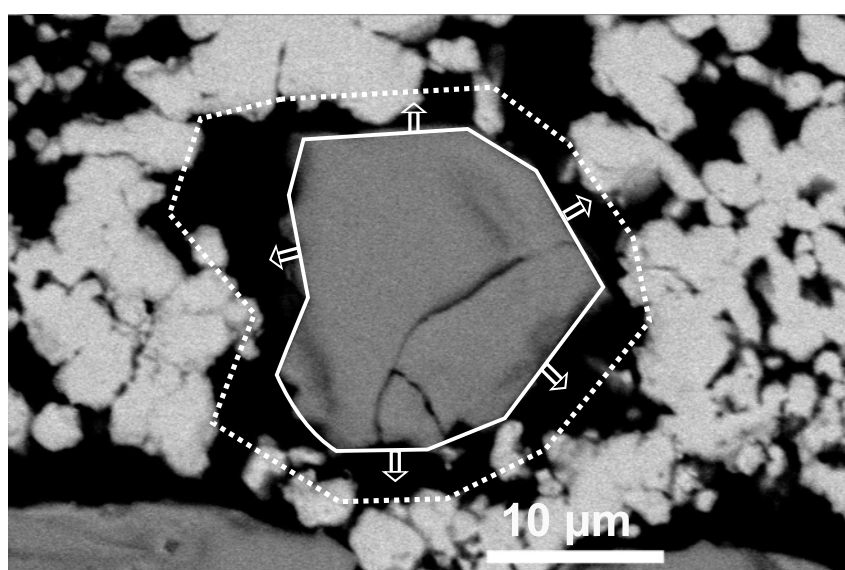


FIG. 3.28: Détail de l'interface magnétite/fer en microscopie électronique.

3.3.4 Description des signaux électrochimiques mesurés au cours des expériences

Remarque

Le lecteur est invité à consulter l'annexe 5.6 pour la présentation des courbes d'évolution du courant en fonction du temps pour diverses particules. La Figure 3.29 illustre l'évolution du courant en fonction du temps représentative de ces résultats.

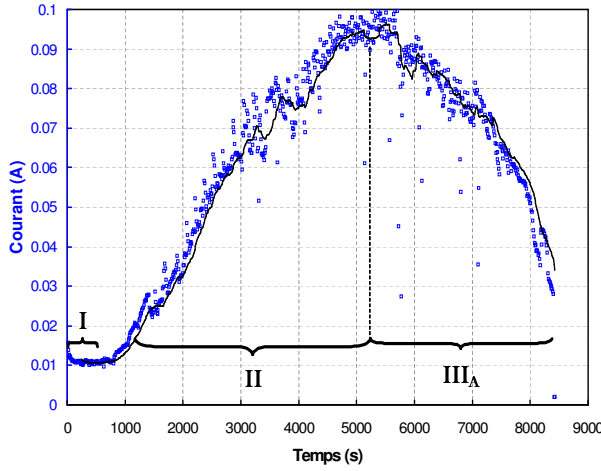


FIG. 3.29: Grandes phases d'évolution du courant ($m_p = 0,11g$, $S_{electrode} = 0,13cm^2$).

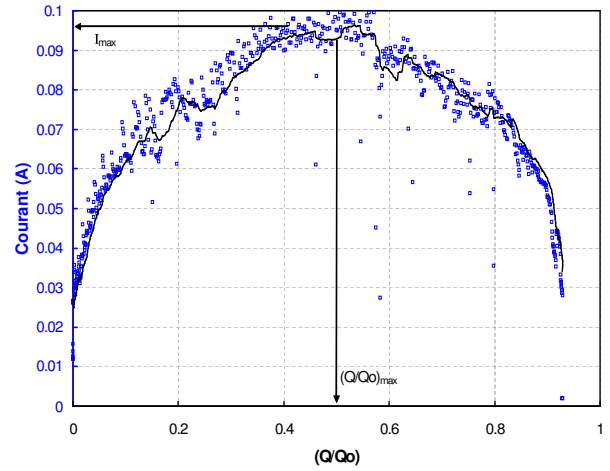


FIG. 3.30: Evolution du courant en fonction de la charge électrochimique.

Trois régimes peuvent être distingués :

1. Phase de latence (I) : le courant semble rester constant durant cette phase. La durée de cette étape est très variable. C'est l'instant où l'expérimentateur déclenche la phase (II), en forçant le contact entre la particule et l'électrode qui limite sa durée. Cette opération est notamment destinée à vaincre la résistance offerte par les bulles d'hydrogène qui saturant la surface.
2. Phase de croissance (II) : le courant croît alors de façon régulière. Le début de cette phase est déclenché par l'opérateur en forçant/modifiant le contact particule/électrode.
3. – Phase de descente (IIIA) : Cette phase est le corollaire de la phase (II). Elle n'est pas observée pour toutes les particules/configuration d'électrode et est l'alternative de la Phase maximale (IIIB).
- Phase maximale (IIIB) : le courant a atteint son maximum et reste à cette valeur. Cette phase n'est pas observée dans tous les cas. Elle se caractérise par de grandes fluctuations de courant.

Une manipulation peut être caractérisée par ses paramètres opératoires :

- Q_o ,
- $\frac{S_p}{S_{electrode}}$ avec S_p est la surface projetée de la particule :

$$S_p = \frac{3^{2/3}}{4} \cdot (\pi)^{1/3} \cdot \frac{m_p^{2/3}}{\rho_{hematite}}$$

et $S_{electrode}$ la surface de la cathode.

Le tracé de la Figure 3.29 est alors au modifié tel que présenté de la Figure 3.30. La réponse expérimentale peut ainsi se traduire en terme de I_{max} , valeur maximale atteinte par le courant, et $(\frac{Q}{Q_o})_{MAX}$ qui est l'avancement correspondant à ce maximum. On note également que la partie ascendante (phase II) suit une loi linéaire qui aboutit à deux paramètres, α et β selon la relation (3.3.4). La signification physique de α est simple puisqu'il correspond au courant qui traverse l'électrode sur la surface non recouverte par l'oxyde, en raison de la réduction de l'électrolyte (dégagement d'hydrogène). Si sa signification est établie, sa quantification est délicate étant donnée la grande hétérogénéité de surface des particules utilisées et de leur positionnement variable sur l'électrode.

$$I = \beta \cdot t + \alpha \quad (3.3.4)$$

Effet du potentiel imposé sur la réduction de l'hématite

Pour une même électrode de diamètre $0,13\text{cm}^2$ et des particules de taille similaire ($\approx 190\text{mg}$), différents potentiels ont été imposés. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 3.31. On notera que la conversion correspondant au maximum de courant (cf. modèle) n'a pas été atteinte puisque nous nous sommes limités à un avancement de 10% pour certaines particules. Pour un potentiel supérieur à $-1,19\text{ V/ENH}$, le courant augmente au cours du temps, suivant le schéma établi précédemment. Le plateau de courant est atteint pour un rapport $\frac{Q}{Q_o}$ de 0,2 environ, cette valeur diminuant pour un potentiel imposé plus cathodique. La valeur I_{max} du plateau augmente avec le potentiel. La pente décrivant l'augmentation du courant en fonction de $\frac{Q}{Q_o}$ augmente ainsi avec le potentiel. Les rendements faradiques déterminés par analyse Mössbauer sont présentés sur la Figure 3.32. Hormis les points proches de zéro, qui s'expliquent par une perte de masse de fer lors de la réduction (la particule s'est désintégrée), les rendements restent élevés. Ceci tend à indiquer que la réaction de dégagement d'hydrogène est plutôt favorable à la réduction de l'hématite, puisqu'on peut affirmer qu'à des potentiels supérieurs à $-1,3\text{ V/ENH}$ (cf. chapitre 5 de la partie I ou les résultats expérimentaux du chapitre 2), la réduction de l'électrolyte n'est plus négligeable. On visualise d'ailleurs un filet de bulle lors de la réduction des particules, d'autant plus intense que le potentiel est cathodique.

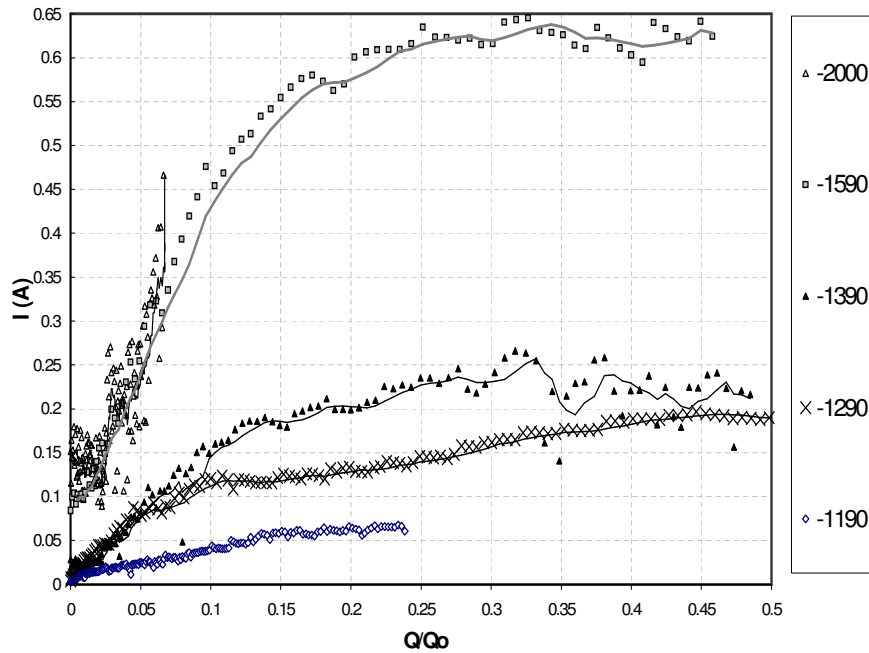


FIG. 3.31: Evolution du courant traversant l'électrode en fonction de la conversion électrochimique théorique à divers potentiels imposés. Potentiels en mV/ENH . $S_{\text{électrode}} = 0,13\text{cm}^2$, minerai Carajas, $m_p \approx 190\text{mg}$.

Réduction de la magnétite

Sur la Figure 3.33 est présentée l'évolution du rendement faradique lors de la réduction de particules de magnétite. La concurrence entre le dégagement d'hydrogène et la production de fer métallique est identique à faible ou forte conversion, avec un

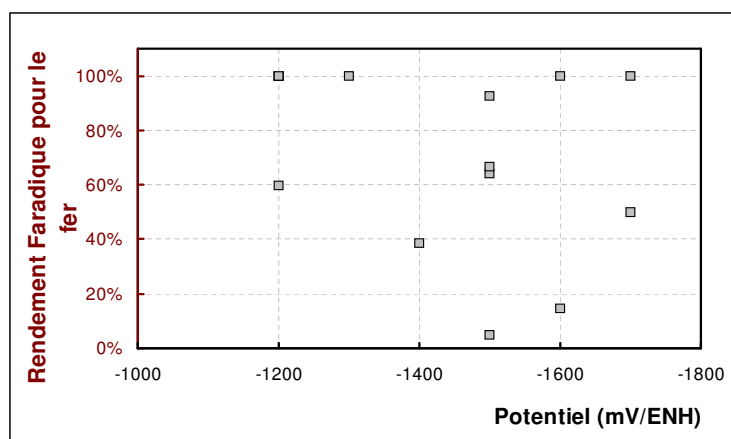


FIG. 3.32: Rendement faradique pour la réduction de l'hématite en fer en fonction du potentiel imposé sur l'électrode de nickel.

rendement faradique de 50% environ. La variation du courant au cours du temps dans le cas de la réduction de magnétite est présentée sur la Figure 3.34. Elle ne présente pas l'allure caractéristique en cloche, obtenue dans le cas de la réduction d'hématite, rappelée sur le même graphique. Le courant atteint très rapidement sa valeur maximale, qui est proche de celle obtenue pour une particule d'hématite de taille voisine.

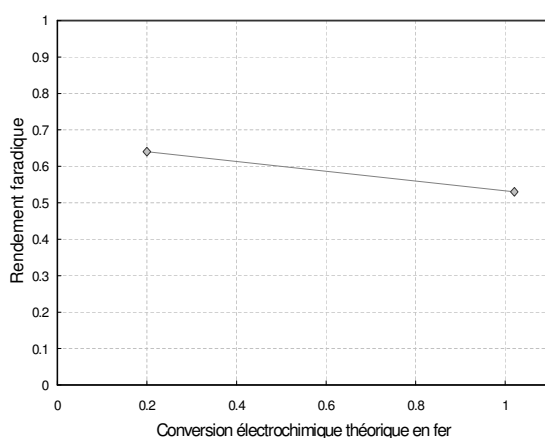


FIG. 3.33: Rendement faradique pour la réduction de la magnétite en fer en fonction de l'avancement électrochimique prévu par la loi de Faraday.

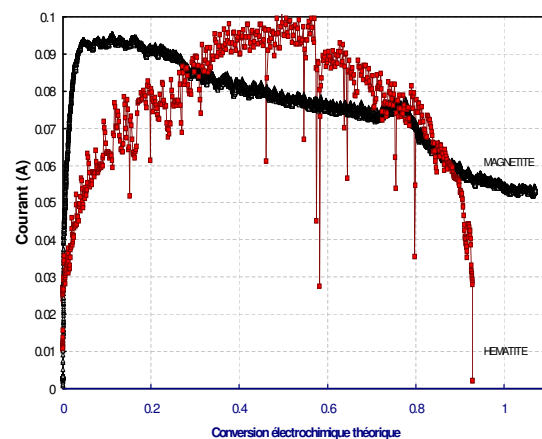


FIG. 3.34: Courant mesuré lors de la réduction de magnétite à $-1,185\text{ V/ENH}$.

3.4 Interprétation

3.4.1 Augmentation du courant en présence d'une particule d'oxyde

Les expériences débutent par l'application d'un potentiel à -1,185 V/SHE, en l'absence d'oxyde de fer. Il se produit alors la réaction de réduction de l'électrolyte. On constate que la présence de la particule d'oxyde provoque une augmentation du courant (Figure 3.7). Une telle augmentation, observée sans dissolution complète de la particule, sans agitation, sans modification de température, de pression et de potentiel s'interprète suivant trois hypothèses (non nécessairement alternatives) :

1. **Augmentation de la concentration en réactif** : dans le cas présent, il s'agit d'évaluer la possibilité d'une augmentation de la concentration en eau (ou de la diminution de sa surtension) qui permet la réaction (3.4.1) observée en l'absence de particule :



2. **Réalisation d'une autre réaction chimique** : la réaction (3.4.1) serait alors moins favorisée qu'une autre réaction apparaissant grâce à la présence de la particule d'oxyde.
3. **Augmentation de la surface d'électrode** : une surface conductrice apparaît sur l'électrode de départ, augmentant la surface électrochimiquement active. Bien qu'il se produise chimiquement toujours la même réaction, i.e. la valeur de densité de courant j est identique, la quantité d'ampère augmente proportionnellement à l'augmentation de surface.

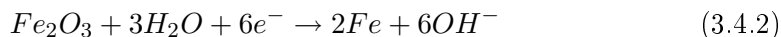
Hypothèse de l'augmentation de la concentration en réactif

Il est difficile de concevoir une augmentation de la concentration en eau du fait de la présence de la particule d'oxyde. L'eau est un élément qui est consommé lorsque l'on réalise son électrolyse (cas d'une électrolyse du fer en milieu alcalin avec un rendement nul) et cette hypothèse n'est pas envisageable.

Hypothèse de la réalisation d'une autre réaction chimique

Il s'agit dans ce cas d'évaluer la possibilité d'une réduction d'espèces apportées par la particule d'oxyde et/ou la production d'une espèce différente de celles produites par la réaction (3.4.1). Les résultats présentés précédemment confirment cette hypothèse puisque du fer métallique est formé à la surface de la particule (cf. par exemple Figure 3.13 pour l'observation ou 3.24 pour l'analyse).

L'observation des particules durant l'électroréduction (Figure 3.6) et après électrolyse (Figure 3.15) confirment que la forme de la particule est conservée et qu'il n'y a pas de dissolution totale de l'oxyde dans le sein de la solution. Il faut alors considérer la réaction (3.4.2) et l'apport de réactif par la particule solide.



Il n'y a cependant pas apport progressif d'oxyde solide à l'électrode puisque son recouvrement est élevé aux premiers instants. La quantité de réactifs est donc maximale dès le début et devrait conduire à une intensité élevée. Ceci ne correspond pas aux observations expérimentales au cours desquelles le courant augmente seulement progressivement (Figure 3.7).

Hypothèse de l'augmentation de la surface d'électrode

On constate que le fer métallique produit devient électrode (Figures 3.11 et 3.12). La surface de l'électrode augmente car à la surface de cathode initiale vient s'ajouter celle du fer produit, qui réagit sur l'oxyde non converti, situé dans l'environnement immédiat. Le courant augmente en conséquence mais la relation entre la surface active et le courant dépend du mode de progression de la périphérie de fer métallique, comme présenté plus loin. La porosité du fer obtenu conduit également à une augmentation de la surface d'électrode.

Couplage des phénomènes

Le couplage entre les phénomènes 1 et 3 n'est pas prépondérant dans notre cas, tout du moins pour la première partie de croissance du courant, puisque le rendement électrique de production de fer métallique reste très élevé au cours de cette phase. En revanche, le couplage entre 2 et 3 est confirmé par les observations de la Figure 3.17. La production de fer métallique commence au contact de l'électrode puis progresse sur l'oxyde à sa périphérie. La réaction a donc lieu à la surface d'une calotte sphérique d'épaisseur e et de rayon initial R_p , comme présenté en Figure 3.35, mais vers le haut de la sphère. Au cours de la phase de croissance du courant, il y a une parfaite adéquation entre la surface d'électrode formée et l'oxyde de fer, et la quantité de réactif pour la réaction (3.4.2) est maximale à tout instant.

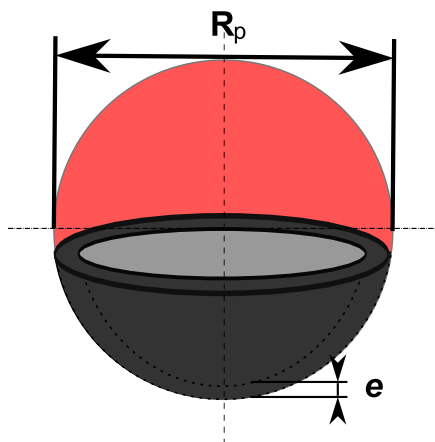


FIG. 3.35: Pellicule de fer produite sur la particule.

Conduction électrique sur la particule

La présence de magnétite est détectée, même lorsque les rendements faradiques sont unitaires : la magnétite est formée comme intermédiaire au cours de la réduction de l'hématite en fer métallique. Cet oxyde, conducteur électronique, permet un passage du courant dans la particule au même titre que le fer métallique. Ceci est particulièrement notable lorsque la réduction d'une particule de magnétite est réalisée (cf. § 3.3.4 précédent), au cours de laquelle le courant atteint très rapidement son maximum. Il est ainsi concevable d'imaginer que la phase de latence observée au cours de la réduction de l'hématite correspond à la formation de magnétite, réaction qui permet d'initialiser la conduction électrique de la particule.

3.4.2 Rendement élevé pour la réduction de l'oxyde : comparaison thermodynamique avec la réduction de l'eau

Au cours de la phase de croissance, on remarque que le rendement est très élevé en faveur de la réaction (3.4.2). Une telle observation revient à dire que l'évolution de l'hydrogène est difficile au potentiel de $-1,185$ V/ENH. Les potentiels thermodynamiques respectifs pour la réduction globale de l'hématite en fer et de l'hydrogène ont été évalués dans le chapitre 1 à respectivement $-1,209$ et $-1,22$ V/ENH, en prenant en compte les activités de l'eau et du proton. Il est ainsi cohérent de mesurer des rendements faradiques élevés. Le cas de la magnétite est plus discutable car le potentiel pour sa réduction directe en fer métallique est de $-1,27$ V/ENH, donc assez proche de celui de la réduction de l'eau. Cette constatation thermodynamique est par ailleurs confirmée par les résultats expérimentaux obtenues lors de l'étude de la réduction d'une particule de magnétite (cf. §3.3.4).

3.4.3 Conversion en fer métallique à coeur : problème de la distribution du courant

En terme électrique, le schéma 3.20, rappelé ci-dessous (Figure 3.36), correspond aux observations expérimentales. Ce paragraphe a pour objectif d'évaluer dans quelle mesure la théorie de la distribution primaire de courant peut justifier les observations expérimentales. Une interprétation originale permettant de retrouver qualitativement une telle distribution de courant est proposée par la suite. Les distributions de courant ont été obtenues grâce au logiciel Comsol Multiphysics basé sur la méthode de résolution des éléments finis.

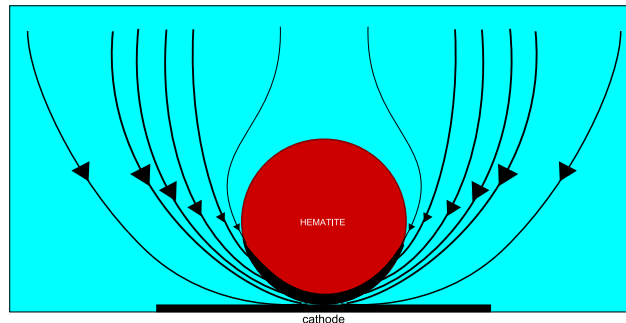


FIG. 3.36: Distribution de courant correspondant aux observations expérimentales.

Distribution de courant primaire à l'électrode

CATHODE SEULE. En modélisant la configuration électrochimique à l'étude de façon à limiter l'influence de l'anode sur la distribution de courant (anode éloignée de la cathode, dimension de l'anode très supérieure à celle de la cathode), il est possible d'obtenir les lignes de courant en l'absence de particule d'oxyde par la résolution de l'équation de Laplace, avec les conditions aux limites suivantes :

1. le potentiel sur l'anode est nul,
2. le potentiel sur la cathode est de $-1V$,
3. l'électrolyte possède une conductivité de 1 S/cm,
4. toutes les autres frontières du système sont isolées électriquement.

Le centre de la cathode est à la coordonnée $x_o = (0, 0)$, son rayon est r_o et la densité de courant maximale est j_m . La Figure 3.37 présente une modélisation des lignes de courants, en prenant en compte l'axisymétrie selon l'axe orthogonal passant par le milieu de la cathode.

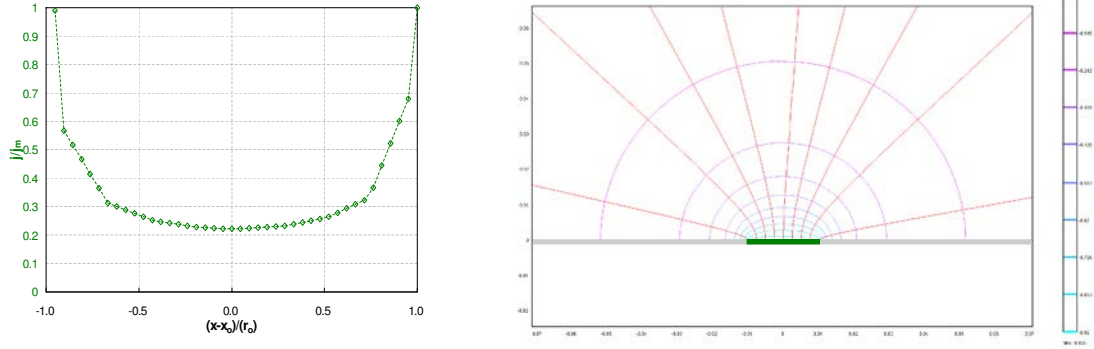


FIG. 3.37: *Distribution primaire de courant et de potentiel en l'absence de particule. (à gauche, valeurs le long de la cathode)*

CATHODE EN PRÉSENCE D'UNE PARTICULE ISOLANTE. L'ajout d'une sphère isolante sur la cathode peut être pris en compte, en ajoutant une condition au limite qui consiste à imposer une isolation électrique de la particule. La Figure 3.38 montre que les lignes de courant évitent soigneusement de toucher la particule. Ce cas correspond aux premiers instants des expériences présentées dans ce chapitre, lorsque la particule d'hématite est placée sur la cathode.

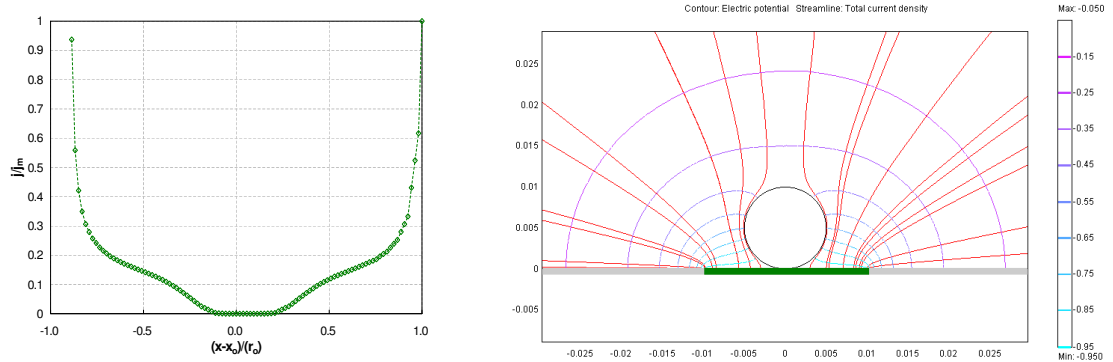


FIG. 3.38: *Distribution primaire de courant et de potentiel en présence d'une particule isolante. (à gauche, valeurs le long de la cathode)*

CATHODE EN PRÉSENCE D'UNE PARTICULE CONDUCTRICE. Si la particule est conductrice, elle adopte le même potentiel que la cathode et la distribution de courant présente l'aspect de la Figure 3.39. Le haut de la particule (la distribution de courant au sein de la particule n'a pas été considérée) attire la majorité des lignes de courants. Sur l'électrode, un effet de bord est toujours observé et il n'y a pas de lignes de courant qui rejoignent le point de contact particule/électrode.

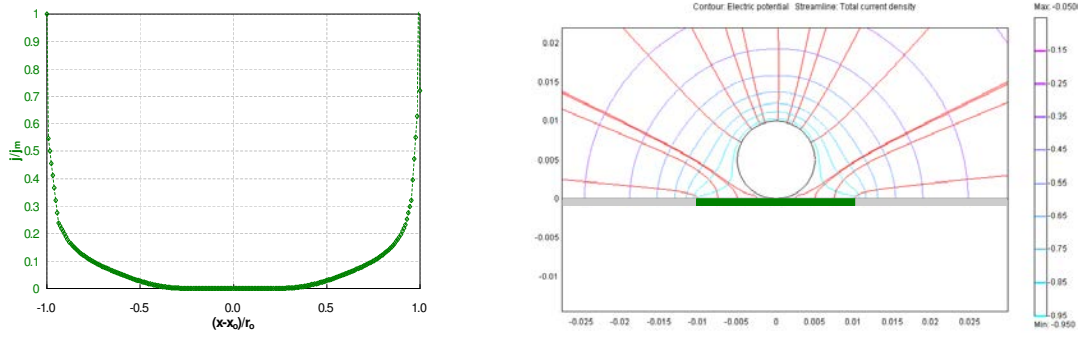
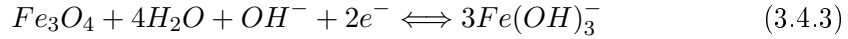


FIG. 3.39: Distribution primaire de courant et de potentiel en présence d'une particule conductrice.

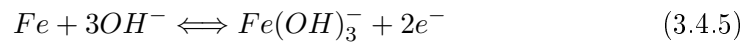
BILAN. La distribution de courant primaire ne peut justifier la localisation des réactions électrochimiques observées, notamment leur détournement au point de contact entre la particule et l'électrode.

Modification de la distribution de courant par un couplage galvanique

HYPOTHÈSES. La présence de magnétite, conducteur électrique, à l'interface réactionnelle et à quelques microns du fer métallique, peut donner naissance à un phénomène de couplage. La réaction cathodique est la réduction de la magnétite en ions ferreux, $Fe(OH)_3^-$ selon (3.4.3). La "réaction" anodique est l'oxydation du fer suivant (3.4.5). Les potentiels sont calculés pour un mélange eau-soude à 50 % et une température de 110°C.



$$E = -1,66 - 0,076 \cdot \log(a_{Fe(OH)_3^-})^{3/2} \quad (3.4.4)$$



$$E = -1,07 + 0,076 \cdot \log(a_{Fe(OH)_3^-})^{1/2} \quad (3.4.6)$$

Dans le cas d'une concentration en ions fer (+II) en équilibre avec la magnétite de $4,8 \cdot 10^{-5} M$ (cf. partie II, chapitre 2), le potentiel sur la magnétite est de -1,16 V/ENH. Pour une concentration en fer (+II) à l'électrode de fer de $10^{-6} M$, le potentiel de l'électrode de fer est de -1,30 V/ENH. La différence (ΔE) peut donc théoriquement atteindre $\Delta E = 0,038 V$.

La Figure 3.40 présente les résultats d'un calcul effectué en imposant un écart de $\Delta E = 1 mV$ à la demi-circonférence inférieure de la particule, considérée comme étant de la magnétite, en contact avec la cathode en fer.

Le tracé obtenu présente effectivement une déviation des lignes de courant vers la magnétite. Les valeurs à l'électrode confirment que la totalité du courant passe au point de contact entre la particule et l'électrode en $\frac{x-x_0}{r_0}$. La Figure 3.41 est un grossissement à l'échelle de la particule, sur laquelle la déviation des lignes de courant sous l'effet d'un très faible écart de potentiel thermodynamique est visible. Si la localisation des lignes de courant représente effectivement les observations expérimentales, l'ordre de grandeur des densités courant totales calculées sont physiquement impossibles ($10^6 A \cdot m^{-2}$). Un tel résultat implique que, dans l'espace entre

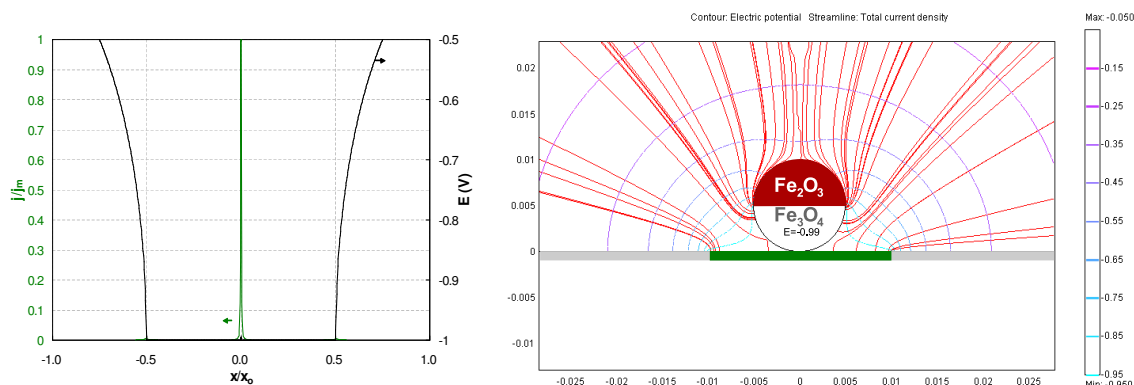


FIG. 3.40: Distribution primaire de courant et de potentiel en présence d'une particule partiellement recouverte de magnétite. (à gauche, valeurs le long de l'électrode)

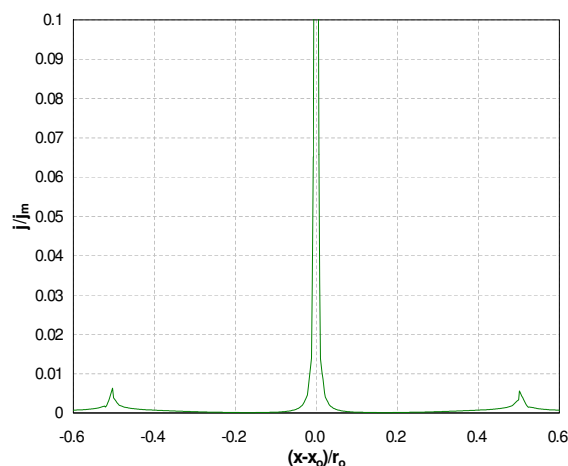


FIG. 3.41: Détail des valeurs de courant à l'électrode.

le fer et la magnétite de l'ordre du micron observé expérimentalement, tout écart de potentiel entre les deux conducteurs électriques sera compensé par une mise en solution des ions ferreux telle que le potentiel soit égal à celui imposé par le potentiostat, c'est-à-dire celui du fer. A $-1,2V/ENH$, cela signifie que la concentration en équilibre entre le fer et la magnétite est de l'ordre de $2 \cdot 10^{-4} mol \cdot L^{-1}$ selon nos calculs thermodynamiques.

Bilan

La présence de magnétite et de fer métallique à une distance micrométrique, et les propriétés thermodynamiques de ces deux conducteurs électriques impliquent un bouleversement du comportement électrique de l'ensemble électrode - particule. Les réactions électrochimiques ont lieu non pas sur la pointe de la particule ou sur l'électrode, mais au point de contact entre le fer et la magnétite. Les autres surfaces électriques peuvent, en première approche, être ignorées et le phénomène majeur est la réaction à l'interface entre les deux matériaux. Ce résultat justifie les hypothèses

utilisées par la suite dans le modèle proposé, où seule une progression géométrique selon une calotte sphérique est envisagée.

3.4.4 Modèle d'évolution du courant : modèle simple

En prenant en compte les observations concernant le mode de progression, on propose un modèle d'évolution du courant lié à l'augmentation de la surface d'électrode issue de la production de fer métallique. On fait l'hypothèse que seule la réaction de production de fer métallique donne lieu à l'augmentation de surface, suivant la réaction (3.2.2).

Détermination géométrique de la surface et du volume

Surface La réaction commence au point de contact de la particule et de l'électrode. Le modèle proposé prend uniquement en compte une progression de la réaction le long de la surface de la particule. La pénétration vers le coeur est supposée constante. Il s'agit de décrire l'évolution de la surface S_a en fonction de la position sur une sphère de rayon R et de l'épaisseur e . (cf. Figure 3.42).

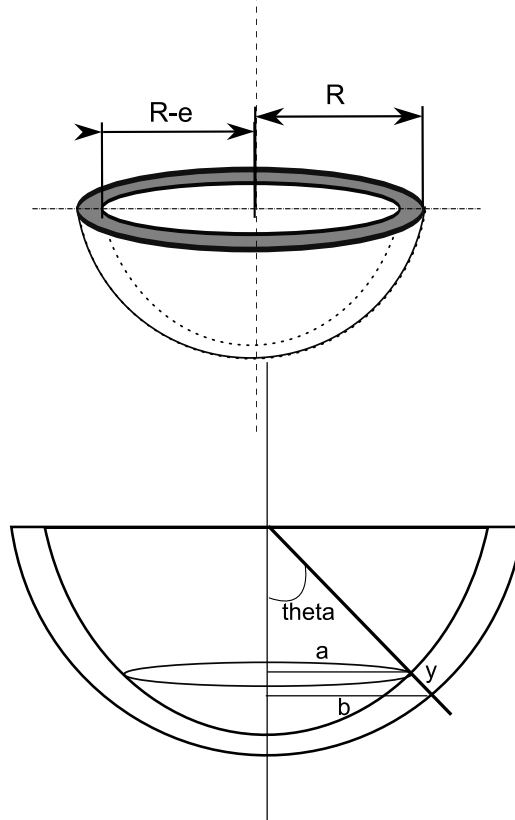


FIG. 3.42: Définition géométrique de la surface active

Il est possible d'établir la surface selon (3.4.7).

$$S_a = \int_a^b 2 \cdot \pi \cdot r \cdot \frac{dr}{\sin \theta} = \frac{\pi}{\sin \theta} [r^2]_{(R-e)\sin \theta}^{R \sin \theta} = \pi \cdot \sin \theta \cdot (2 \cdot R \cdot e - e^2) \quad (3.4.7)$$

La surface élémentaire est ainsi calculée par :

$$dS_a = \pi \cdot (2 \cdot R \cdot e - e^2) \cdot \cos\theta \cdot d\theta \quad (3.4.8)$$

Volume Il s'agit de déterminer le volume situé entre deux calottes sphériques, l'une de rayon R (oxyde et fer) et l'autre de rayon R-e (oxyde).

On établit tout d'abord pour une calotte de rayon R :

$$dV = \pi \cdot (R \cdot \sin\theta)^2 \cdot R(1 - \cos\theta) \cdot d\theta$$

Le volume de la calotte s'écrit pour tout angle θ :

$$V_{\theta}^{calotte} = \pi \cdot R^3 \cdot \left(\frac{2}{3} + \frac{1}{3} \cdot \cos^3\theta - \cos\theta \right) \quad (3.4.9)$$

Le volume élémentaire d'un cône situé sous l'angle solide θ (cf. Figure 3.43) est défini par :

$$dV = \pi \cdot r^2 \cdot \frac{dr}{\tan\theta}$$

On calcule alors le volume complet du cône en fonction de θ :

$$V_{\theta}^{cne} = \frac{\pi}{\tan\theta} \cdot \int_0^{R \cdot \sin\theta} r^2 dr = \frac{\pi}{3} \cdot \frac{R^2 \sin^3\theta}{\tan\theta} = \frac{\pi}{3} \cdot R^3 \sin^2\theta \cos\theta \quad (3.4.10)$$

La somme des volumes 3.4.9 et 3.4.10 s'écrit après simplification :

$$V = \frac{2\pi}{3} \cdot R^3 \cdot (1 - \cos\theta)$$

Ce résultat est utilisé pour déterminer le volume de matière situé entre les deux calottes de rayons R et R-e :

$$V = \frac{2\pi}{3} \cdot R^3 \cdot (1 - \cos\theta) - \frac{2\pi}{3} \cdot (R - e)^3 \cdot (1 - \cos\theta) = \frac{2\pi}{3} \cdot (1 - \cos\theta) \cdot [R^3 - (R - e)^3] \quad (3.4.11)$$

Le volume élémentaire contenu entre les deux calottes est finalement calculé suivant :

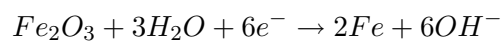
$$dV = \frac{2\pi}{3} \cdot \sin\theta \cdot [3eR^2 - 3Re^2 + e^3] d\theta \quad (3.4.12)$$

Application électrochimique

Grâce à (3.4.8), le courant qui traverse la surface présente sur la particule est explicité :

$$I = j \cdot \epsilon \cdot \pi \cdot (2 \cdot R \cdot e - e^2) \cdot \sin\theta \quad (3.4.13)$$

ϵ est un facteur de rugosité qui permet de prendre en considération la surface réelle d'électroactivité, qui est supérieure à la surface géométrique définit mathématiquement. j est la densité de courant traversant la surface active, et est considérée ici comme uniquement liée à la production de fer métallique :



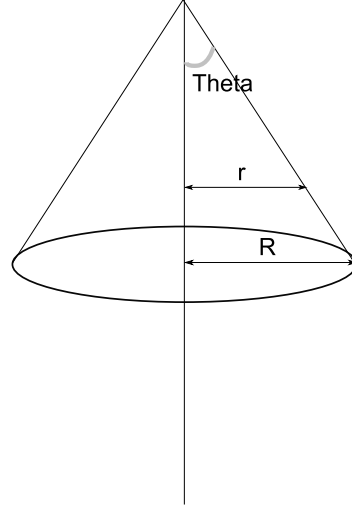


FIG. 3.43: Définition géométrique du volume de solide

Une deuxième équation est fournie par la loi de Faraday écrite pour la conversion de l'hématite en volume suivant :

$$dV = \frac{I \cdot dt}{6 \cdot F} \cdot \frac{M_{hematite}}{\rho_{hematite}} = \frac{2\pi}{3} \cdot \sin\theta \cdot [3eR^2 - 3Re^2 + e^3]d\theta \quad (3.4.14)$$

Cette équation conduit, compte tenu de I déterminée précédemment (3.4.13) à :

$$\theta = \frac{j \cdot \epsilon \cdot \pi \cdot (2 \cdot R \cdot e - e^2) \cdot M_{hematite}}{6 \cdot F \cdot \rho_{hematite}} \cdot \frac{3 \cdot t}{2 \cdot \pi \cdot [3eR^2 - 3Re^2 + e^3]}$$

$$\theta = \frac{j \cdot \epsilon \cdot M_{hematite} \cdot (2 \cdot R \cdot e - e^2)}{4 \cdot F \cdot \rho_{hematite} \cdot [3eR^2 - 3Re^2 + e^3]} \cdot t \quad (3.4.15)$$

L'évolution du courant est ainsi décrite suivant :

$$I = j \cdot \epsilon \cdot \pi \cdot (2 \cdot R \cdot e - e^2) \cdot \sin \left[t \cdot \frac{j \cdot \epsilon \cdot M_{hematite} \cdot (2 \cdot R \cdot e - e^2)}{4 \cdot F \cdot \rho_{hematite} \cdot [3eR^2 - 3Re^2 + e^3]} \right] \quad (3.4.16)$$

Un développement limité au premier ordre aux premiers instants de la fonction sinus conduit à :

$$I \sim \frac{\pi \cdot (j \cdot \epsilon)^2 \cdot M}{4F \cdot \rho_{hematite}} \cdot \frac{(2 \cdot R \cdot e - e^2)^2}{[3eR^2 - 3Re^2 + e^3]} \cdot t \quad (3.4.17)$$

Dans l'hypothèse simplificatrice d'une épaisseur e constante au cours du temps, négligeable devant R et indépendante de la taille de la particule, on établit :

$$I \sim \frac{4}{3} \cdot e \cdot \frac{\pi \cdot (j \cdot \epsilon)^2 \cdot M}{4F \cdot \rho_{hematite}} \cdot t \quad (3.4.18)$$

Si $e=R$, on aboutit à :

$$I \sim \frac{\pi \cdot (j \cdot \epsilon)^2 \cdot M}{4F \cdot \rho_{hematite}} \cdot R \cdot t \quad (3.4.19)$$

Le maximum du courant a donc lieu pour un temps tel que le terme dans le sinus est égal à $\pi/2$, soit :

$$I_{max} = j \cdot \epsilon \cdot \pi \cdot (2Re - e^2) \quad (3.4.20)$$

$$t_{max} = \frac{2 \cdot \pi \cdot F \cdot \rho_{hematite} \cdot [3eR^2 - 3Re^2 + e^3]}{j \cdot \epsilon \cdot M_{hematite} \cdot (2Re - e^2)} \quad (3.4.21)$$

Pour e négligeable devant R , il est possible d'établir :

$$I_{max} \sim j \cdot \pi \cdot \epsilon \cdot R \cdot e \quad (3.4.22)$$

$$Si \ e = R, I_{max} \sim j \cdot \pi \cdot \epsilon \cdot R^2 \quad (3.4.23)$$

La charge totale se calcule selon $Q = \int_0^t I \cdot dt$ soit :

$$Q = \pi \cdot \frac{4 \cdot F \cdot \rho_{hematite} \cdot [3eR^2 - 3Re^2 + e^3]}{M_{hematite}} \cdot \left(1 - \cos \left[t \cdot \frac{j \cdot \epsilon \cdot M_{hematite} \cdot (2 \cdot R \cdot e - e^2)}{4 \cdot F \cdot \rho_{hematite} \cdot [3eR^2 - 3Re^2 + e^3]} \right] \right) \quad (3.4.24)$$

L'équation (3.4.24) permet d'évaluer la valeur de l'avancement en introduisant :

$$Q_o = \pi \cdot R_p^3 \cdot \frac{8 \cdot F \cdot \rho_{hematite}}{M_{hematite}}$$

selon :

$$x = \frac{Q}{Q_o} = \frac{[3eR^2 - 3Re^2 + e^3]}{2 \cdot R_p^3} \cdot \left(1 - \cos \left[t \cdot \frac{j \cdot \epsilon \cdot M_{hematite} \cdot (2 \cdot R \cdot e - e^2)}{4 \cdot F \cdot \rho_{hematite} \cdot [3eR^2 - 3Re^2 + e^3]} \right] \right) \quad (3.4.25)$$

L'avancement correspondant à I_{max} , moment pour lequel le cosinus s'annule, est établi selon :

$$\left(\frac{Q}{Q_o} \right)_{MAX} = \frac{[3eR^2 - 3Re^2 + e^3]}{2 \cdot R_p^3} \quad (3.4.26)$$

Pour le cas où l'épaisseur de pénétration est négligeable devant le rayon de la particule, une valeur

$$\left(\frac{Q}{Q_o} \right)_{MAX} \simeq \frac{3}{2} \cdot \frac{e}{R}$$

est obtenue. Si l'épaisseur de pénétration est égale au rayon de la particule, le ratio $\left(\frac{Q}{Q_o} \right)_{MAX}$ tend vers 1/2.

3.4.5 Vérification du modèle

Evolution sinusoïdale du courant

L'augmentation du courant au cours de la conversion en périphérie de l'oxyde prévue par le modèle correspond de façon satisfaisante aux résultats expérimentaux (Figures 5.112 ou 5.113). La Figure 3.44 illustre plus précisément cette affirmation en présentant les résultats d'une optimisation à deux paramètres, l'épaisseur de pénétration e et le produit $\epsilon \cdot j$, pour deux particules de masses très différentes. Les paramètres

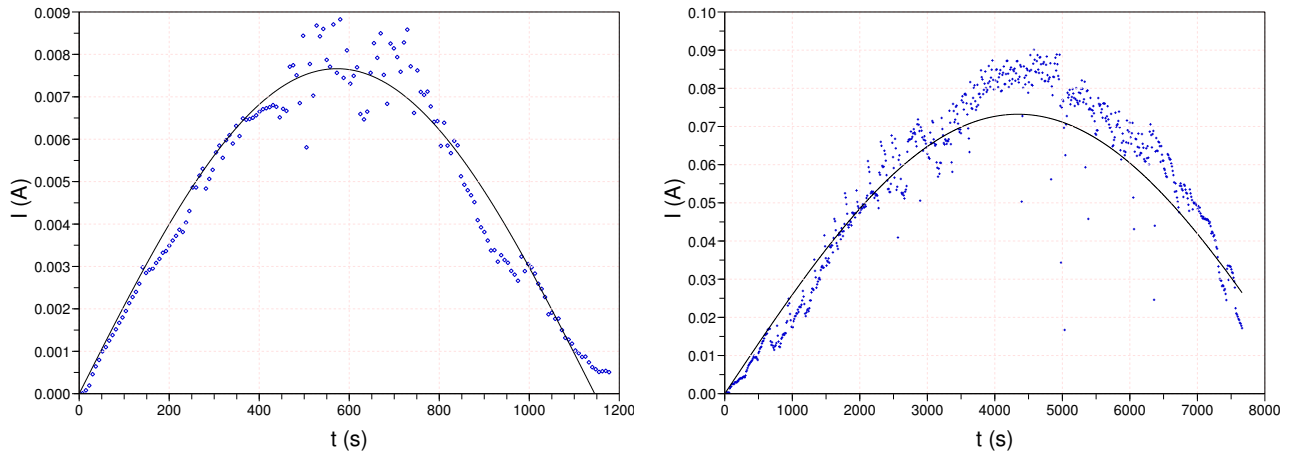


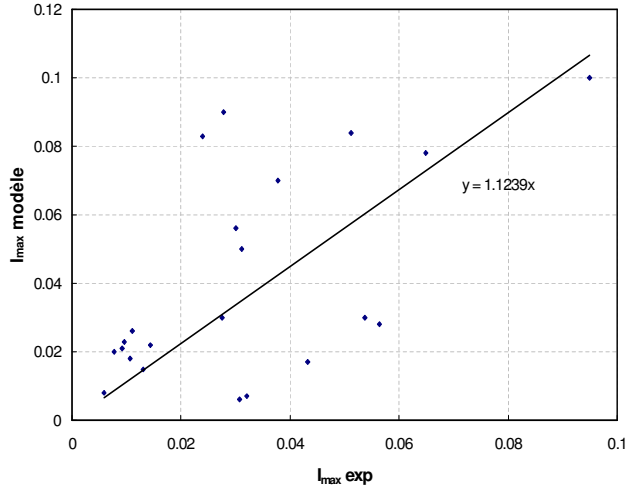
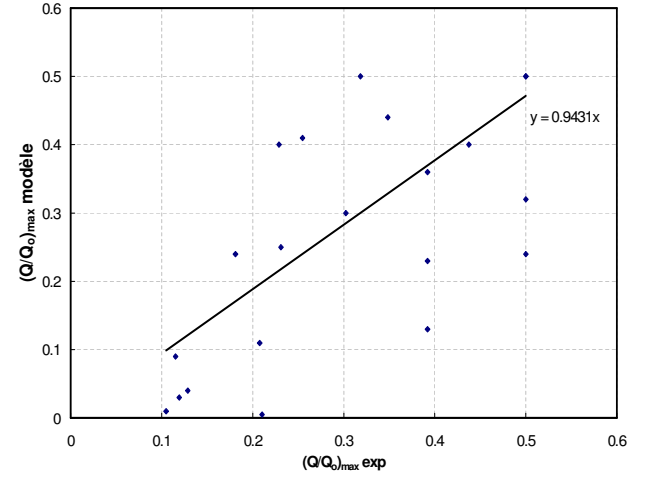
FIG. 3.44: Vérification du modèle pour des particules de 2,5 mg ($R = 480\mu\text{m}$) à gauche et de 110mg ($R = 1720\mu\text{m}$) à droite.

optimisés pour la particule la plus petite conduisent à un produit $j \cdot \epsilon = 3A \cdot \text{cm}^{-2}$ et une épaisseur de pénétration de $e = 120\mu\text{m}$ tandis que ces paramètres atteignent $j \cdot \epsilon = 0,8A \cdot \text{cm}^{-2}$ et $e = 1700\mu\text{m}$ dans le cas d'une particule plus massive. Ces deux paramètres dépendent donc de la taille de la particule. Les valeurs obtenues pour l'épaisseur de pénétration dans la particule sont en accord avec des conversions élevées de la particule, puisque e tend effectivement vers R .

Maximum de courant et avancement correspondant

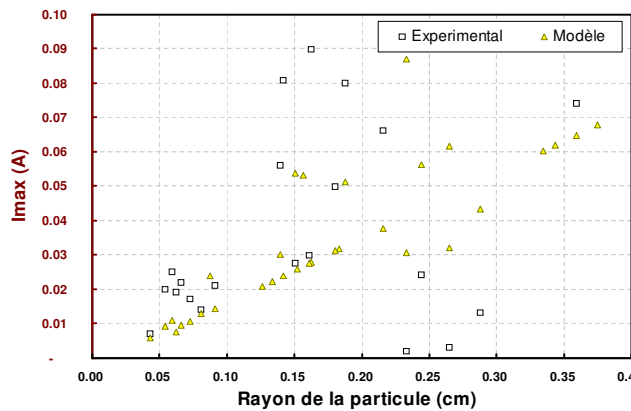
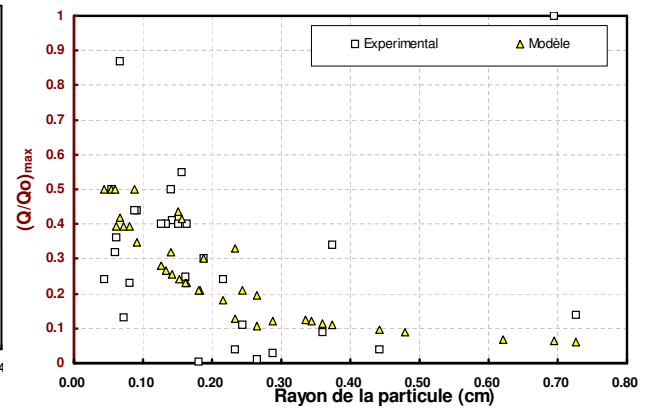
Les données présentées précédemment ainsi que celles obtenues au cours d'autres expériences ont été compilées et représentées ci-après à l'aide des grandeurs I_{max} et $(\frac{Q}{Q_o})_{MAX}$. L'épaisseur de conversion en fer métallique (e), lorsque sa détermination a été réalisée, a été prise en compte dans le modèle. Dans le cas contraire, l'épaisseur est fixée à 0,03 cm. Dans le modèle, la valeur du paramètre $j \cdot \epsilon$ a été fixée à $1A \cdot \text{cm}^{-2}$, valeur établie à partir des résultats préliminaires obtenus sur les particules entièrement convertie, et cohérente avec les ordres de grandeurs des densités de courant mesurées par ailleurs (cf. par exemple la partie III).

DONNÉES BRUTES. Un maximum de courant est effectivement observé (cf. Figure 5.112 et 5.113), même si il est, pour les particules les plus massives, suivi d'un plateau de courant. La Figure 3.4.5 présente la comparaison entre les résultats expérimentaux et ceux obtenus avec les équations 3.4.20 et 3.4.26. L'erreur entre le modèle et l'expérience est de 0,5 en moyenne (Ecart-type de l'erreur, $\sigma = 1$) pour le courant maximum et de 0,1 pour la conversion maximale $(\frac{Q}{Q_o})_{MAX}$ ($\sigma = 0,5$). La

FIG. 3.45: I_{max} , calculée par le modèle.FIG. 3.46: $(\frac{Q}{Q_o})_{MAX}$, déterminée grâce au modèle.

qualification de maximum ainsi que la détermination quantitative des valeurs I_{max} et $(\frac{Q}{Q_o})_{MAX}$ sont ainsi sujets à caution.

INFLUENCE DE LA TAILLE DE PARTICULE. Les Figures 3.48 et 3.47 présentent la comparaison entre le modèle et les résultats expérimentaux afin de vérifier l'influence de la taille de particule, R . Le modèle est assez bien représentatif pour $\frac{Q}{Q_o} MAX$ puisque ce rapport est effectivement une fonction décroissante du rayon en Figure 3.48. Comme présenté sur la Figure 3.48, l'avancement à courant maximum tend effectivement vers 0,5, mais pour les particules les plus petites. La difficulté dans la quantification de l'instant où I_{max} est atteint peut en partie expliquer une telle divergence. Ainsi, la prévision de la valeur de I_{max} pour chaque rayon (Figure 3.47) est peu conforme au modèle même si on constate qu'un rayon de particule plus important conduit en effet à une augmentation de la valeur de courant maximale.

FIG. 3.47: Influence du rayon de particule sur le courant maximal atteint lors de la manipulation I_{max} .FIG. 3.48: Influence du rayon de particule en cm sur l'avancement $(\frac{Q}{Q_o})_{MAX}$.

Effet du potentiel

Le potentiel a un effet sur la densité de courant observée suivant une loi cinétique que nous ignorons. Ainsi, les paramètres faisant intervenir j sont modifiés par l'augmentation du potentiel de l'électrode. Les paramètres physiques ϵ , e et R ne sont théoriquement pas modifiés par le potentiel et on peut ainsi espérer, moyennant la connaissance du rendement électrique de la réaction, déterminer une loi cinétique. Il faut remarquer que β et I_{max} sont deux paramètres très directement liés à la densité de courant j (Equations 3.4.17 et 3.4.20 respectivement). On établit en effet :

$$\log \beta = 2 \cdot \log j + \log \frac{\epsilon^2 \cdot \pi \cdot M}{4 \cdot F \cdot \rho_{hematite}} \cdot g(R, e) \text{ et ainsi } \frac{\partial \log \beta}{\partial E} = 2 \frac{\partial \log j}{\partial E} \quad (3.4.27)$$

$$\log I_{max} = \log j + \log (\epsilon \cdot \pi \cdot (2 \cdot R \cdot e - e^2)) \text{ et ainsi } \frac{\partial \log I_{max}}{\partial E} = \frac{\partial \log j}{\partial E} \quad (3.4.28)$$

Les deux grandeurs peuvent être représentées par une loi logarithmique de type Tafel, sur la Figure 3.49, en accord avec la description classique de cinétique électrochimique.

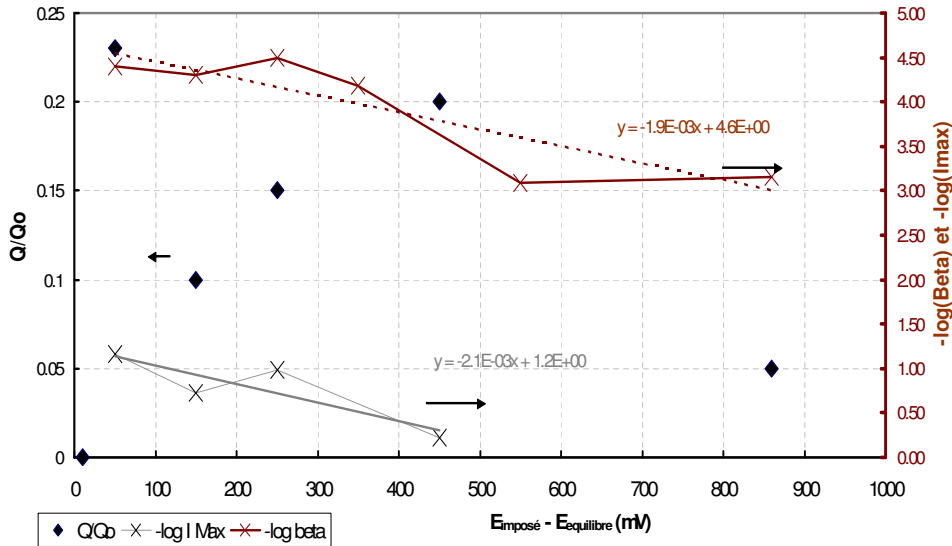


FIG. 3.49: Evolution des paramètres $\frac{Q}{Q_o}$, I_{max} (A), Beta β ($A \cdot s^{-1}$) en fonction de la surtension en mV. [$S_{electrode} = 0,13cm^2$, minerais Carajas, $m_p \approx 190mg$. $E_{equ.} = -1.14V/ENH$]

Les valeurs des pentes ($2,1 \cdot 10^{-3}$ décades/mV pour β et $1,9 \cdot 10^{-3}$ pour I_{max}) sont proches ce qui est dû à une sous estimation de I_{max} . En effet, on note l'avancement trop faible de la réaction (10% environ) pour la majorité des points. On propose donc de déterminer la densité de courant de la réaction à partir de β . Le facteur de rugosité ϵ peut être calculé comme le rapport des surfaces :

$$\epsilon = \frac{S_{depot}}{S_{oxyde}} \left(\text{en } \frac{m_{depot}^2}{m_{oxyde}^2} \right) \quad (3.4.29)$$

Le numérateur correspond à la surface du fer effectivement produite, mesurée par BET ($S_{depot}^{spec.}$), en prenant en compte la quantité d'oxyde dV ayant réagi. Cette réaction permet la création d'une surface de fer connue par stoechiométrie et mesure BET :

$$S_{depot}(m_{depot}^2) = \frac{2 \cdot dV \cdot \rho_{hematite}}{M_{hematite}} \cdot M_{Fe} \cdot S_{depot}^{spec.}$$

La surface géométrique correspondant à cette même quantité de matière est établie en considérant la surface d'oxyde initiale ayant réagi. La surface géométrique se calcule simplement par :

$$S_{oxyde}(m_{oxyde}^2) = 4 \cdot \pi \cdot R_p^2$$

Le facteur ϵ peut être évalué selon :

$$\epsilon = \frac{\frac{2 \cdot dV \cdot \rho_{hematite}}{M_{hematite}} \cdot M_{Fe} \cdot S_{depot}^{spec.}}{4 \cdot \pi \cdot R_p^2} \quad (3.4.30)$$

En prenant en compte le cas extrême où $\theta = \pi/2$, et $R_p \gg e$, on établit $dV_{MAX} \simeq 2\pi \cdot R_p^2 \cdot e$. Le calcul de la rugosité se simplifie donc en :

$$\epsilon = \frac{\rho_{hematite} \cdot M_{Fe} \cdot e}{M_{hematite}} \cdot S_{depot}^{spec.}$$

Compte tenu de la densité de l'oxyde de fer de $5160 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, d'une surface spécifique du dépôt de $5000 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ (cf. mesure BET), et d'une pénétration $e = 100 \mu\text{m}$, on évalue $\epsilon = 900$. A partir de cette valeur et de celles de β , il est possible d'estimer la densité de courant j grâce à la formule (3.4.17) :

$$I \sim \frac{\pi \cdot (j \cdot \epsilon)^2 \cdot M}{4F \cdot \rho_{hematite}} \cdot \frac{(2 \cdot R \cdot e - e^2)^2}{[3e \cdot R^2 - 3R \cdot e^2 + e^3]} \cdot t$$

La loi cinétique macroscopique obtenue s'écrit :

$$j(A \cdot \text{m}^{-2}) = 51,3 \cdot \exp^{3,94 \cdot \eta}$$

La densité de courant d'échange est relativement élevée ($0,005 A \cdot \text{cm}^{-2}$) tout comme la pente dite de Tafel (800mV/dec env.). Un tel résultat provient du caractère très macroscopique des données utilisées pour établir cette loi et également des incertitudes dans la détermination de ϵ . L'influence de la chute ohmique n'a également pas été prise en compte, ce qui conduit à une surestimation des valeurs de surtension.

3.5 Conclusion

Un mode de conversion électrochimique volumique inédit

La configuration expérimentale développée pour étudier la réduction des particules massives a permis de produire du fer métallique à partir de particules d'oxydes de dimensions jamais étudiées auparavant. Ces expériences permettent d'observer et de mieux comprendre le mode de conversion d'une particule solide isolante électriquement. Les cinétiques réactionnelles en régime "électrochimique", c'est-à-dire en faisant abstraction du transfert d'une particule à l'électrode ont été mesurées. Ces vitesses de réaction sont rapides par rapport à celles usuellement observées en phase aqueuse : il s'agit de convertir quelques 100mg (360C) en environ 10 000 s, soit 0,04 Ampères sur une surface d'électrode de $0,13 \text{ cm}^2$... La densité de courant équivalente est de $0,3 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$. Les transformations géométriques et chimiques de l'oxyde solide et la localisation du fer métallique établies justifient l'obtention de telles vitesses dans des conditions de température et de pression raisonnables. La vitesse réactionnelle est accrue en raison de l'augmentation de la surface électriquement active autour du réactif au cours de la réduction : une électrolyse volumique est réalisée. Cette spécificité, inconnue jusqu'à ces travaux, doit être prise en compte dans la conception d'un réacteur industriel et augure de productivités élevées. L'étude proposée montre que le transfert de matière de la particule vers l'électrode doit assurer un contact mécanique et électrique entre l'oxyde et la particule. Une fois cette condition remplie, la réaction a lieu de façon très efficace, sans conditions particulières de transfert entre l'électrolyte et l'électrode .

Mécanisme à l'échelle micronique et phases intermédiaires

Ces résultats montrent que la phase magnétite est formée au cours de la réduction de l'hématite, et ce quel que soit le rendement faradaique global. Un mécanisme fondé sur l'équilibre de la magnétite en vis-à-vis du fer métallique, en présence d'électrolyte, peut être proposé à partir des observations des fronts de conversion. L'interface schématisée considérée comme représentative des observations est illustrée sur la Figure 3.50. La localisation des réactions électrochimiques à l'échelle de l'électrode, notamment vers le coeur isolant de l'oxyde comme schématisée sur la Figure 3.51, doit être justifiée par ce mécanisme.

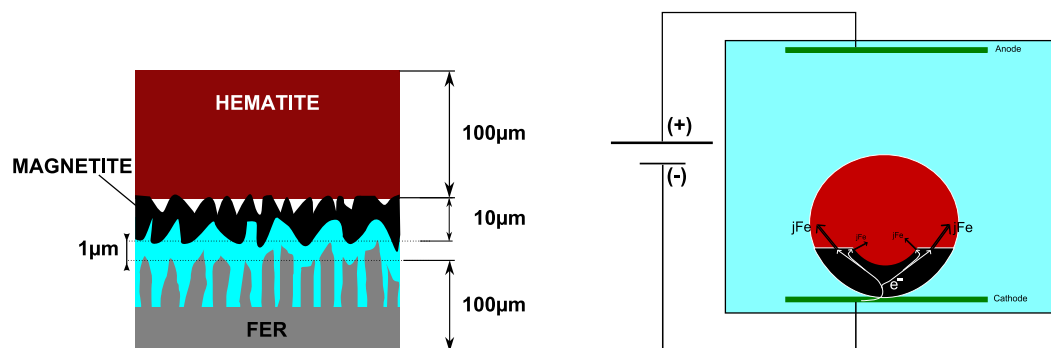


FIG. 3.50: Interface réactionnelle entre l'hématite et le fer métallique. **FIG. 3.51:** Lieu du transfert électronique cathodique à l'échelle des électrodes.

En l'occurrence, les lignes de courant électriques observées peuvent être justifiées par la description thermodynamique des équilibres magnétite/fer et la prise en compte

d'un phénomène de couplage galvanique. La géométrie de l'interface oxyde/fer et la structure du fer métallique obtenues sont en accord avec une étape de mise en solution. Enfin, les résultats des expériences précédentes de production de métal à partir des espèces ioniques (cf. chapitre 2) justifient la prise en considération d'une étape de réduction des ions fer (+II).

Troisième partie

Etude du procédé d'électrolyse d'une suspension à l'échelle du laboratoire

Introduction

Objectifs

L'étude sur des cellules d'électrolyse de laboratoire a été conduite avec deux objectifs principaux. Le premier est de mieux comprendre le mécanisme de réduction des oxydes de fer en milieu alcalin. Le second est d'évaluer la possibilité de développer un procédé industriel basé sur cette réaction. Les cellules étudiées permettent de produire des dépôts de fer d'une masse allant de 200 mg à 1,5 kg. Leur étude est susceptible de fournir des éléments clefs sur le fonctionnement et la configuration d'une cellule industrielle d'électrolyse des oxydes de fer en suspension. L'observation des dépôts obtenus dans diverses conditions opératoires doit également permettre de relier le mécanisme électrochimique envisagé au mode de croissance du fer métallique. Ces deux éléments doivent permettre d'apporter une pierre supplémentaire à l'édification d'un mécanisme complet d'électrodéposition, tout en avançant dans la proposition d'un procédé alternatif de production de fer basé sur l'utilisation de l'électricité.

Contexte

La production de dépôt de fer à partir d'une suspension d'oxyde en milieu alcalin a déjà été réalisée par le passé (cf. partie I, chapitre 6). Les éléments hérités de ces études antérieures ont été mis à profit pour concevoir les cellules étudiées. Parmi ces éléments, non évalués au cours de ce travail, on peut citer la nature des matériaux de cellule, la concentration en soude ou encore la température.

Contenu

Les travaux antérieurs ont permis d'aboutir rapidement à la réalisation d'échantillons de fer. Cependant, un manque de précision dans les paramètres opératoires et constats expérimentaux antérieurs nous a conduit à un grand nombre d'interrogations, nous orientant souvent vers de fausses interprétations. Afin d'éviter cet écueil aux futurs chercheurs, le présent travail essaie de relater dans le détail les observations et conditions expérimentales. Le premier chapitre est ainsi dédié à la description précise des dispositifs expérimentaux. Le second chapitre énumère les résultats obtenus, regroupés par grands thèmes et comparant, dans la mesure du possible, les différentes configurations :

1. matériaux d'électrode
2. propriétés chimiques et cristallographiques des dépôts
3. morphologie des dépôts de fer
4. étude de la sélectivité du procédé
5. influence du transfert de matière
6. rôle de la densité de courant
7. influence de la taille de particules

L'interprétation des résultats est intégrée au fil des paragraphes, car les sujets abordés sont vastes et chacun nécessite une étude à part entière. La conclusion tente de dresser un bilan de l'ensemble de ces résultats.

3.1 Dispositifs expérimentaux dédiés à la réduction des oxydes de fer en milieu alcalin

3.1.1 Conditions opératoires, produits chimiques et matériaux

Conditions opératoires optimales

Grâce aux expériences des années 70 et celles plus récentes (cf. partie I, chapitre 1), les conditions opératoires permettant d'obtenir un rendement faradique supérieur à 0,8 sur une électrode à disque tournant (diamètre 1cm) sont connues :

1. Température de 110°C
2. Mélange eau-soude à 50 % massique
3. Hématite "Prolabo" ($\varnothing < 10\mu m$) à 1 $kg_{Fe_2O_3}$ pour 1 kg de d'eau et 1 kg de soude
4. Densité de courant de 0,1 $A \cdot cm^{-2}$

Tout écart à ces conditions sera signalé dans la suite de cette partie.

Produits

Les caractéristiques des produits chimiques utilisés sont les suivantes :

- L'eau est déminéralisée, d'une résistivité supérieure à 2 $M\Omega \cdot m$.
- Le mélange eau-soude est obtenu par dissolution de cristaux de soude solide provenant des fournisseurs de produits chimiques de laboratoire, et contenant jusqu'à 2% de carbonate de sodium.
- Les oxydes purs de phase hématite sont également obtenus auprès des fournisseurs de laboratoire. Il s'agit de poudres synthétisées chimiquement à partir de sulfates de fer qui subissent une désulfuration (colcothar). La distribution de taille de particules déterminée par granulométrie laser pour ces poudres est proposée sur la Figure 3.52 (courbe "Prolabo"). Un granulomètre Malvern Mastersizer Insitex (référence MAL0876 D1053) est utilisé pour les poudres Carajas tandis que les distributions de taille de particules pour les autres minerais sont obtenues sur un appareil du même fournisseur, Mastersizer type S. Comme le principe physique (granulométrie laser) est similaire pour toutes les mesures, les spécialistes estiment qu'une précision de l'ordre du pourcent est obtenue. L'analyse chimique, présentée en Figure 3.53, confirme la pureté de ces oxydes.
- Les minerais utilisés sont de trois origines : Carajas (Brésil), Mount Wright (Canada) et LKAB-MHPC³ (Suède). Leur granulométrie est présentée sur la Figure 3.52. L'analyse chimique de ces minerais, en Figure 3.53, confirme leur forte teneur en fer au degré d'oxydation (+III).

Matériaux

Les matériaux utilisés, adaptés aux conditions d'alcalinité et de température, sont recensés ci- dessous :

- Les parties mécaniques (cuves, vannes) en contact avec la soude sont en inox 316 L.
- Les porte-électrodes sont en PTFE, ce dernier étant chargé de verre dans le cas de la cellule à recirculation.

³Malmberget Hematite Pelletizing Concentrate

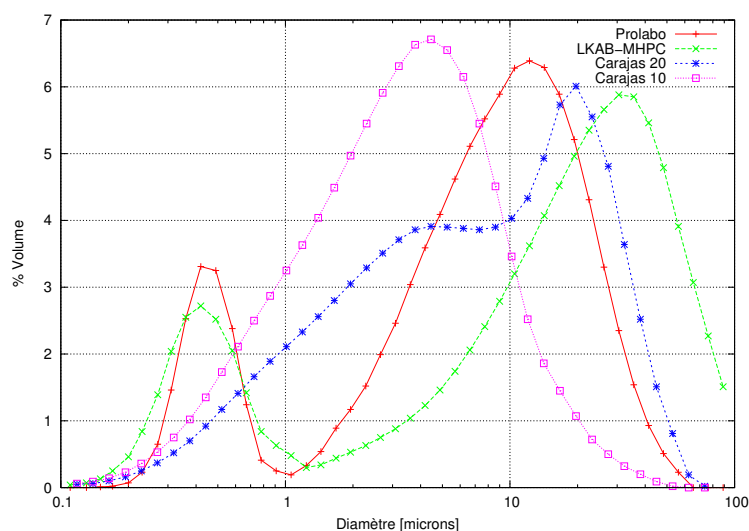


FIG. 3.52: Analyse granulométrique pour les différents oxydes de fer.

	Total Fe	Fe ++	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P	Mn	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	V ₂ O ₅	S
CARAJAS	67.35	1.20	1.08	0.98	0.06	0.03	0.025	0.280					
LKAB-MHPC	66.5	0.77	0.64	0.4	0.12	0.15	0.028	-	0.033	0.029	0.27	0.13	0.004
Mount Wright	65.72	1.1	4.76	0.3	0.088	-	0.012	0.018			0.2		0.018
PROLABO	69.6	0	0.088	0.08	0.088	0.006	0.013	0.202	-	-	0.026	-	0.013

FIG. 3.53: Composition chimique en % massique des minerais et oxydes.

- Le matériau de cathode adopté pour les pilotes est un graphite à très faible porosité et très pur (nuance EL+50 PT de Carbone Lorraine)
- Le matériau d'anode est du nickel, qui est soudé sur un support en inox dans le cas du cylindre tournant.
- Les étanchéités sont assurées par des joints en Viton.

3.1.2 Cellule à disque tournant

La configuration électrochimique à disque tournant est très utilisée car elle permet de maîtriser les conditions de transfert de matière à l'électrode, et ce grâce à la résolution analytique du bilan matière proposée par Levich [173]. Dans notre cas, la cellule a été spécifiquement conçue pour étudier la réaction de production du fer métallique à partir d'une suspension [24] .

Réacteur

- Le réacteur utilisé est une cuve en inox 316L d'une capacité de 0,6L ($\varnothing$ 9 cm, hauteur de 10 cm), présentée sur la Figure 3.54. La cuve est équipée d'une double paroi dans laquelle circule de l'huile silicone thermostatée par un bain externe. La température de l'électrolyte est ainsi maintenue à 110°C.
- La cuve repose sur un agitateur magnétique chauffant dont la fonction est double : assurer la température de 110°C au fond du réacteur et la mise en suspension des particules d'hématite. Un barreau aimanté d'une longueur de 5 cm tournant à 200 tr/min est utilisé pour cette opération.

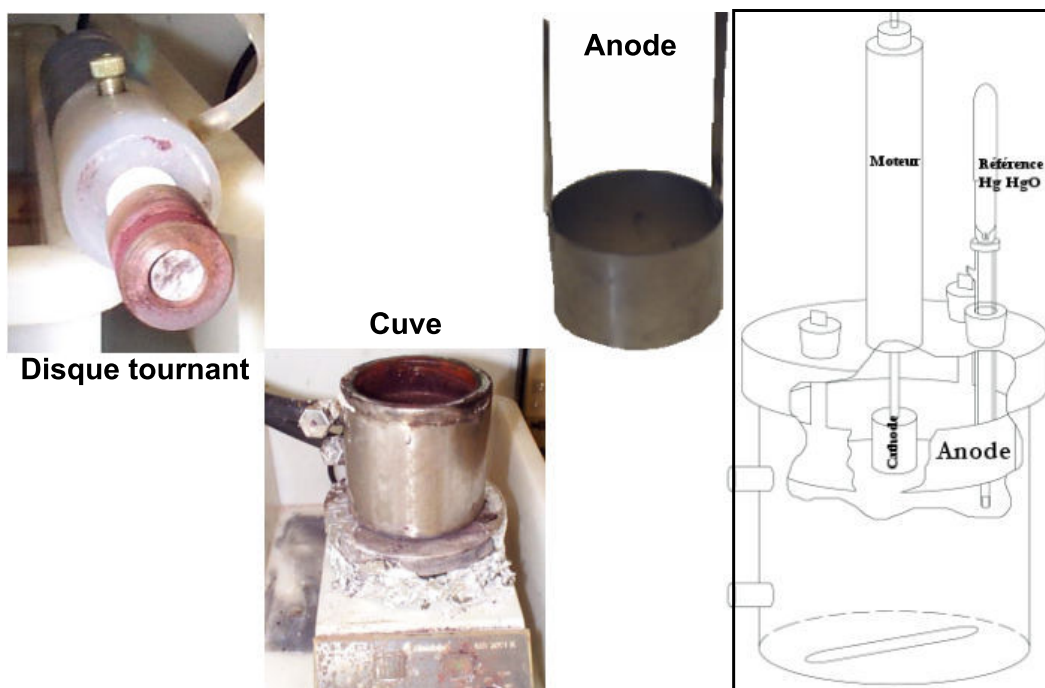


FIG. 3.54: *Eléments de la configuration à disque tournant.*

Configuration électrochimique

L'étude électrochimique est réalisée à l'aide des éléments suivants :

- L'électrode de travail est un disque ($\varnothing 1\text{ cm}$) maintenu dans un porte échantillon. L'ensemble est mis en rotation et en contact électrique avec le potentiostat par un système commercial, utilisé à des vitesses variant de 0 à 5 000 tr/min. Le contact entre le disque électrochimiquement actif et l'amenée de courant est assuré grâce à un ressort. L'ensemble est présenté sur la Figure 3.54.
- La contre électrode est un cylindre de nickel ($\varnothing 8\text{ cm}$, hauteur de 5 cm) qui entoure l'électrode de travail, permettant ainsi d'obtenir une distribution de courant sur la cathode non perturbée par l'anode.
- Une électrode de référence Hg|HgO dans une allonge remplie de KOH 10M est placée entre les deux électrodes pour vérifier les valeurs des potentiels.
- Un potentiostat Solartron 1286 contrôlé par un logiciel développé au laboratoire est utilisé en mode intentiostatique (chronopotentiométrie) pour réaliser des dépôts à diverses densités de courant.

Constats expérimentaux

CONDITIONS OPÉRATOIRES. L'électrolyte contient 0,3 kg de particules d'oxydes de fer hématite, de soude et d'eau. On réalise des dépôts d'une durée de 5 heures, ce qui conduit à 200mg de fer déposé, soit une épaisseur de quelques 300 μm . Il a été constaté que d'un jour à l'autre, il est possible de réutiliser l'électrolyte sans affecter le rendement. L'électrolyte est ainsi conservé 3 jours d'affilée en moyenne. De l'eau, perdue par évaporation (environ 10% du volume en une journée), est ajoutée régulièrement. Le rendement est mesuré par pesée de la cathode, avant et après décollement du dépôt de son substrat. La masse de fer effectivement récupérée du substrat est

également pesée pour vérification.

MISE EN ÉCOULEMENT DE L'ÉLECTROLYTE. La cellule à disque tournant a été étudiée par J. Elias [24] qui a montré l'influence de la température, de la concentration en particule et de la vitesse de rotation de l'électrode sur le rendement faradique. Ce dernier rôle est particulièrement important pour la compréhension du mécanisme et la conception d'une cellule industrielle. Afin de confirmer l'influence du transfert de matière, une manipulation de vérification par courbe intensité-potentiel a été réalisée selon trois cas extrêmes :

1. avec agitateur magnétique (200 tr/min) de mise en suspension et disque tournant (2000 tr/min)
2. sans agitateur magnétique et avec rotation de la cathode (2000 tr/min)
3. avec agitateur magnétique (200 tr/min) et sans rotation de l'électrode

Le résultat obtenu est présenté sur la Figure 3.55. La somme des contributions élec-

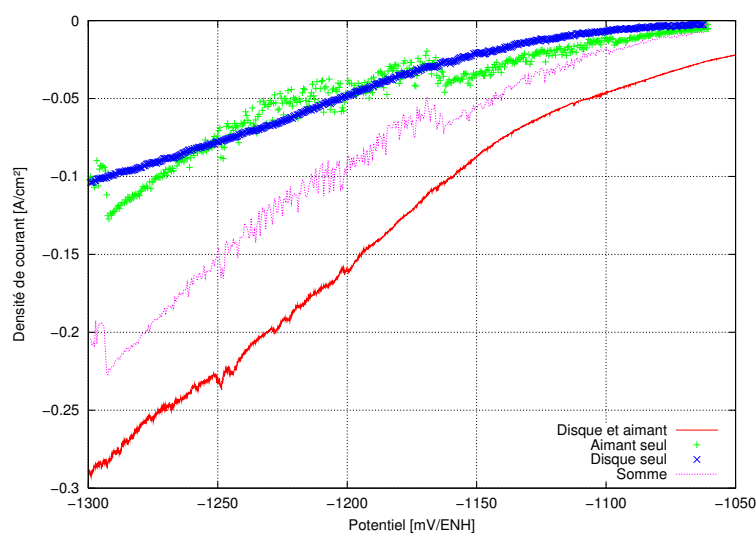


FIG. 3.55: Courbes voltampérométriques obtenus à 10 mV/s dans trois configurations d'agitation.

trochimiques mesurées séparément pour chacun des modes d'agitation ne permet pas de retrouver le signal obtenu lorsque les deux mobiles tournent simultanément. Chaque mobile d'agitation pris séparément conduit à une même intensité réactionnelle ($0,05 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ à $-1,2 \text{ V/ENH}$) même si la courbe obtenue sur disque tournant est beaucoup plus régulière. Une bosse caractéristique dans le cas de l'agitateur magnétique à $-1,15 \text{ V/ENH}$ est observée. Le courant pour les potentiels au delà de $-1,25 \text{ V/ENH}$ dépasse celui obtenu sur le disque seul. Cette différence peut être attribuée au dégagement d'hydrogène, plus intense lorsque les bulles d'hydrogène ou les particules d'oxydes présentes à la surface ne sont pas renouvelées en permanence.

Ces constats signifient que l'étude de l'influence du transfert de matière suivant les schémas classiques établis pour les écoulements monophasiques peut être réalisée à la condition première de garantir l'homogénéité de la suspension dans le sein du réacteur. Ainsi, les résultats de J. Elias [24] sur le rôle de la concentration en particules sont probablement erronés à fortes concentrations en particules, car il s'avère que l'agitateur magnétique n'est plus assez puissant pour permettre la mise en suspension des particules. Ce fait explique aussi un certain nombre de résultats, non mentionnés ici, qui mettent en oeuvre une suspension de magnétite : l'agitateur

magnétique n'est pas apte à mettre en suspension des particules aux propriétés magnétiques suffisantes pour subir une attraction par un aimant.

Une mise en suspension des particules est nécessaire pour pouvoir réaliser l'électrolyse des oxydes de fer et observer le transfert de réactifs solides à l'électrode. Ceci justifie les choix techniques effectués pour les autres cellules en écoulement.

3.1.3 Pilote à plaques parallèles horizontales

Cette cellule a été construite et utilisée au Laboratoire des Sciences du Génie Chimique à Nancy. Il s'agit d'un pilote permettant d'étudier la production de fer métallique dans une configuration totalement inédite puisque l'électrode est immobile, et le transfert de matière est réalisé par l'écoulement du liquide grâce à un système de pompe. Une vue d'ensemble du pilote est proposée sur la Figure 3.56.

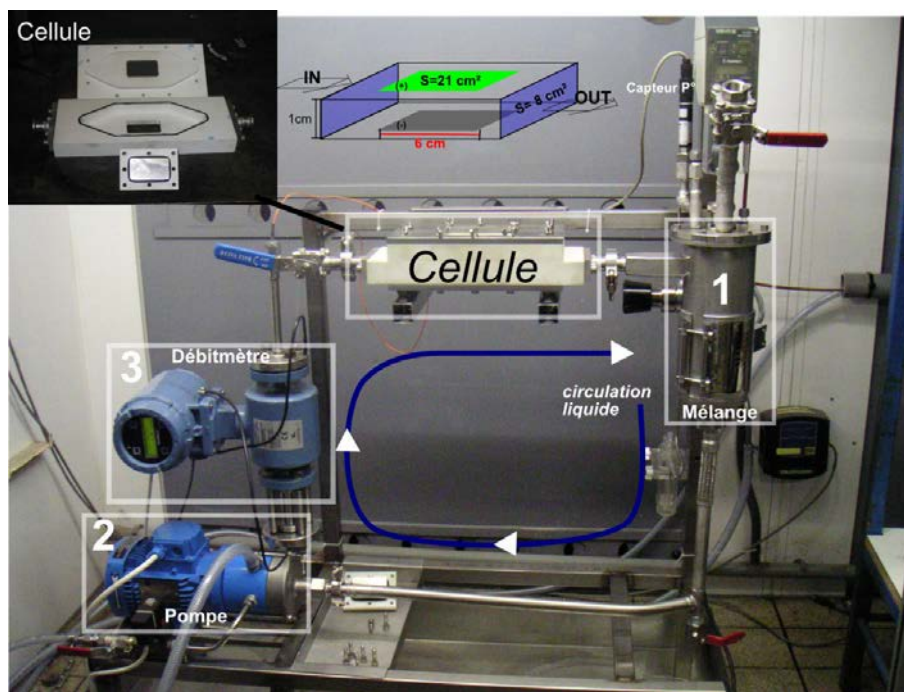


FIG. 3.56: Pilote à plaques parallèles horizontales construit au LSGC.

Réacteur chimique

- L'électrolyte constitué du mélange eau-soude-particules d'oxydes est introduit dans un réacteur de mélange (1 sur la Figure 3.56) maintenu à une température suffisante pour assurer 100°C dans la cellule, grâce à une chemise chauffante et un système de régulation. Le ciel de ce réacteur est équipé d'une arrivée d'azote, permettant une légère sur-pression dans le pilote (1,1 bars) et une circulation des gaz. Le gaz s'échappe du pilote par le ciel, via un déverseur qui permet de réguler la pression amont via un capteur de pression.
- Une pompe centrifuge anticorrosive (Someflu, série HMI-DE) est placée en amont de la cellule d'électrolyse pour assurer la circulation de l'électrolyte (2 sur la Figure 3.56).
- En sortie de la pompe est placé un débitmètre électromagnétique (3 sur la Figure

3.56) (Rosemount) également résistant à la corrosion, qui permet une mesure des débits entre 0 et 400 l/h. L'avantage de cette technologie est de permettre une durée de vie prolongée du système puisque les particules et l'électrolyte n'ont aucun contact avec le système de mesure. Les interactions débitmètre/écoulement sont ainsi limitées. Une des caractéristiques de cette technologie est sa sensibilité aux particules présentant des susceptibilités magnétiques, comme le fer. Ceci permet dans notre cas de détecter qualitativement la présence de fer métallique en suspension. Une vanne permettant de contrôler finement le débit a été placée en amont de la cellule d'électrolyse. Pour la plupart des manipulations, la vanne est fermée à 1/4 (une perte de charge supérieure, gage d'une meilleure stabilité de fonctionnement de la pompe, est ainsi obtenue) et le débit de la pompe est réglé électroniquement.

- En aval de la cellule d'électrolyse, l'écoulement entre dans une section plus large qui permet la formation d'un film liquide aidant à la séparation entre le gaz formé dans la cellule et l'électrolyte. Un by-pass a également été installé (non présenté sur la figure) entre la sortie de la pompe et le réacteur de mélange, notamment pour pouvoir isoler la cellule d'électrolyse tout en conservant la circulation de l'électrolyte. La tuyauterie utilisée a un diamètre interne de 12mm.

Configuration électrochimique

- La cellule d'électrolyse est également présentée sur la Figure 3.56. Sa section de passage est de 8 cm^2 et son diamètre hydraulique, d_h est de $1,7 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ ($d_h = \frac{2 \cdot h \cdot l}{l+h}$). Les électrodes sont en position centrale dans la cellule pour diminuer l'influence des effets de bords sur les parties électrochimiquement actives.
- La cathode, en graphite⁴, est placée en bas et affleure dans la cellule. L'anode en nickel est placée en haut et émerge également au ras de la cellule. La surface exposée est de 21 cm^2 et la distance entre les électrodes de 1 cm . Les électrodes sont amovibles car solidaires d'un corps en PTFE et les amenées de courant sont réalisées grâce à une tige filetée vissée dans la masse des matériaux électroactifs.
- Un potentiostat Tacussel type PRT 10-20X permet d'imposer une densité de courant connue entre les électrodes. Un système d'acquisition mesure le courant aux bornes d'un shunt ($0,15 \Omega$) et la différence de potentiel entre les électrodes.

Considérations expérimentales

CONDITIONS OPÉRATOIRES. Le pilote a une capacité de 2 litres d'électrolyte. Environ 1,3 kg d'eau, de soude et de particules d'oxydes sont introduits. Il est important d'éviter la stagnation de l'électrolyte dans le pilote car la sédimentation des particules entraîne une accumulation dans les parties inférieures, et rend difficile la remise en fonctionnement de la pompe. Aucune difficulté particulière n'a été rencontrée quant au contrôle de la température et de la pression du système. Le rendement est déterminé soit par différence de masse de la cathode (cas de la cathode en acier et des dépôts les plus massifs), soit par récupération du dépôt puis pesée.

ÉCOULEMENT. Le pilote fonctionne sans encombre et permet de produire, lors d'un fonctionnement en routine pendant 2 heures, des dépôts d'environ 3 grammes, c'est-à-dire possédant une épaisseur voisine de $200 \mu\text{m}$. Toutefois, pour étudier l'influence des paramètres opératoires, on se limite à des manipulations plus courtes

⁴Des manipulations ont été conduites sur une cathode en acier pour pouvoir récupérer la totalité des dépôts, quelque soit leur compacité, et ainsi évaluer le rendement faradique de façon plus précise.

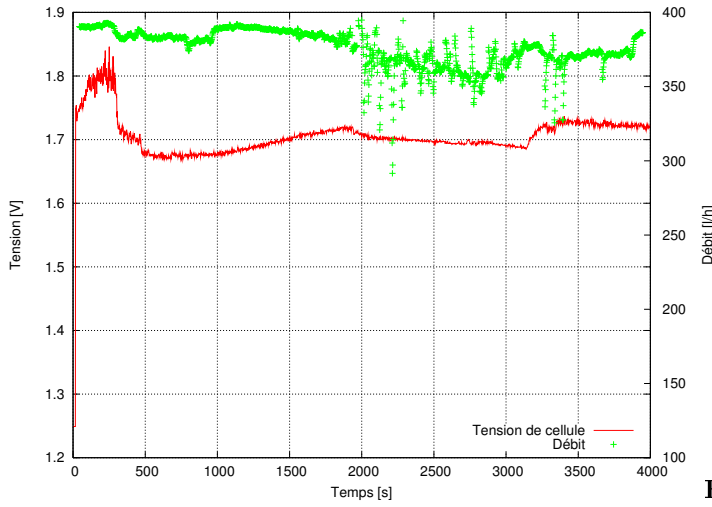


FIG. 3.57: Variation de la tension de cellule et du débit lors du décollement du dépôt. $j = 0,1 A \cdot cm^{-2}$ - rendement par pesée de 74%.



FIG. 3.58: Surface de la cathode à l'issue d'une manipulation.

qui conduisent à des dépôts d'une épaisseur de quelques $100 \mu m$. Lors de certaines manipulations, le dépôt obtenu n'adhère pas suffisamment sur l'électrode et des morceaux de fer circulent dans le pilote. Ceci est notable sur la mesure de débit qui devient instable, comme présenté sur la Figure 3.57 à partir de 2000 secondes. À partir de cet instant, la mesure de débit oscille et la tension de cellule diminue : une partie du dépôt a quitté la cathode, ce qui diminue la résistivité de l'interface graphite/électrolyte. Dans ce pilote, la cathode est en permanence recouverte de particules comme le montre le cliché présenté Figure 3.58, réalisé à l'issue d'une manipulation. Pour mesurer la masse de dépôt, cette pellicule d'électrolyte est éliminée par rinçage à l'eau déminéralisée, en prenant garde à ne pas perdre des morceaux de fer.

Le système de pompage permet une circulation de l'électrolyte diphasique mais la présence des particules très fines ($< 1 \mu m$) ou trop grosses (morceaux de dépôts) entraîne parfois des blocages de la pompe et l'usure de sa garniture.

La tension de cellule obtenue pour une densité de courant de $0,1 A \cdot cm^{-2}$ est faible, comme illustré sur la Figure 3.57, à environ 1,75V. Ce résultat, très important pour l'évaluation technico-économique du procédé, correspond, dans le cas d'un rendement faradique de 0,9, à une consommation électrique de $2800 kWh \cdot t_{Fe}^{-1}$.

3.1.4 Pilote à cylindre tournant

La configuration d'électrolyse à électrode cylindrique en rotation est une technique très utilisée en électrodéposition pour évaluer les performances d'un procédé, notamment les relations entre le transfert de masse et la morphologie des dépôts. Dans le cas à l'étude, cette configuration présente également l'avantage d'offrir une surface de cathode importante pour un encombrement limité. L'ensemble du pilote est présenté sur la Figure 3.59.

Cellule

La cuve contenant l'électrolyte et les électrodes est similaire à celle utilisée pour la configuration à disque tournant, avec une capacité multipliée par 10. Sa hauteur est ainsi de 25 cm et son diamètre de 20 cm (Figure 3.59a). Elle est équipée d'une double paroi pour la circulation d'huile thermostatée. L'agitation de l'électrolyte est assurée par la rotation de la cathode qui est équipée d'une pale d'agitation, destinée à mettre en suspension les particules. Aucune circulation de gaz n'est réalisée.

Configuration électrochimique

Les éléments suivants caractérisent la configuration électrochimique utilisée :

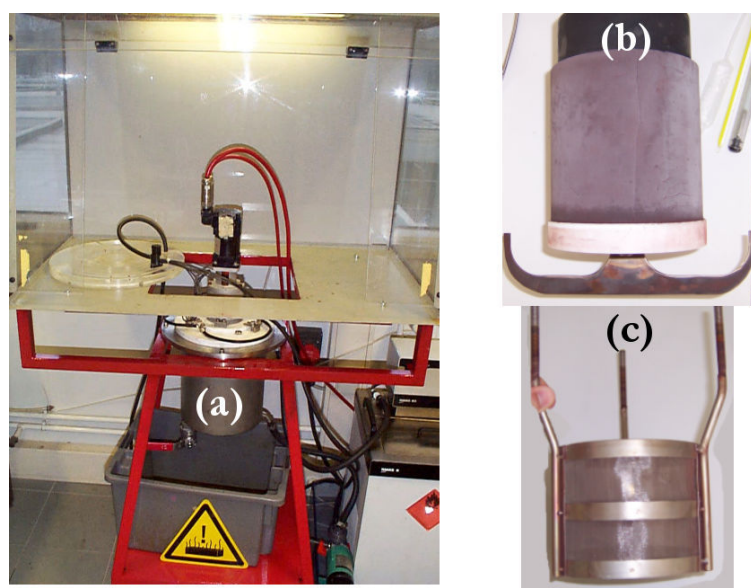


FIG. 3.59: *Pilote à cylindre tournant.*

- La cathode est un cylindre tournant (Figure 3.59b) d'un diamètre et d'une hauteur électriquement active de 12 cm. La surface active est ainsi de 452 cm^2 . Il est conçu pour être mis en rotation par un moteur (Gec-Alsthom) solidaire du couvercle de la cellule. Des gardes en PTFE recouvrent les parties du cylindre non utiles électriquement et une ancre est vissée sur la garde inférieure, comme présenté sur la Figure 3.59b. L'amenée de courant est réalisée sur l'axe de rotation de l'ensemble moteur-cylindre par frottement de quatre charbons. Compte tenu des courants imposés (45 A), la tension de cellule mesurée est grandement augmentée par ce mode de contact électrique sur la cathode.
- L'anode (Figure 3.59c) est un cylindre de diamètre 14,1 cm, entourant le cylindre cathodique, d'une hauteur légèrement supérieure à celle de la cathode pour permettre une distribution de courant plus homogène. Deux formes de nickel ont été testées, en grillage ou en tôle pleine, la seconde a été retenue en raison de la plus faible quantité de mousse générée dans cette configuration.
- L'alimentation électrique est assurée par un redresseur de courant d'une capacité de 100 A et 15V (type RGT 172 Acore). Le courant est mesuré via une résistance et le potentiel des électrodes sur les amenées de courant, ces deux informations étant enregistrées simultanément par une centrale d'acquisition.

Fonctionnement

CONDITIONS OPÉRATOIRES. Ce pilote nécessite 4 kilogrammes de chaque constituant pour obtenir un taux de remplissage assurant l'immersion des électrodes. Le mélange chimique est réalisé in-situ grâce à un agitateur mécanique, en commençant par le mélange eau-soude puis en ajoutant les particules. Une fois la température optimale atteinte, l'ensemble moteur-électrode est rapidement placé dans la cuve puis mis en rotation. La mise en rotation est réalisée immédiatement afin d'éviter la sédimentation des particules. Une compensation du volume de liquide évaporé et de la masse d'oxyde consommée (dans l'hypothèse d'un rendement faradique unitaire) est effectuée à l'issue de chaque journée.

RÔLE DE L'ÉPAISSEUR DU DÉPÔT ET DÉTERMINATION DU RENDEMENT. Des manipulations à diverses épaisseurs ont été conduites, en conservant le dépôt de fer précédemment obtenu sur la cathode, d'un jour sur l'autre. Les rendements sont alors déterminés par pesée de la cathode. En routine, 100 grammes de fer sont déposés par jour, ce qui est suffisant pour quantifier l'efficacité faradique. A l'issue de 3 jours de manipulation (300g grammes de dépôt soit 1 mm d'épaisseur) des contraintes mécaniques permettent, si nécessaire et moyennant l'utilisation d'un outil de pression entre le dépôt et la cathode, de récupérer le fer métallique. L'épaisseur du dépôt peut néanmoins être augmentée (cf. paragraphe 3.2.3).

3.1.5 Cellule à lit fixe

Dans cette configuration, étudiée à l'échelle du bécher, aucun écoulement n'est réalisé. Ce choix est issu des manipulations dédiées à l'étude de mécanisme réactionnel à l'échelle micronique présentée au chapitre 3 de la partie II : la gravité semble suffisante pour assurer le contact particule/électrode et il est ainsi possible de produire du fer métallique.

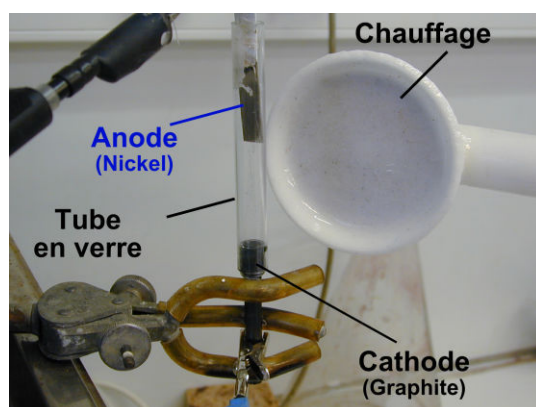


FIG. 3.60: Cellule à lit fixe.

Réacteur

Le réacteur chimique utilisé est un tube de diamètre 1 cm, en verre pour permettre l'observation du comportement des particules. Le tube est fermé en bas par la cathode et le chauffage est assuré par une source radiative externe (Figure 3.60).

Configuration électrochimique

Compte tenu de la taille du réacteur, la cellule est utilisée en mode intensostatique (courant imposé) grâce à un potentiostat. La cathode est une tige de graphite qui assure également l'étanchéité en bas du réacteur. L'anode est une pièce en nickel ou en titane platiné, placée à plusieurs centimètres de la cathode.

Fonctionnement

L'électrolyte est placé dans le tube à essai jusqu'à une hauteur suffisante pour immerger l'anode, puis les particules sont introduites dans le tube et sédimentent sur la cathode. Enfin, l'anode est mise en place et le courant est imposé. Un problème fondamental apparaît lorsque le lit de particule n'est pas assez lourd car l'hydrogène formé à la cathode soulève les particules qui retombent progressivement. Un écoulement est ainsi réalisé, et les particules ne sont plus en contact mécanique et électrique permanent avec la cathode. Ce phénomène a des conséquences importantes sur le rendement et doit être considéré dans l'interprétation des résultats. Compte-tenu de l'expérience acquise pour la réduction des particules massives, il semble préférable de réaliser l'expérience à potentiel et non courant imposé, ce qui n'a matériellement pas été possible dans cette étude.

3.2 Résultats et interprétations

3.2.1 Matériaux d'électrodes

Le choix des matériaux d'électrodes utilisés dans un procédé d'électrolyse à échelle industrielle est très important. Ces matériaux doivent non seulement présenter une faible résistivité électrique, pour diminuer les pertes par effet joule mais également, comme détaillé au chapitre 5 de la partie I, posséder des propriétés électrocatalytiques bénéfiques pour les réactions souhaitées. Les interactions mécaniques entre le métal produit et la cathode doivent être adaptées à une récupération du produit cathodique, tandis que l'anode doit présenter une bonne résistance aux conditions d'oxydation qui règnent à sa surface. Ces critères ont été évalués expérimentalement et la synthèse de ces résultats est présentée dans ce qui suit.

Matériaux possibles pour réaliser une cathode non consommable

La cathode est le lieu de production du dépôt de fer métallique et doit présenter une affinité mécanique suffisante avec ce dernier pour permettre son adhésion au cours de l'électrolyse. Néanmoins, à l'issue de l'expérience, les interactions substrat-dépôt doivent être rompues pour permettre la récupération du dépôt, sans perte ni usure de la cathode.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. L'étude a été conduite grâce à la configuration à disque tournant, dans les conditions opératoires optimales déjà présentées (§ 3.1.1). La Figure 3.61 fournit la synthèse des résultats obtenus et les détails opératoires sont disponibles par ailleurs⁵. Trois dépôts ont en moyenne été réalisés avant d'établir ces résultats. Le rendement faradique est mesuré en pesant l'ensemble matériaux de cathode et dépôt de fer, tandis que le taux de récupération compare la masse de fer effectivement retirée du matériau à celle présente à la fin de la manipulation. Le rendement faradique obtenu par pesée varie beaucoup entre les matériaux tout comme le taux de récupération. En réalité, les deux critères sont liés car un dépôt aisément récupérable a davantage loisir de tomber dans l'électrolyte au cours de l'électrolyse, sous l'effet de l'arrivée des particules par exemple, et diminue d'autant le rendement faradique calculé par pesée. Ce fait est attesté par les clichés réalisés pour les deux cas extrêmes (carbone vitreux et platine), présentés sur la Figure 3.62. Les matériaux possédant un réseau cristallin du type cubique (nickel, acier et inox) ne permettent pas de récupérer le fer métallique en raison des relations d'épitaxies avec le fer. Au contraire, les matériaux amorphes (carbone vitreux) ou les métaux qui cristallisent dans un autre système (titane ou graphite) permettent une récupération aisée du fer. Le cas du platine est particulier car la ductilité de ce métal [174] permet de le déformer suffisamment pour décoller le dépôt de fer, opération impossible à réaliser avec les autres métaux étudiés. On remarque que l'utilisation d'un matériau favorisant la recombinaison de l'hydrogène et son dégagement gazeux est très efficace pour réaliser la réduction des oxydes de fer. Ce résultat est en accord avec les conclusions des études précédentes [22].

CONCLUSION. Compte tenu des résultats, seuls trois matériaux sont susceptibles de répondre au critère premier que doit remplir la cathode qui est de permettre la récupération du dépôt de fer. Du point de vue économique, il est raisonnable de retenir le graphite, compte-tenu de la rareté du platine et du coût du titane (5 dollars par kilogramme d'éponge [175]). Le graphite peut néanmoins s'user et doit

⁵(Rapport ULCOS/2005/SP-5/D5-5)

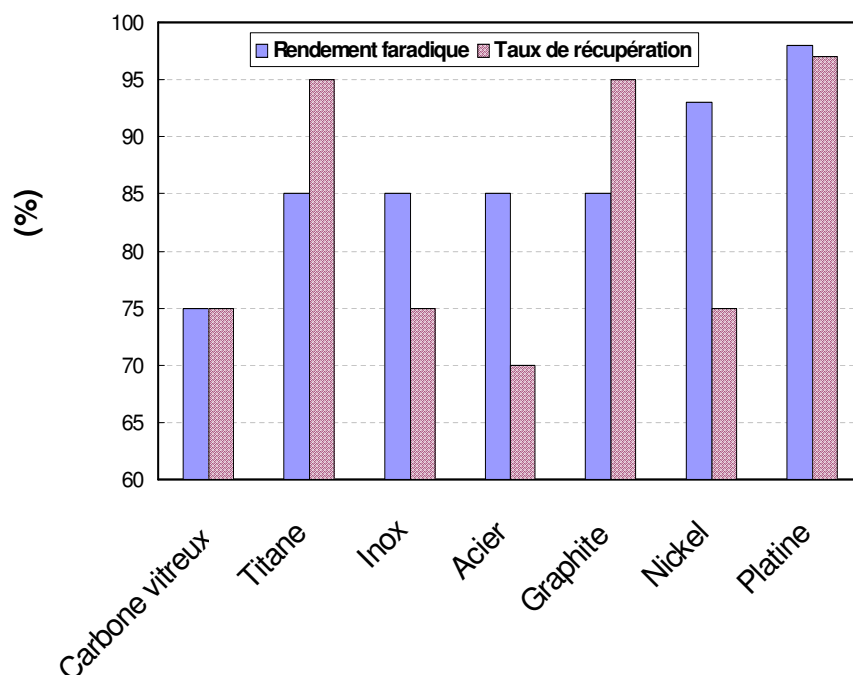


FIG. 3.61: Variation du rendement faradique et du taux de récupération du fer métallique avec le matériau de cathode [Electrode à disque tournant, $j=0,1A \cdot cm^{-2}$, $\omega = 1000tr/min$].

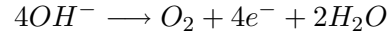
être manipulé avec précaution. Ainsi, certaines usines d'électrodéposition de nickel utilisent des cathodes revêtues de titane. Un tel choix dans le cas du fer demande une étude technico-économique approfondie, car on considère une production trois ordres de grandeurs supérieure à celle du nickel. On note également qu'il est possible d'utiliser de fines couches de métaux déposés sur un substrat peu coûteux (acier par exemple) pour limiter les investissements en matériaux électroactif.



FIG. 3.62: Surface du dépôt obtenu sur du carbone vitreux (à gauche) et du platine (à droite).

Matériaux d'anode

Comme le montre l'abondante littérature sur le sujet (cf. partie I, chapitre 5), un certain nombre de matériaux sont susceptibles d'être mis en oeuvre comme anode en milieu aqueux pour réaliser le dégagement d'oxygène :



L'étude des plus courants est proposée ici, pour permettre une première évaluation de l'énergie nécessaire à la réalisation de la synthèse de l'oxygène dans le procédé d'électrolyse du fer en milieu alcalin.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. La provenance des matériaux étudiés, les conditions opératoires détaillées et l'intégralité des résultats sont recensées dans des documents internes ⁶, et la Figure 3.63 présente le bilan de l'étude par voltampérométrie, réalisée en présence ou non de particules de fer, dans la configuration à disque tournant. Dans la partie droite de la Figure est proposée la perte de masse observée

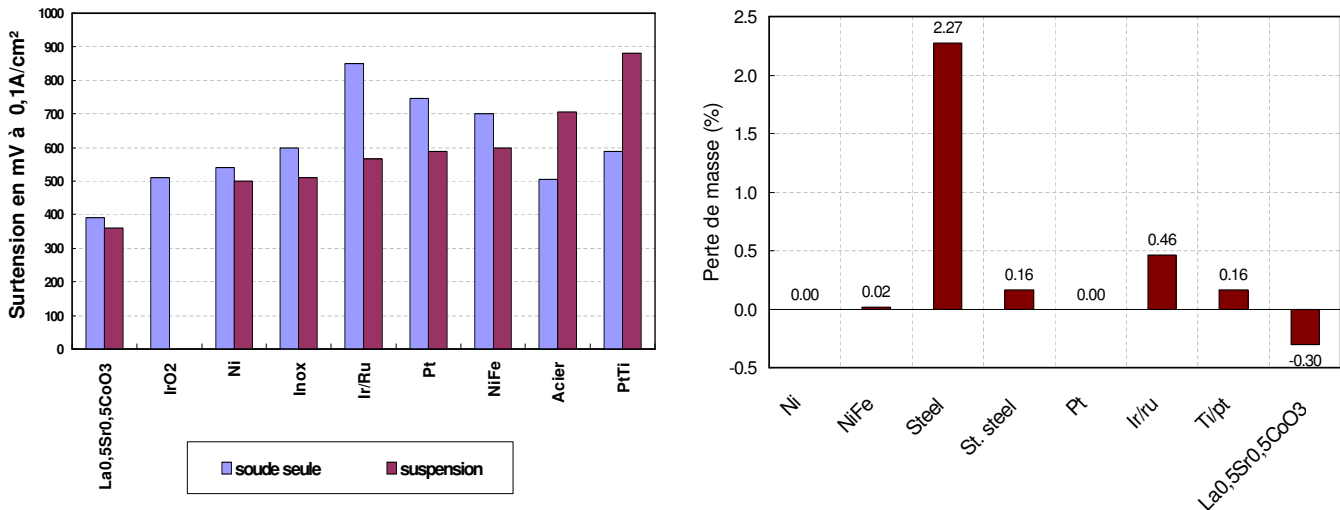


FIG. 3.63: Sur tension anodique (en mV) et perte de masse lors de l'étude du dégagement d'oxygène pour différents matériaux étudiés sur une électrode à disque tournant.

lors de l'étude à courant imposé durant 6 heures dans la même configuration. Les surtensions mesurées, calculées sans correction de la chute ohmique et en considérant $E_{H_2O/O_2} = 0,09V/ENH$, confirment le caractère electrocatalytique du nickel, des oxydes de métaux précieux (iridium) et des perovskites. Ces résultats, obtenus dans une configuration qui ne favorise pas l'évacuation du gaz produit à l'électrode (cf. Figure 3.54 où l'on remarque le rebord du porte-électrode à disque tournant), montrent que la présence des particules diminue la surtension pour le dégagement d'oxygène. L'amélioration de l'évacuation des bulles par l'impact des particules à l'électrode ainsi que les propriétés electrocatalytiques des ions fer dissous (cf. partie I, chapitre 5) justifient ces différences par rapport au cas de la soude seule. Les tests sur des durées plus longues permettent de préciser les matériaux intéressants, puisqu'ils confirment l'instabilité chimique des oxydes de métaux précieux et des perovskites. Les films de platine recouvrant le titane disparaissent de la surface de l'électrode sous l'effet de l'abrasion des particules. Les seuls matériaux stables sont

⁶Rapport ULCOS/2005/SP-5/D5-5

finalement les métaux nickel et platine.

CONCLUSION. Le nickel s'avère particulièrement adapté à l'oxydation des ions hydroxyle en oxygène en milieu alcalin. On évalue expérimentalement le potentiel de l'anode en nickel à 0,6 V/ENH dans le mélange eau-soude à 50% et en présence de particules d'oxyde. Les deux avantages du procédé de réduction des oxydes de fer en suspension en égard au dégagement d'oxygène sont la présence des ions fer, électrocatalytiques pour la réaction, et l'effet bénéfique des particules sur l'évacuation des bulles de gaz. L'utilisation d'une électrode à la rugosité contrôlée peut être envisagée même si le risque que les pores soient obstrués par les particules d'oxydes doit être considéré avec attention.

3.2.2 Caractérisation chimique et cristallographique des dépôts

Le mécanisme de réduction envisagé par le passé (cf. partie I, chapitre 6), qui prévoit une réduction "en phase solide", laisse entrevoir un grand nombre d'incertitudes quant à la pureté des dépôts, la nature des phases oxydes incorporées ou le degré de métallisation. Afin de mieux définir la qualité métallurgique du fer obtenu par électrolyse en milieu alcalin, une étude des propriétés cristallographiques et chimiques des dépôts a été menée. Il est important de rappeler que les résultats présentés dans ce paragraphe sont obtenus par réduction de particules d'oxyde pur en suspension.

Diffraction des rayons X

Des spectres de diffraction X ont été réalisés sur un dépôt obtenu dans la configuration à disque tournant. La Figure 3.64 présente les spectres obtenus sur les deux faces du dépôt, côté électrode ("face lisse") et côté électrolyte ("face rugueuse"). Ces analyses confirment le caractère métallique du dépôt, qui est du fer cristallisé

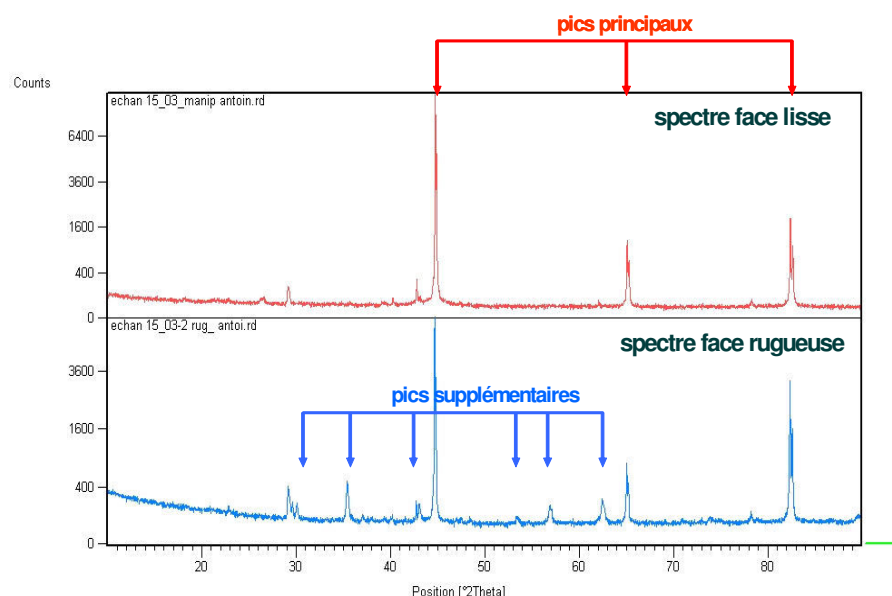


FIG. 3.64: Spectres de diffraction X de la surface du dépôt, côté cathode et côté électrolyte.

dans la forme α -Ferrite, réseau cubique centré. Aucune autre phase n'est détectée à plus de 1% à la surface côté cathode. Sur la face exposée à l'électrolyte, lieu de

croissance du dépôt, une faible quantité de magnétite est détectée. L'analyse réalisée sur un dépôt obtenu dans la cellule à plaques parallèles horizontales fournit les mêmes résultats. La magnétite peut être issue de la passivation du fer métallique après électrolyse ou de la formation de cet intermédiaire à la surface cathodique au cours de la réduction. Une analyse de la texture des dépôts a été réalisée sur la face rugueuse d'un échantillon produit avec le pilote à plaques parallèles. Une orientation préférentielle suivant la direction $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$ des cubes, perpendiculaire au substrat, est déterminée. Le cristal cubique s'oriente donc de sorte que sa diagonale soit normale à la cathode, ce qui correspond au schéma présenté sur la Figure 3.65. Li et Szpunar

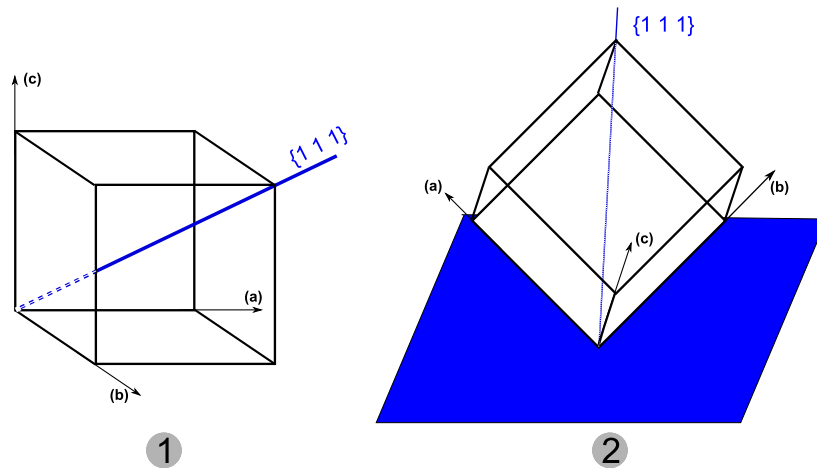


FIG. 3.65: Illustration de la direction $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$ dans le cube (1) et de l'orientation cristalline du fer électrodéposé (2).

[176] proposent une simulation de la texture des dépôts de fer électrolytique (pour les milieux acides) à partir de la minimisation des énergies de surface. Ils montrent que la texture attendue en l'absence d'impuretés ou d'une autre réaction est la direction $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$. Grâce à la prise en compte de l'adsorption préférentielle de l'hydrogène sur certains plans cristallins et de la modification de l'énergie de surface résultante, ils établissent une évolution de la texture des dépôts en fonction de la quantité d'hydrogène adsorbé. L'orientation préférentielle évolue alors vers les directions $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$ (concentration en hydrogène atomique adsorbé de 3 à 6 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) puis $\langle 3\ 1\ 1 \rangle$ à forte concentration en hydrogène. Ils confirment leurs calculs par une étude expérimentale en milieu sulfate, en faisant varier la densité de courant ou la température. Dans notre cas, la concentration hydrogène n'est jamais nulle (le rendement faradique est au mieux de l'ordre de 0,95) et peut justifier l'orientation observée.

Analyse SDL

La SDL (Spectrométrie à Décharge Luminescente), nommée en anglais Glow Discharge Optical Spectrometry, consiste schématiquement à éroder la surface à analyser par une décharge électrique et à quantifier les éléments expulsés de la surface. La Figure 3.66 présente les résultats obtenus pour chacune des faces du dépôt, qui est celui analysé par diffraction X au paragraphe précédent. Sur la face lisse, la présence de sodium et de carbone sur une épaisseur d'environ 5 μm est constatée. Il y a donc incorporation de sodium dans le dépôt, ce qui est quantifié plus précisément avec d'autres techniques (cf. ci-après). Le carbone provient de l'arrachement de quelques

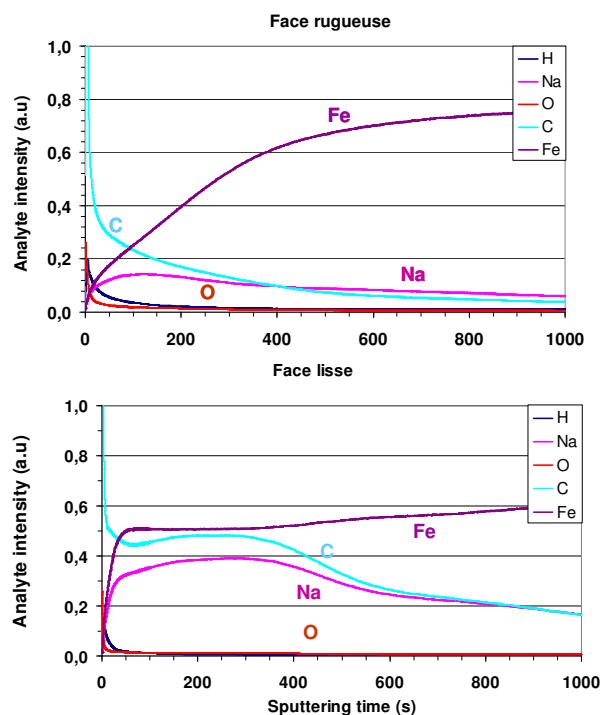


FIG. 3.66: Composition élémentaire en fonction de l'épaisseur du dépôt côté électrolyte (en haut) et côté cathode (en bas) ($0,01\mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$).

couches atomiques de graphite lors du décollement du dépôt de la cathode. Sur la face rugueuse, le carbone peut provenir de la carbonatation du sodium. L'oxygène est détecté, mais dans des proportions très faibles. L'analyse est perturbée par le profil de rugosité de la surface qui rend délicate la déconvolution des signaux.

Analyse chimique

Grâce au broyage de quelques centaines de milligrammes de dépôt, il est possible d'en réaliser une caractérisation chimique. Celle-ci est présentée sur la Figure 3.67. Cette figure ne fait pas apparaître les éléments carbone et sodium, mesurés à 0,13 et 0,2 % massique pour le dépôt obtenu sur cylindre tournant. Les résultats obtenus

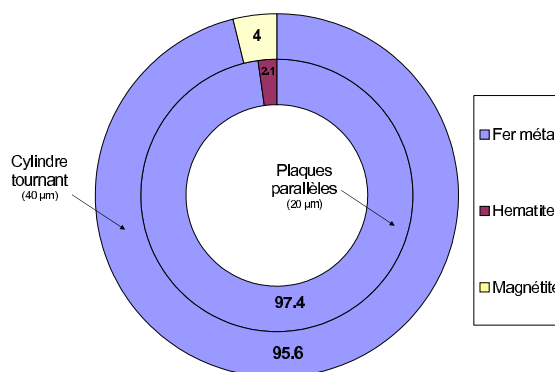


FIG. 3.67: Teneur en fer et en oxydes de fer des dépôts. La valeur en microns est l'épaisseur du dépôt obtenu, dont quelques 100 mg ont été analysés.

par diffraction X sont confirmés puisque les dépôts contiennent à 99 % l'élément fer, parmi lesquels quelques % sont à l'état oxydé. Cette teneur en oxyde correspond à quelques microns d'oxydes, qui peuvent être soit présents en surface, malgré le rinçage poussé, soit incorporés dans l'épaisseur du dépôt. L'analyse SDL tend à confirmer la première hypothèse, puisque la quantité d'oxygène dans le dépôt devient négligeable au delà de $10\mu m$ d'épaisseur.

Bilan

Le dépôt de fer obtenu par électrolyse d'une suspension d'oxydes purs conduit à la phase cristalline stable à température ambiante α -Ferrite, comme déterminé par diffraction des rayons X. Le dépôt possède une orientation préférentielle, vraisemblablement héritée de la présence d'hydrogène sur la surface en cours de croissance. Les phases oxydes sont présentes à hauteur de quelques pourcents avec le fer métallique. Ces oxydes sont l'hématite ou la magnétite et on ne détecte pas de phases hydratées (goethite, hydroxyde ferrique) ou riches en sodium ($NaFeO_2$).

3.2.3 Morphologie des dépôts de fer

Les dépôts de fer ont été en grande majorité réalisés dans des conditions opératoires similaires, définies au paragraphe 3.1.1. Les résultats obtenus dans les différentes configurations de cellules sont explicités dans ce paragraphe. Ils reflètent l'influence de l'écoulement de la suspension, seul paramètre qui diffère dans les résultats. Néanmoins, les conséquences d'une modification des paramètres opératoires sur la morphologie sont également recensés.

Observations à l'échelle macroscopique

LE RÔLE DE L'ÉPAISSEUR DU DÉPÔT ET SES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES. Comme dans le cas de toutes les croissances cristallines à basse température, l'aspect superficiel du dépôt dépend de son épaisseur. Dans le cas du fer électrodéposé en milieu alcalin, la rugosité évolue comme présenté sur la Figure 3.68 où les dépôts ont été réalisés sur l'électrode à cylindre tournant durant 5 jours successifs. L'évolution de

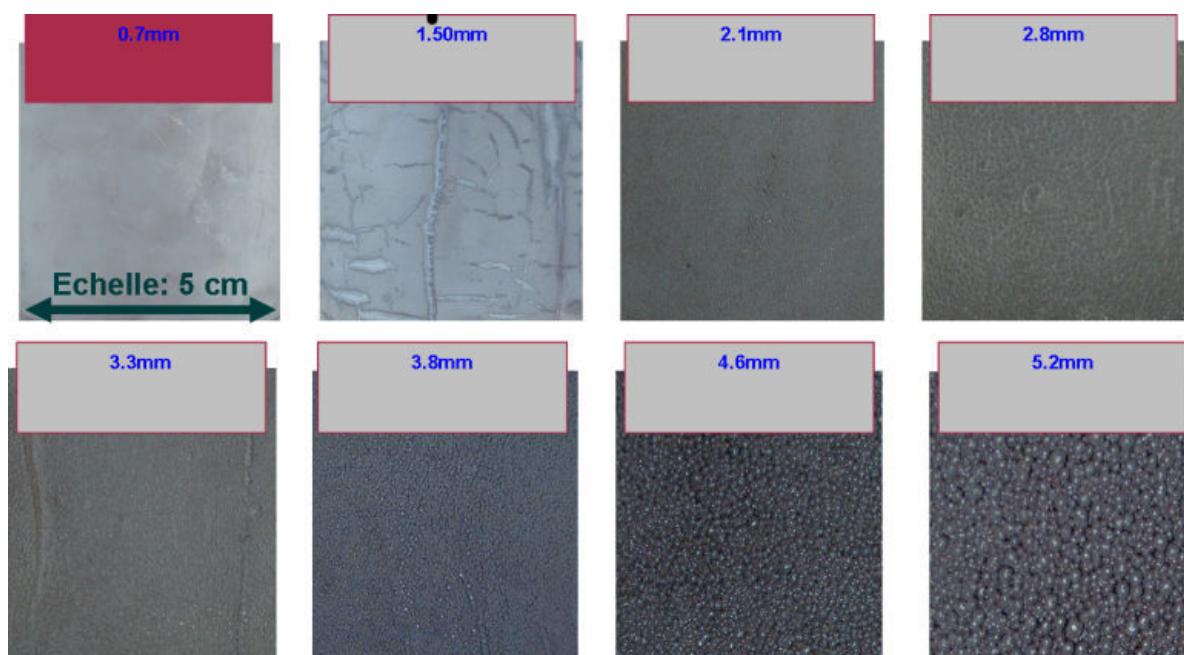


FIG. 3.68: Surface du dépôt de fer obtenu sur cylindre tournant au cours de sa croissance. La distance en millimètres est l'épaisseur du dépôt. ($j = 0,1A \cdot cm^{-2}$, $\omega = 80tr/min$, rendement $\simeq 0,8$).

la rugosité est notable puisque visible à l'oeil nu à partir d'une épaisseur de dépôt de 3mm environ. La surface présente un aspect nodulaire à cette échelle et ne présente pas d'excroissances dendritiques. Ce résultat a été également observé pour les dépôts obtenus dans les autres configurations, même si dans les manipulations de routine seules quelques centaines de microns ont été déposées. En configuration cylindre tournant, les propriétés mécaniques du dépôt, illustrées sur la Figure 3.69 sont remarquables, puisqu'elles permettent une conservation de la forme initiale de la cathode, y compris après avoir retiré la cathode en graphite. Les dépôts produits sur une électrode sans courbure (disque ou plaque) sont moins résistants mécaniquement en raison de l'absence de contraintes mécaniques. Les dépôts ne se délitent toutefois pas en poudres et reproduisent les dimensions de la cathode, dans la mesure



FIG. 3.69: Dépôt de fer obtenu sur cylindre tournant après 5 jours de manipulations. $m = 1,560\text{kg}$. ($j = 0,1\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$, $\omega = 80\text{tr/min}$, rendement faradique $\simeq 0,8$).

où ils sont manipulés avec précaution.

ASPECT EN COUPE DES DÉPÔTS. Des observations à faible grossissement en coupe des dépôts obtenus dans les trois configurations sont proposées sur la Figure 3.70. Les dépôts sont alors enrobés dans une résine époxy, tronçonnés puis polis au papier SiC (800 puis 1000). L'étape finale de préparation de la surface est réalisée sur des draps de polissage en présence d'aérosols diamants (3 puis $1\text{ }\mu\text{m}$) et de solvant. Ces

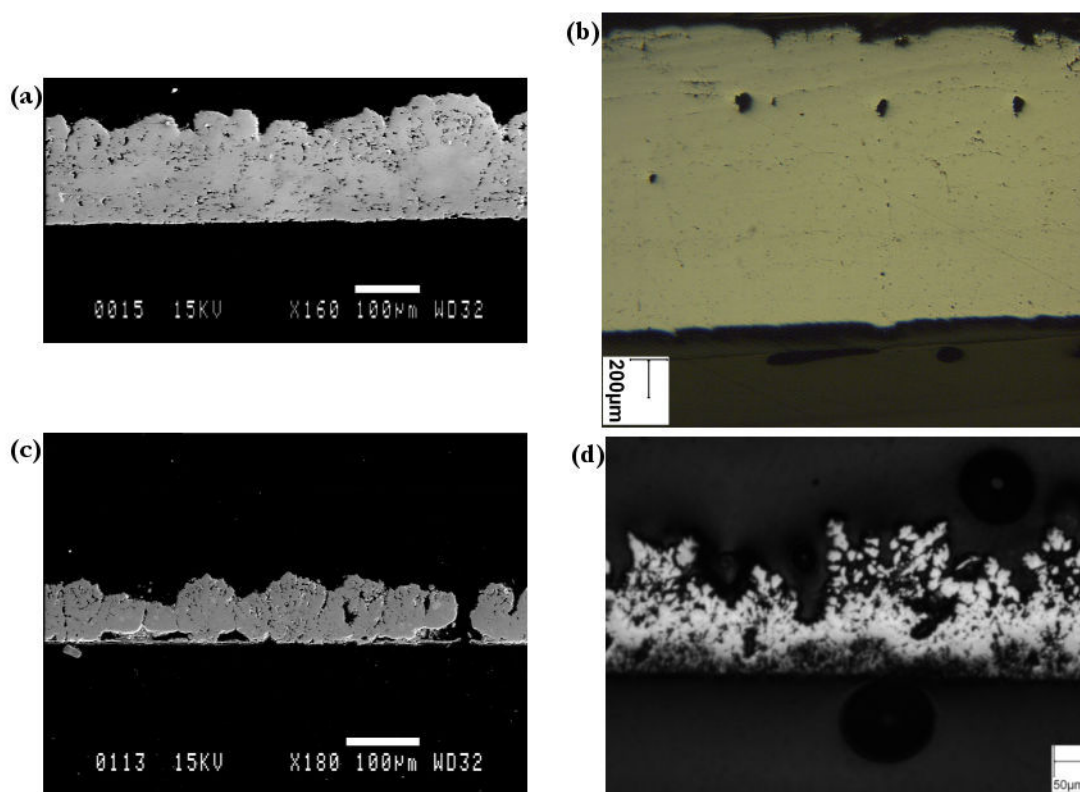


FIG. 3.70: Observations en coupe des dépôts obtenus sur a- disque tournant (MEB), b- cylindre tournant (optique), c- plaques parallèles (MEB) et d- lit fixe (optique).

clichés révèlent la différence de rugosité du côté de la cathode (en bas sur les photographies) entre les pilotes avec rotation de l'électrode (clichés a et b) et les pilotes avec un écoulement limité de la phase liquide (plaques parallèles et lit fixe, respecti-

vement clichés c et d). La rugosité côté électrolyte est également très différente, avec dans l'ordre de rugosité croissante : plaques parallèles > disque tournant > cylindre tournant. La configuration à lit fixe est classée à part car le mode de croissance du dépôt est très différent. Les différences de compacité sont visibles à cette échelle, et suivent le classement présenté pour la rugosité.

Observations microscopiques des dépôts

SURFACE À L'ÉCHELLE MICROSCOPIQUE. La Figure 3.71 illustre l'aspect du dépôt à faible grandissement pour le disque tournant et à l'échelle de $100\ \mu\text{m}$ pour les autres configurations. À l'échelle macroscopique, le dépôt possède une rugosité vi-

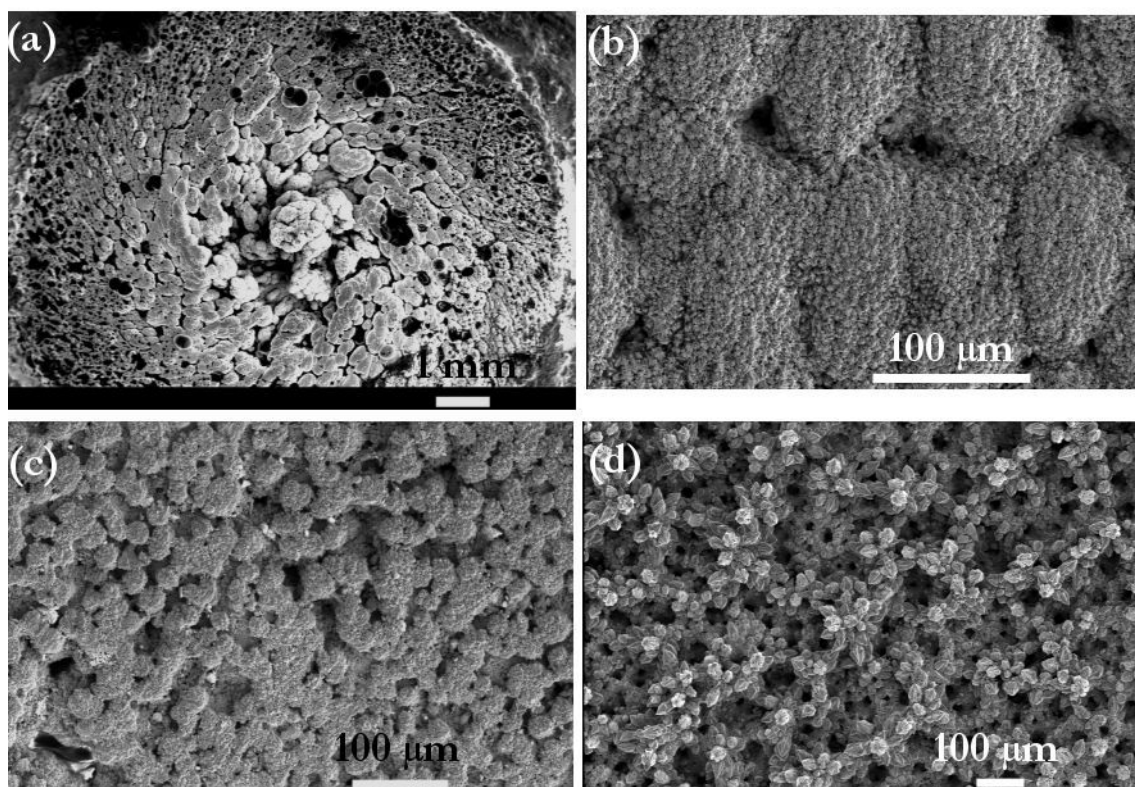


FIG. 3.71: Observations MEB de la surface des dépôts obtenus sur a- disque tournant ($e=250\mu\text{m}$), b- cylindre tournant ($e=1\text{ mm}$), c- plaques parallèles ($e=100\mu\text{m}$) et d- lit fixe ($e=80\mu\text{m}$).

sible à l'oeil nu (Figure 3.71a). À l'échelle de la centaine de microns, il est composé d'aggrégats de grains de fer pour les pilotes en écoulement (cylindre et plaques parallèles), ces aggrégats étant suffisamment proches les uns des autres pour donner une certaine compacité au dépôt (cf. Figure 3.71b et c respectivement). Ils ont une dimension caractéristique de 50 à $80\ \mu\text{m}$, mais leur forme diffère d'une configuration à une autre. Ce phénomène de croissance par amas n'est pas visible dans la configuration statique (Figure 3.71d), pour laquelle le dépôt, en surface, est très peu compact et ne présente pas, à cette échelle, la même morphologie que pour les autres configurations.

À une échelle encore inférieure, comme en Figure 3.72, le mode de croissance du dépôt est similaire dans toutes les configurations, avec des colonnes à 6 arêtes, qua-

lifiées de dendrites facettées. La taille caractéristique de chaque colonne est de $10\ \mu\text{m}$ environ. La Figure 3.73 illustre l'aspect à fort grandissement des colonnes émergentes

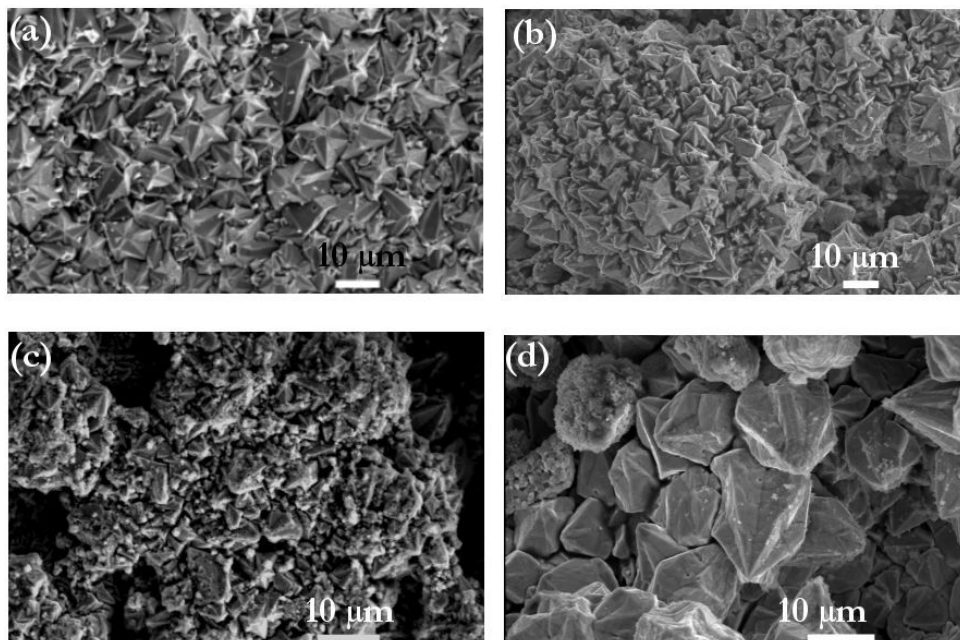


FIG. 3.72: Observations détaillées (MEB) de la surface des dépôts obtenus sur : a - disque tournant ($e=250\mu\text{m}$), b - cylindre tournant ($e=1\text{ mm}$), c - plaques parallèles ($e=100\mu\text{m}$) et d - lit fixe ($e=80\mu\text{m}$).

du dépôt. On constate sur la photo du haut que les colonnes ne sont sans doute pas des monocristaux puisque deux colonnes filles commencent à croître, l'une sur un des flancs de la colonne mère et l'autre sur l'arête de celle-ci. On remarque, toujours sur la même photographie, la présence d'un cube proche de la colonne fille, orienté suivant sa diagonale. Le caractère polycristallin est confirmé sur la photographie du bas où les strates de fer qui composent une colonne sont visibles.

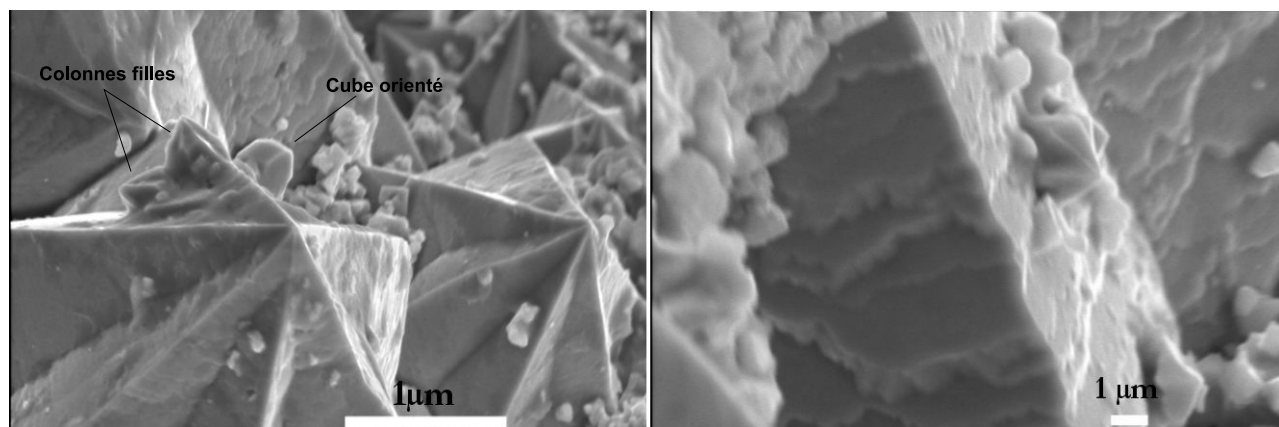


FIG. 3.73: Observations (MEB) du mode de croissance du fer électrodéposé. (Cylindre tournant, $e=1\text{ mm}$).

OBSERVATIONS EN COUPE. La croissance colonnaire est confirmée par les observa-

tions de dépôt fracturé, comme par exemple sur la Figure 3.74. Les pointes colon-

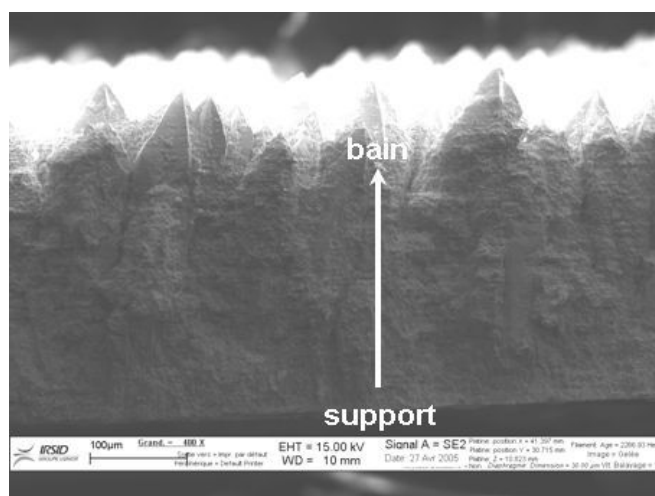


FIG. 3.74: Observation au MEB d'un dépôt fracturé obtenu sur électrode à disque tournant.

naires ne dépassent que de quelques dizaines de microns de l'épaisseur du dépôt. Une attaque métallographique (nital), présentée en Figure 3.75, permet de visualiser la nature polycristalline des colonnes. Des joints de grain (parties sombres sur le cliché

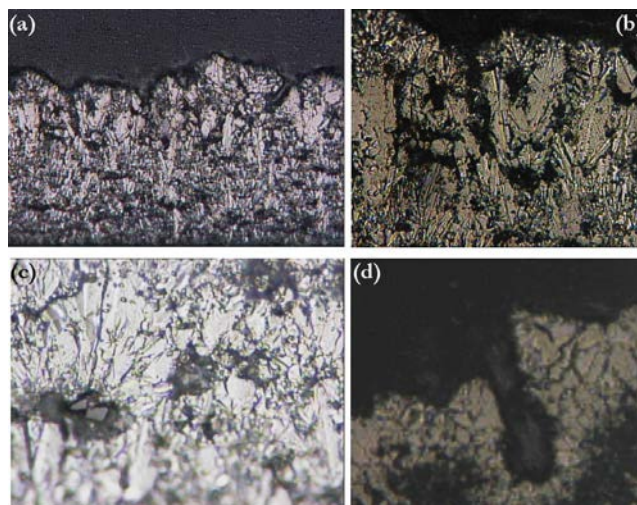


FIG. 3.75: Observation au microscope optique d'un dépôt en coupe, obtenu sur électrode à disque tournant, après attaque nital. - a - Vue complète ($e = 150 \mu\text{m}$) - b - Côté électrolyte - c - Exemple de particule incorporée - d - Détail d'une colonne.

-b- par exemple), visibles au milieu des colonnes, montrent que ces dernières sont constituées de plusieurs cristaux. Le mode de croissance facétée est ainsi confirmé. Quelques très rares particules d'oxydes incorporées dans le dépôt sont visibles (-c- sur la Figure 3.75). Elles présentent les microstructures propres aux oxydes et sont séparées de la phase fer. On remarque la forte porosité qui les entourent. Grâce à une analyse d'image des clichés en coupe, il est possible d'évaluer la porosité des dépôts. Comme suggéré par les clichés présentés Figure 3.76, pour le dépôt obtenu sur plaques parallèles, la porosité atteint 10 % et une taille des pores de $5 \mu\text{m}$. Dans le cas du cylindre tournant, on détermine une porosité de 3 % avec des pores d'un

diamètre moyen de $3\ \mu\text{m}$. La porosité obtenue ne correspond pas à un empilement

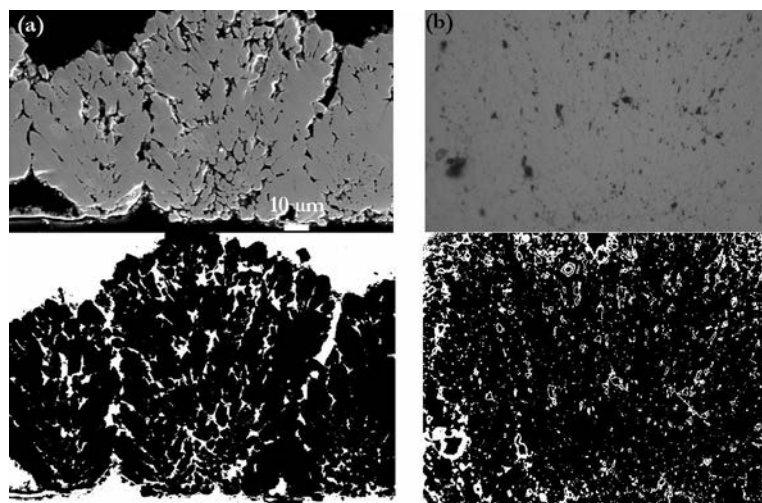


FIG. 3.76: Exemple de traitement d'image effectué pour déterminer la porosité des dépôts. -a- Plaques parallèles. -b- Cylindre tournant.

de particules d'oxydes solides qui se transformeraient dans leur volume : on obtiendrait une porosité interparticulaire de l'ordre de 26 % (empilement de sphères) dans toutes les configurations de cellule. On observe donc une réorganisation cristalline à l'échelle d'une particule, qui entraîne une diminution de la porosité. Cette observation est à relier au mécanisme détaillé de réduction des oxydes, illustré au chapitre 3 dans la partie II, qui suggère une étape finale d'électrocristallisation classique.

Influence des paramètres opératoires

DENSITÉ DE COURANT. La variation de la densité de courant entraîne une perturbation du rendement faradique (cf. paragraphe 3.2.6) mais également des modifications de la morphologie des dépôts, comme exposé en Figure 3.77, pour la configuration à disque tournant. Aux faibles densités de courant (Figure 3.77a), la surface n'est

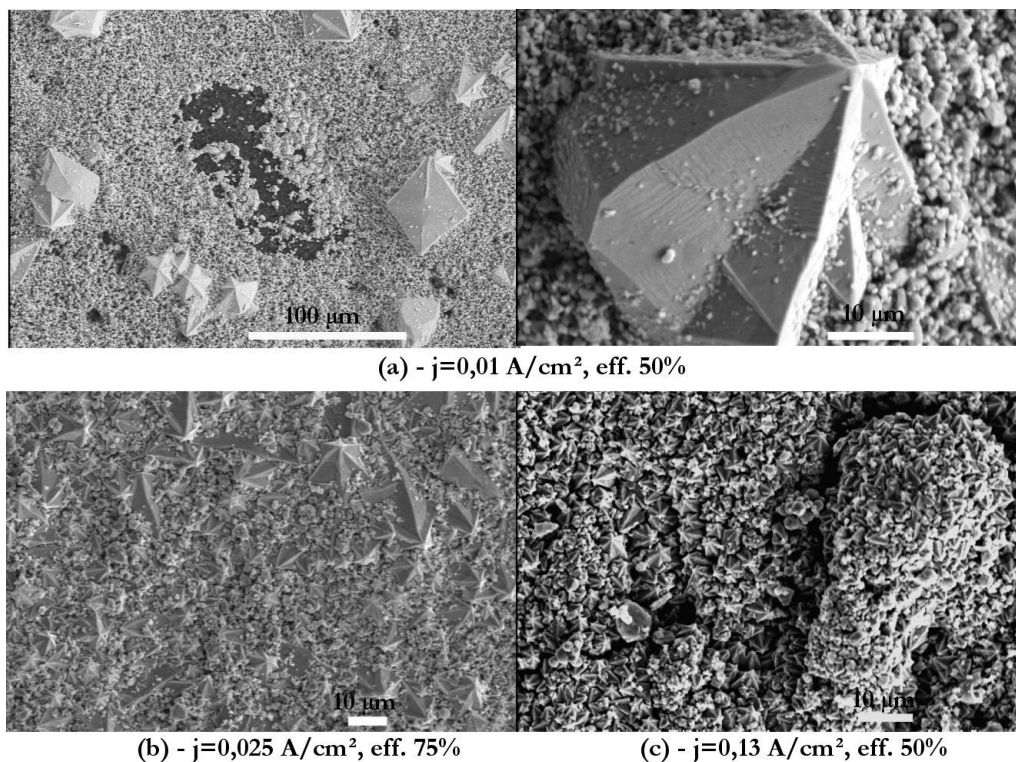


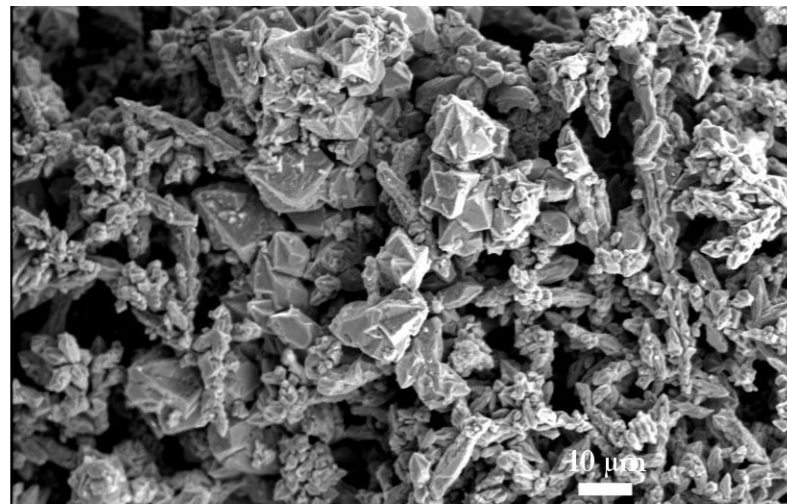
FIG. 3.77: Influence de la densité de courant sur la morphologie des dépôts. $\omega = 1000 \text{tr/min}$. Charge passée de $40 \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2}$ environ.

pas totalement recouverte par le dépôt. Celui-ci est composé de deux formes distinctes : des petits grains d'une dimension micrométrique, qui forment plus d'une monocouche localement et des grains épars de grandes dimensions (environ $20 \mu\text{m}$) qui présentent la morphologie observée pour les conditions optimales de déposition. L'augmentation de la densité de courant augmente le recouvrement de la surface et la taille des petits grains (Figure 3.77b). A forte densité de courant, tous les grains adoptent la morphologie à 6 arêtes, avec une taille des grains qui atteint 5 à $10 \mu\text{m}$. Des particules d'oxydes sont présentes à la surface du dépôt (Figure 3.77c). La présence de deux morphologies distinctes aux faibles densités de courant est assez inédite. Dans ces conditions, et selon les schémas établis lors de l'électrodéposition à partir des espèces ioniques (cf. Fischer [177]), on s'attend à obtenir uniquement des dépôts formés de cristaux larges et cohérents, tels que ceux observés de façon éparse à la surface (Basis Reproduction type, BR). Les petits grains peuvent être dus à la réduction de particules de petites tailles. Lors de l'augmentation de la densité de courant, les dépôts doivent en théorie adopter une forme plus fine, dendritique, et conduire à un dépôt poudreux et fragile (Field oriented Isolated crystals, FI). Ce n'est pas le cas ici puisque tant à 0,1 (Figure 3.72) qu'à $0,13 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, le dépôt peut être vu comme composé de polycristaux allongés mais cohérents, qui poussent

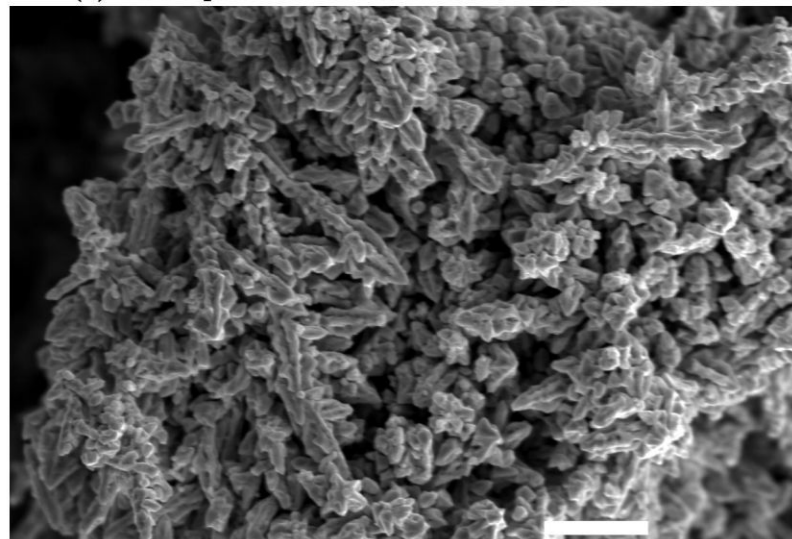
perpendiculairement à la cathode (Field oriented Texture type, FT) ⁷. Cette morphologie, selon Fischer, apparaît lorsqu'un élément étranger au cation métallique inhibe la croissance cristalline. En définitive, une légère diminution de la taille des cristaux est observée lorsque la densité de courant augmente.

COMBINAISON DE PARAMÈTRES. L'électrodéposition a été réalisée en faisant varier la concentration en particules et la densité de courant dans la configuration à plaques planes parallèles. La Figure 3.78 recense l'influence de ces paramètres sur la morphologie des dépôts à 13 % massique de particules par kilogramme d'eau et de soude. La diminution par un facteur proche de 3 de la concentration provoque une modification importante de la morphologie. A $0,1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ (Figure 3.78a), quelques grains de structure hexagonale caractéristique, d'une dimension semblable à celle déterminée dans les autres configurations (quelques dix microns) sont remarqués. La présence de dendrites allongées horizontalement sur le dépôt, caractéristique des dépôts poudreux (FI dans la classification de Fischer) est notée. L'augmentation de la densité de courant, Figure 3.78c, confirme la transition vers ce mode de croissance puisque le dépôt est alors uniquement constitué de dendrites entrelacées, et s'apparente à une poudre. Ce résultat, en accord avec les observations de Fischer dans le cas d'une faible concentration en réactif, est confirmé par l'observation en coupe présentée sur la Figure 3.79. Il semble donc que les règles générales de prévision de la morphologie des dépôts électrodéposés soit qualitativement vérifiées, dans le cas d'un effet inhibiteur important : la gamme de densité de courant acceptable avant de produire des dépôts poudreux est large, dans la mesure où la concentration en réactif reste suffisante.

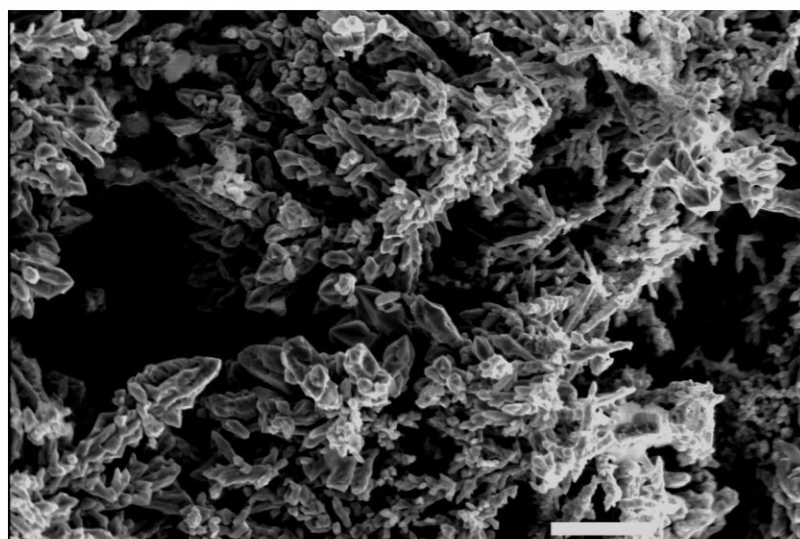
⁷On présente ici une interprétation de phénomènes qui méritent une étude spécifique : on peut aussi voir le dépôt comme composés de cristaux très petits, irréguliers mais en arrangement compact. Ils sont alors dans la catégorie unoriented dispersion type ,UD, caractérisée par une nucléation en trois dimensions)



(a) - 13% particules - $0,1 \text{ A/cm}^2$ - 300 l/h - eff. 85%



(b) - 13% particules - $0,2 \text{ A/cm}^2$ - 150 l/h - eff. 70%



(c) - 13% particules - $0,3 \text{ A/cm}^2$ - 250 l/h - eff. 70%

FIG. 3.78: Influence de la densité de courant à faible concentration en particules sur le pilote à plaques planes parallèles.

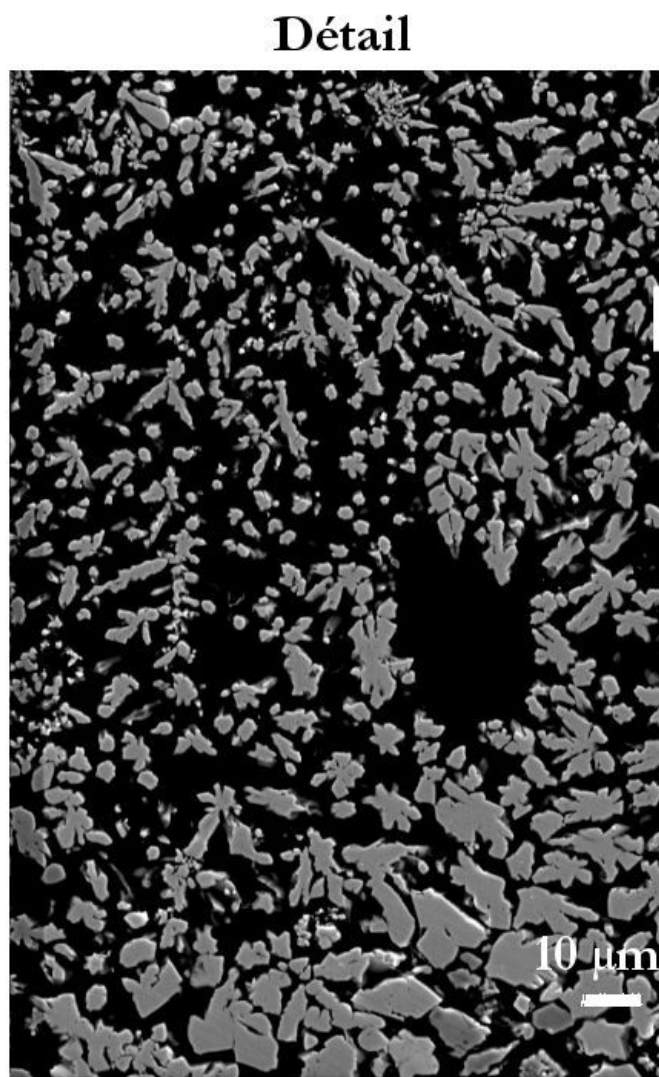
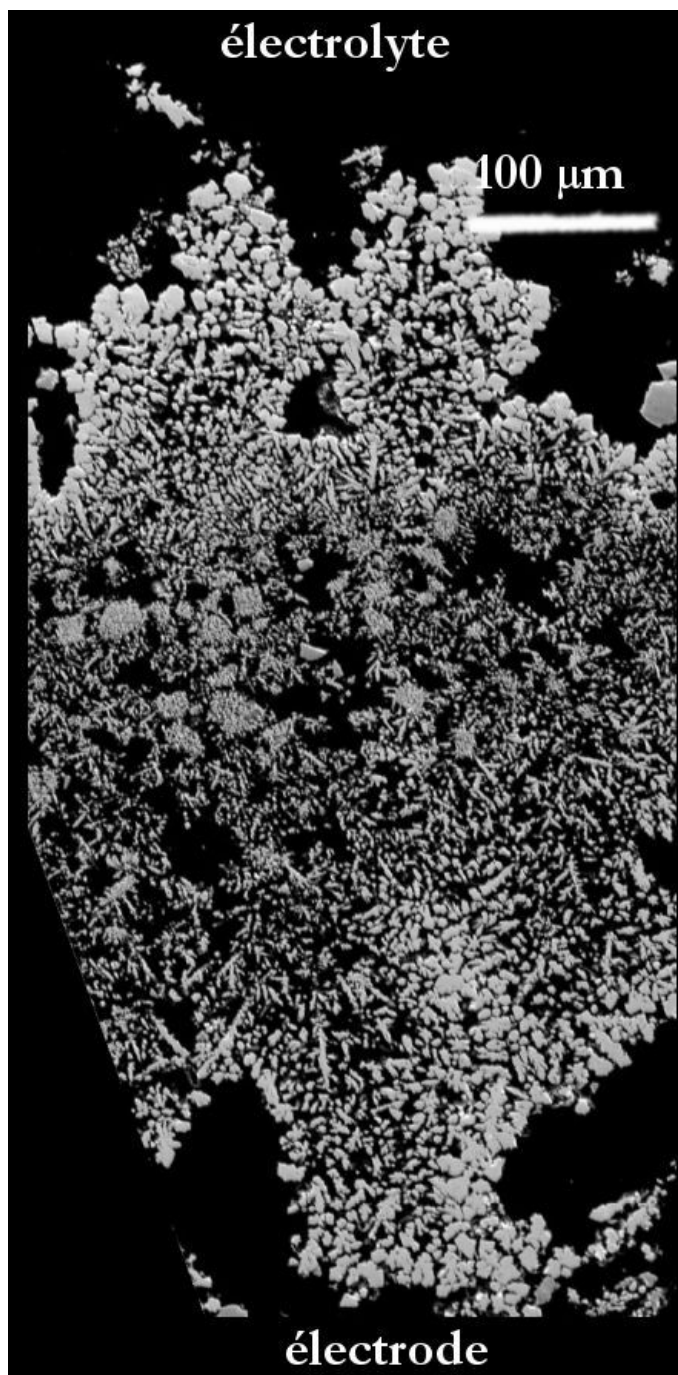


FIG. 3.79: *Vue en coupe du dépôt obtenu dans la cellule à plaques parallèles, à faible concentration en particule. (13 % d'oxyde, $0,2 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, $Q_t = 150 \text{ l/h}$)*

UTILISATION DE MINERAI ET TAILLE DE PARTICULES. Les dépôts obtenus lors de la réduction de minerais dans les conditions optimales ont été observés. La matière première est constituée de minerais broyés (cf. paragraphe 3.1.1), l'un d'une taille de particules inférieure à $10\ \mu\text{m}$ (Carajas) et l'autre à $80\ \mu\text{m}$ (LKAB-MHPC). La Figure 3.80 présente la surface des dépôts pour les deux configurations dans lesquelles ont été réalisés les essais. Dans tous les cas, l'utilisation de minerai fin

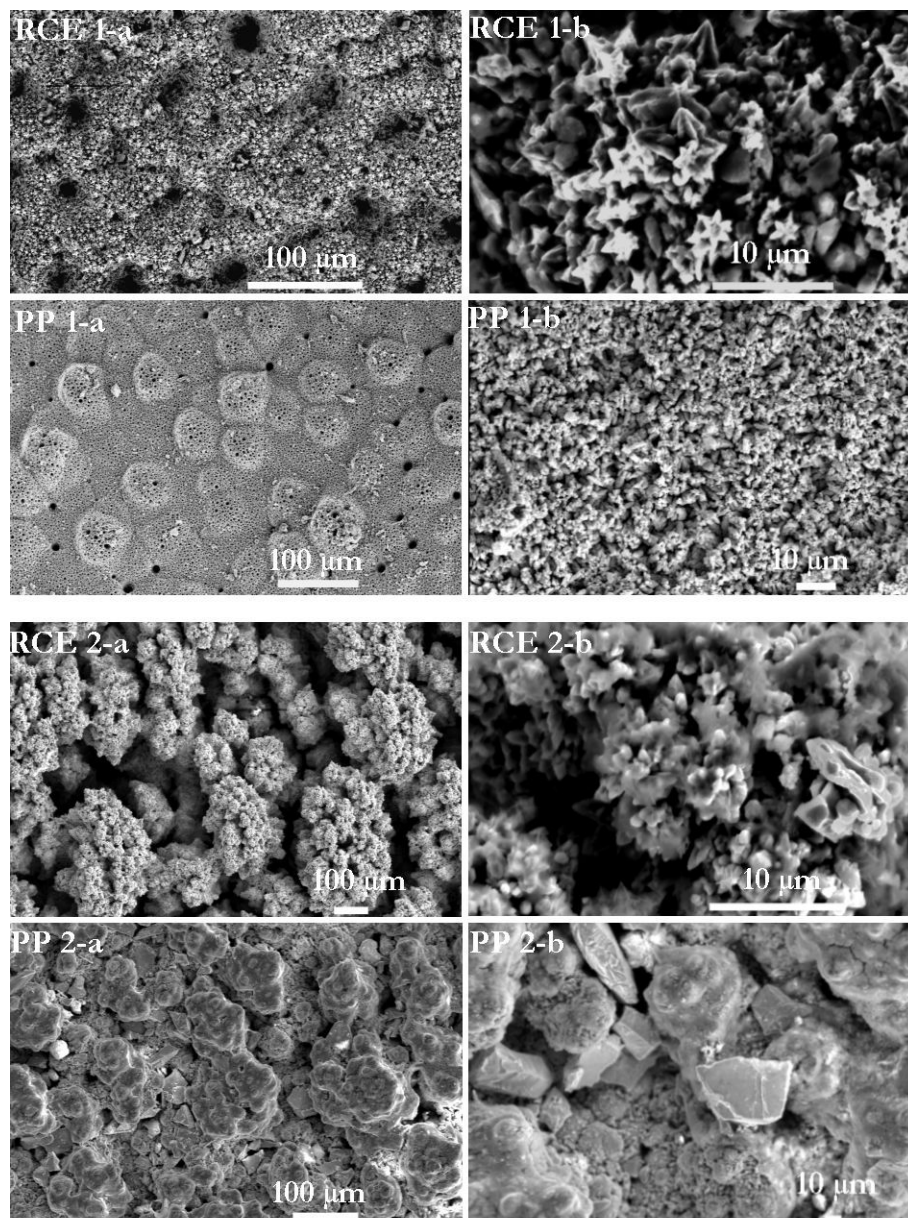


FIG. 3.80: Surface des dépôts (MEB), obtenus à partir de minerai -1- inférieur à $10\mu\text{m}$ et -2- inférieur à $80\mu\text{m}$ sur la configuration à cylindre tournant (RCE) et à plaques parallèles (PP).

(< $10\mu\text{m}$) modifie l'aspect de la surface des dépôts (RCE 1-a et PP 1-a sur la Figure 3.80) : des cavités, d'une dimension de $10\ \mu\text{m}$ environ, apparaissent réparties de façon régulière à la surface. La porosité en surface semble ainsi supérieure au cas des dépôts obtenus à partir d'oxyde pur. A l'échelle micrométrique (clichés nommés 1-b),

les structures cristallines couramment rencontrées sont visibles mais leur dimension caractéristique a considérablement diminuée (quelques micromètres). Le vide entre les grains est plus important et le dépôt paraît, à cette échelle, assez peu compact. Lors de l'utilisation d'une source d'oxyde de fer de diamètre plus important (LKAB-MHPC, $80\text{ }\mu\text{m}$), on obtient un dépôt qui consiste en une agglomération de particules de fer d'une centaine de microns (RCE 2-a), elles-mêmes formées par un grand nombre de grains assez fins (RCE 2-b en Figure 3.80). Le dépôt obtenu dans la configuration à plaques parallèles horizontales conduit à une surface très rugueuse, constituée également de particules agglomérées de $100\text{ }\mu\text{m}$, sans excroissance prononcée. Le dépôt contient par ailleurs également des particules d'oxydes non réduites, comme présenté sur le cliché PP 2-b. L'observation en coupe d'un dépôt obtenu à partir de minerai, présenté sur la Figure 3.81, ne correspond pas à l'image que l'on peut se faire suite à l'observation de la surface : le dépôt est très compact et seuls les derniers micromètres présentent une rugosité importante. On remarque un mode de croissance cristalline identique à celui obtenu à partir des oxydes purs, même si la taille des pointes colonnaires est sensiblement diminuée. L'influence de la taille de

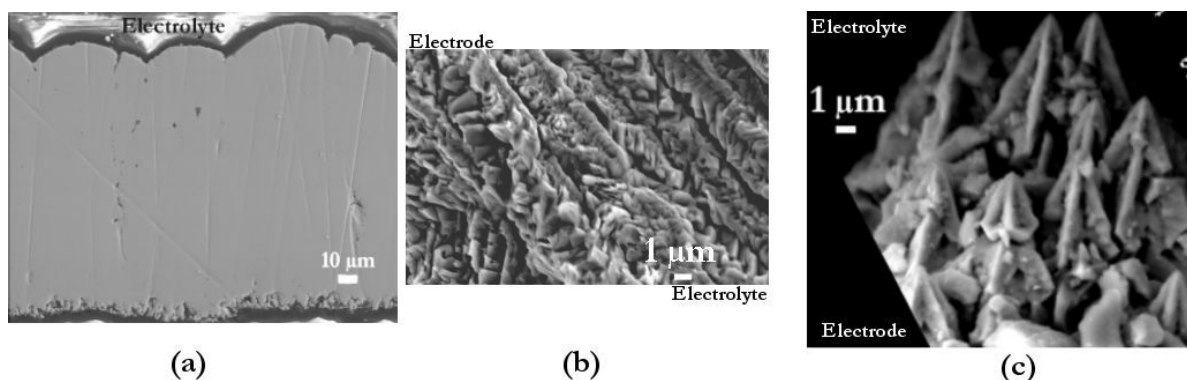


FIG. 3.81: Observations en coupe au MEB ((a) après enrobage et (b) et (c) après fracture), d'un dépôt obtenu à partir de minerai Carajas $< 10\mu\text{m}$.

particules a également été étudiée dans la configuration à lit fixe. Les résultats sont présentés sur la Figure 3.82, dans laquelle EFF. représente le rendement faradique. Il a été estimé par analyse chimique des particules récupérées et évaluation de la masse présente sur l'électrode à partir de l'épaisseur moyenne de dépôt. Dans cette configuration, l'augmentation de la taille de particule change la localisation du dépôt de fer : pour les particules de grandes dimensions ($> 200\mu\text{m}$), on ne retrouve plus de fer métallique à la surface de la cathode. De façon générale les dépôts formés sont granuleux et peu compacts. La meilleure compacité est obtenue avec les particules les plus fines. Les dépôts obtenus en lit fixe pour des tailles de particules entre 50 et $100\text{ }\mu\text{m}$ sont similaires à ceux réalisés dans la configuration à plaques parallèles horizontales, avec les mêmes tranches granulométriques. Le rendement faradique est grandement affecté par l'utilisation de cette configuration, et de façon surprenante, les meilleurs rendements faradiques sont obtenus avec les particules les plus massives. Le lit de particules isolantes présente une résistance très importante au passage du courant, néfaste au transfert de charge, qui est sans doute plus marquée pour les particules les plus fines. La réaction a alors lieu au plus proche de la contre électrode, sur les particules conductrices produites, qui agissent comme des pointes. La partie du lit inférieure est ainsi inactive et très peu de dépôt est récupéré sur l'électrode.

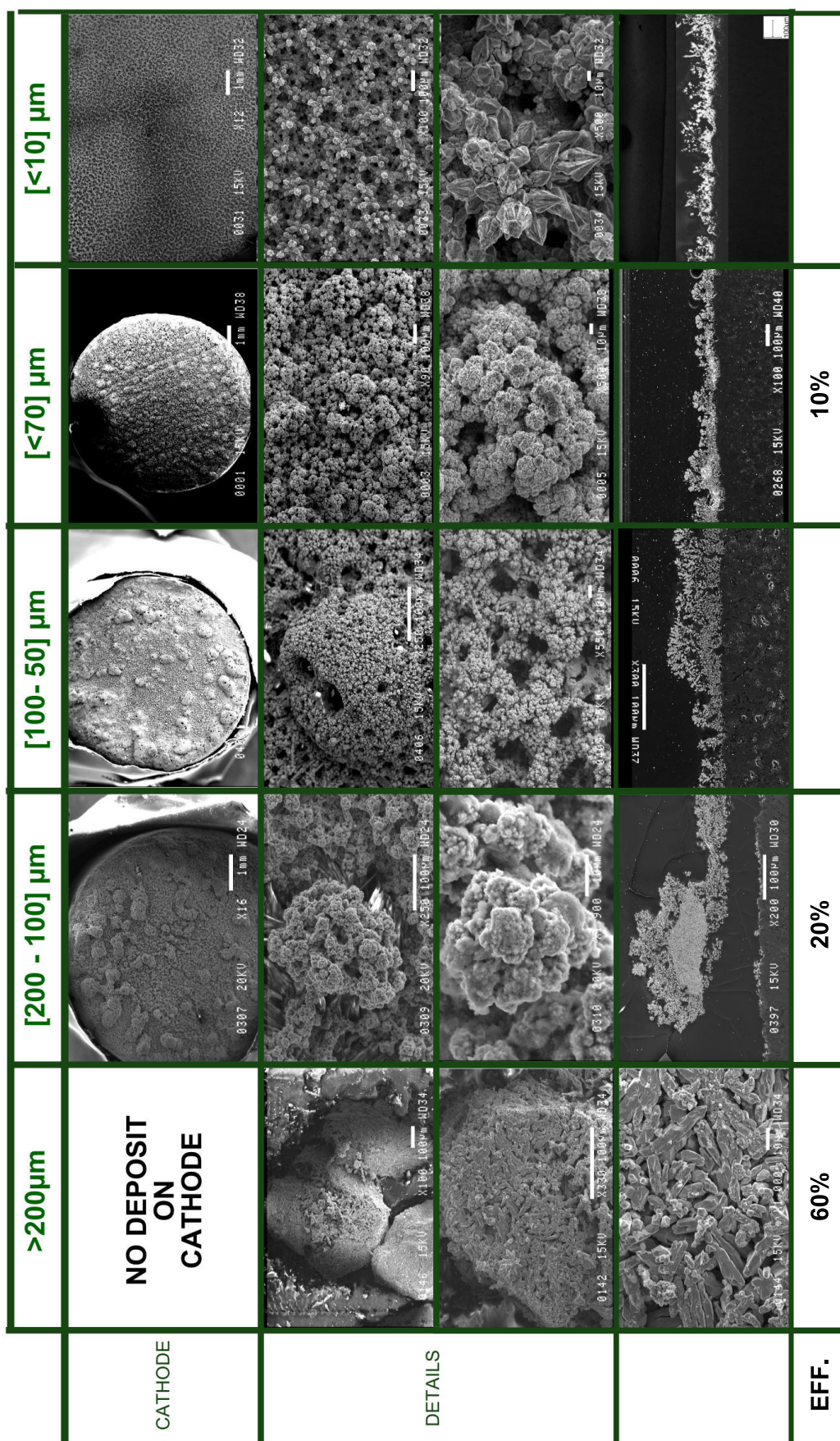


FIG. 3.82: Observations en surface et en coupe au MEB des dépôts obtenus dans la configuration à lit fixe pour diverses tailles de particules. Minerai Mount Wright sauf < 10 μm (Prolabo) et < 70 μm (LKAB MHPC). Densité de courant de 0,1 A $\cdot$ cm⁻². Epaisseur du lit de 1 cm.

Bilans

LE DÉPÔT COMME SIGNATURE DU MÉCANISME DE RÉDUCTION DES OXYDES DE FER ? Le mode de croissance des dépôts mis en évidence par l'ensemble des résultats présentés n'est pas propre à un mécanisme de conversion en phase solide d'un oxyde en métal. On constate que les grains de fer sont formés de façon régulière, par accumulation de strates de cristaux suivant une géométrie très caractéristique, sans que l'on puisse déceler la morphologie de la particule d'oxyde initiale. Cette forme cristalline est identique à celle notée lors de l'électrodéposition à partir d'une solution ionique, au chapitre 2 de la partie II. L'incorporation des particules est négligeable et la porosité est très faible. Une augmentation de la taille des grains de fer avec l'épaisseur du dépôt est notée, en accord avec les lois classiques d'électrodéposition. De plus, l'augmentation du rapport densité de courant/ concentration en réactif conduit à des dépôts dendritiques et poudreux, comme dans le cas de l'électrodéposition des ions. En définitive, la structure du fer métallique électrodéposé en milieu alcalin, caractérisée par une forme colonnaire, est très proche de celle observée pour d'autres métaux tels que le cuivre, le zinc ou l'étain à partir de solution acide (sulfate ou fluoborate), sans additifs [178].

INFLUENCE DU MODE DE TRANSFERT DES PARTICULES SUR LA MORPHOLOGIE. Les résultats obtenus sur les différents pilotes montrent que la compacité du dépôt augmente avec l'intensité du transfert de matière côté liquide, puisque le cylindre tournant conduit à des dépôts de porosité plus faible que la configuration en lit fixe. Si le mode de cristallisation est similaire dans toutes ces configurations, la morphologie est très différente, notamment dans les conditions extrêmes de fonctionnement (faible concentration ou forte densité de courant). Des poudres de fer sont ainsi produites, composées de cristallites fines (quelques microns) et allongées, dans les configurations statiques et plaques parallèles tandis qu'un dépôt compact, aux grains larges et agglomérés, est obtenu dans le cas du disque tournant. On peut supposer que le temps de contact des particules, plus long dans les deux premiers cas, conduit plutôt à des dépôts dendritiques (cf. manipulations statiques de réduction d'une seule particule, chapitre 1, partie II) : il y a accumulation du réactif isolant électrique sur l'électrode. Au contraire, dans le cas des manipulations avec un renouvellement de la surface (par rotation de l'électrode), c'est la fréquence de contact qui apporte de petites quantités de réactif par seconde. Le métal cristallise dans les positions les plus favorables énergétiquement et conduit à un dépôt plus compact et régulier.

RÔLE DE LA NATURE CHIMIQUE DE L'OXYDE ET DE SA GRANULOMÉTRIE. L'utilisation de minerai à la place d'un oxyde pur conduit à une surface de dépôt très différente, sur laquelle apparaissent des cavités. L'utilisation d'une granulométrie plus importante mène à un dépôt constitué d'aggrégats de fer, qui présente un développement en trois dimensions. Ces dépôts accumulent des impuretés (oxydes, soude) et ne possèdent pas la même rugosité que ceux obtenus à partir des oxydes purs. Pourtant, l'observation en coupe révèle un mode de croissance et une compacité tout à fait similaires. L'utilisation de minerai, éventuellement d'une taille supérieure à 10 μm , n'est finalement pas dommageable aux propriétés du dépôt dans son ensemble. Cette conclusion n'est valable que pour les configurations en écoulement puisque dans la configuration à lit fixe, le dépôt produit est très dendritique et poudreux, ne donnant pas naissance à une couche de métal électrodéposé. Si les particules utilisées dans cette configuration sont trop grosses, le dépôt n'est plus produit à la surface de la cathode et une réduction des particules dans leur volume a lieu.

3.2.4 Etude du rendement faradique

Les études sur disque tournant ont permis de définir les conditions d'obtention d'un rendement élevé, rappelées au paragraphe 3.1.1. Ces conditions ont été appliquées dans les configurations à plaques parallèles et à cylindre tournant.

Configuration à plaques parallèles

Les résultats suivants ont été obtenus dans cette configuration :

- les conditions optimales appliquées pour une vitesse de passage de $14 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ conduisent à des rendements faradiques, déterminés par pesée du dépôt de fer, supérieurs à 80 %. Au cours d'une manipulation dans ces conditions, une analyse quantitative du gaz de sortie du réacteur, accumulé pendant 15 minutes dans une ampoule, a été conduite par chromatographie en phase gazeuse. Elle révèle une quantité d'hydrogène correspondant à 10 % du courant utilisé au cours de la manipulation. Bien que conduisant à une somme des rendements pour le fer et l'hydrogène égale à 90%⁸, ce résultat qualitatif confirme que dans cette configuration, la fraction du courant non utilisée pour convertir l'oxyde hématite en fer métallique sert à réduire l'eau.
- Des manipulations à faibles concentrations en particules en suspension ont été réalisées. L'évolution du rendement faradique déterminé par pesée est présenté sur la Figure 3.83. Le rendement diminue pour une concentration en particules plus faible. Ce résultat, déjà mentionné par le passé, peut être interprété grâce aux observations présentées au paragraphe 3.2.3, Figure 3.79 : le dépôt obtenu est pulvérulent et conduit à un détachement du fer.

Grâce aux manipulations sur le pilote à écoulement laminaire horizontal, il est possible d'affirmer que le dégagement d'hydrogène est la réaction électrochimique qui intervient lorsque le rendement n'est pas unitaire pour la conversion hématite/fer. Les résultats obtenus révèlent également que, dans des conditions éloignées de l'optimum connu, le dépôt peut quitter l'électrode et ainsi diminuer le rendement faradique "macroscopique" déterminé par pesée, sans pour autant signifier un dégagement d'hydrogène plus important.

Configuration à cylindre tournant

Dans cette configuration, des manipulations pour des taux de conversion élevés des particules d'oxydes ont été réalisées. Les mesures de rendement obtenues au cours de la croissance du dépôt sont compilées dans la Figure 3.84. Une diminution du rendement faradique est observée d'une manipulation à l'autre, bien que de l'oxyde soit ajouté pour maintenir une composition constante dans l'électrolyte. Trois hypothèses sont évoquées pour expliquer une telle évolution. Elles ont été testées expérimentalement et on présente ici les conclusions observées :

1. *La composition de la phase liquide évolue au cours du temps de manipulation, sous l'effet des quelques pourcents de courant qui ne servent pas à produire du dépôt de fer.* La présence d'ions chrome a par exemple été détectée (jusqu'à $10^{-4}M$), issus de la corrosion de la pale d'agitation. Les ions ferreux peuvent également s'accumuler. Enfin, le pH de la solution peut être modifié (alcalinisation) sous l'effet du dégagement d'hydrogène. Les vérifications expérimentales,

⁸La fugacité de l'hydrogène dans l'ampoule de prélèvement est responsable d'une sous estimation de la quantité d'hydrogène.

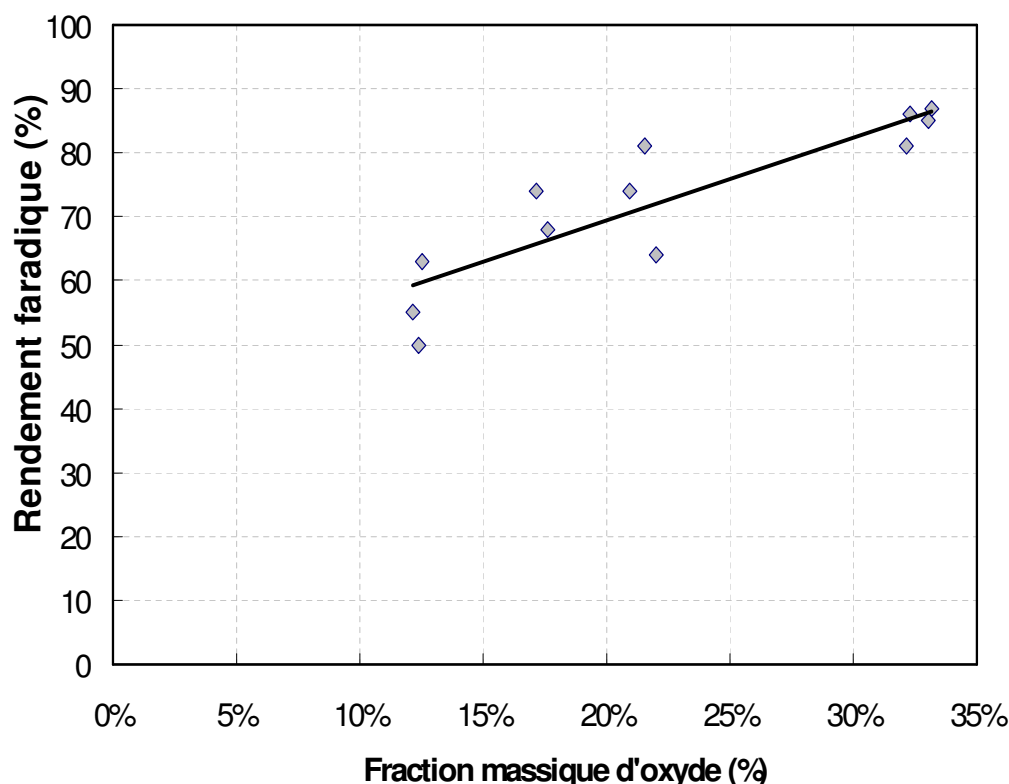


FIG. 3.83: Evolution du rendement faradique en fonction de la concentration de particule en suspension pour la configuration à plaques parallèles horizontales [$j = 0,1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$]

qui consistent à mesurer le pH au cours des manipulations, ajouter des ions ferreux, du peroxyde d'hydrogène (oxydant) ou des ions chromes, ont montré qu'aucune modification de l'électrolyte support ne justifie une diminution du rendement jusqu'à 60 %. La présence des ions ferreux, obtenus par ajout de fer métallique à $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ [179], a permis au contraire d'atteindre 92 % de rendement, confirmant les résultats présentés en partie II, chapitre 2.

2. *La composition de la phase solide, dont la majorité reste sans réagir dans l'électrolyte compte tenu des faibles conversions étudiées, serait modifiée au cours du temps.* On formerait de la magnétite, de la goethite ou des ferrites de sodium, qui ne pourraient être réduits électrochimiquement en fer métallique. Des prélèvements de quelques grammes de particules, séparées par centrifugation, ont été réalisés au cours de manipulations pour lesquelles le rendement diminue. Leur composition chimique et leur phase cristalline ont été analysées, respectivement par analyse chimique du fer 3 états et analyse Mössbauer. Une augmentation de la teneur en soude des particules solide est notée (jusqu'à 1 %, résultant probablement d'un rinçage insuffisant) mais aucune modification de leur degré d'oxydation ou de leur phase (hématite) n'est détectée.
3. *L'épaisseur du dépôt influe sur le rendement de la réaction.* Pour vérifier une telle possibilité, une manipulation de 3 heures sur un cylindre de graphite est réalisée, et le rendement final déterminé. Ce dernier est comparé à celui obtenu lorsque 3 manipulations d'une heure sont effectuées, avec récupération du dépôt entre chaque manipulation. Le résultat, présenté sur la Figure 3.85, est très si-

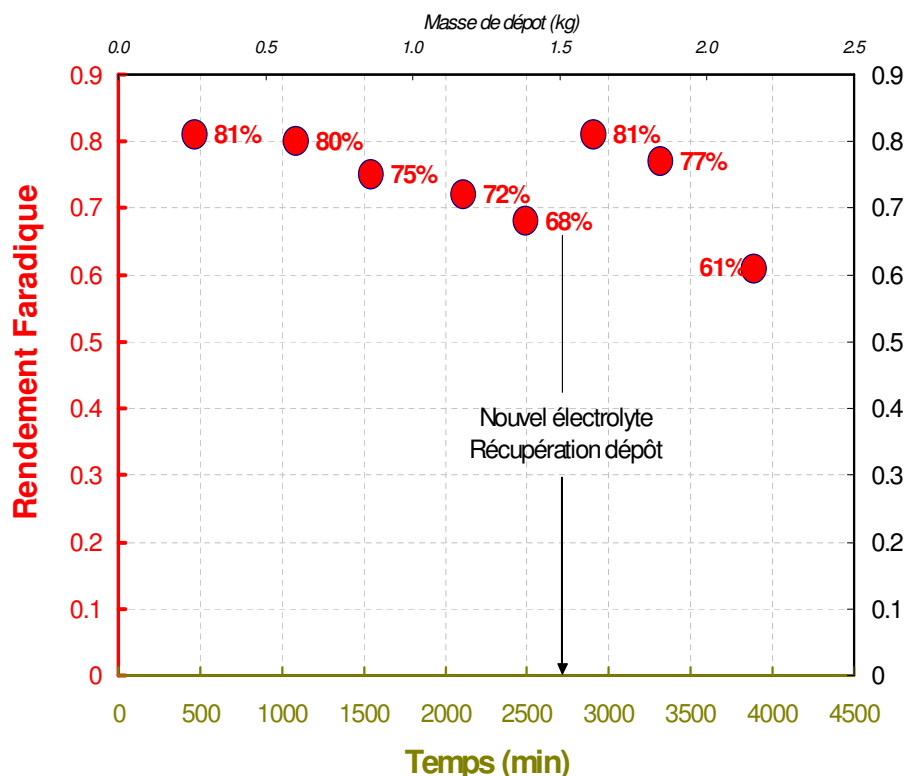


FIG. 3.84: Evolution du rendement faradique, mesuré chaque jour, en fonction du temps pour la configuration à cylindre tournant. Le dépôt a été récupéré et l'électrolyte entièrement renouvelé à $t=2800$ min. [$j = 0,1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, $\omega = 80 \text{ tr/min}$].

gnificatif puisque le rendement est amélioré de presque 10 % lors de l'électrolyse sur du graphite nu. Le rendement mesuré pour les manipulations est répétable à 3% près, ce qui donne un sens certain au résultat de la Figure 3.85. Ceci confirme par ailleurs les résultats précédents pour les manipulations de longue durée, au cours desquelles une amélioration du rendement immédiatement après récupération du dépôt a été remarquée.

Bilan

Les analyses chimiques des phases solides et liquides permettent d'éliminer l'hypothèse d'une modification de la composition de la suspension au cours de la réduction des oxydes de fer en suspension. C'est un point fondamental pour la compréhension du procédé et son extrapolation à plus grande échelle. Ces résultats vont à l'encontre de ceux obtenus par le passé qui mentionnaient la formation de magnétite ou de ferrite de sodium. Dans nos conditions expérimentales, certes différentes, les limitations de rendement faradique sont d'une autre origine. On a également démontré que la réaction parasite majeure est le dégagement d'hydrogène et non la formation d'un oxyde intermédiaire ou la réaction des espèces ioniques. On établit finalement deux sources de perte de rendement lors de la réduction des particules d'oxydes purs "prolabo", d'une taille inférieure à $10 \mu\text{m}$:

- le détachement d'une partie du dépôt : ceci est un épiphénomène hérité d'une mauvaise compacité du dépôt, et n'implique pas directement le mécanisme de

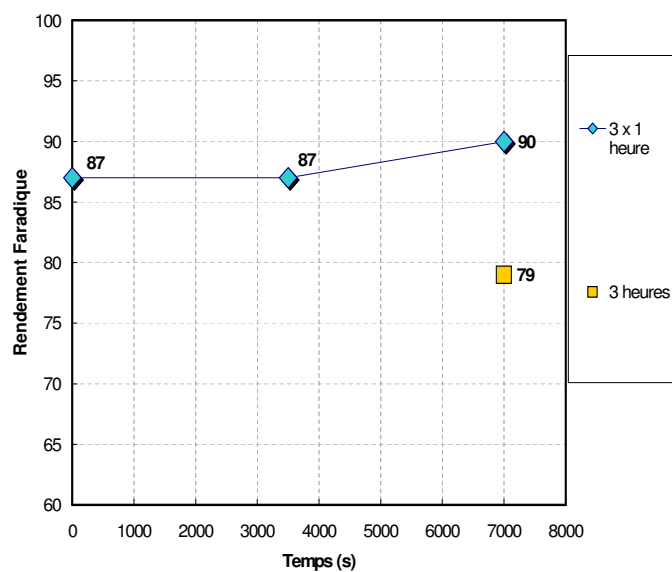


FIG. 3.85: Evolution du rendement faradique en fonction du temps pour la configuration à cylindre tournant, selon les deux processus de récupération du dépôt.

réduction des oxydes,

- *une modification de la surface* : cette dernière inhibe la réduction des particules, soit en modifiant la qualité du transfert et du contact des oxydes avec la cathode, soit par formation d'une espèce adsorbée qui bloque la réaction.

3.2.5 Rôle du transfert de matière

Pour réaliser l'extrapolation d'un procédé, l'influence du transfert de matière sur l'efficacité de la réaction doit être évaluée. Les trois configurations étudiées permettent la réalisation de dépôts dans des conditions de transfert de matière, établies pour des liquides, très variées :

1. Pour une électrode à disque tournant, la résolution des équations de Navier-Stokes est possible analytiquement, comme réalisé par Levich [173], et conduit à l'équation du transfert de matière à l'électrode :

$$k_d = 0,62 \cdot D^{2/3} \cdot \nu_L^{-1/6} \cdot \omega^{1/2} \quad (3.2.1)$$

2. Dans le cas d'une électrode à cylindre tournant de rayon interne R_1 tournant à une vitesse ω et entourée d'une anode de rayon R_2 , Gabe and Robinson établissent pour les deux régimes d'écoulement laminaire [180] et turbulent [181]⁹ :

$$k_d = 0,807 \cdot D^{2/3} \cdot (R_1)^{-1/3} \cdot \omega^{1/3} \cdot \nu_L^{-1/3} \left(\frac{1 + (R_1/R_2)^2}{1 - (R_1/R_2)^2} \right)^{1/3} \quad (\text{laminaire}) \quad (3.2.2)$$

$$k_d = 0,079^{1/3} \cdot D^{2/3} \cdot \omega^{2/3} \cdot R_1^{1/3} \cdot \nu_L^{-1/3} \quad (\text{turbulent}) \quad (3.2.3)$$

3. Dans la configuration à plaques planes parallèles, en considérant un régime d'écoulement laminaire établi à une vitesse moyenne u_L sur une électrode de longueur L , l'équation de Lévêque [159] peut être appliquée¹⁰ :

$$k_d = 1,85 \cdot D^{2/3} \cdot u_L^{1/3} \cdot d_h^{-1/3} \cdot L^{-1/3} \quad (3.2.4)$$

Dans tous les cas, la densité de courant maximale permise par la quantité de réactif de concentration C dans le sein de la solution (densité de courant limite j_l) est :

$$j_l = n_{e^-} \cdot F \cdot C \cdot k_d \quad (3.2.5)$$

Résultats expérimentaux

Les rendements faradiques, déterminés par pesée, obtenus dans les trois configurations pour lesquelles diverses vitesses du fluide ont été appliquées, sont présentés sur la Figure 3.86. Les résultats sont obtenus pour une même densité de courant ($0,1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$) et les mêmes conditions dans les trois pilotes, notamment la concentration (33%) et la nature des particules d'oxydes (hématite pure Prolabo).

Interprétation

L'application de la théorie classique du génie électrochimique, qui consiste à évaluer une densité de courant limite à partir des concentrations en réactifs et du coefficient de transfert de matière est mise en défaut. Bien qu'obtenues pour une même

⁹Dans notre cas, les manipulations sont réalisées pour un nombre de Taylor supérieur à 40, ce qui correspond à un régime turbulent.

¹⁰Les manipulations sont réalisées pour des vitesses inférieures à $0,14 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, ce qui correspond à un nombre de Reynolds de 1560, bien inférieur à 2000. L'hydrodynamique n'est néanmoins pas parfaite à cause de l'élargissement trop brusque entre le tube d'injection et la cellule.

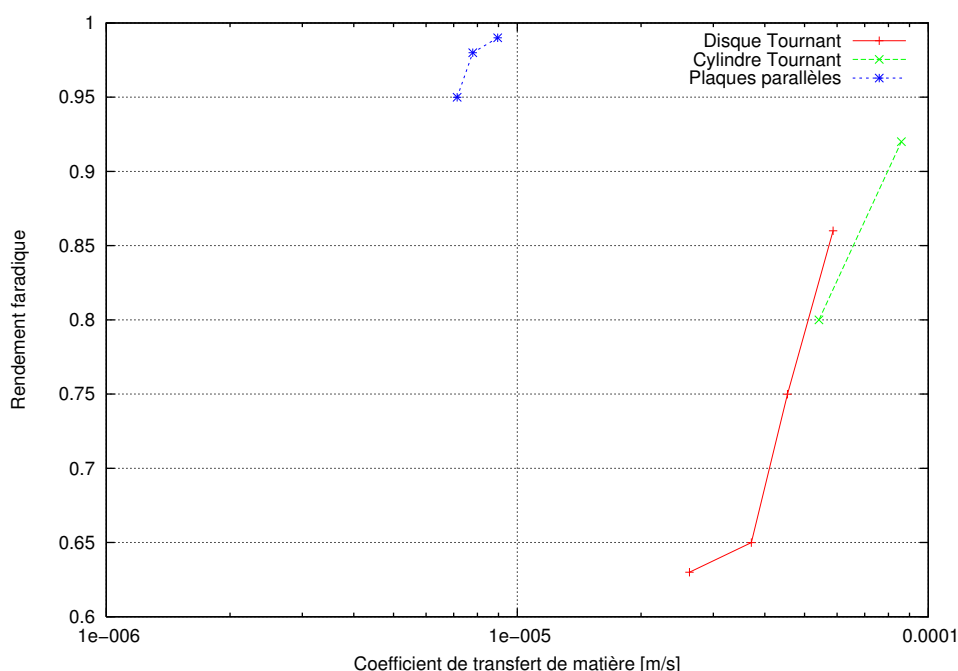


FIG. 3.86: Evolution du rendement faradique en fonction du coefficient de transfert de matière côté liquide, dans les trois configurations en écoulement à $0,1 A \cdot cm^{-2}$.

concentration en particules, les densités de courant limite expérimentales (qui correspondent au point pour lequel le rendement diminue) varient selon les pilotes. Ces résultats montrent la faible contribution de la phase liquide dans la production. Ainsi, si l'on évalue la densité de courant limite correspondant au réactif ionique du sein de la solution ($C_{fer}^{ions} = 2 \cdot 10^{-3} mol \cdot L^{-1}$), grâce à (3.2.5), on obtient une valeur d'un ordre de grandeur inférieure à celle appliquée expérimentalement dans la configuration à disque tournant par exemple. La source de fer à l'état ferrique provient donc à plus de 90% des particules transférées sur l'électrode. Le rôle différent du transfert de matière, observée entre les différents pilotes, peut être qualitativement expliqué par l'influence de la gravité : la configuration à plaques parallèles horizontales avec la cathode en position basse est favorable à un transfert des particules à l'électrode, sous l'effet de leur poids (cf. cliché de la Figure 3.58).

Perspectives

Les résultats montrent que le procédé peut être conduit dans des configurations très différentes. La contribution de la phase ionique est négligeable dans l'installation, du moins au delà d'une distance d'une centaine de microns de l'électrode. Ces conclusions sont importantes pour pouvoir envisager une extrapolation du procédé. Néanmoins, la quantification du transfert de matière côté liquide ne suffit pas pour interpréter les résultats obtenus sur pilote. La description des interactions entre la phase solide, l'électrolyte support et l'électrode requiert une approche spécifique qui doit se fonder sur des faits expérimentaux, obtenus dans des conditions parfaitement maîtrisées. Dans le cas présent, la grande polydispersité des particules d'oxyde utilisées (cf. granulométrie §3.1.1) augmente la complexité du problème : les vitesses terminales de chute ou la diffusivité pour des particules de 0,1 ou 10 μm varient d'un facteur 100. Ainsi, si les propriétés d'interactions colloïdales peuvent intervenir

pour les particules les plus fines, les plus massives présenteront une tendance à la sédimentation.

3.2.6 Effet de la densité de courant

Ce paramètre a été étudié dans la configuration à disque tournant et à plaques parallèles. La Figure 3.87 rassemble les résultats obtenus pour les deux configurations. Les autres paramètres opératoires (vitesse d'écoulement, concentration, température...) ont été maintenus à leur valeur optimisée. La différence de

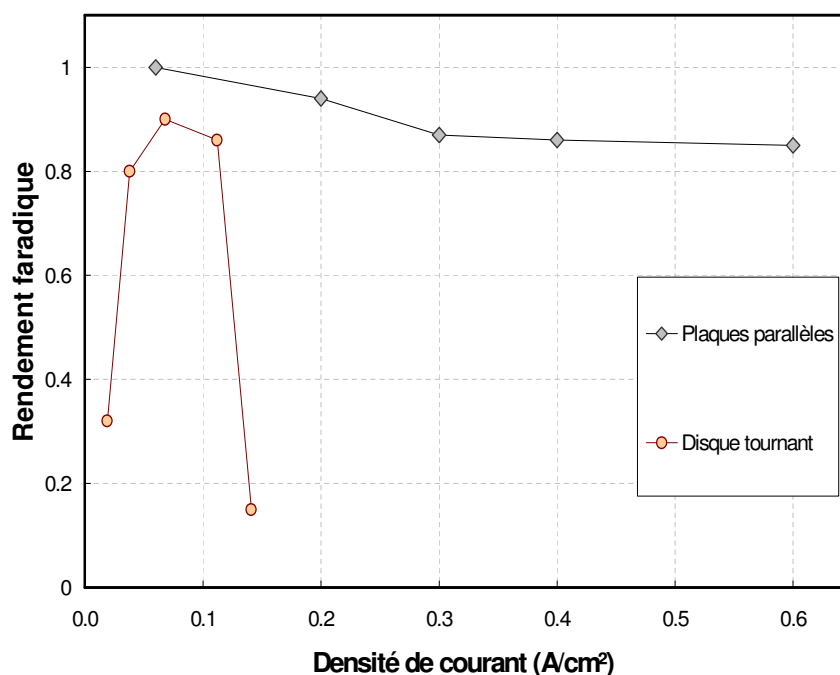


FIG. 3.87: Evolution du rendement faradique en fonction de la densité de courant pour les deux configurations disque tournant et plaques parallèles ($357 C \cdot cm^{-2}$ ie $100 \mu m$).

densité de courant "limite" est significative : il est possible de réaliser des dépôts avec une efficacité faradique élevée à $0,6 A \cdot cm^{-2}$ dans la configuration à plaques parallèles tandis que les rendements chutent brutalement au delà de $0,1 A \cdot cm^{-2}$ pour la configuration à disque tournant. La différence d'efficacité de transfert des particules solides entre les deux configurations peut être invoquée, tout comme la perte de dépôt dans le réacteur dû à la production de poudres (cf. §3.2.4). Il s'agit d'un résultat très important qui remet à nouveau en question l'application des démarches classiques d'électrochimie : le transfert de matière des particules, qui doit permettre de définir la quantité de particules solides (réactifs) à l'électrode, n'est pas directement corrélé au transfert de matière de la phase liquide. Le critère "concentration en réactif" n'étant pas strictement identique d'une configuration à une autre, la valeur de la densité de courant limite ne peut être directement calculée suivant les corrélations classiques. Du point de vue du développement du procédé, dont la productivité est directement proportionnelle à la densité de courant, une multiplication par 6 de cette dernière a un impact considérable pour l'évaluation technico-économique.

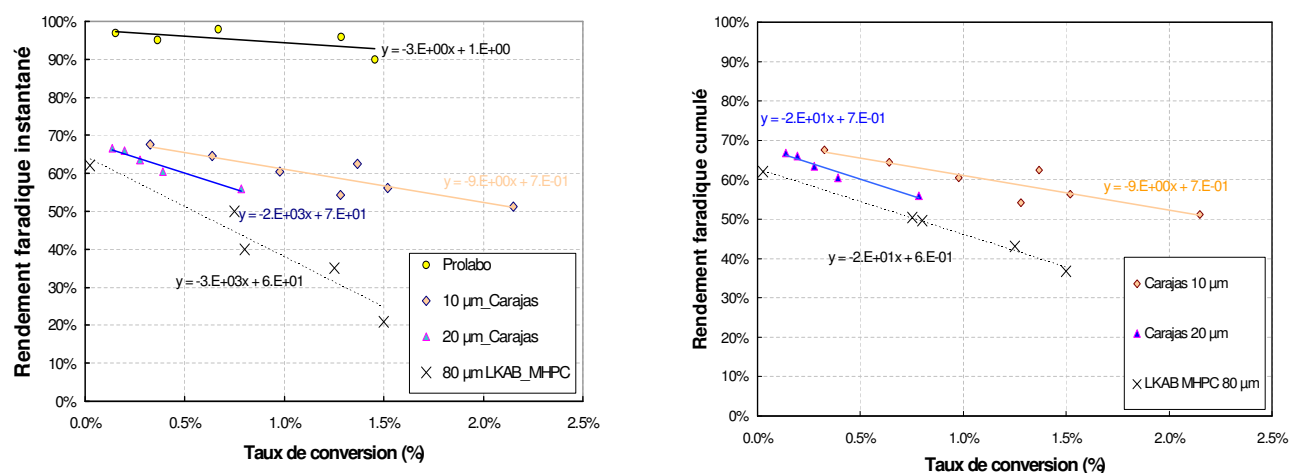


FIG. 3.88: Evolution du rendement faradique (pour chaque expérience à droite et cumulé à gauche) dans la configuration à plaques planes, pour trois minerais de granulométries différentes, en fonction du taux de conversion de la suspension.

3.2.7 Influence de la taille de particules

L'influence de la taille de particules sur le rendement faradique dans la configuration à plaques parallèles horizontales est présentée sur la Figure 3.88, pour divers taux de conversion de la suspension. La Figure 3.89 présente la synthèse des résultats obtenus dans la configuration à cylindre tournant et à plaques parallèles à titre comparatif. L'utilisation de minerai, même très finement broyé (§3.1.1), influe beaucoup sur les rendements faradiques, y compris pour des faibles taux de conversion. Une baisse d'environ 20 % est observée, cette tendance aux premiers instants étant identique pour les trois granulométries et les deux configurations. La raison de cette diminution est inconnue, même si l'observation des cavités sphériques et régulières présentes à la surface des dépôts suggère que le dégagement d'hydrogène a lieu plus facilement que dans le cas des oxydes purs. On peut avancer l'hypothèse d'un nombre de particules très fines moins importantes dans le cas des minerais obtenus par broyage, qui conduirait à une moins grande efficacité. Il est également possible d'envisager une influence de la gangue présente dans le minerai (SiO_2 , Al_2O_3) qui peut modifier les propriétés interfaciales des particules (cf. partie I, chapitre 4).

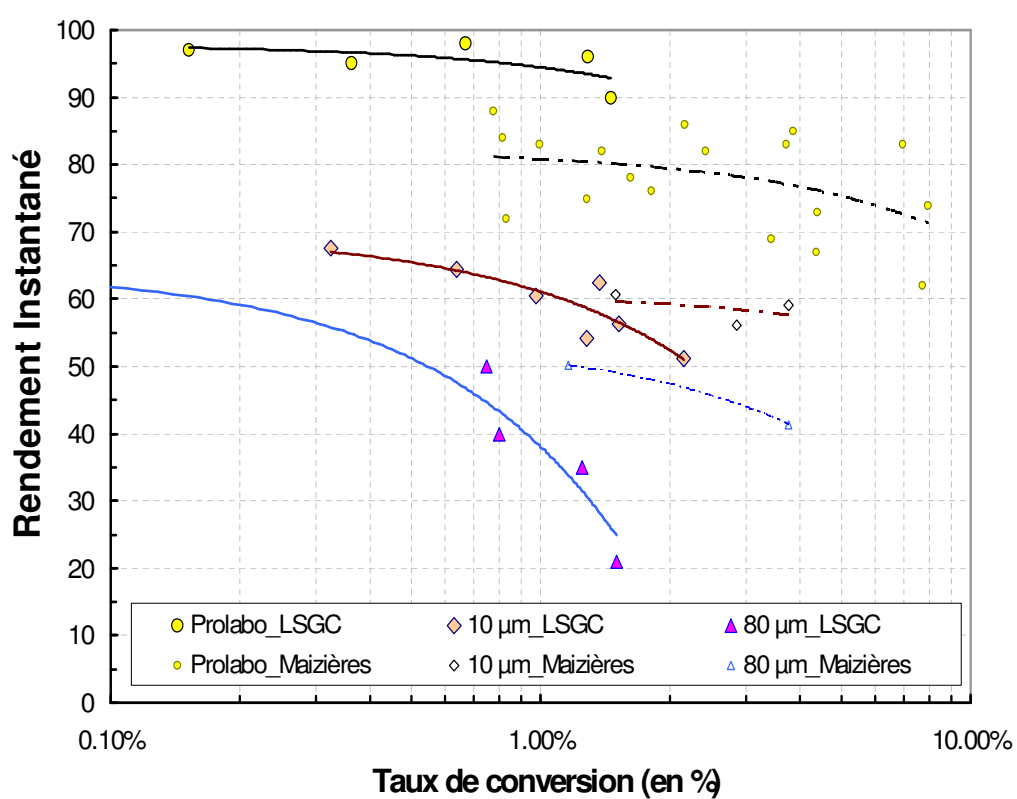


FIG. 3.89: Influence de la taille de particules sur le rendement faradique dans les deux configurations cylindre tournant ("Maizières") et plaques parallèles ("LSGC").

3.3 Conclusion

Développement d'une cellule d'électrolyse

Nouveaux résultats

Le nickel et le graphite constituent les matériaux d'électrodes, respectivement pour l'anode et la cathode, adaptés à une cellule de production de fer par électrolyse des oxydes de fer en milieu alcalin. Le nickel permet une faible surtension pour le dégagement d'oxygène et résiste aux conditions sévères d'oxydation, tandis que le graphite permet la production d'un dépôt homogène et aisément récupérable.

Les dépôts obtenus par ce procédé ont une composition chimique adaptée à l'intégration dans un procédé sidérurgique de fusion et mise en nuance de l'acier, puisqu'ils contiennent du fer et quelques pourcents d'oxydes. Leurs propriétés mécaniques permettent d'envisager une manutention aisée. Enfin, leur faible porosité est un gage de faible consommation d'électrolyte par incorporation.

Quelles que soient les configurations de cellule et les conditions expérimentales, les rendements faradiques sont élevés. Dans des conditions optimisées, le rendement dépasse 90%, valeur cible pour un procédé d'électrolyse des métaux. La densité de courant peut être augmentée jusqu'à $0,6 A \cdot cm^{-2}$, même si une modification importante de la morphologie des dépôts est observée dans ces conditions.

Les besoins énergétiques dans les conditions optimales, déterminés sur la cellule pilote à plaques parallèles, conduisent à $2800 kWh \cdot t_{Fe}^{-1}$ à $0,1 A \cdot cm^{-2}$, ce qui est très prometteur pour une production intensive de fer par électrolyse.

Les études menées sur deux configurations aux conditions d'écoulement très différentes ne permettent pas de sélectionner de façon évidente le mode de mise en mouvement de l'électrolyte le mieux adapté à la réaction. Compte-tenu des forces régissant le mouvement des particules, la gravité doit être utilisée pour réaliser le transfert des particules, ce qui signifie que la configuration à plaques parallèles horizontales est mieux adaptée. Le cas extrême d'une configuration statique n'est pas adapté à la réduction de suspensions d'oxyde, mais un procédé fondé sur la réduction de particules massives (1mm), dans leur volume pourrait être envisagé. L'amas de particules de plusieurs centaines de microns pourraient alors être récupéré à l'issue de la réaction sous forme de fer métallique. Les bilans matières liés au rinçage et à la consommation d'électrolyte au cours d'un tel procédé sont alors déterminants quant à la viabilité d'une telle configuration.

Perspectives

Si la nature chimique des matériaux d'électrode est identifiée, la conception géométrique et mécanique des électrodes est encore à effectuer. Ainsi, l'anode doit permettre une évacuation efficace des bulles d'oxygène de l'espace inter-électrode, pour permettre une diminution de la chute ohmique. C'est ce qui est réalisé par exemple dans l'industrie chlore-soude où cette distance atteint 3 mm dans les cellules à mercure. Le matériau de cathode est sélectionné mais sa mise en oeuvre peut être multiple. Il est par exemple possible de concevoir un simple revêtement en graphite qui recouvre un substrat moins onéreux et plus résistant mécaniquement.

La densité de courant optimale doit être déterminée en fonction de la quantité de réactifs apportés à l'électrode et des limitations cinétiques intrinsèques au mécanisme. Peu d'éléments ont pu être déduits de notre étude, compte tenu notamment de la difficulté à quantifier le flux de particules à l'électrode.

Cette difficulté est l'obstacle majeur au dimensionnement d'une cellule dédiée à la réaction étudiée. En effet, les lois hydrodynamiques permettant la prévision du flux de solide en suspension dans un liquide ne sont pas directement accessibles et dépendent d'un grand nombre de paramètres (taille de particules, concentration, type d'écoulement). L'utilisation de particules très fines en forte concentration est la "loi" empirique qui a été démontrée par le passé, mais cette approche est limitée : il n'est pas nécessaire d'avoir une concentration très importante pour transférer quelques particules vers une surface. De même, si le transfert est plus aisé pour des particules très fines, la grande différence de masse volumique entre le solide et l'électrolyte doit être mise à profit dans l'écoulement.

La description des modes de contact entre la particule et l'électrode fait toujours défaut. Il n'est pas possible d'établir avec certitude la nature de l'interaction particule/électrode : la particule adhère-t-elle sur la cathode pour y subir une réduction complète ou peut-elle quitter l'électrode en laissant une quantité de fer sur celle-ci, correspondant à sa conversion partielle ? Les propriétés interfaciales entre l'électrolyte, l'hématite et l'électrode de fer doivent donc être évaluées pour définitivement permettre une description de l'ensemble des étapes de conversion de la particule d'oxyde en métal dans le procédé.

Description du mécanisme

Le fait de pouvoir obtenir des rendements élevés sur des cathodes en platine, nickel ou fer laisse penser que le dégagement d'hydrogène n'est pas complètement défavorable au mécanisme. Ceci est en accord avec la possibilité d'augmenter la densité de courant, donc le potentiel, sans entraîner une chute brutale du rendement faradique dans ces conditions favorisant pourtant le dégagement d'hydrogène.

Le mode de croissance cristalline du dépôt est très proche de celui observé pour les autres métaux en milieu aqueux, avec un effet probable de l'hydrogène sur l'orientation cristalline des dépôts. L'utilisation de minerai, d'une composition chimique pourtant différente de l'oxyde pur, ne modifie pas ce mode de croissance. Ces deux observations laissent penser que l'étape de cristallisation est obtenue à partir d'intermédiaires relativement faciles à produire, et est peu perturbée par la structure ou la composition de la particule solide. L'hypothèse de l'intervention d'intermédiaires ioniques est ainsi grandement soutenue par l'observation des dépôts métalliques. Finalement, les conditions d'écoulement ne modifient pas le mode de croissance, ce qui signifie que cette dernière étape n'est pas fonction de la concentration en particules à l'électrode, dans les limites étudiées ici (au minimum 13% mass. de particules).

La morphologie des dépôts est en revanche très différente en fonction des configurations, et le lien entre le mode de transfert des particules, le mécanisme et ces observations n'est pas direct.

Les limitations de rendement faradique observées au cours de l'avancement ou lors de l'utilisation de minerai n'ont pas d'interprétations manifestes. Il semble que le transfert et les interactions des particules les plus fines soit favorables et aisés lors de la production de fer dans les premières heures de l'électrolyse. Au cours de la conversion, il est envisageable d'observer un transfert et un contact des particules les plus grosses vers l'électrode plus difficile. Ceci peut apparaître soit en raison d'une surface de dépôts moins propice à la réaction (plus rugueuse par exemple), soit pour des raisons hydrodynamiques.

Quatrième partie

Proposition d'un mécanisme réactionnel et évaluation de ses conséquences sur la conception d'une cellule d'électrolyse

Introduction

Cette partie propose une synthèse des éléments scientifiques issus de la littérature, ainsi que ceux acquis à la suite du travail de thèse sur la réaction de production de fer par électrolyse en milieu alcalin. Ces éléments sont présentés dans la perspective de fournir des critères de conception d'une cellule d'électrolyse industrielle.

L'objet de la première partie est de proposer un mécanisme réactionnel expliquant la production de fer métallique à partir de l'oxyde hématite, par électrolyse en milieu alcalin. Les conséquences de ce mécanisme sur le procédé tel qu'il a été étudié dans la partie III sont proposées dans la seconde partie.

Les résultats expérimentaux ont conduit à définir les caractéristiques principales de la réaction de réduction d'une particule d'hématite en milieu alcalin :

- la réaction de réduction progresse de proche en proche à partir du point de contact électrique entre la cathode et la phase oxydée,
- cette réaction donne naissance à une phase intermédiaire magnétite, qui peut se former dans le volume de l'hématite, en phase solide,
- les phases conductrices remplacent progressivement la phase hématite, donnant lieu à une augmentation de la surface électriquement active,
- il existe une distance micrométrique entre les phases oxydées et le fer métallique,
- les ions du sein du réacteur ne sont pas en concentration suffisante pour conduire aux cinétiques réactionnelles mesurées,
- dans des conditions réductrices (absence d'oxygène, présence d'hydrogène, surface polarisée cathodiquement), les ions fer issus de la dissolution de la magnétite peuvent être réduits en fer métallique,
- la magnétite est électrochimiquement instable en milieu réducteur, et peut être convertie en fer métallique par polarisation cathodique.

Compte-tenu de l'ensemble de ces éléments, le mécanisme complet de réduction de l'hématite en fer nécessite la description de deux étapes :

1. la réduction de l'hématite en magnétite,
2. la production de fer métallique à partir de la magnétite.

4.1 Réaction de conversion de l'hématite en magnétite

4.1.1 Remarques liminaires

Réaction électrochimique

La réaction stoechiométrique globale en milieu alcalin s'écrit :



Les calculs thermodynamiques (cf. chapitre 1 de la partie II) montrent que la réaction est possible à un potentiel de -0,89 V/ENH à 110°C dans le mélange eau-soude à 50 %, mais ne permettent pas d'explicitier davantage le coût énergétique des étapes élémentaires.

Observations expérimentales et conséquences physiques

Constats expérimentaux. Des épaisseurs de plusieurs dizaines de microns de magnétite ont été observées expérimentalement dans les particules d'hématite (cf. partie

II, chapitre 3 et annexe 5.5), ce qui amène à considérer un mode réactionnel avec modification de la structure cristalline de l'oxyde *dans le volume*. D'un point de vue cristallographique [182], des relations d'épitaxie existent, par exemple entre l'axe [1 1 1] de la magnétite et l'axe [0 0 1] de l'hématite. Néanmoins, la différence de longueur de ces axes crée des ruptures du réseau tous les 25nm environs. Ainsi, la magnétite formée à basse température présente des microtunnels de diamètre 6nm, perpendiculaires au front de conversion hématite/magnétite. Par exemple, des pores de 0,03 microns apparaissent dans la magnétite obtenue par réduction gazeuse de l'hématite à 600°C. L'existence de cette porosité est précieuse pour envisager une pénétration d'éléments réducteurs ou une évacuation des produits réactionnels. Il est toutefois fondamental d'évaluer la vitesse des phénomènes de transport permettant d'obtenir les cinétiques mesurées expérimentalement.

Calcul liminaire. En considérant une conversion volumique de l'hématite en magnétite, il est possible d'envisager le schéma proposé en Figure 4.90. Le temps t_{fin} ,

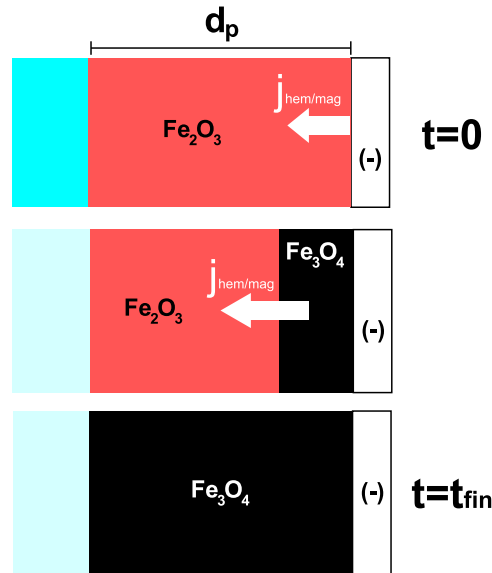


FIG. 4.90: Modèle d'avancement de la conversion hématite/magnétite.

nécessaire à une conversion complète de l'hématite d'une longueur caractéristique d_p , peut être calculé en fonction de la densité de courant $j_{hem/mag}$ selon :

$$t_{fin} = \frac{2 \cdot F \cdot \rho_{hem}}{3 \cdot M_{hem}} \cdot \frac{d_p}{j_{hem/mag}} \quad (4.1.2)$$

On propose d'évaluer le coefficient de diffusion des espèces réactives nécessaire pour permettre l'édification du réseau de magnétite. Il est possible, dans l'hypothèse d'un régime cinétique de limitation par la diffusion dans l'oxyde, d'utiliser la résolution de la deuxième loi de Fick, ici dans le cas monodimensionnel :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (4.1.3)$$

La concentration C peut représenter indistinctement l'eau, les éléments réducteurs (gaz) ou l'électrolyte. La résolution de cette équation fournit un abaque de la concen-

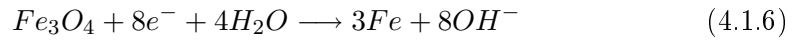
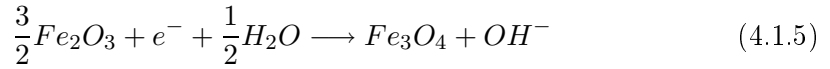
tration adimensionnelle restant dans le solide en fonction du nombre de Fourier [183] :

$$\frac{4 \cdot D \cdot t}{d_p^2}$$

Pour une conversion de 90 %, ce nombre est établi à 0,7. La valeur du coefficient de diffusion est alors calculée en fonction de la densité de courant et de la taille de la particule suivant :

$$D = 0,7 \cdot \frac{3 \cdot M_{hem}}{8 \cdot F \cdot \rho_{hem}} \cdot d_p \cdot j_{hem/mag} = 1,2 \cdot 10^{-10} \cdot d_p \cdot j_{hem/mag} \quad (4.1.4)$$

On se place dans l'hypothèse où la réaction hématite/magnétite précède la réduction de la magnétite en fer métallique suivant le mécanisme complet :



On considère une vitesse globale de réduction hématite/fer¹¹ de 0,1 A · cm⁻². Il est possible d'estimer, dans le cas le plus favorable, une densité de courant de

$$j_{hem/mag} = \frac{1}{9} \cdot 0,1 = 0,011 A \cdot cm^{-2}$$

Pour une épaisseur de réaction de 1 μm, on aboutit à un coefficient de diffusion de 1,3 · 10⁻¹⁴ m² · s⁻¹. Le mécanisme proposé devra justifier cette cinétique "macroscopique" via ce coefficient de diffusion apparent, qui est très élevé pour un solide à une température de 100°C. L'ensemble des considérations présentées ci-après néglige la porosité de la phase hématite initiale, ce qui est une hypothèse restrictive.

Voies réactionnelles possibles

En considérant l'ensemble des espèces présentes dans l'environnement cathodique, il est possible d'envisager deux grands principes physiques de réduction, illustrés sur la Figure 4.91 :

1. **Voie directe** : réduction électrochimique directe des atomes de fer au degré d'oxydation (+III) présents dans l'oxyde hématite,
2. **Voie indirecte** : réaction chimique des atomes de fer (+III) avec un élément réducteur issu d'une réaction électrochimique à la cathode.

Cette partie recense les réactions susceptibles d'intervenir suivant les deux grandes voies présentées. Les considérations physiques mises en jeu pour chacune d'elles sont également évaluées.

¹¹On considère ici la densité de courant appliquée de façon courante pour le procédé alcalin, lors de la réduction de particules de 10 μm, conduisant à des rendements faradiques proches de l'unité.

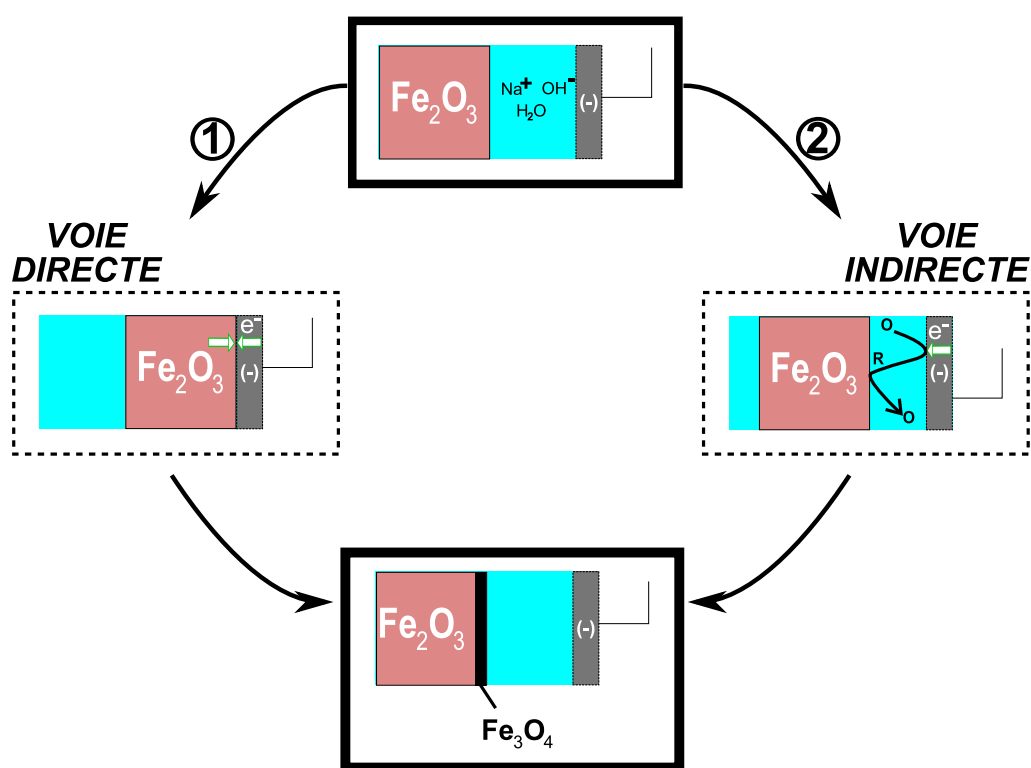


FIG. 4.91: Voies réactionnelles possibles pour la formation de magnétite sur l'hématite.

4.1.2 Voie directe

Cette voie consiste à imaginer un transfert d'électrons à un cristal d'hématite simultanément à une conversion en magnétite. C'est le mécanisme par réduction directe évoqué par le passé (cf. partie I, chapitre 6), présenté schématiquement sur la Figure 4.92.

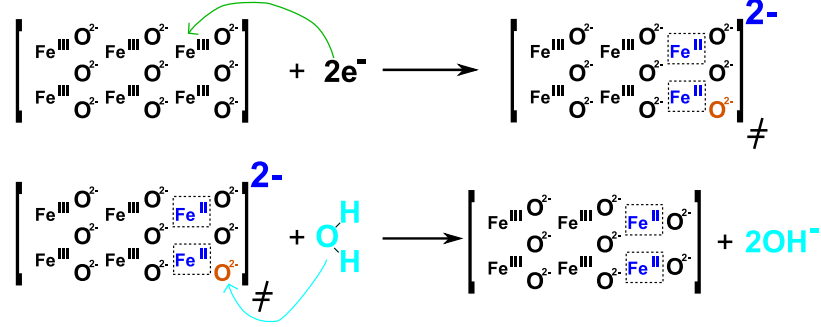
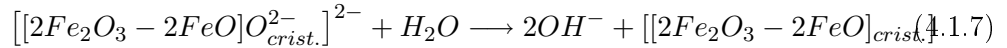


FIG. 4.92: Mécanisme de réduction directe de l'hématite en magnétite.

Description élémentaire

Le mécanisme fait intervenir trois phénomènes physiques distincts :

- Le premier est le transfert d'électrons à un atome de fer trivalent au sein de la particule. Une telle mobilité des électrons, dans un oxyde semi-conducteur isolant à température ambiante, est par exemple mentionnée dans le phénomène d'adsorption chimique des gaz réducteurs à haute température. Dans ce cas, la molécule adsorbée met en commun son électron avec la surface de l'oxyde [154].
- Dans l'hypothèse de la présence des électrons au sein du réseau, la réduction n'est effective que si l'oxygène peut se recombiner avec l'eau pour permettre un équilibre des charges. C'est cette étape qui détermine la possibilité de la réduction directe : l'oxygène doit posséder une plus grande affinité pour l'eau que pour l'atome de fer trivalent dans le réseau hématite. L'élimination de l'oxygène s'écrit alors :



- La troisième étape est l'édification du réseau cristallin de magnétite via la diffusion du fer divalent produit au sein du réseau trivalent.

Evaluation cinétique

Le transfert d'électron, qui suppose un contact électrique entre l'électrode et la particule, est difficile à concevoir du fait de l'absence de conductivité électronique de l'hématite (résistivité de $10^6 \Omega \cdot m$). Un tel contact impliquerait une pression mécanique et des conditions très spécifiques, notamment l'absence d'eau libre, isolant électrique. Si le caractère semi-conducteur peut être envisagé, il est nécessaire de considérer une source extérieure qui déclenche la mobilité électronique, comme l'énergie photoélectrique ou la présence d'impuretés [184]. Ce n'est pas le cas des expériences conduites dans cette étude. De plus, pour avoir lieu, la réaction chimique nécessite dans la zone de contact électrique la présence d'eau et une faible concentration en ions hydroxydes OH^- , comme forces motrices pour l'évacuation de l'oxygène. Le coefficient de diffusion (équation 4.1.4) équivalent nécessaire pour

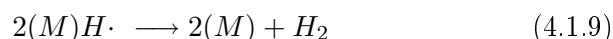
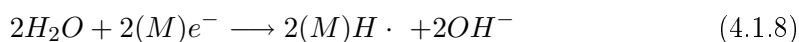
obtenir les cinétiques réactionnelles est de $10^{-14} m^2 \cdot s^{-1}$. Comme recensé dans le chapitre 6 de la partie I, un tel ordre de grandeur correspond aux vitesses de diffusion du fer divalent dans la magnétite à 500°C, mais n'a jamais été observé à 100°C. La diffusion des lacunes, observée dans les couches passives à température ambiante, conduit à un coefficient de diffusion de l'ordre $10^{-20} m^2 \cdot s^{-1}$, ce qui est très oxygène à celui nécessaire pour conduire aux réactions observées en milieu alcalin.

4.1.3 Voie indirecte

Une telle voie consiste à envisager la production d'une espèce réductrice à la cathode, qui présente la capacité de modifier le degré d'oxydation de l'hématite. Les deux éléments identifiés susceptibles de conduire à une telle modification sont l'hydrogène et les ions fer (+II).

Réduction de l'hématite par l'hydrogène

Compte-tenu du mécanisme de dégagement de l'hydrogène en milieu alcalin (cf. partie I, chapitre 5), il est nécessaire de considérer deux espèces réduites distinctes, composées de l'élément hydrogène : la molécule de gaz H_2 et le radical monoatomique $H\cdot$:



Cas de l'hydrogène gazeux. Le mécanisme consiste à imaginer un contact entre la molécule d'hydrogène et l'hématite, à une distance d_H de la cathode, comme illustré dans la Figure 4.93. Un tel mécanisme implique un dégagement d'hydrogène

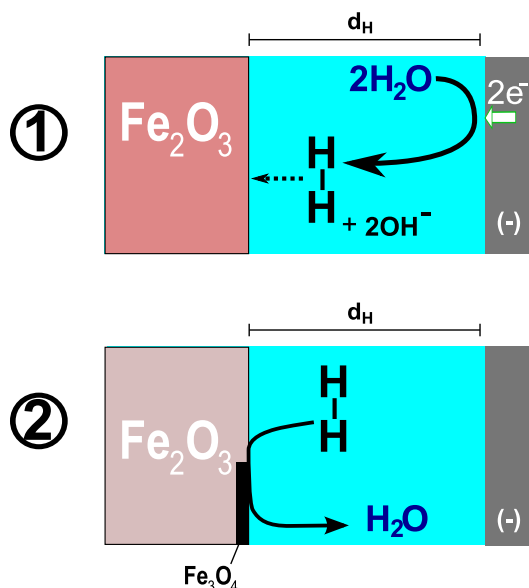


FIG. 4.93: Réduction de l'hématite par l'hydrogène gazeux issu de la cathode.

important, avec une recombinaison aisée (étape de Tafel), ce qui est obtenu sur le platine par exemple. Le fer n'est pas un matériau sur lequel cette étape est aisée, car l'hydrogène présente alors une tendance à l'adsorption à la surface cathodique et à une perméation dans le métal. La réaction envisagée a lieu en phase gazeuse,

et est discutée au chapitre 6 de la partie I. Les cinétiques de réactions prévues par extrapolation des résultats aux températures élevées à 100° C sont 2 fois plus lentes que celles mesurées expérimentalement dans cette étude. Compte-tenu des rendements faradiques expérimentaux de plus de 90%, la réaction doit être extrêmement efficace et aisée, et ne doit pas nécessiter de conditions particulières de transfert de matière entre le gaz de la cathode et la particule d'hématite. Ces hypothèses ne correspondent pas aux expériences de réduction des oxydes de fer par l'hydrogène, toujours conduites à des températures de plus de 500°C [185]. Si une telle réaction est le mode de réduction principal de l'hématite en magnétite, la mise en oeuvre de la réduction des oxydes de fer en milieu alcalin peut être simplifiée : c'est la bulle d'hydrogène qui doit être venir au contact de l'hématite et non l'oxyde qui doit être apporté à la cathode.

Cas de l'hydrogène radicalaire. La production de l'hydrogène radicalaire à l'état adsorbé sur la cathode, comme intermédiaire dans la réaction de dégagement de l'hydrogène est un fait bien établi. Il est ainsi concevable d'envisager la réaction de cette espèce sur l'hématite. Le mécanisme réactionnel correspond alors au schéma proposé sur la Figure 4.94. Les diverses études publiées sur l'espèce monoatomique $H\cdot$

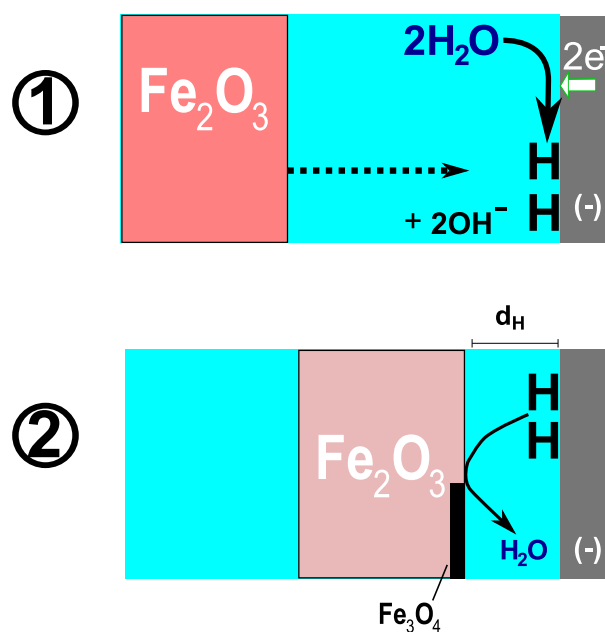


FIG. 4.94: Réduction de l'hématite par l'hydrogène radicalaire présent sur la cathode.

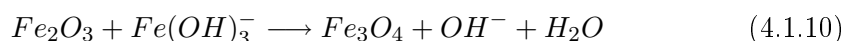
suggèrent que sa durée de vie en solution est extrêmement courte. Il faut ainsi considérer une production de $H\cdot$ à proximité de la surface d'hématite, c'est-à-dire à une distance d_H très courte. Il est également important d'obtenir une grande concentration d'hydrogène adsorbé sur la surface cathodique. Ceci impose l'utilisation d'un matériau d'électrode défavorable à la recombinaison, comme le fer. Il s'agit donc d'un mécanisme qui implique des propriétés fondamentalement différentes de celles nécessaires à la réduction par l'hydrogène gazeux.

La problématique de la conversion sur plusieurs microns. Comme présenté pour la voie directe, la formation de plusieurs microns de magnétite, avec pénétration vers le coeur de l'hématite, implique des phénomènes de diffusion de l'élément réducteur et d'évacuation de l'oxygène. Les calculs de coefficients de diffusion pro-

posés (§ 4.1.1) sont également valables dans le cas de la réduction par l'hydrogène, et impliquent $D \simeq 10^{-14} m^2 \cdot s^{-1}$. Un tel coefficient de diffusion est tout à fait concevable pour l'hydrogène radicalaire, puisque les valeurs déterminées par perméation conduisent à 10^{-9} et $5 \cdot 10^{-10} m^2 \cdot s^{-1}$ respectivement dans le fer- α et les couches passives (cf. partie I, chapitre 5). De plus, il faut mentionner le fait que l'hydrogène adsorbé peut présenter une sursaturation importante lors de sa génération électrochimique, et des pressions de sursaturation équivalente de plus d'une atmosphère sont souvent mentionnées [186, 187]. De telles surconcentrations locale peuvent entraîner la rupture du réseau d'hématite et ainsi favoriser la progression de la réaction.

Précipitation de la magnétite par enrichissement en fer (+II) de l'hématite

Comme présenté dans le chapitre 1 consacré à la thermodynamique, l'hématite est instable vis-à-vis de la magnétite en présence d'une solution contenant des ions ferreux $Fe(OH)_3^-$, à une concentration supérieure à $4,8 \cdot 10^{-5} mol \cdot L^{-1}$. Il est ainsi possible de concevoir un mécanisme de précipitation de la magnétite à la surface de l'hématite, suivant le schéma présenté sur la Figure 4.95. La réaction s'écrit alors :



Comme mentionné dans la revue bibliographique, cette réaction est fréquemment

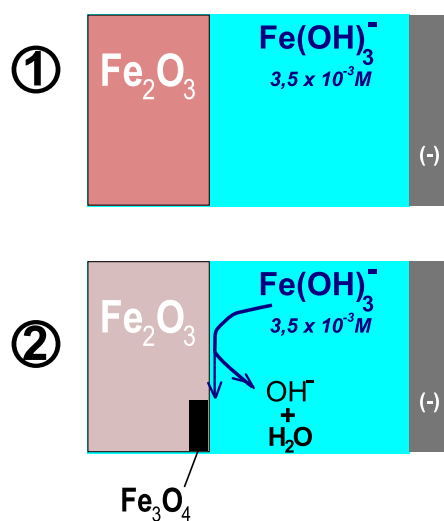


FIG. 4.95: Formation de magnétite sur l'hématite à partir des ions ferreux.

observée même si la structure de la magnétite produite ou l'influence des paramètres opératoires sont mal connus (cf. partie I, chapitre 6). Dans l'hypothèse d'une progression du front de conversion hématite/magnétite vers le coeur de l'oxyde, ce mécanisme implique une perpétuelle imprégnation de l'oxyde par l'électrolyte et un équilibre rapide de dissolution des oxydes en espèces ioniques. Les calculs à l'échelle d'une épaisseur de pénétration micrométrique conduisent alors à un coefficient de diffusion de l'électrolyte au sein de l'oxyde de $D \simeq 10^{-14} m^2 \cdot s^{-1}$. Ce mécanisme est caractérisé par la présence de sodium et d'ions hydroxyde à l'intérieur du volume de solide, dans les micro-porosités, ce qui correspond aux observations (cf. annexe 5.5).

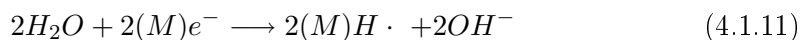
4.1.4 Bilan

Les expériences de réduction d'une particule solide unique ou d'une suspension, ne fournissent pas beaucoup d'éléments pour établir le mode de réduction de l'hématite en magnétite.

Les calculs d'ordre de grandeurs des coefficients de diffusion des lacunes au sein d'un réseau cristallin d'oxyde de fer ne permettent pas de considérer la possibilité d'une réduction par voie directe.

Lors de la réduction d'une particule unique, le fait que la magnétite obtenue soit riche en sodium est le signe d'une pénétration de l'électrolyte. Compte tenu de la distance observée entre la surface externe de contact électrolyte/solide (parfois quelques cents microns), de la localisation et de la quantité de magnétite produite, il semble délicat d'envisager une réduction électrochimique au point triple de contact électrolyte/hématite/magnétite, qui produirait des ions ferreux permettant la conversion de l'hématite. En effet, la diffusion des ions ferreux dans les microporosités d'une dimension de $0,5\mu m$ dépend de la pénétration de l'électrolyte, pour permettre la conversion aux joints de grains de l'hématite. Une telle imprégnation au sein de l'oxyde sur plusieurs centaines de microns semble difficile.

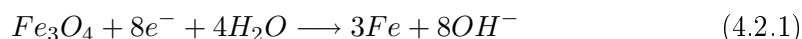
En définitive, le mécanisme avec diffusion d'hydrogène radicalaire reste la piste la plus apte à justifier les observations expérimentales, compte tenu notamment des vitesses de migration de cette espèce dans un réseau cristallin. L'eau produite ne représente que quelques 4 % massique de la masse d'oxyde convertie, ce qui justifie qu'elle soit difficile à détecter. La réaction s'écrit alors :



où M et M' représentent les composés solides fer métal, fer(+II) ou fer(+III), sur lesquels l'hydrogène migre au sein de la particule pour atteindre la zone de réaction hématite/magnétite.

4.2 Réaction de production du fer à partir de la magnétite

La réaction globale correspondant à la transformation de la magnétite en fer métallique s'écrit :



Le potentiel thermodynamique pour une telle réaction est de -1,27 V/ENH dans la soude à 50 % et 110°C. Cette réaction se produit dans un espace où l'électrolyte est confiné (distance entre l'oxyde et le fer de l'ordre du micron), entre la cathode et la surface de magnétite. De plus, l'oxyde magnétite est conducteur électrique, ce qui modifie beaucoup les modes de réduction possibles. Les deux grandes voies proposées pour la conversion de l'hématite en magnétite sont toujours envisagées, mais la localisation des réactions électrochimiques peut être double : sur la cathode, et/ou sur la surface de magnétite, si cette dernière est en contact électrique avec la cathode :

1. **Voies directes** : les électrons issus de la cathode transitent dans la magnétite, qui subit une réduction directe ou partielle (dissolution) ,
2. **Voie indirecte** : les électrons servent à produire de l'hydrogène, qui réduit chimiquement la magnétite

4.2.1 Voies directes de réduction de la magnétite

Deux grands principes physiques peuvent être imaginés : la réduction directe ou une mise en solution du fer.

Réduction directe

Pour l'ensemble de ces cas, la magnétite est supposée être en contact électrique avec la cathode, adoptant ainsi son potentiel. Le schéma réactionnel est alors similaire à celui proposé pour la réduction de l'hématite, comme présenté sur la Figure 4.96. La

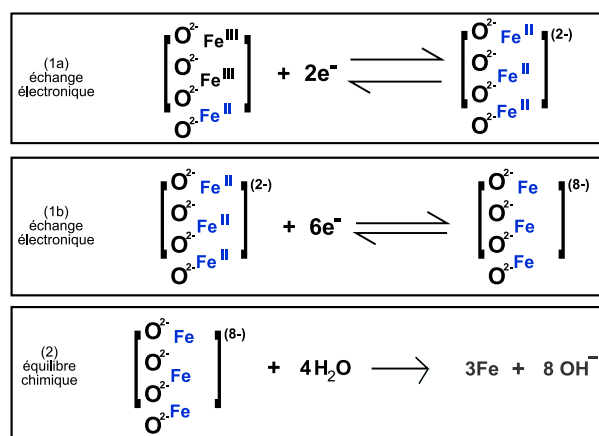


FIG. 4.96: Etapes successives lors de la réduction directe de la magnétite en fer métallique.

localisation des réactions par rapport à la cathode est proposée sur la Figure 4.97. Ce mécanisme consiste à imaginer une réduction des atomes ferriques puis ferreux du

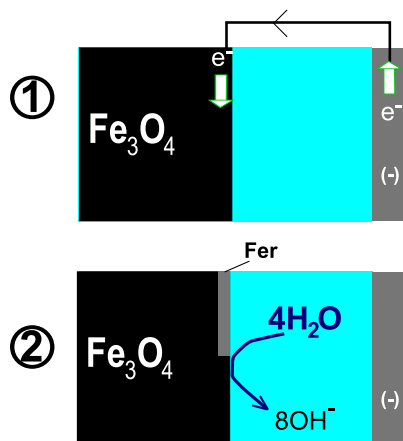
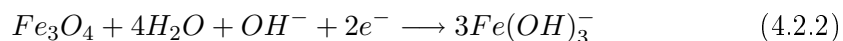


FIG. 4.97: Localisation des réactions lors de la réduction directe de la magnétite en fer métallique.

réseau cristallin (étapes 1a et 1b, réversibles), suivie d'une hydratation des atomes d'oxygène en excès (étape 2, irréversible).

Réduction en ions ferreux

Comme prévu par la thermodynamique, il est possible de réduire la magnétite préférentiellement sous forme ferreuse, suivant l'équation (4.2.2) :



Cette réaction est thermodynamiquement possible à un potentiel de -1,01 V/ENH (concentration en ions ferreux de $4,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, mélange eau-soude à 50% et 110°C) et conduit à une concentration en ions ferreux $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$ d'autant plus importante que le potentiel de la magnétite est cathodique. A $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ d'ions ferreux et -1,22 V/ENH, la production du fer métallique est thermodynamiquement spontanée. La réaction (4.2.3) conduit alors à l'électrocristallisation du métal :



Le schéma réactionnel correspondant est présenté sur la Figure 4.98.

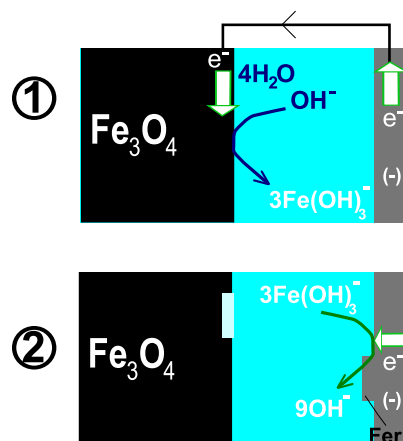
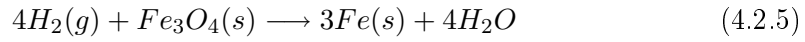
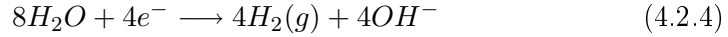


FIG. 4.98: Réduction de la magnétite en ions ferreux, puis électrodéposition du fer métallique.

4.2.2 Réduction indirecte par l'hydrogène

Ce mode de conversion est similaire à celui présenté précédemment pour l'hématite, suivant la réaction chimique :



Comme dans le cas de l'hématite, l'hydrogène réducteur peut être soit sous forme monoatomique, soit sous forme gazeuse. La grande différence est la localisation de l'hydrogène, qui peut être produit directement à l'interface magnétite/électrolyte, comme illustré sur le schéma en Figure 4.99. On ne représente pas les cas corres-

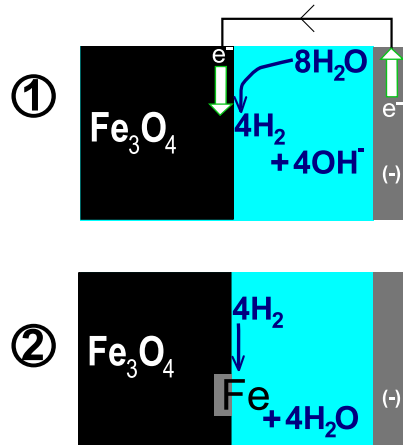
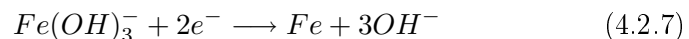
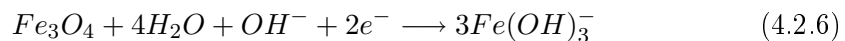


FIG. 4.99: Réduction de la magnétite par l'hydrogène gazeux généré à l'interface magnétite/électrolyte.

pondants à la réduction par l'hydrogène monoatomique ou l'hydrogène produit sur la cathode, qui ne diffèrent pas des schémas déjà présentés pour la réduction de l'hématite (Figure 4.93 ou Figure 4.94). Les conditions cinétiques et thermodynamiques pour une telle réaction ont déjà été présentées, respectivement aux chapitres 6 (partie I) et 1 (partie II).

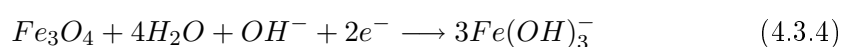
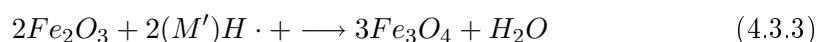
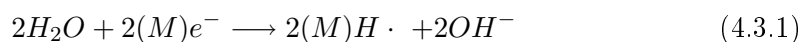
4.2.3 Bilan

Les calculs thermodynamiques ont permis de définir les conditions permettant une conversion de la magnétite en ions ferreux et en fer métallique. Cette réaction a été de plus expérimentalement étudiée de façon systématique et précise, tant à l'échelle macroscopique (partie II, chapitre 3) qu'à l'échelle microscopique (partie II, chapitre 2), en tentant dans ce dernier cas d'isoler les intermédiaires ioniques possibles. L'ensemble des résultats concordent pour proposer un mécanisme dans lequel un couplage galvanique entre la magnétite et le fer métallique s'opère, s'ils se trouvent à proximité. Une production massive d'espèces ioniques peut avoir lieu, ces dernières étant susceptibles de cristalliser sous l'effet du potentiel électrique. Les étapes élémentaires de la conversion sont alors :



4.3 Mécanisme complet et application au cas des cellules pilotes

La séquence d'étapes réactionnelles proposées conduisant de l'hématite au fer est :



Compte tenu de ces réactions, il est possible de construire un scénario qui relate les différents processus intervenant lors de la réduction d'une particule en suspension. Le scénario imaginé est résumé sur la Figure 4.100, dans laquelle 4 étapes sont proposées :

- **I : TRANSFERT DU RÉACTIF SOLIDE À L'ÉLECTRODE**
- **II : CONVERSION CHIMIQUE DE L'HÉMATITE EN MAGNÉTITE**
- **III : CONVERSION ÉLECTROCHIMIQUE DE LA MAGNÉTITE EN FER**
- **IV : DISPARITION DU RÉACTIF À CAUSE D'UNE CONVERSION COMPLÈTE OU D'UNE PERTE DU CONTACT DU SOLIDE**

Chacune d'elles est détaillée par la suite, ainsi que les conséquences attendues pour leur mise en oeuvre à l'échelle d'une cellule d'électrolyse.

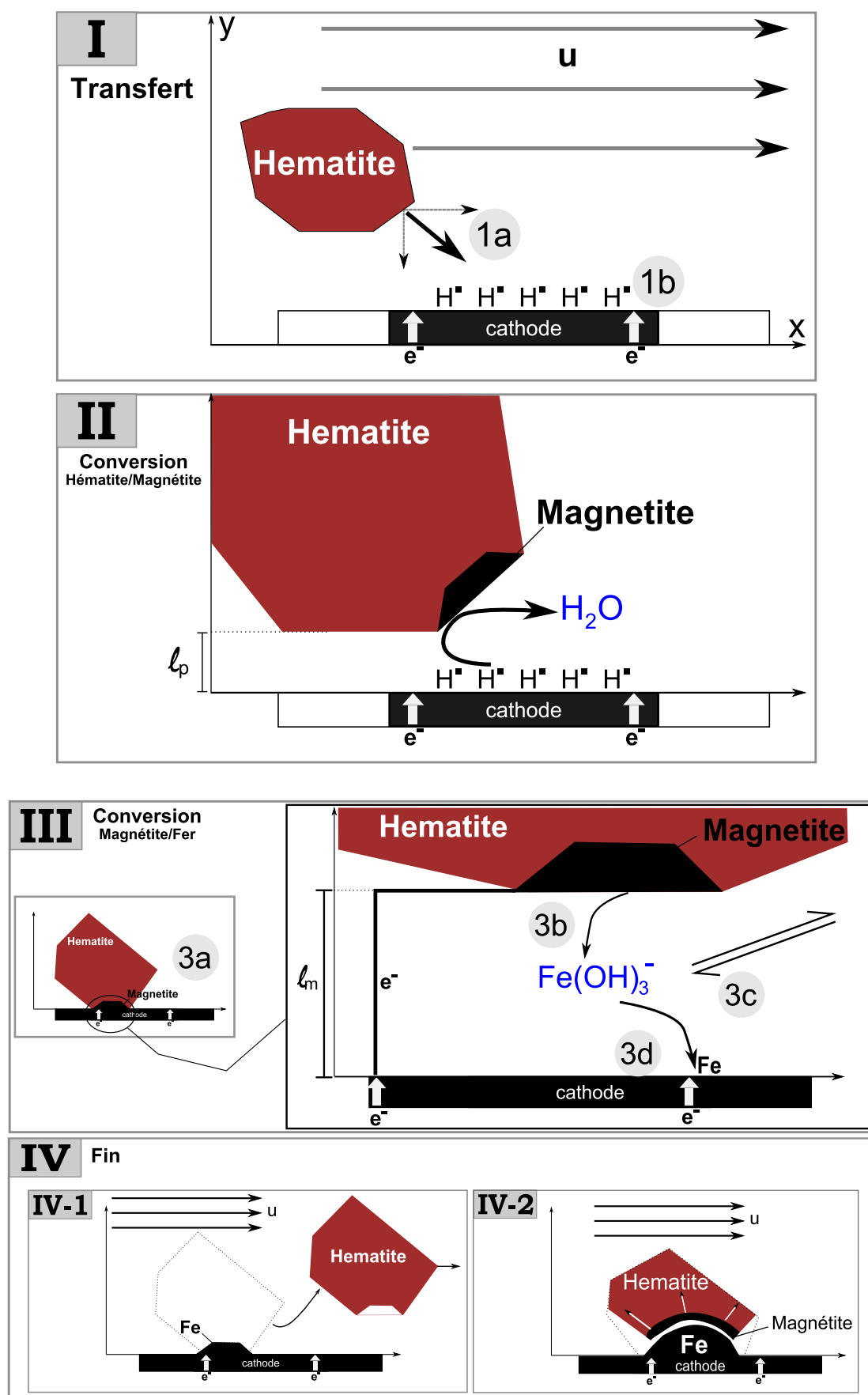


FIG. 4.100: Etapes successives dans la production du fer métallique à partir d'une particule.

4.3.1 I : Etape de transfert du réactif

Description

Deux phénomènes physiques sont à l'oeuvre au cours de cette phase.

ETAPE 1A : TRANSFERT DU RÉACTIF

La particule doit rejoindre l'électrode pour réagir à son contact. Ce comportement singulier de la particule est, au delà de la couche limite hydrodynamique, hérité de l'écoulement de la suspension, symbolisé par la vitesse moyenne u . Au sein de la couche limite hydrodynamique, le parcours de la particule et son arrivée en contact avec la cathode sont déterminés par d'autres forces telles que les interactions électromagnétiques ou électrostatiques entre la surface de l'électrode et la particule.

ETAPE 1B : PRODUCTION DE RADICAUX $H\cdot$

La surface cathodique doit produire des atomes d'hydrogène adsorbés à la surface de la cathode pour permettre la réaction (4.3.3). La quantité d'atomes adsorbés dépend du domaine de surtension pour la réaction de production d'hydrogène et de la surface de cathode. L'influence de cette dernière semble importante, tant par sa nature chimique (présence d'espèces adsorbées) que par sa forme, qui peut localement modifier la distribution de courant et ainsi la cinétique pour la réaction de dégagement d'hydrogène.

Conséquences sur une cellule d'électrolyse

HYDRODYNAMIQUE DANS LA CELLULE

Ecoulement La relation entre les conditions hydrodynamiques qui règnent dans la cellule et la quantité de particules qui atteint l'électrode n'est pas aisément évaluée grâce aux considérations usuelles de mécanique des fluides. Cette relation dépend de façon très importante du diamètre des particules, de leur forme, et de leur concentration. Comme rappelé dans la partie I, au chapitre 4, si des particules d'un diamètre supérieur à une dizaine de microns possèdent une composante de vitesse très importante due à leur sédimentation, les particules microniques peuvent suivre, sans comportement hydrodynamique propre, l'écoulement dans la cellule. Dans la mesure où l'utilisation de particules microniques est une contrainte technico-économique importante, il est souhaitable de développer une cellule qui permettent de tirer profit de l'influence de la gravité à moindre coût, par exemple avec une cathode horizontale. En tout état de cause, les lignes de vitesses du fluide doivent agir dans le sens de la gravité et vers l'électrode pour optimiser la dépense énergétique d'agitation. Des calculs et observations précis sont souhaitables pour établir l'interdépendance entre le diamètre des particules, le champ de vitesse du fluide et la concentration en particules dans les différentes configurations possibles.

Concentration en particules La quantité de particules peut être élevée, mais le mécanisme évoqué ne justifie pas l'utilisation d'une concentration très élevée en particules, dans la mesure où la concentration en fer (+III) dans le sein de la solution excède la solubilité de l'oxyde à $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1}$. Au contraire, il semble qu'une accumulation des particules isolantes à la surface de l'électrode puisse perturber le passage du courant et la production du dépôt métallique.

Diamètre des particules Le diamètre des particules n'est pas limitant d'un strict point de vue mécanisme réactionnel, puisque des particules individuelles de plusieurs centaines de microns ont pu être réduites en fer métallique. Cependant, dans les configurations testées, il a été noté que dans le cas de particules d'un diamètre su-

périeur à quelques dizaines de microns, le fer est produit non plus sur la cathode mais sur la particule, ce qui implique des modifications du fonctionnement de la cellule. Ces conséquences doivent être évaluées d'un point de vue technico-économique¹².

PRODUCTION D'HYDROGÈNE ADSORBÉ

La conception de la cellule d'électrolyse doit permettre une distribution de courant la plus homogène possible. Ceci est nécessaire pour assurer des conditions électrochimiques identiques sur la cathode et éviter les phénomènes électriques particuliers dus aux aspérités du dépôt. Ce problème n'est pas propre à l'étape 1b, mais est valable pour l'ensemble des procédés d'électrodéposition des métaux. Le rôle du matériau de cathode est important pour cette étape :

- au cours des premiers instants de production du fer métallique (jusqu'à $0,3\mu\text{m}$ d'épaisseur, valeur au delà de laquelle on considère que l'interaction électrochimique avec l'électrolyte est négligeable), c'est le substrat cathodique qui fournit l'hydrogène adsorbé,
- au delà de $0,3\mu\text{m}$ de métal, si le substrat cathodique est une barrière ou un puits pour la perméation de l'hydrogène.

Il est ainsi important de valider le mécanisme de production de l'hydrogène atomique et son comportement à l'interface électrolyte-dépôt, dans le dépôt et à l'interface dépôt-substrat avant de pouvoir formuler les critères importants dictant la configuration de la cathode. Dans les expériences menées, il a été possible de produire des dépôts d'épaisseurs variables avec des rendements faradiques élevés, bien que du graphite ait toujours été utilisé comme substrat. L'influence du substrat de cathode sur le mécanisme réactionnel est donc probablement du second ordre dans les critères clefs d'extrapolation du procédé.

4.3.2 II : Etape de production de magnétite

Description

La réaction s'apparente à une réaction en phase gazeuse, à la différence près que les radicaux $H\cdot$ ne peuvent pas diffuser dans l'électrolyte. Ils doivent migrer de proche en proche sur les atomes de fer. Ainsi, la distance entre la particule et la cathode l_p est probablement faible (inférieure au micron), mais peut fortement dépendre de la géométrie de la particule. A l'échelle de la particule, la réaction peut d'autant plus progresser dans le volume que la porosité de l'oxyde est importante.

Conséquences

Compte tenu de la quantité de magnétite qu'il est possible de former lors de la réduction d'une seule particule solide, cette réaction ne semble pas nécessiter de conditions particulièrement drastiques si ce n'est la distance entre l'oxyde et l'hydrogène. Ce point, déjà abordé précédemment, ne doit pas masquer le fait que les phénomènes diffusionnels à 100°C sont lents. Cette réaction, nécessaire à la réalisation des réactions électrochimiques du solide, est ainsi vraisemblablement l'étape qui détermine la vitesse globale de réduction de l'hématite en fer.

¹²Une diminution des coûts de broyage des réactifs est un élément intéressant. Néanmoins, l'utilisation d'un tel mode de production du fer métallique impliquerait un investissement dans des systèmes de manutention et de rinçage des particules de fer produites. Ce surcoût peut être contrebalancé par l'intérêt d'un procédé à évacuation continu des produits.

4.3.3 III : Réduction électrochimique de la magnétite en fer

Description

Cette étape consiste à détourner une partie de la localisation des réactions électrochimiques grâce aux propriétés conductrices de la magnétite.

ETAPE 3A : CONTACT ÉLECTRIQUE. Pour débiter, un contact électrique entre la magnétite et la cathode est nécessaire.

ETAPE 3B : CONVERSION DE LA MAGNÉTITE. Il s'agit de la mise en solution de la magnétite sous forme d'ions ferreux. Cette réaction nécessite la polarisation de la magnétite, à une valeur d'autant plus cathodique que la concentration en ions est importante. En termes de transfert de réactif, un apport d'eau destinée à hydrater les espèces ferreuses est nécessaire.

ETAPES 3C ET D : PRODUCTION DE FER. Les ions ferreux peuvent alors rejoindre le sein de l'électrolyte (3C) ou rejoindre la cathode (3D) pour subir une réduction en fer métallique. Compte tenu des analyses chimiques du sein de la solution des pilotes étudiés au chapitre III, l'échange avec le sein de l'électrolyte (3C) est négligeable dans les conditions étudiées. Les analyses de la composition des dépôts montrent que la quantité de magnétite résultante est négligeable. Finalement, cette étape est rapide et ne conduit pas à l'accumulation d'intermédiaires. Il est possible, à partir de la concentration en ions ferreux en équilibre avec la magnétite au potentiel de -1,2V/ENH, d'évaluer les densités de courant limites atteignables pour la réaction (4.3.4) en fonction de l'épaisseur du film de Nernst δ suivant :

$$j_{mag/fe(II)}^{lim} = \frac{3}{2}F \cdot C_{Fe(II)} \cdot \frac{D_{Fe(II)}}{\delta} \quad (4.3.6)$$

De façon similaire, pour la réaction (4.3.5), on établit :

$$j_{fe(II)/fe}^{lim} = 2 \cdot F \cdot C_{Fe(II)} \cdot \frac{D_{Fe(II)}}{\delta} \quad (4.3.7)$$

L'épaisseur de couche limite δ est estimée grâce aux corrélations de transfert de matière dans des canaux de diamètre micrométrique l_m suivant [188] :

$$Sh = \frac{k_m \cdot l_m}{D} = 2,78$$

Un tel calcul conduit à δ d'une longueur inférieure au micron et à des densités de courant de l'ordre de $1000 A \cdot m^{-2}$ pour une concentration en ions ferreux de $2 \cdot 10^{-3} mol \cdot L^{-1}$. On constate que grâce à la dimension micrométrique des phénomènes, des productivités très élevées peuvent être atteinte malgré une faible quantité de réactifs en solution.

Conséquences

Les considérations ci-dessous peuvent être appliquées à l'échelle de la cellule d'électrolyse, si la particule est en contact avec la cathode. Dans ce cas, la notion de contact est celle du contact électrique, qui impose des conditions mécaniques plus drastiques que dans le cas de l'étape II. Hormis cet impératif, le mécanisme proposé implique une étape III aisée, compte tenu notamment du phénomène de couplage galvanique présenté dans le chapitre 3 de la partie II. Cette réaction est favorisée par une faible concentration en ions ferreux dans le sein de la solution, ce qui peut

être atteint en confinant les réactions chimiques et électrochimiques à l'électrode. Le transfert de matière en phase liquide entre le sein de la solution et l'électrode peut ainsi intervenir, ce qui pourrait être quantifié grâce à un modèle complet de distribution de courant tertiaire à l'échelle d'une particule.

4.3.4 IV : Fin de la réaction

Description

Il est possible d'envisager un arrêt de la réaction suivant deux processus :

1. IV-1 : la particule quitte la cathode, sous l'effet de l'hydrodynamique du sein de l'électrolyte ou d'une bulle d'hydrogène produite à l'électrode. Une consommation partielle de la particule est alors observée. Ceci implique une perte de la magnétite qui rejoint le sein du réacteur, à la surface de la particule. Ce processus n'a pas été observé sur les pilotes utilisés, mais est à l'oeuvre lors de la réduction d'une particule individuelle de quelques millimètres.
2. IV-2 : la particule est consommée dans son volume en restant adhérente sur la cathode. Ce mode n'est pas directement observé, puisque l'on ne retrouve pas de particules d'oxyde partiellement converties sur ou dans les dépôts. Il est possible que, pour des particules particulièrement petites (quelques microns), ce mode de conversion soit à l'oeuvre et conduise à une dissolution complète de la particule à l'échelle de la couche limite diffusionnelle (quelques dizaine de microns). On observe alors macroscopiquement uniquement un dépôt de fer métallique très compact et aucunes particules partiellement réduites.

Conséquences

La relation entre la taille des particules, l'hydrodynamique dans la cellule et la localisation du dépôt ionique n'est pas établie avec précision suite aux études sur pilote et les deux scénarii sont en effet possibles. Dans les deux cas (IV-1 ou IV-2), l'utilisation de particules microniques semble assurer la production d'un dépôt compact avec conversion des particules en une passe : on a observé que la distance qui sépare la magnétite du fer est de l'ordre du micron. Si la particule est d'une taille inférieure, il est fort probable que les phénomènes diffusifs pour les ions ferreux soient suffisamment rapides pour permettre une électrocristallisation sur la cathode. Les petites particules ($1\mu m$) contiennent en effet $1,7 \cdot 10^{-14}$ moles d'hématite qui, pour une densité de courant globale de $0,1 A \cdot cm^{-2}$ appliquée sur la surface projetée de la sphère ($7,8 \cdot 10^{-9} cm^2$), sont consommées en 12 secondes. La relation entre le temps de consommation et le rayon des particules étant linéaire, on constate combien le rayon de la particule est un critère clef pour connaître le facteur limitant le mode de consommation des particules. Des études avec des particules monodisperses et l'étude du temps de contact entre les particules et l'électrode pourrait permettre de déterminer l'influence de ce critère.

4.4 Conclusion

4.4.1 Mécanisme réactionnel

Les observations expérimentales ont permis de préciser les processus de modification de la composition et de la structure de la particule d'oxyde hématite au cours de sa

conversion en fer métallique.

Pour la première étape de conversion de l'hématite en magnétite, les calculs d'ordre de grandeur des vitesses des phénomènes de transport dans les solides à 100°C et les observations microscopiques permettent d'éliminer l'hypothèse d'une réaction par diffusion des atomes au sein des particules. Il y a bien une conversion chimique à partir des joints de grains et en présence d'électrolyte. L'espèce responsable de cette réaction semble être l'hydrogène radicalaire $H\cdot$. Cette réaction reste toutefois à détailler davantage. Une étude spécifique de la réaction de dégagement d'hydrogène et du comportement de l'hématite dans ces conditions de réduction chimique permettrait de mieux définir les mécanismes intimes de réaction.

Pour la seconde étape de production du métal, la structure des dépôts de fer métallique, les observations de l'interface oxyde/métal et l'étude des équilibres des ions ont permis de progresser dans sa description. Cette étape fait intervenir un processus de mise en solution et d'électrocristallisation des ions fer en milieu alcalin. Cette étape est donc mieux décrite que la première, et le mécanisme proposé est cohérent avec les résultats expérimentaux. Une étude systématique et complète de l'électrochimie de la magnétite en milieu alcalin pourrait permettre d'évaluer les processus qui contrôlent et limitent cette étape.

4.4.2 Développement d'une cellule d'électrolyse

L'identification de la particule d'hématite solide comme réactif permet d'orienter la conception d'une cellule d'électrolyse : il est nécessaire d'amener en contact électrique les réactifs solides à l'électrode. A l'échelle d'une cellule industrielle, il s'agit du critère premier de conception. Le flux optimal de particules à l'électrode peut être déterminé par un simple bilan matière grâce à la loi de Faraday. Il s'agit de maîtriser le nombre de particules qui atteint la surface cathodique par seconde et par mètre carré, de sorte qu'un minimum d'accumulation soit observé. Cet apport doit être uniforme sur la surface et être réalisé avec le minimum d'énergie possible. Le rôle de la gravité est ainsi fondamental, contrairement au cas des autres procédés d'électrolyse qui ne mettent en jeu que des réactifs à l'état dispersé.

D'autres critères sont à prendre en compte pour la conception de la cellule, tel que l'évacuation des bulles d'oxygène de l'espace interélectrode ou l'uniformité de la distribution de courant. Ces critères ne sont pas propres à la réaction à l'étude mais sont importants pour assurer une meilleure efficacité du procédé.

Conclusion

Progression de la connaissance sur le mécanisme réactionnel

Le réactif à l'oeuvre dans le procédé de réduction des oxydes de fer en milieu alcalin a été identifié grâce à une configuration inédite : il s'agit de la particule d'oxyde de fer solide, qui réagit au contact de l'électrode. En accord avec les calculs thermodynamiques, la réduction est plus facile que celle de l'électrolyte, confirmant ainsi les résultats de la littérature et l'intérêt du procédé.

La phase magnétite a été identifiée comme intermédiaire réactionnel, corroborant à nouveau les calculs thermodynamiques. La réduction par l'hydrogène radicalaire est, compte tenu de ses propriétés de transport et des résultats expérimentaux, la piste mécanistique la plus plausible pour justifier la conversion de l'hématite en magnétite.

Le mode de conversion mis en évidence démontre une séparation physique d'une dimension micronique entre les phases oxydées et le fer métallique. Dans cet espace confiné, des réactions électrochimiques intenses ont lieu grâce à la présence de l'électrolyte et de deux surfaces conductrices. L'étude expérimentale de l'électrochimie de la magnétite et de la chimie des ions fer en milieu alcalin, permet de proposer une étape de dissolution réductive de l'oxyde. Les ordres de grandeurs des vitesses réactionnelles et des rendements mesurés lors de la production du fer métallique à partir des ions viennent étayer cette proposition.

L'ensemble du mécanisme réactionnel fait intervenir à la fois une réaction en phase solide, et une réduction par l'intermédiaire de l'électrolyte dans l'étape d'électrocrystallisation du fer. Ce mécanisme singulier peut conduire à la réduction de particules de plusieurs centaines de microns, grâce à une conversion dans le volume.

Eléments nécessaires à la conception d'une cellule d'électrolyse

La production de fer métallique à partir des oxydes de fer a été réalisée avec succès dans des configurations très diverses. Les conditions les plus favorables ont permis d'évaluer une consommation électrique très faible ($2800 \text{ kWh} \cdot t_{Fe}^{-1}$), et d'obtenir des dépôts possédant des propriétés métallurgiques et mécaniques adaptées à une utilisation dans une étape de fusion. L'influence des paramètres opératoires est très diverse en fonction des configurations testées, sans qu'une comparaison entre les cellules soit directement établie. La densité de courant limite, qui correspond à la limitation de la densité de courant par l'apport du réactif, n'a pas été clairement identifiée pour chaque configuration.

Compte tenu de la maturité des procédés de production des métaux par électrolyse, et de l'électrolyse industrielle en milieu alcalin, c'est la mise en oeuvre des particules solides, amenées en contact avec la cathode, qui nécessite une attention particulière pour une application à plus grande échelle du procédé étudié.

Au regard du mécanisme découvert, les points de fonctionnement hérités du passé et utilisés dans ce travail semblent pouvoir être modifiés : plusieurs kilogrammes de particules sont en suspension dans un réacteur où seuls quelques milligrammes de fer sont produits par seconde et par unité de surface d'électrode. Les réacteurs fonctionnent donc en grand excès de réactif, ce qui n'est pas justifié par le mécanisme. Une meilleure compréhension des conditions d'écoulement du mélange diphasique semble la piste la plus prometteuse à étudier, pour concevoir une cellule industrielle. Plus généralement, la mise en oeuvre efficace du transfert de particules solides dans un liquide et vers une surface cathodique est l'élément déterminant pour réussir l'extrapolation à grande échelle de la réaction.

Bibliographie

- [1] R.M. Cornell and U. Schwetmann. *The Iron Oxides- Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [2] S. D. Solomon ; M. Qin ; Z. Manning ; M. Chen ; K.B. Averyt ; M. Tignor and H.L. Miller. Climate Change 2007 : The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I. Technical report, Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat GIEC- IPCC, 2007.
- [3] Nations Unis. Protocole de Kyoto à la convention-cadre des nations unies, 1998.
- [4] J.P. Birat ; F. Hanrot and G. Danloy. CO₂ mitigation technologies in the steel industry : A benchmarking study based on process calculations. *Stahl und Eisen*, 123 :69–72, 2003.
- [5] WETO-H2. World energy technology outlook to 2050. Technical report, European Commission MEMO/07/02, 2007.
- [6] Zoltan Nagy (Editor). Electrochemistry Encyclopedia - [http ://electrochem.cwru.edu/ed/encycl/](http://electrochem.cwru.edu/ed/encycl/).
- [7] C.L. Mantell. *Electrochemical Engineering. 4th Edition*. McGraw and Hill, NY, 1960.
- [8] C.A. Hampel. *The Encyclopedia of Electrochemistry*. Reinhold Publishing Corporation, New-York, 1964.
- [9] C.L Mantell. Electrometallurgy in aqueous systems. In T.A. Henrie and D.H. Baker, editors, *Electrometallurgy*, pages 52–82, 345 East 47th street NY, December 1968. American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineering, J.V. Richard.
- [10] J. O'M. Bockris ; B.E. Conway ; E. Yeager and R.E. White. *Comprehensive Treatise of Electrochemistry : Electrochemical Processing*, volume 2. Plenum Press, NY, 1981.
- [11] J. Thonstad ; P. Fellner ; G.M. Haarberg ; J. Hives ; H. Kvande and A. Sterten. *Aluminium Electrolysis. Fundamentals of the Hall-Héroult Process. 3rd Edition*. Aluminium-Verlag, Düsseldorf, 2001.
- [12] F. Hine. *Electrode Processes and Electrochemical Engineering*. Plenum Press, New York, 1st edition, 1985.
- [13] [http ://fr.wikipedia.org/wiki/Image:Electrolysealumine.png](http://fr.wikipedia.org/wiki/Image:Electrolysealumine.png). Réduction électrolytique de l'aluminium, 2004.

- [14] D. Belcher. *Transactions of the American Chemical Society*, 45 :459, 1924.
- [15] F. Fischer. *Zeitschrift Elektrochemie*, 15 :595, 1909.
- [16] G.D. Leon. *The Electricity Story : 2500 Years of Experiments and Discoveries*. Arco Pub, 1984.
- [17] A.T. C. Estelle. Patent GB 159906 : Process of electrolytically producing iron and alloys thereof, 1918.
- [18] S.J. Lloyd. Alkaline electrolytic iron. *Transactions of the American Electrochemical Society*, 55 :305–314, 1929.
- [19] E.R.G. Angell. Patent US 2 389 734 : Electrolytic production of iron and iron alloys, 1952.
- [20] E. Mehl. Patent US 2 389 734 : Process for the production of iron powders, 1945.
- [21] J.A.M. Leduc ; R.E. Loftfield and L.E. Vaaler. Electrolytic iron powder from a caustic soda solution. *Journal of the Electrochemical Society*, 105(8) :659–667, 1959.
- [22] J.-L. Mathieu. *Contribution à l'étude du mécanisme de la réduction électrolytique des oxydes de fer III en milieu alcalin*. PhD thesis, Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg, 1964.
- [23] J. Offroy. Patent FR 2 287 531 : Procédé de réduction électrolytique de produits ferri-fères, 1974.
- [24] J. Elias. Réduction électrochimique des oxydes de fer en suspension dans les mélanges eau-soude. Master thesis PE/04/N/108, Arcelor Research, july 2004.
- [25] M. Pourbaix. *Thermodynamique des solutions aqueuses diluées. Représentation graphique du rôle du pH et du potentiel*. PhD thesis, Delft - Editions Meinema, 1945.
- [26] J. Mazlan ; A. Navrotsky ; B.E. Lang ; R. Stevens ; B.F. Woodfield and J. Boerio-Goates. Thermodynamics of the Fe oxides : Part II. Enthalpies of formation of goethite, lepidocrocite and maghemite. *American Mineralogist*, 88 :855–859, 2003.
- [27] J. Mazlan ; A. Navrotsky ; B.E. Lang ; R. Stevens ; B.F. Woodfield and J. Boerio-Goates. Thermodynamics of the Fe oxides : Part III. Enthalpies of formation of ferrihydrite ; schwertmannite and $\epsilon\text{Fe}_2\text{O}_3$. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68 :1049–1059, 2004.
- [28] M. Randal and M. Frandsen. Determination of the free energy of ferrous hydroxide from measurements of electromotive force. *Journal of the American Chemical Society*, 54 :40, 1932.
- [29] D. Oster. *Réduction électrochimique des oxydes de fer en suspension dans les mélanges eau-soude (entre 25 et 140 degrés C)*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 1979.
- [30] I.I. Diakonov. Thermodynamic properties of iron oxides and hydroxides. III Surface and bulk thermodynamic properties of lepidocrocite to 500K. *European Journal of Mineralogy*, 10 :31–41, 1998.
- [31] I. Barin and O. Knacke. *Thermochemical properties of inorganic substances*. Springer-Verlag, Berlin, 1973.

- [32] B. Beverskog and I. Puigdomenech. Revised pourbaix diagrams for iron at 25-300 ° C. *Corrosion Science*, 38(12) :2121–2135, 1996.
- [33] J.W. Larson ; P. Cerutti ; H.K. Garber and L.G. Hepler. Electrode potential and thermodynamics data for aqueous ions. Copper ; Zinc ; Cadmium ; Iron ; Cobalt and Nickel. *The Journal of Physical Chemistry*, 72(8) :2902–2907, 1968.
- [34] P.R. Tremaine and J.C. Leblanc. The solubility of magnetite and the hydrolisis and oxydation of Fe^{2+} in water at 300 ° C. *Journal of Solution Chemistry*, 9(6) :415–442, 1980.
- [35] P.R. Roberge. *Handbook of Corrosion Engineering*. Mc Graw and Hill, New York, 2000.
- [36] M. Pourbaix. *Atlas d'équilibres électrochimiques*. Gauthier-Villars et Cie, Paris, 1963.
- [37] H.E. Townsend Jr. Potential-pH diagrams at elevated temperatures for the system Fe-H₂O. *Corrosion science*, 10(10) :343–358, 1970.
- [38] C.M. Criss and J.W. Cobbles. The thermodynamics properties of high temperatures aqueous solutions IV : Entropies of ions up to 200°C and the correspondance principle. *Journal of the American Chemical Society*, 86 :5385, 1964.
- [39] C.M. Criss and J.W. Cobbles. The thermodynamics properties of high temperatures aqueous solutions V : The calculation of ionic heat capacities up to 200°C : Entropies and heat capacities above 200°C. *Journal of the American Chemical Society*, 86 :5390, 1964.
- [40] V. Ashworth and P.J. Boden. Potential-pH diagrams at elevated temperatures. *Corrosion Science*, 10 :709–718, 1970.
- [41] A.J. DeBethune ; T.S. Licht and N. Swendeman. The temperature coefficient of electrode potential. *Journal of the Electrochemical Society*, 106(7) :829–842, 1959.
- [42] R.J. Biernat and R.G. Robins. High- temperature potential/ph diagrams for the iron water and iron-water-sulphur systems. *Electrochimica Acta*, 17 :1261–1283, 1972.
- [43] M. Pourbaix ; A. Pourbaix and X.Z. Yang. Chemical aspects of denting in steam generators. Research project, CEBELCOR, December 1981.
- [44] G. Picard ; D. Oster and B. Tremillon. Electrochemical reduction of iron oxides in suspension in water-sodium hydroxide mixtures between 25 and 140 ° C. Part II. Experimental study. *Journal of Chemical Research*, S :252–253, 1980.
- [45] H.H. Le and E. Ghali. Interprétation des diagrammes E-pH du système Fe-H₂O en relation avec la fragilisation caustique des aciers. *Journal of Applied Electrochemistry*, 23 :72–77, 1993.
- [46] D.C. Silverman. Presence of solid $Fe(OH)_2$ in EMF - pH diagram of iron. *Corrosion*, 38 :453–455, 1982.
- [47] L.B. Kriksunov and D.D. Macdonald. Potential-pH diagrams for iron in supercritical water. *Corrosion*, 53(8), 1997.
- [48] J. Krey. Vapor pressure and density of the system water - sodium hydroxide. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 81 :252, 1972.

- [49] M.A. Klochko and M.M. Godneva. Electrical conductivity and viscosity of aqueous solutions of NaOH and KOH. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 4(9) :964–968, 1959.
- [50] A. Ramdani ; J. Steinmetz ; G. Gleitzer ; J.M.D. Coey and J.M Friedt. Perturbation de l'échange électronique rapide par les lacunes cationiques dans $Fe_{3-x}O_4$ ($x < 0.09$). *Journal of Physical Chemistry of Solids*, 48 :217–228, 1987.
- [51] D.A. G. Bruggeman. *Annalen Physiken*, 24 :636, 1935.
- [52] N. Midoux. *Mécanique et rhéologie des fluides en génie chimique*. Tec et Doc.,Lavoisier, Paris, 1985.
- [53] R. Darby. *Chemical Engineering and Fluid Dynamics*. Marcel Dekker Inc., New York, 2nd edition, 2001.
- [54] N. Midoux. Réacteurs polyphasiques. ENSIC-INPL, Nancy, 2004.
- [55] J.F. Richardson and W.N. Zaki. Sedimentation and fluidisation. Part 1. *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*, 32 :35–53, 1954.
- [56] A.T. Kuhn. *Industrial Electrochemical Processes*. Elsevier Publishing Company, New York, 1971.
- [57] J. O'M. Bockris and A.K.N. Reddy. Modern Electrochemistry : An introduction to an interdisciplinary area. *Plenum/Rosetta, NY*, 1970, 2.
- [58] A.J. Bard. *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*, volume VI. Marcel Dekker, New York, 1976.
- [59] I. Rousar ; J. Hostomsky ; S. Rajasekaran and V. Cezner. Hydrogen overvoltage in concentrated caustic solution. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 39, 1974.
- [60] A.R. Despic ; D.M. Drazic ; G.A. Savic-Maglic and R.T. Atanasoski. Hydrogen evolution on pyrolytic graphite. *Croatica Chemica Acta*, 44 :79 :87, 1972.
- [61] G. Kreysa and B. Hakansson. Electrocatalysis by amorphous metals of hydrogen and oxygen evolution in alkaline solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 201 :61–83, 1986.
- [62] E.G. Dafft ; K. Bohnenkamp and H.J. Engell. Investigations of the hydrogen evolution kinetics and hydrogen absorption by iron electrodes during cathodic polarization. *Corrosion Science*, 19 :591–612, 1980.
- [63] G. Savaskan ; T. Huh and J.W. Evans. Further studies of a zinc-air cell employing a packed bed anode Part I : Discharge. *Journal of Applied Electrochemistry*, 22 :909–915, 1992.
- [64] N. Pentland ; J. O'M. Bockris and E. Sheldon. Hydrogen evolution reaction on copper, gold, molybdenum, palladium, rhodium and iron. *Journal of the Electrochemical Society*, 104(3) :182–194, 1957.
- [65] M.R.G. De Chialvo and A.C. Chialvo. Hydrogen evolution reaction on a smooth iron electrode in alkaline solution at different temperatures. *Physical Chemistry and Chemical Physics*, 3 :3180–3184, 2001.
- [66] M.A. Riley and P.J. Moran. The influence of iron deposition on the voltage-time behaviour of nickel cathodes in alkaline water electrolysis. *Journal of the Electrochemical Society*, 133 :760–761, 1986.

- [67] J.Y. Huot and L. Brossard. Time dependence of the hydrogen discharge at 70 °C on nickel cathodes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 12 :821–830, 1987.
- [68] L. Brossard and J.Y. Huot. Influence of iron impurities on the time dependence of the hydrogen evolution reaction on platinum cathodes during electrolysis of 30 w/o KOH. *Journal of Applied Electrochemistry*, 19 :882–888, 1989.
- [69] M.A.V. Devanathan ; Z. Stachurski and W. Beck. A technique for the evaluation of hydrogen embrittlement characteristics of electroplating baths. *Journal of the Electrochemical Society*, 110 :886–890, 1951.
- [70] J.-L. Crolet. Réinterprétation des mesures de perméation d'hydrogène. *Revue de Métallurgie- CIT/ Sciences des Matériaux*, 5 :501–518, 2001.
- [71] T.K. Govindan Namboodhiri and L. Nanis. Concentration dependence of hydrogen diffusion in armco iron. *Acta Metallurgica*, 21 :663–672, 1973.
- [72] R-H. Song ; S-I. Pyun and R.A. Oriani. The hydrogen permeation through passivating film on iron by modulation method. *Electrochimica Acta*, 36(5/6) :825–831, 1991.
- [73] P. Bruzzoni and E. Riecke. On the mechanism of hydrogen transport through the passive oxide film on iron. *Corrosion Science*, 36 :1597–1614, 1994.
- [74] J. Collet-Lacoste. *Intervention des phénomènes de surface sur la perméation électrochimique de l'hydrogène dans le fer. Rôle d'une couche d'oxyde ou de palladium*. PhD thesis, Paris XI, 1993.
- [75] T. Zakroczymski ; V. Kleshnya and J. Flis. Evolution and entry of hydrogen into iron during cathodic charging in alkaline solution with ethylenediamine-tetraacetic acid. *Journal of the Electrochemical Society*, 145(4) :1142–1148, 1998.
- [76] J. Flis ; T. Zakroczymski ; V. Kleshnyal ; T. Kobiela and R. Dus. Changes in the entry rate and in surface of iron during cathodic polarisation in alkaline solutions. *Electrochimica Acta*, 44 :3989–3997, 1991.
- [77] A.P. Brown ; M. Krumpelt ; R.P. Loutfy and N.P. Yao. The effect of surface roughness on the hydrogen evolution reaction kinetics with mild steel and nickel cathodes. *Electrochimica Acta*, 27 :557–560, 1982.
- [78] E.R. Vago ; E.J. Calvo and M. Stratmann. Electrocatalysis of oxygen reduction at well-defined iron oxide electrodes. *Electrochimica Acta*, 39 :1655–1659, 1994.
- [79] M. Chatenet ; M. Aurousseau and R. Durand. Electrochemical measurement of the oxygen diffusivity and solubility in concentrated alkaline media on rotating ring-disk and disk electrodes-application to industrial chlorin-soda electrolyte. *Electrochimica Acta*, 45 :2823–2837, 2000.
- [80] C.W.M.P. Sillen. Gas bubble formation during water electrolysis. Technical Report EWR 6085 DE/EN/FR/IT, Commission of the European Community, 1978.
- [81] D.E. Hall. Electrodes for alkaline water electrolysis. *Journal of the Electrochemical Society*, 128 :740–746, 1981.
- [82] D.E. Hall. Porous nickel-coated steel anode for alkaline water electrolysis : corrosion resistance. *Journal of the Electrochemical Society*, 129 :310–315, 1981.

- [83] H. Wendt and V. Plzak. Electrocatalytic and thermal activation of anodic oxygen and cathodic hydrogen evolution in alkaline water electrolysis. *Electrochimica Acta*, 28 :27–34, 1983.
- [84] D.A. Corrigan. The catalysis of the oxygen evolution reaction by iron impurities in thin film nickel oxide electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, 134 :377–384, 1987.
- [85] A.A. Kamnev. Electrocatalysis of anodic oxygen evolution at the nickel hydroxide electrode by ferric hydroxo species in alkaline electrolytes. *Electrochimica Acta*, 37 :607–613, 1992.
- [86] M.H. Miles ; G. Kissel ; P.W.T. Lu and S. Srinivasan. Effect of temperature on electrode kinetic parameters for hydrogen and oxygen evolution reactions on nickel electrodes in alkaline solutions. *Journal of the Electrochemical Society*, 123 :332–336, 1976.
- [87] S.L. Gojkovic ; S.K. Zecevic and D.M. Drazic. Oxygen reduction on iron part VII. Temperature dependence of oxygen reduction on passivated iron in alkaline solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 399 :127–133, 1995.
- [88] K. Ishikawa ; T. Yoshioka ; T. Sato and A. Okuwaki. Solubility of hematite in LiOH, NaOH and KOH solutions. *Hydrometallurgy*, 45 :129, 1997.
- [89] A.A. Kamnev. The role of lithium in preventing the detrimental effect of iron on alkaline battery nickel hydroxide electrode : a mechanistic aspect. *Electrochimica Acta*, 41 :267–275, 1996.
- [90] A.A. Kamnev ; Y.D. Perfilev and V. Angelov. Mossbauer study of solid phases formed in highly alkaline electrolytes containing ferric hydroxo complexes : the effect of ageing. *Electrochimica Acta*, 40(8) :1005–1011, 1995.
- [91] F.E. Rhoton ; M.J.M. Romkens ; J.M. Bigham ; T.M. Zobeck and D.R. Upchurch. Ferrihydrite influence on infiltration, runoff and soil loss. *Journal of the American Soil Science Society*, 67 :1220–1226, 2003.
- [92] J.-P. Jolivet ; C. Chanéac and E. Tronc. Iron oxide chemistry : from molecular clusters to extended solid networks. *Chemical Communications*, 381-382 :481–487, 2004.
- [93] M.A. Blesa and E. Matijevic. Phase transformations of iron oxides, oxohydroxides, and hydrous oxides in aqueous media. *Advances in Colloid and Interface Science*, 29 :173–221, 1989.
- [94] K.M. Gorbunova and L.I. Liamina. On the mechanism of iron reduction from alkaline solutions. *Electrochimica Acta*, 11 :457–467, 1966.
- [95] R.D. Armstrong and I. Bauhroo. Solution soluble species in the operation of the iron electrode in alkaline solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 34 :41–46, 1972.
- [96] V.A Macagno ; J.R Vilche and A.J. Arvia. Some aspects of the electrochemical response of iron hydroxide precipitated on different conducting substrates. *Journal of Applied Electrochemistry*, 11 :417–422, 1981.
- [97] K. Bouzek ; I. Rousar ; H. Bergmann and K. Hertwig. The cyclic voltammetry study of ferrate VI production. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 425 :125–137, 1997.
- [98] Z. Ding ; C. Yang and Q. Wu. The electrochemical generation of ferrate at porous magnetite electrode. *Electrochimica Acta*, 49 :3155–3159, 2004.

- [99] C.Chanson ; J.C. Grenier ; A. Wattiaux ; M. Pouchard and P. Hagenmuller. Influence of sulphide ions on iron II solubility in alkaline medium. *Chimica Scripta*, 27 :403–406, 1987.
- [100] G. Bohnsack. *The solubility of magnetite in water and in aqueous solutions of acid and alkali*. Hemisphere Publishing Corporation, New York, 1987.
- [101] G. Grube and H. Gmelin. Die elektrolytische Bildung der Alkalisalze des ferro und ferri Oxydes. *Zeitschrift Elektrochemie*, 2 :459–471, 1920.
- [102] R. Scholder. Über anionisches Eisen. *Angewandte Chemie*, 49 :255–259, 1936.
- [103] S. Miyamoto. On the oxidation of ferrous hydroxide in sodium hydroxide solution by means of air. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 3-4 :137–141, 1928-1929.
- [104] B. Schrager. Polarographic studies with the dropping mercury kathode. Part 1. The amphotericity of ferrous hydroxide. *Collections of Czechoslovak Chemical Communications*, 1 :275–281, 1929.
- [105] K. Vijayamohan ; A.K. Shukla and S. Sathyanarayana. Kinetics of electrode reactions occurring on porous iron electrodes in alkaline media. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 295 :59–70, 1990.
- [106] J.P. Harivel and J.F. Laurent. Electrodes fer et cadmium dans les accumulateurs alcalins. *Electrochimica Acta*, 13 :2229–2236, 1968.
- [107] E. Sikora and D.D. Macdonald. The passivity of iron in the presence of ethylenediaminetetraacetic acid. I. General electrochemical behavior. *Journal of the Electrochemical Society*, 147 :4087–4092, 2000.
- [108] L. Fournes ; J.-C. Grenier ; C. Chanson ; P. Bezdzicka ; A. Wattiaux and M. Pouchard. Use of in-situ mössbauer spectroscopy for electrochemical reactions involving ^{57}Fe . *Hyperfine Interactions*, 57 :1829–1832, 1990.
- [109] S. Haupt and H.H. Strehblow. Corrosion, layer formation, and oxide reduction of passive iron in alkaline solution : a combined electrochemical and surface analytical study. *Langmuir*, 3 :873–885, 1987.
- [110] B. Andersson and L. Ojefors. Slow potentiodynamic studies of porous alkaline iron electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, 123 :824–828, 1976.
- [111] S. Giddey ; B. Cherry ; F. Lawson and M. Forsyth. Stability of oxide films formed on mild steel in turbulent flow conditions of alkaline solutions at elevated temperatures. *Corrosion Science*, 43 :1497–1517, 2001.
- [112] T.I. Kochetova ; T.K. Teplinskaya and A.M. Novakovskii. Influence of the concentration of sodium sulphide in alkali on the anodic activity of a smooth iron electrode. *Soviet Electrochemistry*, 12 :723, 1976.
- [113] S. Joiret ; M. Keddam ; X.R. Nova ; M.C.Perez ; C. Rangel and H. Takenouti. Use of EIS, ring-disk electrode, EQCM and Raman spectroscopy to study the film of oxides formed on iron in 1M NaOH. *Cement and Concrete Composites*, 24 :7–15, 2002.
- [114] Y. Geronov ; T. Tomov and S. Georgiev. Mossbauer spectroscopy investigation of the iron electrode during cycling in alkaline solution. *Journal of Applied Electrochemistry*, 5 :351–358, 1975.
- [115] S. Virtanen ; P. Schmuki ; M. Büchler and H.S. Isaacs. Electrochemical behavior of Fe in phosphate solution studied by in-situ X ray absorption near edge structure. *Journal of the Electrochemical Society*, 146 :4087–4094, 1999.

- [116] A. Wieckowski ; E. Ghali and H.H. Le. Cyclic voltammetric studies and caustic cracking of steel at various temperatures. *Journal of the Electrochemical Society*, 131(9) :2024–2027, 1984.
- [117] H.G. Oswin and M. Cohen. Cathodic reduction of oxide films on iron. *Journal of the Electrochemical Society*, 105 :74, 1958.
- [118] K.H. Buob ; A.F. Beck and M. Cohen. Cathodic reduction of oxide films on iron II. Determination of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ films and Fe_3O_4 . *Journal of the Electrochemical Society*, 105(2) :74–78, 1958.
- [119] J.T. Keiser ; C.W. Brown and R.H. Heidersbach. The electrochemical reduction of rust films on weathering steel surfaces. *Journal of the Electrochemical Society*, 129 :2686–2689, 1982.
- [120] M. Stratmann et K. Hoffmann. In situ mössbauer spectroscopic study of reactions within rust layers. *Corrosion Science*, 29 :1329–1352, 1989.
- [121] M.J. Pryor and U.R. Evans. The reductive dissolution of ferric oxide in acid Part I : The reductive dissolution of oxide films present on iron. *Journal of the American Chemical Society*, 0 :1259–1274, 1950.
- [122] M. Becquerel. Nouvelles applications de l'électrochimie à la décomposition de substances minérales. *Compte-Rendus des Séances de l'Académie de Sciences*, 22 :781–789, 1846.
- [123] P. Jolibois et A. Sancelme. Sur la réduction cathodique des oxydes de cuivre. *Compte-Rendus des Séances de l'Académie de Sciences*, 234 :1007, 1952.
- [124] K. Micka. Depolarisation der quecksilbertropfelektrode durch suspensionen unlöslicher stoffe II. suspensionen von eisen-, kobalt- und nickelsulfid. *Collections of Czechoslovak Chemical Communications*, 22 :1400–1410, 1957.
- [125] J. Vrebisch and A. Van Tiggelen. Réduction électrochimique de suspensions de composés minéraux insolubles. *Bulletin de la Société Chimique de France*, 1 :906–916, 1959.
- [126] J. Saelemaekers and A. Van Tiggelen. Réduction électrolytique d'oxydes et d'hydroxyde de cuivre en suspension aqueuse. *Bulletin de la Société Chimique de France*, 11 :1295–1302, 1961.
- [127] K.M. Gorbunova ; L.I. Ljamina and N.I. Korolkova. Lead electrocrystallization during reduction of solid oxides. *Electrochimica Acta*, 15 :1597–1608, 1970.
- [128] M. Heyrovski ; J. Jirovsky. Polarography and voltammetry of ultrasmall colloids : introduction to a new field. *Langmuir*, 11 :4288–4291, 1995.
- [129] M. Heyrovski ; J. Jirovsky. Polarography and voltammetry of aqueous colloidal SnO_2 solutions. *Langmuir*, 11 :4293–4299, 1995.
- [130] P. Dugleux ; M. Dominé-Bergès et A. Boullé. Sur la réduction électrolytique des oxydes de fer. *Bulletin de la Société Chimique de France*, 20 :1603–1608, 1960.
- [131] M. R. Piggott. The reduction of oxide films by atomic hydrogen. *Acta Crystallographica*, 10 :364–368, 1957.
- [132] P. Mulvaney ; W. Swayambunathan ; F. Grieser and D. Meisel. Dynamics of interfacial charge transfer in iron III oxide colloids. *Journal of Physical Chemistry*, 92 :6732–6740, 1988.

- [133] E. Dubois ; J. Chevalet and R. Massart. Magnetic conductive liquids : preparation and properties of iron nanoparticles in mercury. *Journal of Molecular Liquids*, 83 :243–254, 1999.
- [134] K. J. McKenzie and F. Marken. Direct electrochemistry of nanoparticulate Fe_2O_3 in aqueous solution and adsorbed onto tin-doped indium oxide. *Pure Applied Chemistry*, 73 :1885–1894, 2001 2001.
- [135] E. Dubois and J. Chevalet. Electrochemical reduction of iron oxide nanoparticles on mercury. *Langmuir*, 19 :10892–10900, 2003.
- [136] U. Casellato ; N. Comisso and G. Mengoli. Effect of Li ions on reduction of Fe oxides in aqueous alkaline medium. *Electrochimica Acta*, 51 :5669–5681, 2006.
- [137] V. Alonzo ; A. Darchen ; D. Hauchard and S. Paofai. Acceleration of zinc corrosion in alkaline suspensions containing iron oxides or iron hydroxides. *Electrochimica Acta*, 48 :951–955, 2003.
- [138] S.T. Amaral and I. L. Müller. Electrochemical behaviour of iron in NaOH 0.01mol/L solutions containing variable amounts of silicate. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 10 :214–221, 1999.
- [139] L. Gavril ; R. Breault and E. Ghali. Aspects of electrochemical behaviour of carbon steel in different bayer plant solutions. *Journal of Applied Electrochemistry*, 33 :311–317, 2003.
- [140] N. Comisson and G. Mengoli. The iron electrode revisited. Poster presentation at ISE 2006 Annual meeting, Edinburgh, UK.
- [141] P.D. Allen ; N.A. Hampson and G.J. Bignold. The electrodisolution of magnetite part 1 : The electrochemistry of magnetite/carbon discs - potentiodynamic experiments. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 99 :299–309, 1979.
- [142] P.D. Allen ; G.J. Bignold and N.A. Hampson. The electrodisolution of magnetite part 2 : The oxidation of bulk magnetite. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 111 :223–233, 1980.
- [143] P.D. Allen ; G.J. Bignold and N.A. Hampson. The electrodisolution of magnetite part 3 : Iron nucleation processes on magnetite electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 112 :239–246, 1980.
- [144] B.-H. Jeon ; B.A. Dempsey and W.D. Burgos. Kinetics and mechanism for reactions of Fe II with iron III oxides. *Environmental Science and Technology*, 37 :3309–3315, 2003.
- [145] E. Tronc ; J.P. Jolivet ; J. Lefebvre and R. Massart. Ion adsorption and electron transfer in spinel-like iron oxide colloids. *Journal of the Chemical Society. Faraday Transactions*, 80 :2619, 1984.
- [146] J.P. Jolivet ; E. Tronc ; C. Barbe and J. Livage. Interfacial electron transfer in colloidal spinel iron oxide silver ion reduction in aqueous medium. *Journal of Colloid and Interface Science*, 138 :465–472, 1990.
- [147] H.D. Pedersen ; D. Postma ; R. Jakobsen and O. Larsen. Fast transformation of iron oxyhydroxides by the catalytic action of aqueous Fe. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69 :3967–3977, 2005.
- [148] E. Tronc ; P. Belleville ; J-P. Jolivet and J. Livage. Transformation of ferric hydroxide into spinel by Fe II. *Langmuir*, 8 :313–319, 1992.

- [149] J. Riviera D.C. Cooper ; F. Picardal and C. Talbot. Zinc immobilization and magnetite formation by ferric oxid reduction by shewanella putrefaciens 200. *Environmental Science and Technology*, 34 :100–106, 2000.
- [150] D.B. Mobbs ; M.J. Jackson. Us patent 6 302 952 b1 : Process for the production of black iron pigments, October 2001.
- [151] F.C.C. Moura et al. Highly reactive species formed by interface reaction between Fe (0) -iron oxides particles : an efficient electron transfer system for environmental applications. *Applied Catalysis A : General*, 307 :195–204, 2006.
- [152] A. Pineau ; N. Kanari and I. Gaballah. Kinetics of reduction of iron oxides by H_2 . Part I : Low temperature reduction of hematite. *Thermochimica Acta*, 447 :89–100, 2006.
- [153] A. Pineau ; N. Kanari and I. Gaballah. Kinetics of reduction of iron oxides by H_2 . Part II : Low temperature reduction of magnetite. *Thermochimica Acta*, 456 :75–88, 2007.
- [154] L. Von Bogdandy and H.J. Engell. *The Reduction of Iron Ores*. Springer-Verlag, Berlin, 1971.
- [155] P. Desmarescaux. Diffusion thermique, diffusion électrique et conductibilité ionique dans le protoxyde de fer. *Publications Scientifiques et Techniques du Ministère de l’Air*, C42- 434 :1–80, 1967.
- [156] A. Atkinson ; M. L. O’Dwyer and R. I. Taylor. ^{55}Fe diffusion in magnetite crystals at 500°C and its relevance to oxidation of iron. *Journal of Material Science*, 18(8) :2371–2379, 1983.
- [157] E.B. Castro. Analysis of the impedance response of passive iron. *Electrochimica Acta*, 39 :2117–2123, 1994.
- [158] P. Le Goff. *Energétique Industrielle*, volume 1. Tec et Doc. Lavoisier, Paris, 1979.
- [159] F. Coeuret et A. Storck. *Eléments de Génie Electrochimique*. Tec et Doc, Lavoisier, Paris, 1993.
- [160] G. Schikorr. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 33 :212, 1933.
- [161] J. Balej. Activity coefficients of aqueous solutions of NaOH and KOH in wide concentration and temperature ranges. *Collections of Czechoslovak Chemical Communications*, 61 :1549–1562, 1996.
- [162] R.C. Weast. *Handbook of Chemistry and Physics*, volume 70. CRC Press, Boca Rato, FL, 1989-1990.
- [163] D.J.G. Ives and G.J. Janz. *Reference Electrodes*. Academic Press, New York, 1961.
- [164] R.D. Armstrong and I. Bauhroo. The dissolution of iron in concentrated alkali. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 40 :325–338, 1972.
- [165] A. Hugot-Le Goff ; J. Flis ; N. Boucherit ; S. Joiret and J. Wilinski. Use of raman sprectroscopy and rotating split ring disk electrode for identification of surface layers on iron in 1M NaOH. *Journal of the Electrochemical Society*, 137 :2684–2690, 1990.
- [166] J.-P. Diard ; B. Le Gorrec and C. Montella. *Cinétique Electrochimique*. Hermann, Paris, 1996.

- [167] A.J. Bard and L.R. Faulkner. *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*. Wiley, New York, 1980.
- [168] I. Flis-Kabulska ; J. Flis and T. Zakroczyński. Promotion of hydrogen entry into iron from NaOH solution by iron-oxygen species. *Electrochimica Acta*, 52 :7158–7165, 2007.
- [169] J. M. De Oliveira. Electrolyse d'oxydes de fer en milieu alcalin : Etude d'une cellule à cylindre tournant pour la production d'échantillon de 200g/j. Rapport de stage de fin d'études. U. F. De Minas Gerais., Arcelor Research, march 2006.
- [170] A. Vandeix. Electrodéposition du fer en milieu alcalin - rapport de projet de fin d'étude. Technical report, ENSIC - INPL Nancy, 1 rue grandville, 54000 NANCY, june 2006.
- [171] F. Scholz and B. Meyer. Voltammetry of solidmicroparticles immobilized on electrode surfaces. *Electroanalytical Chemistry*, 20 :1–86, 1998.
- [172] J. Pokorny and A. Pokorny. Métallographie. In *Techniques de l'Ingénieur*, chapter M-90-41. Editions TI, 2006.
- [173] V. G. Levich. *Physicochemical Hydrodynamics*. Prentice-Hall International, Englewood Cliffs, NJ, 1962.
- [174] M. Colombié. *Pratique des matériaux industriels-Propriétés-Choix-Utilisation*. Les référentiels Dunod, Paris, 2004.
- [175] D.S. van Vuuren ; A.D. Engelbrecht and T. D. Hadley. Electrowinning molten titanium from titanium dioxide. *JOM*, 57 :53–55, 2005.
- [176] D.Y. Li and J.A. Szpunar. Textural evolution in electrodeposits under the influence of adsorbed species. *Journal of Materials Science*, 32 :5513–5524, 1997.
- [177] H. Fischer. *Electrolytische Abscheidung und Elektrokristallisation von Metallen*. Springer Verlag, Berlin, 1954.
- [178] J.W. Dini. *Electrodeposition. The Materials Science of Coatings and Substrates*. Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, 1993.
- [179] E. Perspicace. Rapport interne Arcelor : Electrolyse d'oxyde de fer en milieu alcalin. Technical report, Université de Metz - UFR - Sciences fondamentales et appliquées, 2006.
- [180] D.R. Gabe and D.J. Robinson. Mass transfer in a rotating cylinder cell- I Laminar flow. *Electrochimica Acta*, 17 :1121–1127, 1972.
- [181] D.R. Gabe and D.J. Robinson. Mass transfer in a rotating cylinder cell- II Turbulent flow. *Electrochimica Acta*, 17 :1129–1137, 1972.
- [182] R. Nicolle. Structure des oxydes de fer. Technical report, IRSID, 1987.
- [183] E. Saadjan. *Phénomènes de Transport et leurs Résolutions Numériques*. Polytechnica, Paris, 1997.
- [184] M.P. Dare-Edwards ; J.B. Goodenough ; A. Hamnett and P.R. Trevellick. Electrochemistry and photoelectrochemistry of iron III oxide. *Journal of the Chemical Society- Faraday Transactions I*, 79 :2027–2041, 1983.
- [185] Damien Wagner ; Olivier Devisme ; Fabrice Patisson and Denis Ablitzer. A laboratory study of the reduction of iron oxides by hydrogen. In *TMS Fall Extraction and Processing Meeting : Sohn Int'l Symposium*, August 2006.

- [186] S. Rausch et H. Wendt. Raney-nickel activated h_2 -cathodes. Part I : Modelling the current/voltage behaviour of flat raney-nickel coated microporous electrodes. *Journal of Applied Electrochemistry*, 22 :1025–1030, 1992.
- [187] S. Rausch and H. Wendt. Morphology and utilization of smooth hydrogen-evolving raney nickel cathode coatings and porous sintered-nickel cathodes. *Journal of the Electrochemical Society*, 143 :2852–2862, 1996.
- [188] Y. Zeng ; T.-S. Lee ; P. Yu and H.-T. Low. Numerical study of mass transfer coefficient in a 3d flat-plate rectangular microchannel bioreactor. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 34 :217–224, 2007.
- [189] R.H. Wood. The heat, free energy and entropy of the ferrate (VI) ion. *Journal of the American Chemical Society*, 80 :2038–2041, 1958.
- [190] K.H. Gayer and L. Wootner. The solubility of ferrous hydroxide and ferric hydroxide in acidic and basic media at 25 degrees. *Journal of Physical Chemistry*, 60(11) :1569, 1956.
- [191] I.I. Diakonov ; J. Schott ; F. Martin ; J.C. Harrichourry and J. Escalier. Iron III solubility and speciation in aqueous solutions. experimental study and modelling : Part. 1. Hematite solubility from 60 to 300 °C in NaOH-NaCl solutions and thermodynamic properties of $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ (aq). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(15) :2247–2261, 1999.
- [192] A.J. Bard ; J. Parson and J. Jordan. *Standard Potentials in Aqueous Solutions*. IUPAC, M.Dekker INC, NY and Basel, 1985.
- [193] R.M. Milburn. A spectrophotometric study of the hydrolysis of iron III ions. III. Heats and entropics of hydrolysis. *Journal of the American Chemical Society*, 79 :537, 1957.
- [194] R.M. Milburn and W.C. Vosburgh. A spectrophotometric study of the hydrolysis of iron III ions. II. Polynuclear species. *Journal of the American Chemical Society*, 77 :1352, 1955.
- [195] T.H. Siddal and W.C. Vosburgh. A spectrophotometric study of the hydrolysis of iron III ions. *Journal of the American Chemical Society*, 73 :4270, 1951.
- [196] R.S. Sapiieszko ; R.C. Patle and E. Matijevic. Ferric hydrous oxide sols. 2. Thermodynamics of aqueous hydroxo and sulfato ferric complexes. *The Journal of Physical Chemistry*, 81(11) :1061, 1977.
- [197] F.F. Zemaitis ; D.M. Clark ; M. Rafal and N.C. Scrivner. *Handbook of aqueous electrolyte thermodynamics : theory and applications*. Design Institute for Physical Property Data (for the American Institute of Chemical Engineers), 1986.
- [198] W.C. Bray and M.H. Gorin. Ferryl ion, a compound of tetravalent iron. *Journal of the American Chemical Society*, 54 :2124, 1932.
- [199] N.S. Kopelev ; Y.D. Perpfiliev and Y.M. Kiselev. Mössbauer spectroscopy of iron oxocompounds in higher oxidation states. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 157 :401–414, 1992.
- [200] G.C. Akerlof and P. Bender. Thermodynamics of aqueous solutions of potassium hydroxide. *Journal of the American Chemical Society*, 70 :2366–1369, 1948.
- [201] P. Fischer and J. Heitbaum. Mechanistic aspects of cathodic oxygen reduction. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 112 :231–238, 1980.

- [202] C. Fabjan ; M.R. Kazemi and A. Neckel. Untersuchungen Über den Mechanismus und die Katalyse der kathodischen Sauerstoffreduktion an verschiedenen Metallen. *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie*, 84 :1026–1031, 1980.
- [203] J. Zagal ; P. Bindra and E. Yeager. A mechanistic study of O_2 reduction on water soluble phtalocyanines adsorbed on graphite electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, 127 :1506–1517, 1980.
- [204] S. Zecevic ; D.M. Drazic and S. Gojkovic. Oxygen reduction on iron. Part III. An analysis of the rotating disk-ring electrode measurements in near neutral solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 265 :179–193, 1989.
- [205] E.R. Vago and E.J. Calvo. Oxygen electroreduction on iron oxide electrodes III. Heterogeneous catalytic H_2O_2 decomposition. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 388 :161–165, 1995.
- [206] F.H.B. Lima ; M.L. Calgaro and E.A. Ticianelli. Investigations of the catalytic properties of manganese oxides for the oxygen reduction reaction in alkaline media. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 590 :152–160, 2006.
- [207] F. Wang and S. Hu. Studies of electrochemical reduction of dioxygen with rrde. *Electrochimica Acta*, 51 :4228–4235, 2006.
- [208] C. Bocca ; A. Barbucci and G. Cerisola. The influence of surface finishing on the electrocatalytic properties of nickel for the oxygen evolution reaction (oer) in alkaline solution. *International Journal of Hydrogen Energy*, 23 :247–252, 1998.
- [209] F. Scholz and B. Meyer. Electrochemical solid state analysis : state of the art. *Chemical Society Review*, 23 :341–347, 1994.
- [210] I.S. Tashlykov. A model of oxide layer growth on Ag^+ and Pt^+ ion implanted nickel anode in aqueous alkaline solution. *Thin Solid Films*, 307 :106–109, 1997.
- [211] A.C. Ferreira ; E.R. Gonzales ; E.A. Ticianelli ; L.A. Vaca and B. Matvienko. The effect of temperature on the water electrolysis reactions on nickel and nickel-based codeposits. *Journal of Applied Electrochemistry*, 19 :894–898, 1988.
- [212] V.A. Ettle. *Canadian Institute of Mining Bulletin*, 70 :179, 1977.
- [213] K.C. Fernandes ; L.M. Da Silva ; J.F.C. Boodts and L.A. De Faria. Surface, kinetics and electrocatalytic properties of the $Ti/(Ti + Ru + Ce)O_2$ system for the oxygen evolution reaction in alkaline medium. *Electrochimica Acta*, 51 :2809–2818, 2006.
- [214] L.A. Da Silva ; V.A. Alves ; M.A.P. Da Silva ; S. Trasatti and J.F.C. Boodts. Electrochemical impedance, SEM, EDX and voltammetric study of oxygen evolution on Ir+Ti+Pt ternary oxide electrodes in alkaline solutions. *Electrochimica Acta*, 41 :1279–1285, 1996.
- [215] H.J. Miao and D.L. Piron. Electrodeposition of Ni-transition alloys for the oxygen evolution reaction. *Journal of Applied Electrochemistry*, 21 :55–59, 1991.
- [216] S. Jin and S. Ye. Oxygen evolution on titanium anodes coated with conductive metallic oxides : kinetics and mechanism in alkaline solution. *Electrochimica Acta*, 41 :827–83, 1996.

- [217] J. O'M. Bockris and T. Otagawa. Mechanism of oxygen evolution on perovskite. *The Journal of Physical Chemistry*, 87 :2960–2971, 1983.
- [218] S. Pivovarov. Structure of the oxide-solution interface. In *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*. Marcel Dekker Inc, New-York, 2002.
- [219] D. Langmuir and D.O. Whittemore. *Advances chemical series : Non equilibrium systems in natural water chemistry- Variations in the stability of precipitated ferric oxyhydroxide*, chapter 8, pages 209–234. American Chemical society, 1971.
- [220] N. Midoux. *Génie de la formulation : Forces colloïdales*. ENSIC-INPL, Nancy, 2004.
- [221] E. Ligier ; L. Charlet and P. Van Cappellen. Surface catalysis of uranium (VI) reduction by iron (II). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63 :2939–2955, 1999.
- [222] G.A. Parks and P.L. Bruyn. The zero point of charge of oxides. *Journal of the American Chemical Society*, 66 :967–973, 1962.
- [223] S. Pivovarov. Adsorption of cadmium onto hematite : temperature dependence. *Journal of Colloid and Interface Science*, 234 :1–8, 2001.
- [224] L.G.J. Fokkin ; A. De Keizer and J. Lyklema. Temperature dependance of the electrical double layer on oxides : Rutile and hematite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 127 :116–131, 1989.
- [225] V. Barron and J. Torrent. Surface hydroxyl configuration of various crystal faces of hematite and goethite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 177 :407–410, 1996.
- [226] H. Tamura ; A. Tanaka ; K.-Y. Mita and R. Furuichi. Surface hydroxyl site densities on metal oxides as a measure for the ion-exchange capacity. *Journal of Colloid and Interface Science*, 209 :225–231, 1999.
- [227] T. Hiemstra and W.H. Van Riemsdijk. Physical chemical interpretation of primary charging behaviour of metal (hydr)oxides. *Colloids and Surfaces*, 59 :7–25, 1991.
- [228] J.R. Rustad ; A.R. Felmy and E.J. Bylaska. Molecular simulation of the magnetite-water interface. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67 :1001–1016, 2003.
- [229] D. Sverjenski. Interpretation and prediction of triple layer model capacitances and the structure of the oxide electrolyte-water interface. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65 :3643–3655, 2001.
- [230] C.L. Kairis ; R.C. Capo and G.R. Watzlaf. Chemical and physical properties of iron hydroxide associated with passively treated coal mine drainage in the bituminous region of Pennsylvania and Maryland. *Applied Geochemistry*, 20 :1445–1460, 2005.
- [231] W. Stumm. Reactivity at the mineral-water interface : dissolution and inhibition. *Colloids and Surfaces A :Physicochemical and Engineering Aspects*, 120 :143–166, 1997.
- [232] J.-P. Jolivet. *De la solution à l'oxyde*. InterEditions/ CNRS, 1994.
- [233] J.W. Villa and G.A. Dawe. The Tilden mine. A new processing technique for iron ore. *Mining Congress Journal*, 61 :40–48, 1975.
- [234] P. Görner and N. Buske. Preparation, characterization and applications of ferro-fluids. *5th Intertech Conference*, 2000.

- [235] E.E Matijevic. Colloids chemical aspects of corrosion of metals. *Pure and Applied Chemistry*, 52 :1179–1193, 1980.

Annexes

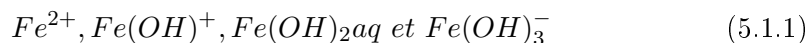
5.1 Composés ioniques du fer et propriétés thermodynamiques de l'électrolyte alcalin

Cette annexe recense les informations recueillies dans la littérature sur les espèces ioniques du fer et les données thermodynamiques des mélanges eau-soude.

5.1.1 Composés oxydés de l'élément fer en solution aqueuse

Espèces communes [35]

En partant classiquement du degré d'oxydation dissous le plus courant, +II, il est possible d'établir les équilibres acides/bases correspondant à l'hydrolyse de Fe^{2+} . Trois hydrolyses sont couramment envisagées, bien que les deux premiers hydroxydes formés soient le plus souvent rencontrés :



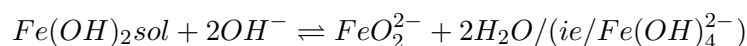
La même observation est faite pour le degré d'oxydation directement supérieur en milieu aqueux, Fe^{3+} qui peut être hydrolysé 3 fois. Là encore, les espèces à deux molécules d'eau sont les plus courantes :



Le degré d'oxydation +VI est pour sa part bien connu et FeO_4^{2-} est une espèce couramment étudiée en électrochimie pour ses applications en traitement des eaux. Il devrait rester le seul à être nommé ferrate et nous lui réserverons cette dénomination. La valeur de son potentiel chimique a été établie par Wood [189] et n'a jamais été démentie. On notera toutefois la différence de 145kJ/mol par rapport à la valeur retenue par Pourbaix [25]. Etant donnée la grande incertitude sur les données thermodynamiques pour cette espèce, elle n'a pas été intégrée dans le diagramme thermodynamique. Elle s'avère d'ailleurs instable dans les conditions étudiées de cette étude (cf. partie I, chapitre 6).

Hydrolyse poussée

Il a été noté que l'ion ferreux peut être hydrolysé une quatrième fois pour donner $Fe(OH)_4^{2-}$. Gayet et al. [190] présentent une étude de la réaction :

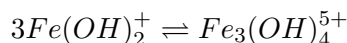
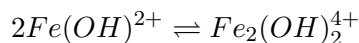


Etant donné le peu d'information concernant cette espèce peu stable en milieu très basique, elle n'a pas été retenue pour l'établissement des diagrammes.

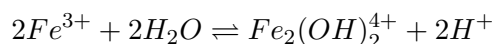
Il est possible d'hydrolyser également une quatrième fois l'ion ferrique, qui conduit alors à : $Fe(OH)_4^-$. Cette espèce a été très bien étudiée à partir de la dissolution d'hydroxyde de Fe^{III} en milieu basique. Diakonov et al. [191] déterminent sa présence en milieu basique par dissolution de l'hématite, calculant ainsi les données thermodynamiques pour cet ion. Ces mêmes auteurs décrivent la possibilité de former, à forte concentration en NaOH (> 5M) et haute température, une paire d'ion $NaFe(OH)_4^o$, mais aucune donnée fiable n'a été recensée (ni méthode de détermination analytique, ni données thermodynamiques). Les valeurs obtenues ou retenues par Bard [192] et Beverskog et Puigdomenech [32] concordent bien que venant de sources différentes, et diffèrent peu des résultats de Diakonov et al.[191]. On suivra

là encore les orientations de Beverskog et Puigdomenech[32].

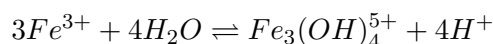
En milieu acide, il est possible de former des espèces "polynucléaires" à partir de $Fe(OH)^{2+}$ suivant un schéma réactionnel établi par analyse spectrophotométrique dans des conditions très précises (Milburn [193], Milburn et al. [194], Siddal et al. [195] et Sapiesszko et al. [196]) :



Les réactions étudiées par Sapiesszko et al. [196], qui donnent les constantes réactionnelles correspondantes, toujours en fonction de la force ionique, sont :



$\log K = -2.9$ à 25 degrés et $I=0$,



$\log K = -6.3$ à 25 degrés et $I=0$

Les données en fonction de la force ionique sont limitées et il s'avère délicat d'extrapoler ces résultats à toute force ionique, et ainsi de définir quelle est la valeur la plus appropriée pour notre étude. D'autre part, ce type de détermination par spectrophotométrie laisse une grande place à l'aléatoire de part la difficulté à distinguer nettement les pics d'absorption. On propose donc de prendre les valeurs de potentiels chimiques publiées recensées par Zemaitis [197], qui concordent avec celles de Beverskog et Puigdomenech[32]. Il est à noter que ces espèces sont absentes en milieu basique car $Fe(OH)_4^-$ est stabilisé.

Espèces au degré d'oxydation +IV et +VIII

Latimer mentionne les expériences de Grube et Gmelin [101] qui, sous certaines conditions, auraient formé FeO_3^{2-} , ion perferrite. Bray and Gorin [198] mentionnent une réaction de formation de FeO^{2+} en milieu fortement oxydant. On pourrait également former cet ion comme intermédiaire réactionnel lors de la réaction de l'iode sur les sels ferriques et les ferricyanures. Aucune donnée thermodynamique ne semble exister pour les composés $Fe(IV)$ mais ils ont été depuis formellement identifiés par spectrométrie Mössbauer par Kopelev et al. [199], qui a également revendiqué la synthèse de $Fe(VIII)$ en milieu basique ($pH=11$), par polarisation anodique du fer. Ces auteurs précisent que ces composés sont grandement instables.

5.1.2 Activité du solvant

Marshall et Franck [162] ont mesuré le produit ionique de l'eau à différentes températures et proposent sa loi de variation avec T en Kelvins :

$$\begin{aligned} \log(K_{w,NaOH}) = & -4,09 - 3,245 \cdot 10^3 \cdot T^{-1} + 2,23 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} - 3,98 \cdot 10^7 \cdot T^{-3} \\ & + (12,954 - 1,261 \cdot 10^3 \cdot T^{-1} + 8,56 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}) \cdot \log(\rho_w) \end{aligned}$$

où ρ_w est la densité de l'eau à la température d'intérêt en $g \cdot cm^{-3}$. On la détermine grâce, par exemple, à Kell [162] :

$$\rho_w = (999,84 + 16,94 \cdot T - 7,98 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 46,17 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 + 105,6 \cdot 10^{-9} \cdot T^4 - 280,54 \cdot 10^{-12} \cdot T^5) \cdot (1 + 16,88 \cdot 10^{-3} \cdot T)^{-1}$$

en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$. On peut alors déterminer $a(H^+)$, moyennant la connaissance des activités de l'eau et de l'ion hydroxyle :

$$a(H^+) = a(H_2O) \cdot K_w \cdot a(OH^-)^{-1}$$

➤ **Activité de l'eau dans la soude**

Balej [161] a étudié l'écart à l'idéalité des solutions de soude et de potasse à diverses concentrations et températures. Il reprend des résultats antérieures (mesures de Akerlöf et Bender [200] entre autres), qu'il compile ainsi pour l'activité de l'eau :

$$\log(a_{w(NaOH)}) = -0,01322m + 0,002542m^2 - 3,06 \cdot 10^{-5}m^3 + (1,5827m - 1,5669m^2 + 0,021296m^3) \cdot \frac{1}{T}$$

avec m la molalité en NaOH et T la température en Kelvin, pour des gammes de 2-25 mol/kg en soude et 273-473 Kelvins. Il propose de plus, pour la potasse :

$$\log(a_{w(KOH)}) = -0,02255m + 0,001434m^2 + (1,38m - 0,9254m^2) \cdot \frac{1}{T}$$

pour des gammes de 2-18 mol/kg en potasse et 273-473 Kelvins également.

➤ **Activité de l'ion hydroxyle.**

Le même auteur calcule un coefficient d'activité moyen dans la soude en fonction de T et de m :

$$\log(\gamma_{+/-}(NaOH)) = 176,3 - 139,9/T - 2,98 \cdot T + 0,02 \cdot T^2 - 7,65 \cdot 10^{-5}T^3 + 1,56 \cdot 10^{-7}T^4 - 1,68 \cdot 10^{-10}T^5 + 7,44 \cdot 10^{-14} \cdot T^6 - (0,14 - 86,97/T) \cdot m + (0,0013 - 0,886/T) \cdot m^2 - (0,149 + 101,44/T) \cdot \log m$$

pour les mêmes conditions que l'équation précédente. Dans la potasse, l'équation est :

$$\log(\gamma_{+/-}(KOH)) = 473,5 - 76,19/T - 8,17 \cdot T + 0,06 \cdot T^2 - 2,18 \cdot 10^{-4}T^3 + 4,57 \cdot 10^{-7}T^4 - 5,05 \cdot 10^{-10} \cdot T^5 + 2,29 \cdot 10^{-13} \cdot T^6 - (0,08 - 51,36/T) \cdot m + (0,443 - 0,886/T) \cdot \log m$$

A partir de ces équations, l'activité du proton est établie et permet de calculer le rapport d'activité $\frac{a_{H_2O}}{a_{OH^-}}$ nécessaire au calcul du pH et du potentiel électrochimique.

5.2 Éléments d'électrochimie sur l'oxygène en milieu alcalin

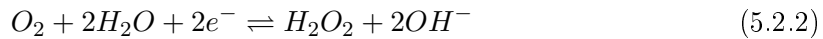
Cette annexe décrit quelques éléments importants de la littérature relatifs à l'électrochimie de l'oxygène en milieu alcalin.

Cinétique de réduction de l'oxygène en milieu alcalin

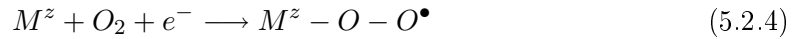
On s'intéresse dans ce cas à la réaction globale, écrite en milieu alcalin :



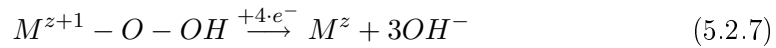
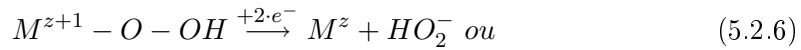
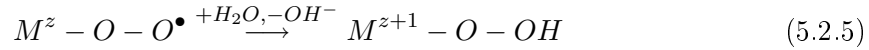
dont l'un des mécanismes possibles est :



Essayant de décrire plus précisément les deux étapes décrites ci-dessus, Fischer et Heitbaum [201] montrent que, quelles que soient les étapes considérées, l'étape limitante est le transfert de charge à l'oxygène pour produire l'espèce adsorbée O_2^- à la surface de l'électrode :



L'étape suivante de protonation, en limitation purement diffusionnelle, peut être décrite selon différents schémas, et les auteurs établissent le chemin réactionnel suivant sur une électrode de graphite en milieu KOH 0,1M (modèle de Pauling) :



L'étape finale suit la première proposition conduisant à la production de l'anion superoxide à 28°C selon les résultats des auteurs. Fabjan et al. [202] étudient la réaction dans KOH de 1 à 9M et à 20°C, et mettent en évidence les faibles propriétés electrocatalytiques du fer par rapport au nickel ou aux métaux précieux pour la réduction de l'oxygène. Ils mentionnent le rôle de la forte adsorption de l'anion hydroxyle OH^- à la surface du fer, défavorable à toute évolution de l'oxygène ainsi retenu. La pente de Tafel obtenue dans 9M KOH atteint en effet 160 mV/dec dans le domaine des fortes surtensions ($E < -0,17V/ENH$ avec $E_{O_2}^{eq} = -0,125V/ENH$).

Zagal et al. [203] justifient la difficulté à réaliser la protonation de HO_2^- en milieu alcalin pour donner le peroxyde H_2O_2 , en raison du pKa de ce couple, situé à 4.88. Ces auteurs sont parmi les premiers à mentionner un possible rôle de l'atome fer et de sa valence multiple +II/+III sur la réaction de réduction de l'oxygène. Zecevic et al. [204] montrent également qu'à pH=9,8 (milieu borate ou carbonate), la réduction de l'oxygène sur une électrode de fer permet le passage de 4 électrons pour produire OH^- . Néanmoins, dans le cas d'une électrode dépourvue d'oxyde, une faible proportion du courant conduit à la production de peroxyde d'hydrogène.

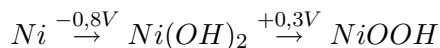
Sur une électrode de magnétite, Vago et al. [78] montre que la réaction de réduction de l'oxygène a lieu avec d'un échange de 4 électrons, après réduction des sites ferriques de surface Fe^{3+} en Fe^{2+} . Gojkovic et al. [87] étudient l'effet de la température sur la réduction de l'oxygène sur des électrodes de fer en présence de couches passives. La pente de

Tafel aux faibles densités de courant ($-0,8 < E < -0,5$ V/ENH) et à pH=14 passe ainsi de 69 mV/dec à 2°C à 92 mV/dec à 42°C, alors que le terme de Nernst vaut respectivement 57 et 64 mV/decade. Toutefois, les auteurs ne peuvent fournir les termes d'enthalpie et d'entropie d'activation en raison de la modification du mécanisme réactionnel et du coefficient de transfert α correspondant. Ce changement est dû en partie, selon les auteurs, à l'évolution du comportement des couches passives avec la température et le pH. Les termes de Tafel pour la réaction de réduction de l'oxygène sont souvent présentés suivant deux régimes ([205, 206, 207]) : l'un à faible surtension et faible flux de matière, mettant en oeuvre 4 électrons, et l'autre à plus forte surtension et pour un transfert de matière important, à 2 électrons.

Cinétique d'oxydation de l'eau en milieu alcalin : état de l'art

Nickel Miles et al. [86] étudient la réaction de dégagement d'oxygène sur du nickel poli à diverses températures et dans KOH 50%. A 150°C, la pente de Tafel s'élève à 54 et 185 mV/dec respectivement à faibles et fortes surtensions ¹³.

La densité de courant d'échange pour le domaine à faible densité de courant est de $1,8 \cdot 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$. L'effet de la température est très important puisque j_o augmente de 3 ordres de grandeur entre 80 et 264°C. Un tel effet est confirmé par Bocca et al. [208], qui mettent en évidence la formation d'un oxyde $\text{Ni}(\text{OH})_2$ dont l'activité électrocatalytique est faible pour le dégagement d'oxygène. Une fois cet oxyde converti en $\beta - \text{NiOOH}$, les propriétés de l'électrode de nickel sont à nouveau satisfaisantes. Kreysa et Hakansson [61] mentionnent une pente de Tafel de 81 mV/dec et $j_o = 3,35 \cdot 10^{-7} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ dans KOH 1M et 90°C pour le nickel, et détectent également sur les courbes intensité-potentiel les transitions :



Dans une publication qui fait référence, Hall [81] décrit les modifications, optimales en termes économiques, de surface des anodes en nickel qui permettent de diminuer la surtension. Plus précisément, il propose d'augmenter la rugosité du métal, c'est à dire le rapport entre la surface réelle et la surface géométrique apparente. Il étudie ainsi le revêtement de substrats (grille de nickel ou plaque d'inox) par l'élément nickel, sous forme plus ou moins divisée. Les meilleurs résultats sont obtenus pour des couches de nickel en poudre (épaisseur de $100\mu\text{m}$ présentant 50% de porosité) déposées sur inox, où la surtension s'élève à 0,21V à $0,1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, dans KOH 30% à 80°C. Il précise ([82]) que l'utilisation de l'inox comme support est possible en vue d'une application industrielle, étant donnée la formation d'un alliage Ni-Fe lors du frittage de la couche électroactive. Il n'observe aucune modification chimique ou électrochimique lors de tests conduits pendant 1600 heures. Il suggère toutefois de diminuer l'épaisseur du revêtement compte tenu de la faible influence de ce paramètre sur la surtension, et des économies engendrées par une telle décision. Wendt et Plzak [83] étudient les matériaux d'électrodes pour l'électrolyse de l'eau en milieu alcalin et mesurent un potentiel de 0,53V/ENH (à $0,1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$) pour une électrode de nickel mécaniquement activée dans KOH 50% à 110°C.

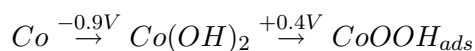
Schmidt et Wendt [209] précisent que les anodes actuellement utilisées pour l'électrolyse de l'eau en milieu alcalin sont en nickel, en raison de la grande durée de vie de ce métal et de son faible coût. Toutefois, une augmentation progressive de la surtension de cent millivolts est observée (à 120°C, dans KOH 40%, à 30-50bars et pour des densités de courant de $1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$). Ils proposent donc l'activation in-situ par ajouts de métaux de transitions dissous, notamment du fer. Leurs résultats montrent que les propriétés électrocatalytiques de

¹³La transition entre les deux domaines a lieu à $0,1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$.

ces métaux disparaissent rapidement, notamment en raison de leur réduction à la cathode. Tashlyksov [210] montre que l'ajout de quelques 2% d'atome d'argent implanté par un faisceau ionisé à 50keV permet de diminuer la surtension de plusieurs centaines de millivolts à $0,1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, ce qui est prometteur si l'on considère la stabilité chimique de l'argent en milieu basique.

Rôle du fer Dans son étude du rôle des impuretés fer, Corrigan [84] observe que la surtension pour le dégagement d'oxygène est grandement diminuée (quelques centaines de mV) dès que quelques ppm de fer sont ajoutés au film passif formé sur le nickel. Le fer semble être l'élément le plus électrocatalytique pour la réaction d'oxydation de l'eau, probablement en raison des propriétés de la liaison $Fe - OH_{ads}$. De plus, l'auteur ne détecte aucune désactivation après 100 heures de manipulation en présence d'impuretés fer. Kamnev et al. [85] démontrent le fort taux de recouvrement du nickel pur par un hydroxyde ferrique (accompagné d'une faible quantité de goethite) en milieu KOH 8M en présence de $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ de Fe(III) par analyse Mössbauer In situ. Aucune trace de fer à un degré d'oxydation supérieur à trois n'est détectée. Leurs résultats prévoient une amélioration de 75 mV à $0,1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ par rapport au cas du nickel pur. Kreysa et Hakansson [61] observent que l'utilisation d'une anode en fer métal conduit à une pente de Tafel de 59 mV/dec et $j_o = 2,3 \cdot 10^{-10} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, et à sa passivation en milieu alcalin.

Autres métaux Kreysa et Hakansson [61] mentionnent une transition similaire à celle observée sur le nickel pour le cobalt :



avec une pente de Tafel de 81 mV/dec et $j_o = 2,28 \cdot 10^{-7} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$. Ferreira et al. [211] proposent l'utilisation de nickel et cobalt co-déposés qui conduit à 54mV/dec et $3,6 \cdot 10^{-7} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Wendt et Plzak [83] étudient les matériaux d'électrodes pour l'électrolyse de l'eau en milieu alcalin, et mentionnent que l'utilisation de ruthénium permet de réduire le potentiel d'oxydation à 0,425V à $0,1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$. Les auteurs évoquent toutefois sa grande instabilité chimique dans la soude concentrée. De plus, l'utilisation de ruthénium n'est industriellement pas intéressante étant donné le coût élevé de ce métal précieux [212].

Fernandes et al. [213] étudient les propriétés électrocatalytiques de l'association cérium + ruthénium sur du titane dans NaOH 1M et à 25°C. Ils mesurent une diminution de la pente de Tafel en présence de cérium, qui atteint une valeur minimale de 60mV/dec en présence de 70 mol% de CeO_2 dans le domaine des fortes surtensions (le potentiel est alors de 0,75V/ENH à $0,1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$). La question de la stabilité du composé d'intérêt $Ru_{0,3}Ce_{0,7}O_2$ sur titane en milieu plus concentré et à plus haute température reste posée. Da Silva et al. [214] étudient la substitution du ruthénium dans RuO_2TiO_2 par de l'iridium ou le platine dans KOH 1M à 25°C. Dans le cas de l'iridium, le signal électrochimique semble stable tandis que la substitution par du platine s'avère inadaptée. Miao et Piron [215] étudient le ruthénium et l'iridium codéposé avec le nickel (concentration maximum en métaux précieux de 10%), et montrent l'intérêt potentiel de ces éléments. Le meilleur composé est obtenu avec le ruthénium, mais son instabilité en milieu alcalin ne permet pas une utilisation intensive. Jin et Ye [216] étudient le composite oxyde d'étain (SnO_2) / $CuCo_2O_4$ et l'oxyde de ruthénium RuO_2 sur un substrat de titane à 25°C. Le premier composé conduit à un potentiel de 0,305 V ($0,1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$) dans NaOH 25,4M contrairement au composé à base de ruthénium qui nécessite 0,455 V. Les tests, conduits pendant des durées significatives (>

20h) et à densité de courant élevée (jusqu'à $2 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$) n'ont pas révélé de modification des propriétés électrochimiques de l'anode.

Bockris et Otagawa [217] décrivent le mécanisme de dégagement de l'oxygène sur des pérovskites, ABO_3 (A est de la famille des Lanthanides, plus connus sous le nom de Terres Rares ; et B est un métal de transition de la première ligne), où, par exemple, $LaNiO_3$ dans 1M KOH à 25°C conduit à une pente de Tafel de 43 mV/dec et $j_o = 6,3 \cdot 10^{-9} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$. Wendt et Plzak [83] mentionnent le fait que les pérovskites ne permettent pas une grande diminution de la surtension dans les domaines de densité de courant industriellement appliqués.

5.3 Physico-chimie des surfaces solides

Cette annexe est un rappel des considérations physico-chimiques permettant la description des interfaces solide/liquide. Il présente également les éléments de la littérature relatif à l'application de ces théories à l'oxyde de fer hématite en milieu alcalin.

Rappel théorique

Généralités sur la surface cristalline d'un oxyde dans un liquide [1]

Spécificité de la surface. Dans des conditions anhydre, les atomes de fer à la surface des oxydes peuvent présenter un degré de coordination inférieur à 6, en raison par exemple de l'arrachement d'atomes d'oxygène. Ils sont alors considérés comme des acides de Lewis (espèce pouvant accepter une paire d'électrons) et peuvent réagir avec leur conjugués basiques, espèce donnant les électrons, par exemple l'ammoniac $NH_3(g)$ ou l'eau H_2O . Ainsi, en milieu aqueux, les atomes de fer de surface sont recouverts de groupements OH^- . L'ensemble formé est nommé groupement fonctionnel car il peut réagir grâce au doublet d'électrons lié à l'atome d'oxygène.

Coordination de l'eau. On conçoit aisément que les propriétés de surface, exprimées en termes de densité de groupes fonctionnels, dépendent grandement de la nature cristallographique de l'oxyde, donc de la face étudiée. On présentera plus loin le cas de l'hématite. Plus généralement, les groupements fonctionnels peuvent se lier à l'atome de fer de surface suivant quatre modes, présentés Figure 5.101. L'ensemble atome de fer - oxygène du réseau est considéré comme portant une charge $+1/2$.

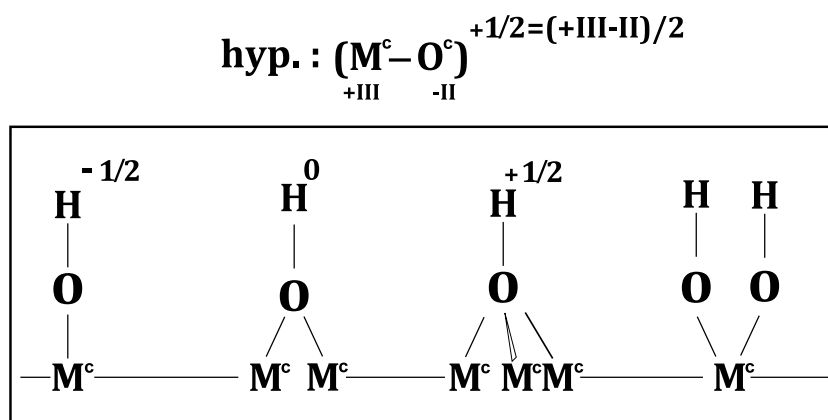


FIG. 5.101: Quatre groupements fonctionnels usuels obtenus par hydratation de la surface des oxydes.

Les résultats expérimentaux concernant la densité de sites en fonction de la face considérée et de l'oxyde sont difficiles à établir de façon définitive. En effet, les résultats varient beaucoup en fonction de la méthode utilisée pour la détermination des sites et du mode de préparation de l'oxyde [218]. Le fait est que la distribution non homogène des groupements en fonction des faces considérées conduira à différentes vitesses de réactions chimiques, comme le rappellent Langmuir et Whittemore [219].

Une méthode communément mise en oeuvre pour déterminer les propriétés de surface des oxydes, consiste à effectuer un dosage acide/base d'oxydes en suspension grâce à $NaOH$ ou HNO_3 . On définit alors le pH pour lequel la surface de l'oxyde est neutralisée, pH_{pzc} . Au delà de ce pH, la surface est recouverte de groupement OH^- .

La double couche électrique et son application aux particules en suspensions

[220]

La physique moléculaire permet la détermination des forces de répulsions et d'attraction qui existent en présence de deux particules chargées. Ces théories peuvent être appliquées aux ions et molécules, qui représentent alors des particules de rayon extrêmement petit et porteuses d'une charge. Suivant ce schéma, le mouvement des ions au sein de l'électrolyte va être modifié par la présence d'une surface chargée. Une électrode peut représenter cette surface, mais on a vu dans la paragraphe précédent qu'une particule d'oxyde adopte également une charge de surface. L'interface particule d'oxyde/électrolyte peut donc être décrite en utilisant la description courante adoptée pour l'interface électrode/électrolyte. Les trois modèles possibles, présentés schématiquement Figure 5.102, sont les suivants :

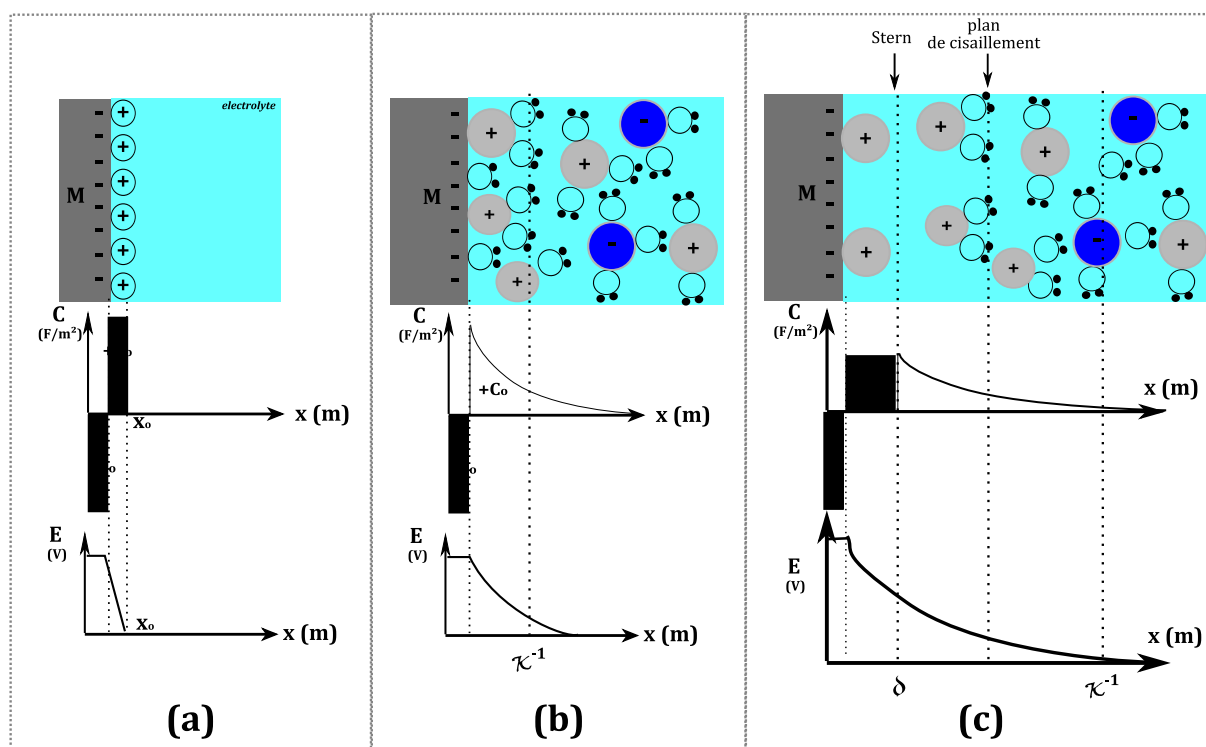


FIG. 5.102: Modélisation de l'interface solide/électrolyte suivant les théories de Helmholtz (a) ; Gouy-Chapman (b) et Gouy-Chapman-Stern (c).

1. *Modèle d'Helmholtz* - Figure 5.102 (a) Il s'agit de décrire de façon simple la présence d'ions de charge préférentielle (positive par exemple) en contact direct avec la surface étudiée. Ils sont considérés à l'état adsorbé. Un plan, appelé plan d'Helmholtz, est ainsi défini dans lequel se trouvent les ions de signe opposé à celui de la charge de surface. L'intégralité de l'interaction électrostatique est concentrée dans cette zone. Il apparaît alors deux couches de charges différentes à une distance x_0 . En terme électrique, on analyse le comportement de cette interface comme celui d'un condensateur de capacité C_0 . Cette capacité est indépendante de la concentration en électrolyte si il n'y a pas d'adsorption spécifique à la surface.
2. *Modèle de Gouy-Chapman* - Figure 5.102 (b) Ce modèle considère que les ions adsorbés ne sont pas seuls, puisqu'ils sont accompagnés de leur couche de solvation qui assure leur stabilité dans le sein de la solution (par exemple pour l'ion ferrique Fe^{3+} : $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$). Il apparaît, sous l'effet de l'agitation thermique, un gradient d'ions solvatés près de l'interface. L'effet des interactions est alors réparti entre l'effet proche

de la surface (plan d'Helmholtz) et l'effet de la diffusion. L'ensemble des phénomènes est pris en compte par la définition de la longueur de Debye, dans le cas des potentiels faibles. Notée κ^{-1} , elle représente la distance nécessaire pour observer une diminution du potentiel électrostatique de 74%. A 100°C dans un électrolyte aqueux symétrique 1 :1, on obtient, avec la concentration c_i^∞ en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ et ϵ_o et ϵ_r les permittivités respectivement de l'eau et du vide :

$$\kappa = \sqrt{\frac{(1.6 \cdot 10^{-19})^2 \cdot N_a}{\epsilon_o \cdot \epsilon_r \cdot kT} \cdot \sum_i z_i^2 c_i^\infty} = 6,46 \cdot 10^7 \cdot \sqrt{\sum_i z_i^2 c_i^\infty}$$

3. *Modèle de Gouy-Chapman-Stern - Figure 5.102 (c)* Le modèle précédent conduit à une très grande concentration en ions à la surface ce qui doit physiquement gêner stériquement non prise en compte. Cela provient du fait que l'on considère que les ions peuvent s'approcher jusqu'à toucher la surface (état adsorbé). Stern combine donc les deux modèles précédents en prenant en compte l'impossibilité physique de trouver des ions solvatés dans le plan de Helmholtz. Un premier plan, dit de Stern (δ), est défini, dans lequel les ions adsorbés sont exempts de couche de solvation (ils sont "secs"), d'une épaisseur qui est de l'ordre du rayon atomique de l'ion. C'est entre ce plan et la fin de la couche diffuse (modèle précédent) que s'effectue le glissement des couches de fluide en écoulement sur la particule.

Cas de l'hématite en milieu basique

Chimie de surface Le pH_{pzc} de l'hématite varie en fonction du mode de préparation de l'oxyde (notamment de la surface spécifique du solide étudié) et de l'électrolyte support, mais une valeur de l'ordre de 8,5 [221, 222] est communément proposée. Cette valeur diminue avec l'augmentation de température [223, 224]. La densité et la nature des groupes de surface varient selon les faces, comme recensé par Barron et Torrent [225]. On retient un ordre de grandeur de $3 \cdot 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$ d'ions hydroxyle [226]. En présence d'ions Fe^{II} , Ligier et al. [221] prévoient une diminution de la charge (en valeur absolue), en raison de la formation d'un complexe $\text{Fe}^{III}\text{Fe}^{II}\text{OH}$ dans la sphère interne. Il est possible d'observer, dans la gamme de pH 7-9, l'autoprécipitation de la magnétite à la surface de l'hématite [144]. Cette propriété d'adsorption des cations est notamment utilisée pour récupérer des cations de métaux lourds dans le traitement des eaux polluées. De plus, il s'avère que les carbonates ont également une grande affinité pour les surfaces d'oxydes de fer comme présenté par Hiemstra et Van Riemsdijk [227]. Ces mêmes auteurs mentionnent une couche de Stern d'une épaisseur de 0,4 nm environ, ce qui est confirmé par simulation moléculaire par Rustad et al. [228] et dans la revue bibliographique de Sverjenski [229]. La capacité de charge de la couche de Stern (C_o) varie entre 0,9 et $1,7 \text{ F} \cdot \text{m}^{-2}$.

Interface oxyde/électrolyte Dans les conditions très alcalines à l'étude, la charge de surface de l'hématite est donc largement négative, ce qui impose un environnement de cations pour la neutraliser au delà du plan de Helmholtz. Ce sont les ions sodium qui neutralisent cette charge [230], sous la forme d'ions hydratés. Les propriétés de cette couche diffuse peuvent être calculées et permettent de préciser la longueur de Debye. En prenant en considération la concentration de 18M de l'électrolyte, on obtient $\kappa^{-1} = 0,8 \text{ nm}$. La surface de l'oxyde hématite en milieu basique peut donc être schématiquement décrite suivant [231] :



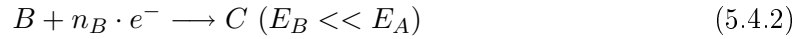
On constate que l'importante concentration en électrolyte a pour effet de comprimer la double couche. Cela signifie que le gradient d'électrolyte est très localisé et que les distances

d'interaction particules/particules sont très faibles. Dans ce cas, et pour les particules sub-microniques, les interactions sont régies par la théorie de Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek (DLVO). Il s'agit alors de déterminer la somme des forces de répulsion dipolaires, issues de la double couche, et des forces d'attraction électrostatiques de Van Der Waals. De façon générale [232], une forte concentration en électrolyte est défavorable à la stabilité d'une suspension colloïdale, puisqu'elle tend à permettre une floculation des particules. Pour éviter ce phénomène, on considère que la distance minimale d'approche des particules doit rester supérieure à l'épaisseur du plan de Stern, pour assurer un écrantage des charges électromagnétiques entre particules. Toutefois, ce cas idéal qui évite le rassemblement des particules entre elles, peut être modifié par la présence de silice [233], d'un champ magnétique ou de tensioactifs [234] à température ambiante.

La coagulation hétérogène (sur une surface autre que celle de l'oxyde) dépend de la force ionique du milieu, de la probabilité de contact avec la surface et du taux de recouvrement de cette dernière. Sur de l'acier, l'adhésion est maximum pour un pH de 7 [235]. Le phénomène peut être accentué en présence d'un champ magnétique.

5.4 Relation entre les densités de courant limite dans le cas de deux réactions successives

Soit les réactions consécutives :



La densité de courant limite pour la réaction (5.4.1) est :

$$j_A = -n_A \cdot F \cdot k_L \cdot C_b^A \quad (5.4.3)$$

où C_b^A est la concentration en A dans le sein de l'électrolyte et k_L est le coefficient de transfert de matière vers l'électrode. La densité de courant pour la réaction (5.4.2) est :

$$j_B = -n_B \cdot F \cdot K_R^B \cdot C_s^B \quad (5.4.4)$$

avec

$$K_R^B = k_B^o \cdot \exp^{-\beta_B \cdot \eta}$$

où k_B^o est la constante cinétique pour la réaction (5.4.2),

$$\beta_B = \frac{\alpha_R^B \cdot n_B^{lim}}{R \cdot T}$$

α_R^B est le facteur de symétrie, n_B^{lim} est le nombre de moles d'électrons échangés dans l'étape limitante, η le potentiel de l'électrode et C_s^B la concentration en B à la surface de l'électrode. Le bilan matière sur B, crée par la réaction (5.4.1), atteignant l'électrode par transfert de matière, et consommé dans la réaction (5.4.2) en régime permanent conduit à :

$$k_L \cdot C_b^A + k_L \cdot (C_b^B - C_s^B) = K_R^B \cdot C_s^B$$

La concentration en B à l'électrode est alors, pour une surtension suffisamment cathodique :

$$C_s^B \simeq \frac{k_L}{K_R^B} \cdot (C_b^B + C_b^A)$$

et l'équation 5.4.4 devient :

$$j_B = -n_B \cdot F \cdot k_L \cdot (C_b^B + C_b^A) \quad (5.4.5)$$

Cette équation implique que le rapport entre j_A et j_B est directement égal au nombre d'électrons échangés pour les deux réactions, si la concentration en A est plus grande que celle en B dans le sein de la solution.

5.5 Localisation et aspect des zones de formation de la magnétite

Cette annexe présente les principaux résultats relatifs à l'observation des particules réduites individuellement sur une cathode fixe. Elle décrit les zones de formation de la magnétite au sein des particules, telle qu'elles apparaissent lors de l'observation en coupe des particules.

5.5.1 Identification de la magnétite

Il est possible d'observer les différentes phases présentes dans un échantillon de minerai après sa réduction grâce à la microscopie optique grâce à la différence de pouvoir réflecteur des oxydes [172], mais la faible profondeur de champ obtenue par cette technique limite la qualité des clichés obtenus. Grâce à la microscopie optique à balayage, une plus grande profondeur de champ est accessible, ce qui permet de s'affranchir davantage des différences de niveau au sein du solide, et de réaliser des clichés plus détaillés. L'observation est alors réalisée en électrons rétrodiffusés et les différences de poids moléculaire moyen (contraste atomique) permettent de distinguer les phases, ici l'hématite, la magnétite et le fer métallique. De plus, les différences de composition élémentaire en oxygène et en fer peuvent être établies suivant le rapport massique fer/oxygène, qui présente les valeurs suivantes dans le cas d'une composition homogène :

➤ Pour l'hématite, Fe_2O_3 :

$$\%O_{hem} = \frac{n_O \cdot M_O}{n_{hem} \cdot M_{hem}} = \frac{3 \cdot 16}{159,7} = 0,3 \quad (5.5.1)$$

$$\%Fe_{hem} = \frac{n_{Fe} \cdot M_{Fe}}{n_{hem} \cdot M_{hem}} = \frac{2 \cdot 55,85}{159,7} = 0,7 \quad (5.5.2)$$

$$donc \left(\frac{O}{Fe} \right)_{hem} = 0,43 \quad (5.5.3)$$

➤ Pour la magnétite, Fe_3O_4 :

$$\%O_{mag} = \frac{n_O \cdot M_O}{n_{mag} \cdot M_{mag}} = \frac{4 \cdot 16}{231,6} = 0,28 \quad (5.5.4)$$

$$\%Fe_{mag} = \frac{n_{Fe} \cdot M_{Fe}}{n_{mag} \cdot M_{mag}} = \frac{3 \cdot 55,85}{231,6} = 0,72 \quad (5.5.5)$$

$$donc \left(\frac{O}{Fe} \right)_{mag} = 0,38 \quad (5.5.6)$$

Pour l'hématite, le rapport $\left(\frac{O}{Fe} \right)$ est donc 1,13 fois plus élevé que dans la magnétite. Une analyse EDS locale a été menée pour déterminer la composition de chacune des phases afin de définitivement valider leur identification. Les résultats présentés ont été obtenus de façon reproductible, même si les variations d'orientation des grains de magnétite faussent parfois les résultats. La Figure 5.103 présente les résultats obtenus dans une zone où la magnétite entoure l'hématite. Si les rapports $\left(\frac{O}{Fe} \right)$ ne permettent pas de retrouver ceux prédis pour les phases pures (une perte de signal ou la non quantification d'un élément qui contiendrait de l'oxygène peut expliquer cette différence), le rapport $\left(\frac{O}{Fe} \right)$ est bien 1,13 fois plus élevé dans les grains d'hématite que dans la magnétite. Dans les clichés suivants obtenus en électrons rétrodiffusés (QBSD), les phases suivantes sont ainsi identifiées :

➤ les zones majoritaires, présentant des grains homogènes, de faible porosité, aux dimensions et formes variées et d'une couleur grise sont de l'hématite,

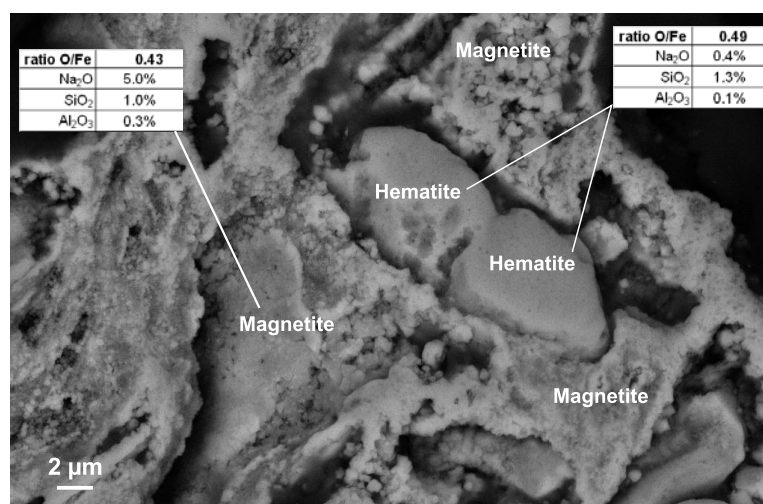


FIG. 5.103: Analyse élémentaire type EDS de la magnétite et l'hématite. Image en électrons rétrodiffusés (QBSD).

- la magnétite apparaît en gris clair, comme rappelé sur la Figure 5.103,
- le fer métallique est caractérisée par une couleur blanche très intense.

5.5.2 Caractéristiques de la magnétite produite

La magnétite produite, en comparaison avec l'hématite initiale, présente un enrichissement en sodium notable d'un facteur 10 (cf. Figure 5.103). Cette teneur en sodium est à associer à la présence d'électrolyte, qui a vraisemblablement pu pénétrer dans le coeur de l'oxyde.

Comme prévu par les différences cristallographiques entre les phases hématite et magnétite [182], la magnétite produite est finement divisée, et présente une microporosité plus importante que l'hématite initiale, illustrée en Figure 5.104.

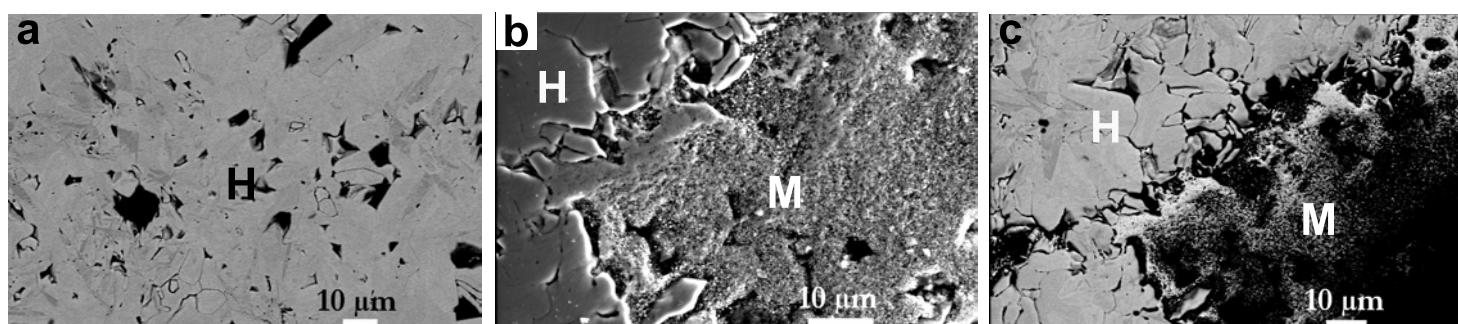


FIG. 5.104: Structures de l'hématite et de la magnétite observée au MEB. Clichés (a) et (c) obtenus en électrons rétrodiffusés.

5.5.3 Localisation de la magnétite

Les observations effectuées sur une dizaine d'échantillons, obtenus dans des conditions d'électrolyse identiques, conduisent à distinguer deux zones distinctes de formation de la magnétite, présentées macroscopiquement sur la Figure 5.105 :

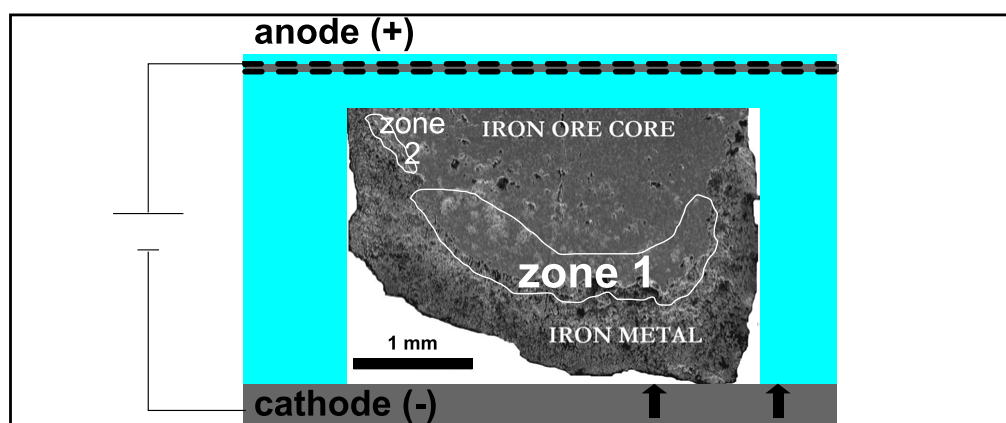


FIG. 5.105: Principales zones de production de la magnétite à l'issue d'une manipulation.

- ZONE 1 : Localisée dans les zones confinées, par exemple dans les macroporosités de la particule initiale ou du côté de la cathode, la magnétite se situe alors entre la couche de fer métallique produite de plusieurs microns et le coeur hématite,
- ZONE 2 : La magnétite est située à proximité de la zone où la surface externe de fer métallique est produite à la périphérie de la particule d'oxyde, c'est-à-dire proche de l'interface entre la particule d'oxyde et l'électrolyte.

5.5.4 Observation de la magnétite produite dans la zone 1

Description

Ces zones sont réparties de façon précise à l'échelle de la particule, puisque localisées dans le coeur de l'oxyde, et non près de l'interface initiale électrolyte/surface de la particule. Deux localisations de la magnétite sont distinguées.

La première, présentée sur la Figure 5.106, est dans la zone confinée entre l'oxyde hématite et la cathode, plus précisément entre la pellicule de fer métallique et l'hématite. La magnétite possède une dimension de plusieurs dizaines de microns et est produite entre la cathode et le coeur de l'oxyde, du côté de la cathode. C'est la seule zone où la magnétite est observée à proximité du fer métallique, bien qu'elle ne soit pas en contact à proprement parler (cliché b). L'épaisseur de pénétration est de l'ordre de la dizaine de microns (cliché c) et des grains complets d'hématite convertis en magnétite sont observés. La magnétite se situe préférentiellement le long des joints de grains de l'hématite et présente une microporosité au contact avec cet oxyde (cliché d).

La seconde forme de magnétite est formée dans la porosité initiale de l'oxyde, dans des cavités d'une dimension caractéristique de quelques centaines de microns (Figure 5.107, clichés a, b et c). La microporosité de la magnétite produite est plus visible que dans les zones précédemment décrites (clichés d et e). La réaction semble progresser aux joints de grains (cliché f).

Bilan

La majeure partie de la magnétite est observée dans cette zone 1, qui présente des particularités chimiques et électrochimiques. Dans ces porosités macroscopiques, confinées entre la cathode et l'oxyde hématite isolant, les réactions électrochimiques sont difficiles car la chute ohmique engendrée par la porosité est importante. De plus, le renouvellement

de l'électrolyte en milieu stagnant est limité dans les porosités, ce qui entraîne vraisemblablement des modifications de concentrations en espèces ioniques, par exemple en ions fer. Ainsi, si les observations de la zone 1 permettent de mieux décrire l'interface hématite/magnétite et la microstructure de la magnétite produite, il faut garder à l'esprit la spécificité de cette configuration, assez éloignée par exemple du cas de la réduction d'une particule unique de $10\ \mu m$.

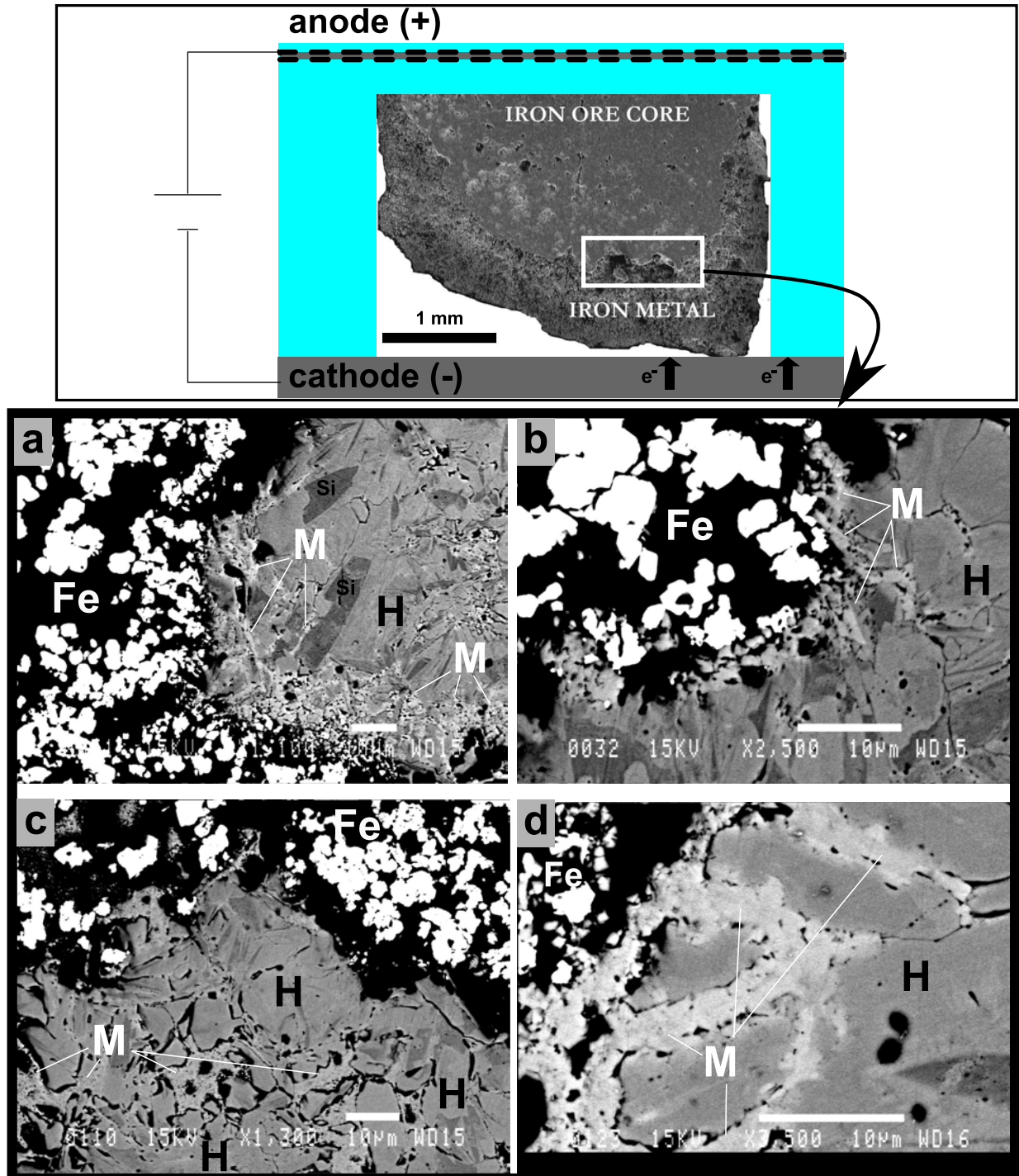


FIG. 5.106: Observation de la magnétite en zone 1 - Magnétite dans les microporosités.

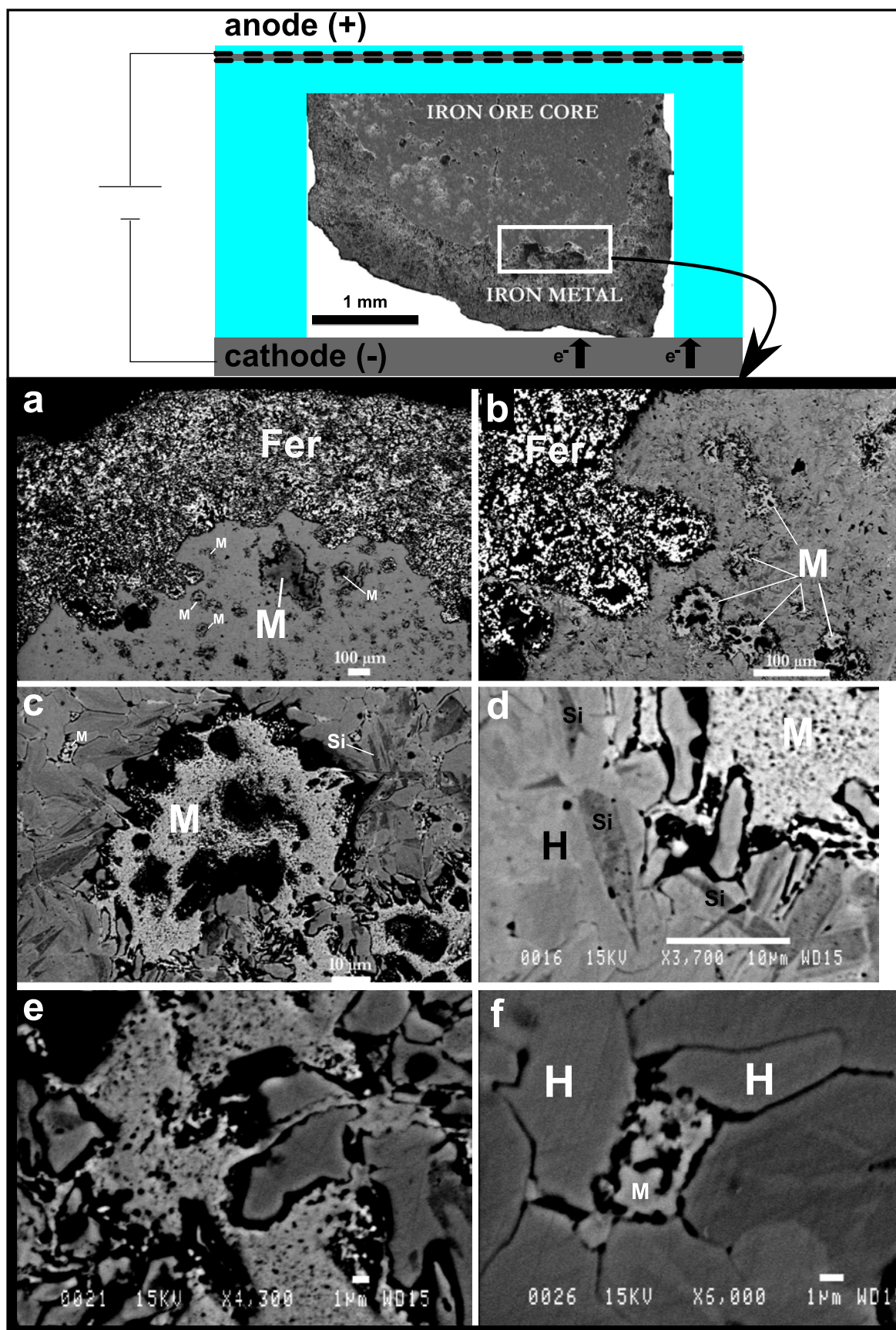


FIG. 5.107: Observation de la magnétite en zone 1- Interface Fer métallique/Oxyde hématite.

5.5.5 Observation de la magnétite dans la zone 2

Description

La Figure 5.108 recense les microstructures caractéristiques de l'interface fer/magnétite/hématite. Les zones observées sont proches du front de progression macroscopique de la réaction, c'est-à-dire le long de la surface externe d'une particule. Dans ces zones, la magnétite n'est pas observée directement en face du fer métallique sur la périphérie (cliché b). En revanche, les grains d'hématite possèdent une forme similaire à celle adoptée par le dépôt de fer métallique (cliché c), conduisant à une homothétie illustrée sur la Figure 5.109. La magnétite est formée préférentiellement dans les porosités, comme présenté sur le cliché c, où les trois phases présentent une configuration surprenante : le fer est du côté de l'électrolyte, face à l'hématite dont la structure est révélée et modifiée par la réaction (les joints de grains sont apparents), tandis que la magnétite, sous forme très divisée est formée à l'intérieur d'une macroporosité, de l'autre côté de l'hématite, vers le coeur. Par endroits, la magnétite est produite face à l'électrolyte, mais la pellicule de fer métallique n'est alors pas observée (cf. cliché d). La phase magnétite peut alors s'étendre sur des dimensions importantes, et se situe dans des macropores (dimension $> \mu m$). Sa forme s'apparente à celle observée dans les zones de type 1 (cliché e et f).

Bilan

Dans la zone 2 de progression du fer métallique le long de la surface, proche du sein de l'électrolyte, la teneur en magnétite est visiblement plus faible que dans la zone 1. Lorsqu'elle est observée, sa dimension caractéristique est petite et il semble qu'elle ne soit jamais en contact avec le fer métallique produit. Il faut prendre garde à une possible disparition de la phase magnétite au polissage, qui pourrait nuancer ces conclusions. Néanmoins, ces modifications au polissage ne peuvent modifier la dimension maximale de la couche de magnétite observée entre l'hématite et le fer métallique, qui reste de l'ordre du micron.

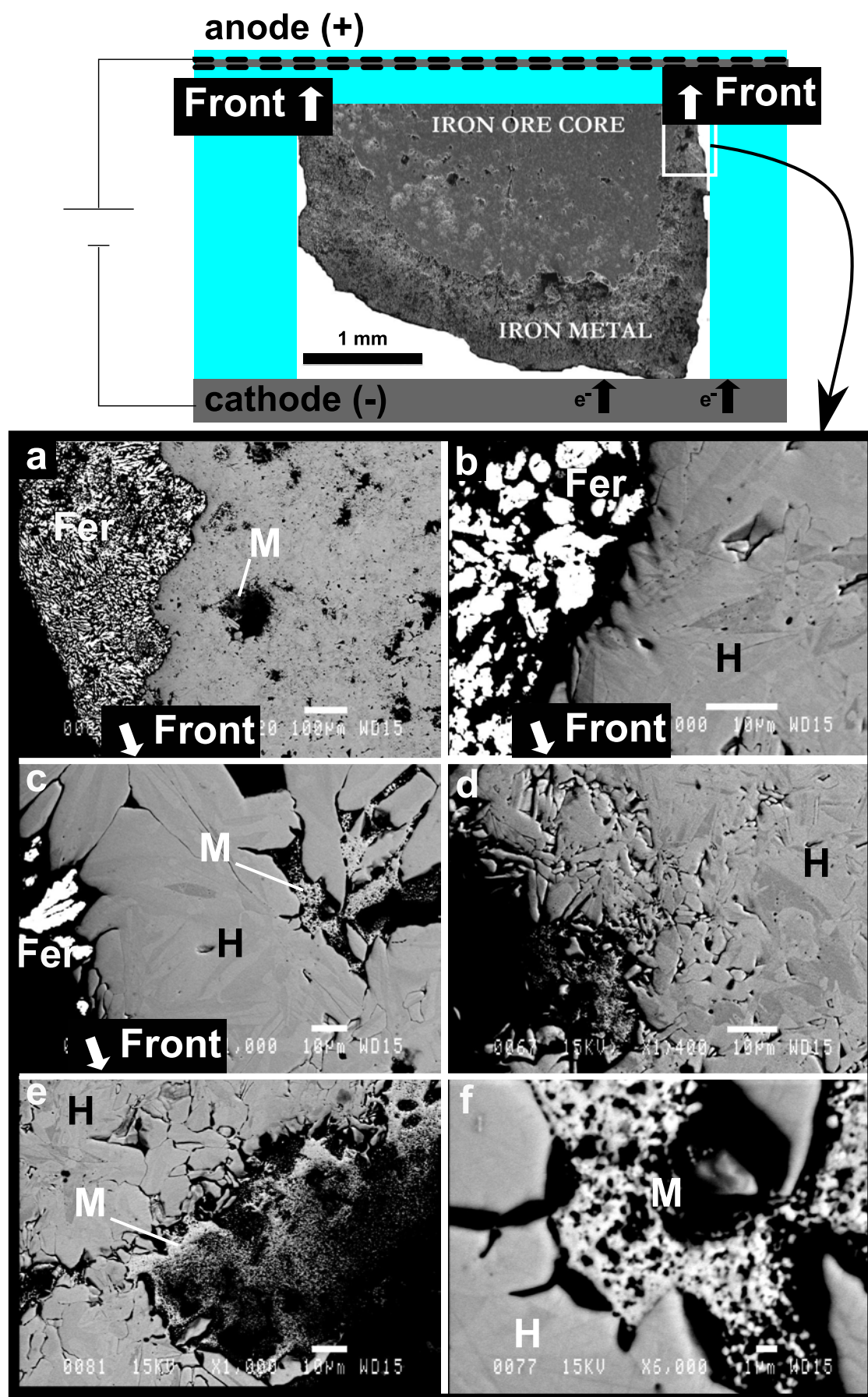


FIG. 5.108: Observation de la magnétite en zone 2.

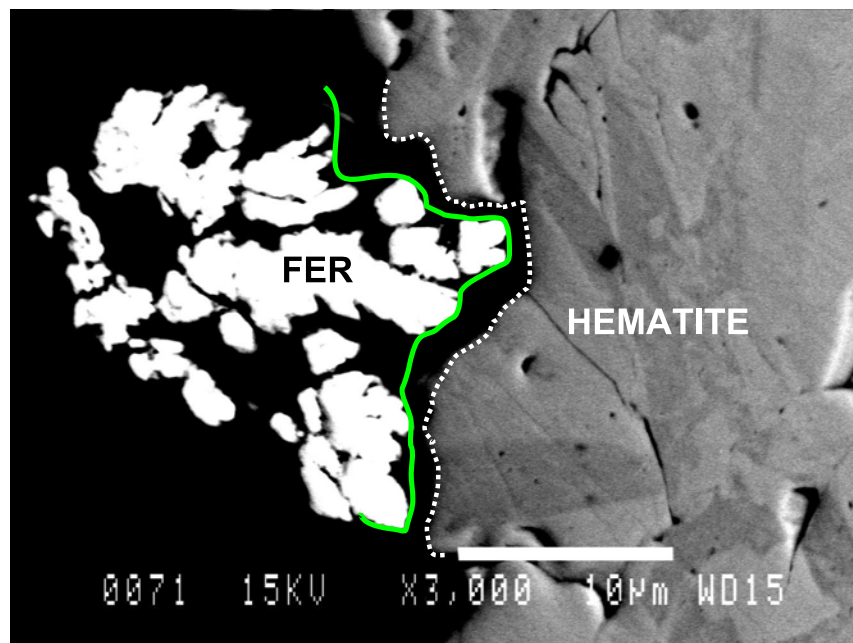


FIG. 5.109: *Similitude géométrique entre le fer et l'hématite.*

5.6 Chronoampérogrammes

Les Figures 5.110 et 5.111 recensent quelques résultats obtenus lors de la réduction des particules de diverses tailles, sur des cathodes de diamètres différents, pour des durées de manipulations également variées. Etant donné le mode de réduction de la particule, on présente souvent les courbes $I = f(t)$ sous la forme $I/m_p = g(Q/Q_o)$ où Q_o est calculé selon :

$$Q_o = \frac{m_{particule}}{M_{hematite}} \cdot 6 \cdot F = 3630C \cdot g_{hematite}^{-1} \quad (5.6.1)$$

Les tracés prennent alors l'aspect présenté sur les Figures 5.112 et 5.113.

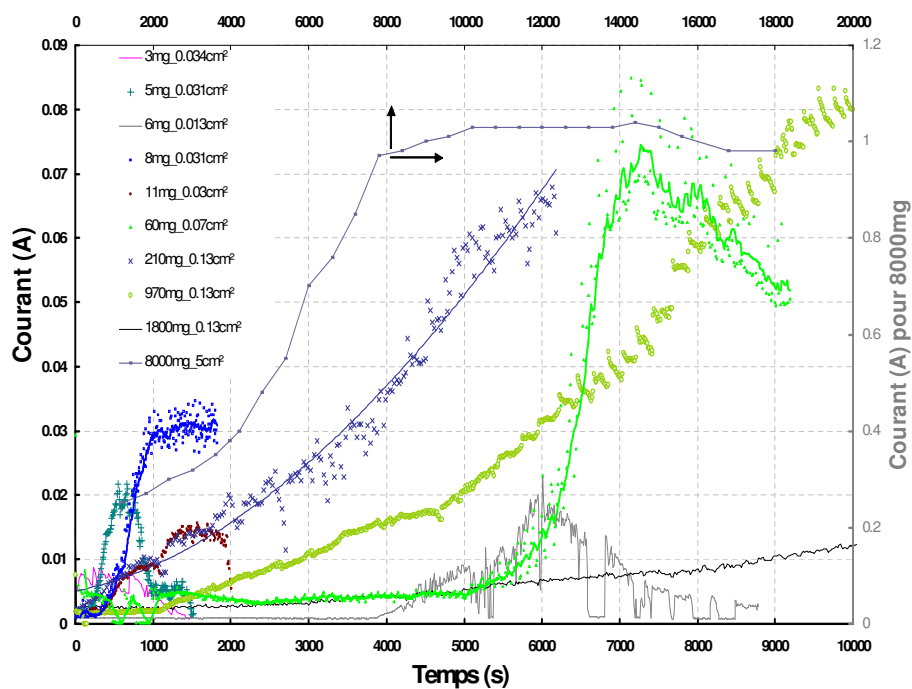


FIG. 5.110: Evolution du courant lors de l'application de $-1,2V/ENH$. (En légende sont précisées m_p et $S_{electrode}$)

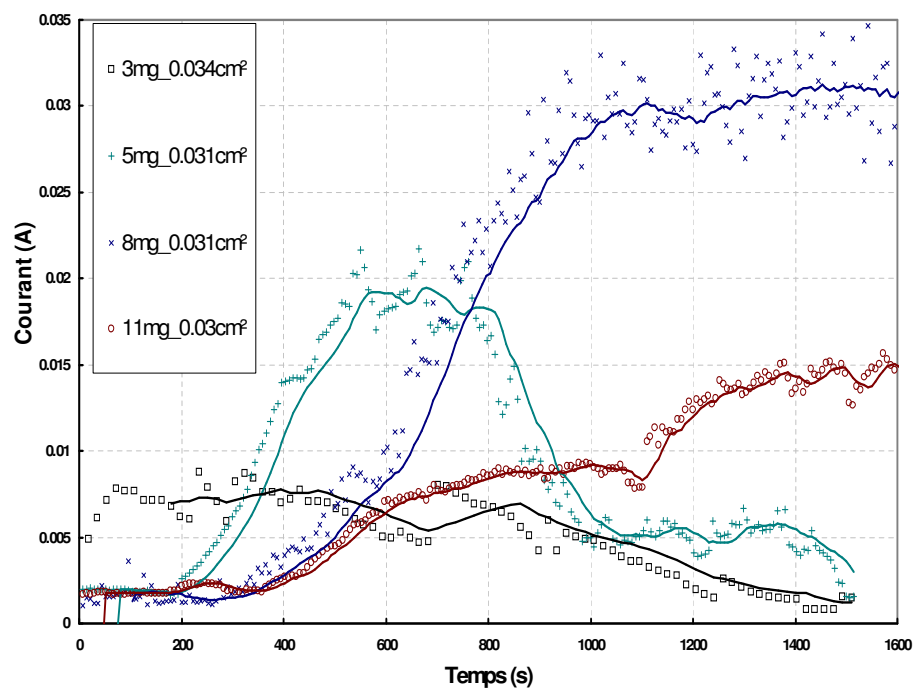


FIG. 5.111: Détail : Evolution du courant lors de l'application de $-1,2V/ENH$ pour les plus petites particules. (En légende sont précisées m_p et $S_{electrode}$)

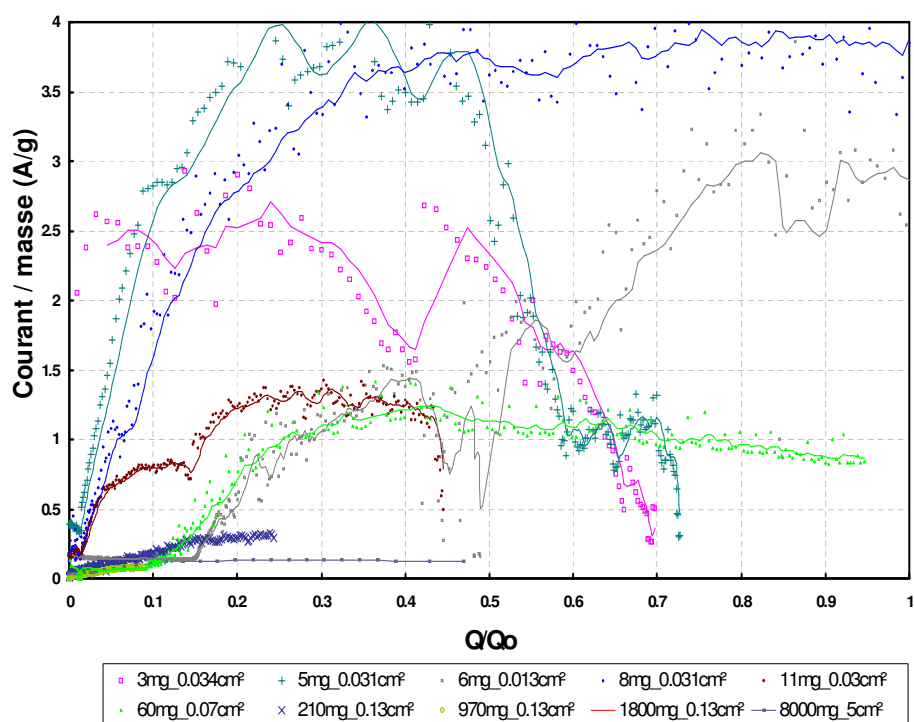


FIG. 5.112: Evolution du courant lors de l'application de $-1,2V/ENH$ en fonction de l'avancement. (En légende sont précisées m_p et $S_{electrode}$)

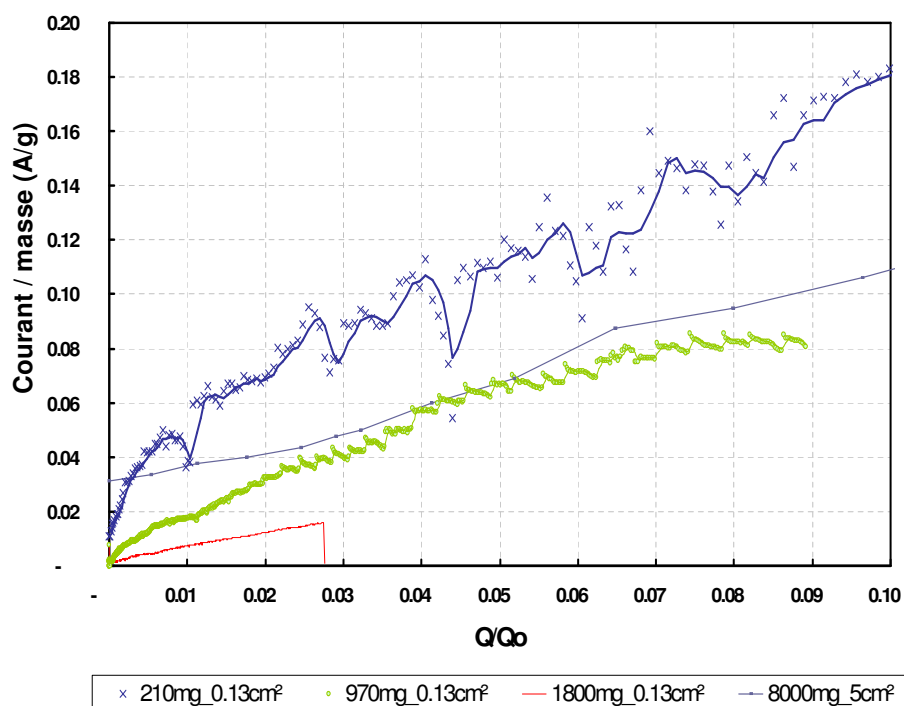


FIG. 5.113: Détail : Evolution du courant lors de l'application de $-1,2V/ENH$ pour les plus grosses particules en fonction de l'avancement. (En légende sont précisées m_p et $S_{electrode}$)

Table des figures

1.1	Chronologie des découvertes majeures pour l'électrodéposition des métaux en milieu aqueux [9]	12
1.2	Classification périodique des éléments : l'électrolyse en milieu aqueux est une étape clef des procédés de production ou d'utilisation des métaux encadrés en noir. En encadré clair (rouge) est souligné le métal le plus produit par électrolyse, en milieu sels fondus. Les cercles présentent les métaux pour lesquels aucun procédé d'électrodéposition n'a été découvert.	13
1.3	Données sur la production de métaux par électrolyse. [7, 8, 10, 11]	14
1.4	Configuration d'une cellule d'électrolyse des métaux en milieu aqueux dite à plaques parallèles verticales. (d'après [12] et ©Intec)	14
1.5	Configuration d'une cellule de production continue de dendrites de cuivre ©Intec	16
1.6	Configuration d'une cellule d'électroformage du fer type Elofoil ©CRM	16
1.7	Configuration d'une cellule d'électrolyse de l'aluminium à anode précurée [13]	17
3.1	Espèces ioniques en équilibre avec $Fe(OH)_2$ et $FeOOH$ à 25°C. [1]	26
4.1	Conductivité d'un mélange eau-soude à 100°C [49].	31
4.2	Variation du nombre de Stokes pour une particule d'hématite en fonction du diamètre dans un mélange eau-soude à 50% et 100°C, pour quatre vitesses d'écoulement : $10^{-3} m \cdot s^{-1}$ (cercles), $10^{-2} m \cdot s^{-1}$ (pointillés fin), $0,1 m \cdot s^{-1}$ (pointillés) et $1 m \cdot s^{-1}$ (trait épais)	36
4.3	Vitesse terminale de chute libre d'une particule (<i>courbe en trait plein</i>) et d'un nuage de particules d'hématite à trois fractions volumiques (7% : <i>trait fin et rond</i> ; 16% : <i>trait interrompu et croix</i> ; 40% : <i>pointillé et ronds pleins</i>) en fonction du diamètre de particule dans un mélange eau-soude à 50 % massique et 100°C	37
5.1	Résultats cinétiques pour les réactions du solvant sur le fer (cathode) et le nickel (anode). A droite, l'oxydation de l'eau en oxygène [86], au milieu, la réduction de l'oxygène en eau [87] et à gauche la réduction de l'eau en hydrogène [61].	46
6.1	Conversion chimique des oxydes par l'hydrogène produit électrochimiquement.	57
6.2	Densité de courant pour la réduction des oxydes par l'hydrogène, pour $d_p = 10\mu m$. LOSANGE : <i>Conversion hématite/magnétite</i> . CROIX : <i>Conversion magnétite/fer</i> . (T=400°C)	57
6.3	Densité de courant maximale pour la réduction des oxydes par l'hydrogène, pour $d_p = 10\mu m$. TRAIT INTERROMPU : <i>Conversion hématite/magnétite</i> . TRAIT PLEIN : <i>Conversion magnétite/fer</i>	58

1.1	Algorithme général du programme.	70
1.2	Diagramme E-pH du fer à 25°C ($10^{-6}M$). d'après D.C. Silverman	72
1.3	Potentiel (a) et pression partielle d'oxygène (b) nécessaires à la réduction des oxydes de fer (+II) et (+III/+II) en fer dans un mélange eau-soude à 50% massique. <i>Les activités de l'eau et des solides ont été considérées comme unitaires.</i>	74
1.4	Pression partielle d'oxygène (à gauche) et potentiel (à droite) nécessaires à la réduction des oxydes de fer (+III) en fer pour un mélange eau-soude à 50%. <i>Les activités de l'eau et des solides ont été considérées comme unitaires.</i>	74
1.5	Diagrammes E-pH du fer à 25°C et 100°C, tracés pour une activité totale en espèce dissoute de $10^{-6}mol \cdot kg^{-1}$. Le pH est celui à la température d'étude et le potentiel est en référence à l'électrode normale à hydrogène à la température étudiée. Tracé obtenu pour $\frac{a_{Fe^{III}}}{a_{Fe^{II}}} = 1$	76
1.6	Diagramme E-pH du fer à 100°C, tracé pour une activité totale en espèce dissoute variant de 10^{-6} à $10^{-2} mol \cdot kg^{-1}$. Le pH est donné à 100°C et le potentiel est en référence à l'électrode normale à hydrogène à la température étudiée. Tracé obtenu pour $\frac{a_{Fe^{III}}}{a_{Fe^{II}}} = 1$	77
1.7	Variation de l'activité de l'eau (a) et du proton (b) en fonction de la concentration en soude, à 20 (trait fin pointillé), 50 (trait pointillé épais) et 110°C (trait épais) (ref. [161]).	79
1.8	Potentiel thermodynamique de dégagement de l'hydrogène (en bas) et d'oxygène (en haut) en fonction de la concentration en soude, à trois températures.	79
1.9	Ecart entre le potentiel de réduction de l'eau et de l'hématite en fonction de la concentration en soude.	80
1.10	Evolution des potentiels pour la réduction des oxydes en fonction de la concentration à 110°C.	80
1.11	Solubilité de l'hématite dans un mélange eau-soude à 50% massique en fonction de la température.	82
1.12	Potentiel électrochimique pour la réduction des ions fer (+II) en fonction de leur concentration, à 110°C et 50% massique de soude avec $a_{H_2O} = 0,15$, $a_{H^+} = 10^{-14,98}$ et une activité de $1,1 \cdot 10^{-4}mol \cdot L^{-1}$ en ions fer ^{+III}	83
1.13	Conditions de précipitation chimique de la magnétite en fonction de l'activité en ions fer (+II) et (+III) à 110°C et 50% massique de soude avec $a_{H_2O} = 0,15$ et $a_{H^+} = 10^{-14,98}$	84
1.14	Diagramme potentiel - activité en ions fer en équilibre avec la magnétite à 110°C et 50% massique de soude avec $a_{H_2O} = 0,15$ et $a_{H^+} = 10^{-14,98}$	85
1.15	Bilan des équilibres électrochimiques et chimiques à 110°C dans un mélange $NaOH - H_2O$ à 50% mass. avec $a_{H_2O} = 0,15$ et $a_{H^+} = 10^{-14,98}$	85
1.16	Quantité d'énergie électrique minimale pour réaliser la décomposition de l'hématite en fer par électrolyse à 25°C.	89
1.17	Forme d'énergie nécessaire pour réaliser l'électrolyse de l'hématite en fer à 25°C.	89
2.1	Equilibres électrochimiques et chimiques de l'élément fer dans NaOH 50 % à 110°C.	92
2.2	Cellule d'électrolyse utilisée.	93
2.3	Configuration utilisée pour étudier les ions en équilibre avec l'hématite.	95

2.4	Voltampérogramme d'un disque de graphite à 1000 tr/min dans un mélange eau-soude à 50% massique contenant $2,46 \cdot 10^{-3} M$ d'ions fer. T=110°C. Vitesse de balayage de $10 mV \cdot s^{-1}$	96
2.5	Influence de la vitesse de rotation du disque de graphite sur les voltampérogrammes dans un mélange eau-soude à 50% massique contenant $2,46 \cdot 10^{-3} M$ d'ions fer. T=110°C. Vitesse de balayage de $2 mV \cdot s^{-1}$	98
2.6	Tracé de Koutecky-Levich pour le plateau C1 de la Figure 2.5, à deux potentiels.	99
2.7	Surface de la cathode en graphite après chronoampérométrie à -1,25 V/ENH.	100
2.8	Configuration utilisée. V=400 mL.	101
2.9	Concentration en ions fer en fonction du temps. 12 g. de poudre de Fe_3O_4 , 50% NaOH, 110°C.	101
2.10	Configuration utilisée. V=400 mL.	102
2.11	Concentration en ions fer en fonction du temps. Electrode en Fe_3O_4 , NaOH 50% et à 110°C, Surface exposée de $1 cm^2$	102
2.12	Surface de la magnétite avant (a) et après (b) son séjour dans l'électrolyte. Surface exposée de $1 cm^2$	103
2.13	Evolution des potentiels et de la concentration en ions lors de la dissolution d'une électrode massive en magnétite.	104
2.14	Voltampérogramme d'un disque de graphite à 1000 tr/min dans un mélange eau-soude à 50% massique contenant $1,8 \cdot 10^{-3} M$ d'ions fer. T=110°C. Vitesse de balayage de $10 mV \cdot s^{-1}$	105
2.15	Influence de la vitesse de rotation du disque de graphite sur les voltampérogrammes dans un mélange eau-soude à 50% massique contenant $1,8 \cdot 10^{-3} M$ d'ions fer. T=110°C. Vitesse de balayage de $10 mV \cdot s^{-1}$	106
2.16	Tracé de Koutecky-Levich pour le plateau C1 à trois potentiels (en V/ENH) de la Figure 2.15.	107
2.17	Evolution du ratio entre les charges pour les réactions (1) et (2) en fonction de la vitesse de rotation.	107
2.18	Voltampérogramme d'une électrode massive en magnétite en configuration statique. A gauche est présenté l'influence de la limite cathodique de balayage. A droite, la différence entre le premier cycle et les suivants est présentée. Electrolyte : NaOH 50% à 100°C, $20 mV \cdot s^{-1}$	108
2.19	Influence de la vitesse de balayage sur les voltampérogrammes d'une électrode massive de magnétite en configuration fixe verticale. Electrolyte : NaOH 50% à 100°C.	109
2.20	Evolution des densités de courant caractéristiques pour les trois signaux de la Figure 2.19 en fonction de la vitesse de balayage.	110
2.21	Evolution du potentiel des trois signaux caractéristiques de la Figure 2.19 en fonction de la vitesse de balayage.	111
2.22	Influence de la vitesse de rotation sur le comportement en voltampérométrie d'une électrode de magnétite dans un mélange eau-soude à 50% massique. T=110°C. Vitesse de balayage de $20 mV \cdot s^{-1}$	112
2.23	Surface des électrodes tournantes en magnétite après étude voltampérométrique. En haut, à 500 tr/min et en bas à 3500 tr/min.	114
2.24	Rapport entre les charges des signaux $A2_m$ et $C2_m$ en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode. Données calculées à partir des résultats de la Figure 2.22.	115
2.25	Configuration utilisée pour étudier la solubilité de l'élément fer.	117

2.26	Evolution des potentiels (à gauche) et de la concentration en ions (à droite) au cours du temps lors de la dissolution de l'acier dans NaOH 50% à 110°C - En présence d'un contact électrique entre les électrodes.	118
2.27	Evolution des potentiels (à gauche) et de la concentration en ions (à droite) au cours du temps lors de la dissolution de l'acier dans NaOH 50% à 110°C - En l'absence de contact électrique entre les électrodes.	118
2.28	Potentiels d'équilibres mesurés à 110°C dans l'environnement d'oxydo-réduction établi par dissolution de la feuille d'acier.	118
2.29	Evolution des potentiels (à gauche) de la cathode en graphite (rond) et de l'anode d'acier (croix), et de la concentration en ions (triangle, à droite) au cours du temps à un courant imposé sur la cathode (0.33 cm^2) de 0.033 A dans NaOH 50% à 110°C.	119
2.30	Dépôt de fer récupéré à la surface de la cathode en graphite à l'issue de l'expérience de la Figure 2.29.	120
2.31	Voltampérogramme d'un disque de graphite à 2500 tr/min dans un mélange eau-soude à 50% massique contenant $1,9 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ d'ions fer. T=110°C. Vitesse de balayage de $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$	121
2.32	Reproductibilité du voltampérogramme d'un disque de graphite à 1000 tr/min dans un mélange eau-soude à 50% massique contenant $1,9 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ d'ions fer. T=110°C. Vitesse de balayage de $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$	122
2.33	Influence de la vitesse de rotation du disque de graphite sur les voltampérogrammes dans un mélange eau-soude à 50% massique contenant $1,9 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ d'ions fer. T=110°C. Vitesse de balayage de $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$	123
2.34	Tracé de Levich pour les deux signaux cathodiques caractéristiques des voltampérogrammes obtenus sur une électrode de graphite dans un mélange eau-soude à 50% massique à 110°C contenant $1,9 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ d'ions fer. (Données de la Figure 2.33, pour le deuxième cycle de balayage)	123
2.35	Evolution des voltampérogrammes obtenus sur une électrode tournante en graphite (3500 tr/min) pour une vitesse de balayage de $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ au cours du temps dans NaOH 50% à 110°C lors de la dissolution chimique du fer métallique.	124
2.36	Tracé de Koutecky-Levich pour le plateau A1 lors du premier balayage et des suivants à $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ de la Figure 2.33	125
2.37	Conditions chimiques étudiées	127
2.38	Mécanisme de conversion électrochimique de la magnétite en fer métallique.	128
3.1	Configuration d'étude.	131
3.2	Spectre Mössbauer du minerai Carajas utilisé. (<i>Trait plein= spectre calculé, points= résultats mesure</i>).	132
3.3	Spectre Mössbauer d'un échantillon contenant 50 % d'hématite et de fer métal, dont la teneur respective est calculée par l'aire sous les pics respectifs. Le spectre est théoriquement symétrique par rapport à la ligne en pointillés.	133
3.4	Cathode à -1,185 V/ENH.	136
3.5	Mise en place d'une particule de 4,35mg.	136
3.6	Evolution de la surface de la cathode au cours du temps	136
3.7	Evolution du courant au cours du temps à E=-1,185 V/ENH.	137
3.8	Dégagement d'hydrogène sur une particule, sans application de potentiel.	137
3.9	Vue coté électrolyte d'une particule de 5mm de diamètre.	138
3.10	Aspect d'une particule partiellement réduite après manipulation.	138

3.11 Aspect de la particule à $t=3500s$ (<i>cathode</i> $0,13cm^2$, $m_p = 1,3g$, Carajas).	138
3.12 Evolution du courant et aspect de la particule à $t=7000s$.	138
3.13 Aspect d'une particule partiellement réduite, en coupe, au MEB FEG et résultats de la sonde EDS. (<i>cathode</i> $0,07cm^2$ et <i>particule de masse</i> $2,06 mg$ (SABF). Charge passée = 7 C).	139
3.14 Exemple de localisation de la magnétite.	139
3.15 Observations en coupe de particules partiellement ou totalement réduites. a : $m_p = 10mg$ (SABF), $S_{electrode} = 0,03cm^2$, $Q=13C$, $Q_o = 36C$ b : $m_p = 3,3mg$, $S_{electrode} = 0,03cm^2$, $Q=7C$, $Q_o = 12C$ c : $m_p = 14mg$, $S_{electrode} = 0,076cm^2$, $Q=134C$, $Q_o = 50C$ d : $m_p = 130mg$, $S_{electrode} = 0,076cm^2$, $Q=500C$, $Q_o = 472C$ e : $m_p = 400mg$, $S_{electrode} = 0,13cm^2$, $Q=19C$, $Q_o = 1462C$ f : $m_p = 30mg$, $S_{electrode} = 0,076cm^2$, $Q=4C$, $Q_o = 108C$	140
3.16 Isotherme d'adsorption d'azote sur une particule après réduction en fer de sa surface. $m_p = 7,97g$.	141
3.17 Aspect des particules à différents avancements.	142
3.18 Clichés MEB des particules après électrolyse en électrons secondaires, sauf (h) en électrons rétrodiffusés. (a) et (b) présentent la surface de la particule tandis que les autres clichés sont réalisés en coupe.	144
3.19 Mode de progression de la pellicule de fer sur la surface et vers le coeur de l'oxyde.	145
3.20 Distribution de courant correspondant aux observations expérimentales.	145
3.21 Particule de minerai Carajas après passage de 753C. ($m_p^{FIN} = 349mg$)	147
3.22 Evolution du courant lors de l'application de $-1,185V/ENH$. ($S_{electrode} = 0,07cm^2$)	147
3.23 Spectre Mössbauer obtenu après passage de 753C. (trait plein : référence, points : résultats mesure, en fond : spectre du minerai de départ)	147
3.24 Conversion chimique de l'hématite en fer mesurée en fonction de l'avancement électrochimique théorique déduit de la loi de Faraday. En pointillés, la droite correspondant au rendement faradique unitaire. $m_p^{INI} > 0,1g$, $S_{elec} = 0,8cm^2$.	149
3.25 Cliché au microscope électronique et en coupe d'une particule entièrement convertie.	149
3.26 Aspect au MEB (électrons secondaires) d'une particule de magnétite après électrolyse.	150
3.27 Aspect d'une particule de magnétite au MEB, en coupe, après électrolyse. Les 3 clichés à fort grossissement sont réalisés en électrons rétrodiffusés.	151
3.28 Détail de l'interface magnétite/fer en microscopie électronique.	151
3.29 Grandes phases d'évolution du courant ($m_p = 0,11g$, $S_{electrode} = 0,13cm^2$).	152
3.30 Evolution du courant en fonction de la charge électrochimique.	152
3.31 Evolution du courant traversant l'électrode en fonction de la conversion électrochimique théorique à divers potentiels imposés. Potentiels en mV/ENH. $S_{electrode} = 0,13cm^2$, minerai Carajas, $m_p \approx 190mg$.	154
3.32 Rendement faradique pour la réduction de l'hématite en fer en fonction du potentiel imposé sur l'électrode de nickel.	155
3.33 Rendement faradique pour la réduction de la magnétite en fer en fonction de l'avancement électrochimique prévu par la loi de Faraday.	155
3.34 Courant mesuré lors de la réduction de magnétite à $-1,185V/ENH$.	155
3.35 Pellicule de fer produite sur la particule.	157
3.36 Distribution de courant correspondant aux observations expérimentales.	158

3.37	Distribution primaire de courant et de potentiel en l'absence de particule. (à gauche, valeurs le long de la cathode)	159
3.38	Distribution primaire de courant et de potentiel en présence d'une particule isolante. (à gauche, valeurs le long de la cathode)	159
3.39	Distribution primaire de courant et de potentiel en présence d'une particule conductrice.	160
3.40	Distribution primaire de courant et de potentiel en présence d'une particule partiellement recouverte de magnétite. (à gauche, valeurs le long de l'électrode)	161
3.41	Détail des valeurs de courant à l'électrode.	161
3.42	Définition géométrique de la surface active	162
3.43	Définition géométrique du volume de solide	164
3.44	Vérification du modèle pour des particules de 2,5 mg ($R = 480\mu m$) à gauche et de 110mg ($R = 1720\mu m$) à droite.	166
3.45	I_{max} , calculée par le modèle.	167
3.46	$(\frac{Q}{Q_o})_{MAX}$, déterminée grâce au modèle.	167
3.47	Influence du rayon de particule sur le courant maximal atteint lors de la manipulation I_{max}	167
3.48	Influence du rayon de particule en cm sur l'avancement $(\frac{Q}{Q_o})_{MAX}$	167
3.49	Evolution des paramètres $\frac{Q}{Q_o}_{MAX}$, I_{max} (A), Beta β ($A \cdot s^{-1}$) en fonction de la surtension en mV. [$S_{electrode} = 0,13cm^2$, minerais Carajas, $m_p \approx 190mg$, $E_{equ.} = -1.14V/ENH$]	168
3.50	Interface réactionnelle entre l'hématite et le fer métallique.	170
3.51	Lieu du transfert électronique cathodique à l'échelle des électrodes.	170
3.52	Analyse granulométrique pour les différents oxydes de fer.	177
3.53	Composition chimique en % massique des minerais et oxydes.	177
3.54	Eléments de la configuration à disque tournant.	178
3.55	Courbes voltampérométriques obtenus à 10 mV/s dans trois configurations d'agitation.	179
3.56	Pilote à plaques parallèles horizontales construit au LSGC.	180
3.57	Variation de la tension de cellule et du débit lors du décollement du dépôt. $j = 0,1A \cdot cm^{-2}$ - rendement par pesée de 74%.	182
3.58	Surface de la cathode à l'issue d'une manipulation.	182
3.59	Pilote à cylindre tournant.	183
3.60	Cellule à lit fixe.	184
3.61	Variation du rendement faradique et du taux de récupération du fer métallique avec le matériau de cathode [Electrode à disque tournant, $j=0,1A \cdot cm^{-2}$, $\omega = 1000tr/min$].	187
3.62	Surface du dépôt obtenu sur du carbone vitreux (à gauche) et du platine (à droite).	187
3.63	Surtension anodique (en mV) et perte de masse lors de l'étude du dégagement d'oxygène pour différents matériaux étudiés sur une électrode à disque tournant.	188
3.64	Spectres de diffraction X de la surface du dépôt, côté cathode et côté électrolyte.	189
3.65	Illustration de la direction $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$ dans le cube (1) et de l'orientation cristalline du fer électrodéposé (2).	190
3.66	Composition élémentaire en fonction de l'épaisseur du dépôt côté électrolyte (en haut) et côté cathode (en bas)($0,01\mu m \cdot s^{-1}$).	191

3.67	Teneur en fer et en oxydes de fer des dépôts. La valeur en microns est l'épaisseur du dépôt obtenu, dont quelques 100 mg ont été analysés.	191
3.68	Surface du dépôt de fer obtenu sur cylindre tournant au cours de sa croissance. La distance en millimètres est l'épaisseur du dépôt. ($j = 0,1 A \cdot cm^{-2}$, $\omega = 80 tr/min$, rendement $\simeq 0,8$).	193
3.69	Dépôt de fer obtenu sur cylindre tournant après 5 jours de manipulations. $m = 1,560 kg$.($j = 0,1 A \cdot cm^{-2}$, $\omega = 80 tr/min$, rendement faradique $\simeq 0,8$).	194
3.70	Observations en coupe des dépôts obtenus sur a- disque tournant (MEB), b- cylindre tournant (optique), c- plaques parallèles (MEB) et d- lit fixe (optique).	194
3.71	Observations MEB de la surface des dépôts obtenus sur a- disque tournant ($e=250\mu m$), b- cylindre tournant ($e=1 mm$), c- plaques parallèles ($e=100\mu m$) et d- lit fixe ($e=80\mu m$).	195
3.72	Observations détaillées (MEB) de la surface des dépôts obtenus sur : a - disque tournant ($e=250\mu m$), b - cylindre tournant ($e=1 mm$), c - plaques parallèles ($e=100\mu m$) et d - lit fixe ($e=80\mu m$).	196
3.73	Observations (MEB) du mode de croissance du fer électrodéposé. (Cylindre tournant, $e=1 mm$).	196
3.74	Observation au MEB d'un dépôt fracturé obtenu sur électrode à disque tournant.	197
3.75	Observation au microscope optique d'un dépôt en coupe, obtenu sur électrode à disque tournant, après attaque nital. - a - Vue complète ($e=150\mu m$) - b - Côté électrolyte - c - Exemple de particule incorporée - d- Détail d'une colonne.	197
3.76	Exemple de traitement d'image effectué pour déterminer la porosité des dépôts. -a- Plaques parallèles. -b- Cylindre tournant.	198
3.77	Influence de la densité de courant sur la morphologie des dépôts. $\omega = 1000 tr/min$. Charge passée de $40 C \cdot cm^{-2}$ environ.	199
3.78	Influence de la densité de courant à faible concentration en particules sur le pilote à plaques planes parallèles.	201
3.79	Vue en coupe du dépôt obtenu dans la cellule à plaques parallèles, à faible concentration en particule. (13 % d'oxyde, $0,2 A \cdot cm^{-2}$, $Q_l = 150 l/h$)	202
3.80	Surface des dépôts (MEB), obtenus à partir de minerai -1- inférieur à $10\mu m$ et -2- inférieur à $80\mu m$ sur la configuration à cylindre tournant (RCE) et à plaques parallèles (PP).	203
3.81	Observations en coupe au MEB ((a) après enrobage et (b) et (c) après fracture), d'un dépôt obtenu à partir de minerai Carajas $< 10\mu m$	204
3.82	Observations en surface et en coupe au MEB des dépôts obtenus dans la configuration à lit fixe pour diverses tailles de particules. Minerai Mount Wright sauf $< 10\mu m$ (Prolabo) et $< 70\mu m$ (LKAB MHPC). Densité de courant de $0,1 A \cdot cm^{-2}$ - Epaisseur du lit de 1 cm.	205
3.83	Evolution du rendement faradique en fonction de la concentration de particule en suspension pour la configuration à plaques parallèles horizontales [$j = 0,1 A \cdot cm^{-2}$]	208
3.84	Evolution du rendement faradique, mesuré chaque jour, en fonction du temps pour la configuration à cylindre tournant. Le dépôt a été récupéré et l'électrolyte entièrement renouvelé à $t=2800 min$. [$j = 0,1 A \cdot cm^{-2}$, $\omega = 80 tr/min$].	209
3.85	Evolution du rendement faradique en fonction du temps pour la configuration à cylindre tournant, selon les deux processus de récupération du dépôt.	210

3.86	Evolution du rendement faradique en fonction du coefficient de transfert de matière côté liquide, dans les trois configurations en écoulement à $0,1 A \cdot cm^{-2}$.	212
3.87	Evolution du rendement faradique en fonction de la densité de courant pour les deux configurations disque tournant et plaques parallèles ($357 C \cdot cm^{-2}$ ie $100 \mu m$).	213
3.88	Evolution du rendement faradique (pour chaque expérience à droite et cumulé à gauche) dans la configuration à plaques planes, pour trois minerais de granulométries différentes, en fonction du taux de conversion de la suspension.	214
3.89	Influence de la taille de particules sur le rendement faradique dans les deux configurations cylindre tournant ("Maizières") et plaques parallèles ("LSGC").	215
4.90	Modèle d'avancement de la conversion hématite/magnétite.	222
4.91	Voies réactionnelles possibles pour la formation de magnétite sur l'hématite.	224
4.92	Mécanisme de réduction directe de l'hématite en magnétite.	225
4.93	Réduction de l'hématite par l'hydrogène gazeux issu de la cathode.	226
4.94	Réduction de l'hématite par l'hydrogène radicalaire présent sur la cathode.	227
4.95	Formation de magnétite sur l'hématite à partir des ions ferreux.	228
4.96	Etapes successives lors de la réduction directe de la magnétite en fer métallique.	230
4.97	Localisation des réactions lors de la réduction directe de la magnétite en fer métallique.	231
4.98	Réduction de la magnétite en ions ferreux, puis électrodéposition du fer métallique.	231
4.99	Réduction de la magnétite par l'hydrogène gazeux généré à l'interface magnétite/électrolyte.	232
4.100	Etapes successives dans la production du fer métallique à partir d'une particule.	234
5.101	Quatre groupements fonctionnels usuels obtenus par hydratation de la surface des oxydes.	270
5.102	Modélisation de l'interface solide/électrolyte suivant les théories de Helmholtz (a) ; Gouy-Chapman (b) et Gouy-Chapman-Stern (c).	271
5.103	Analyse élémentaire type EDS de la magnétite et l'hématite. Image en électrons rétrodiffusés (QBSD).	276
5.104	Structures de l'hématite et de la magnétite observée au MEB. Clichés (a) et (c) obtenus en électrons rétrodiffusés.	276
5.105	Principales zones de production de la magnétite à l'issue d'une manipulation.	277
5.106	Observation de la magnétite en zone 1 - Magnétite dans les microporosités.	279
5.107	Observation de la magnétite en zone 1- Interface Fer métallique/Oxyde hématite.	280
5.108	Observation de la magnétite en zone 2.	282
5.109	Similitude géométrique entre le fer et l'hématite.	283
5.110	Evolution du courant lors de l'application de $-1,2V/ENH$. (En légende sont précisées m_p et $S_{electrode}$)	285
5.111	Détail : Evolution du courant lors de l'application de $-1,2V/ENH$ pour les plus petites particules. (En légende sont précisées m_p et $S_{electrode}$)	285
5.112	Evolution du courant lors de l'application de $-1,2V/ENH$ en fonction de l'avancement. (En légende sont précisées m_p et $S_{electrode}$)	286
5.113	Détail : Evolution du courant lors de l'application de $-1,2V/ENH$ pour les plus grosses particules en fonction de l'avancement. (En légende sont précisées m_p et $S_{electrode}$)	286

ETUDE EXPÉRIMENTALE DE LA PRODUCTION DE FER ÉLECTROLYTIQUE EN MILIEU
ALCALIN : MÉCANISME DE RÉDUCTION DES OXYDES ET DÉVELOPPEMENT D'UNE
CELLULE

Résumé : Le fer est l'un des rares métaux qui ne soit pas produit industriellement par électrolyse. Pour aider au développement d'un tel procédé pour l'acier, l'électrolyse des oxydes de fer en milieu alcalin est examinée, selon deux approches complémentaires. La première démarche consiste en l'étude expérimentale du mécanisme réactionnel, dans le but d'identifier l'espèce réactive et les éventuels intermédiaires. L'étude de l'électrochimie des ions fer en milieu alcalin indique qu'il est possible de produire du métal par électrodéposition, comme pour les autres métaux. Parallèlement, l'étude de la réduction d'une particule d'oxyde hématite révèle qu'elle subit, lors de sa conversion en fer métallique, une transformation macroscopique en phase solide. Un modèle géométrique simple permet de décrire l'évolution du courant au cours de cette réaction. De plus, les résultats expérimentaux démontrent la formation de magnétite comme intermédiaire au cours de la réaction. La conductivité électrique de cette phase et sa localisation sur la particule d'oxyde hématite, à quelques microns du fer métallique, perturbent les équilibres chimiques et expliquent les cinétiques réactionnelles, ainsi que la morphologie des dépôts. La seconde démarche est dédiée à l'étude de la production du fer métallique, par électrolyse d'une suspension de particules d'oxyde, et ce dans des cellules de configurations diverses. L'influence des paramètres clefs sur l'efficacité du procédé ainsi que sur les propriétés métallurgiques des dépôts de fer a été établie. Le degré actuel de compréhension du mécanisme et les expériences de production du métal permettent de proposer des éléments de conception d'une cellule industrielle spécifique.

EXPERIMENTAL STUDY OF THE IRON METAL PRODUCTION BY ELECTROLYSIS IN
ALKALINE SOLUTION : IRON OXIDE REDUCTION MECHANISM AND ELECTROCHEMICAL
CELL DEVELOPMENT

Abstract : Iron is one of the few elements which is not industrially produced by electrolysis. The electrowinning of iron metal from its oxides in alkaline solution has been studied to help in the development of such an ironmaking route. Two approaches have been adopted. The first one concerns the evaluation of the electrochemical reaction mechanism. The study of iron ions electrochemistry in concentrated alkaline media reveals that an electrocrystallization reaction of iron metal occurs in such electrolyte. The study of the reduction of a single iron oxide particle shows that a macroscopic solid-state conversion of the hematite starting phase to metal is possible. A simple geometry-based model is proposed to describe the current variation during such phenomenon. On top of this, the analysis of a partially converted particle proves that magnetite is formed as an intermediate phase. The electrical conductivity of this phase together with its location, at few microns from the iron metal, lead to a disruption of the chemical stability of oxidized iron phase, and justify both the reaction kinetics and the deposits morphology. The second field of study is dedicated to the production of iron metal in various electrochemical cells, using a suspension electrolysis process. The influence of the key operating parameters and the characterization of the deposits are established to assess the possible scale-up of the reaction. The new understanding of the reaction mechanism and the results from the iron metal production experiments are used to propose the main features of an industrial cell dedicated to the reaction.

Mots-clés : Electrochimie du fer, Procédé d'électrolyse du fer, Cellule d'électrolyse, Solution aqueuse, Réduction des oxydes de fer, Génie électrochimique.