

السلام عليكم

Pyroméallurgie

&

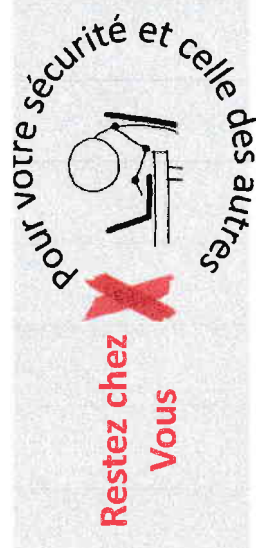
Hydroméallurgie

Chargée de la matière

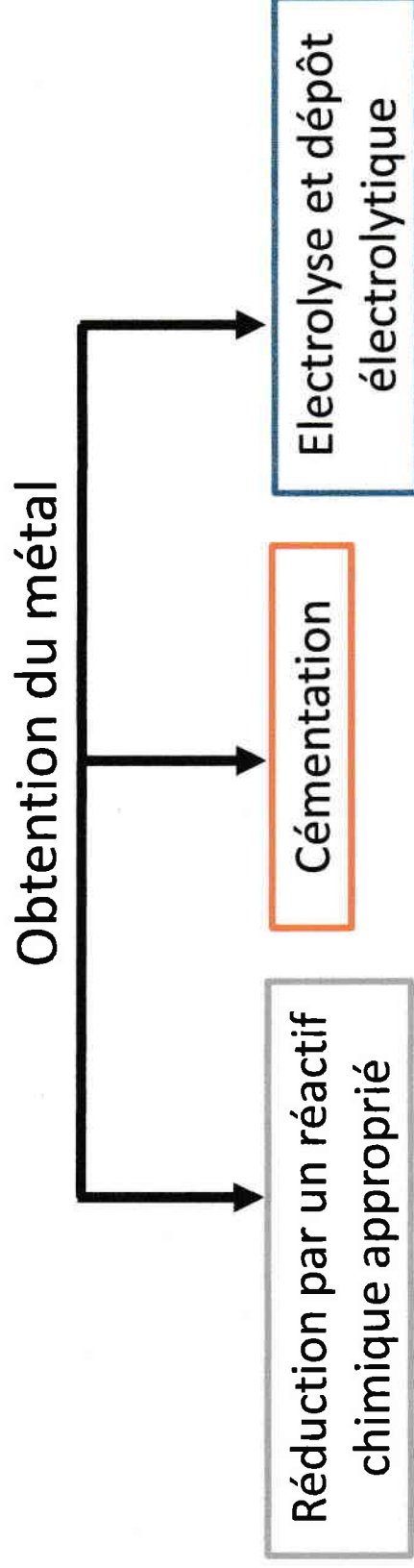
Dr. H. BOUTEFNOUCHET

3 Mai 2020

Elaboration du métal-Electrolyse

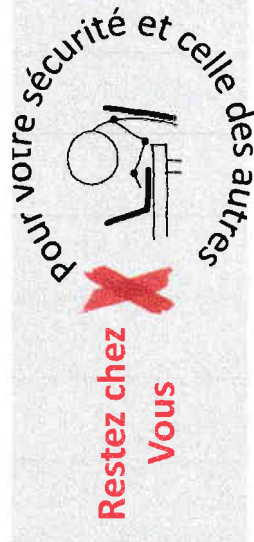


L'élaboration du métal peut être envisagée par les méthodes suivantes:



Cette étape consiste à réduire les ions métalliques en solution jusqu'au métal.

Elaboration du métal-Electrolyse

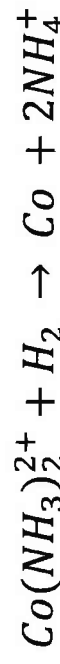


Réduction par un réactif chimique approprié

Utilisation de l'hydrogène sous pression et à haute température.

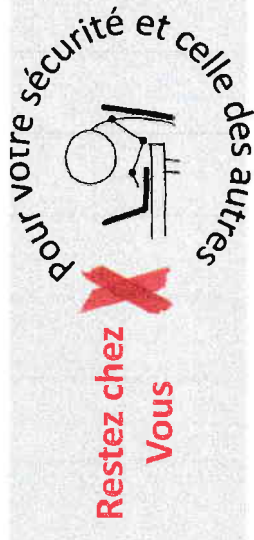
La précipitation de la poudre de Cobalt par réduction d'hydrogène à haute pression est pratiquée à l'échelle industrielle dans des autoclaves horizontaux agités mécaniquement : procédé Sherritt – Gordon.

Le complexe aminé est réduit à l'état métallique poudreux par l'hydrogène à une température de 175 °C et sous une pression de 35 atm lors d'un processus discontinu, selon la réaction suivante:



Le produit est ensuite lavé et séché avant sa commercialisation tel quel ou sous forme de briquettes.

Elaboration du métal-Electrolyse



Cémentation

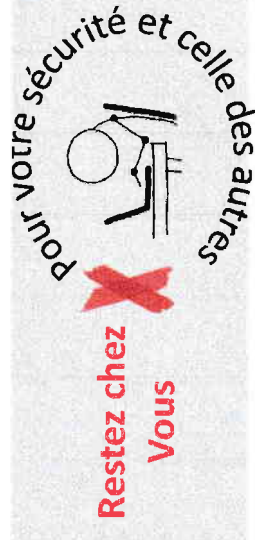
La cémentation est une opération industrielle utilisée essentiellement pour éliminer les impuretés des solutions avant électrolyse ou électroraffinage ou pour récupérer des métaux.

La cémentation est définie comme étant une réaction électrochimique impliquant la précipitation d'un métal plus noble d'une solution (d'un de ses sels) par un métal moins électro-négatif (moins noble).

De nombreux paramètres sont à prendre en compte pour les opérations de cémentation :

- ✂ L' agitation ;
- ✂ La température;
- ✂ La forme de l'agent cémentant (granulométrie, etc.);
- ✂ Le temps de séjour.

Elaboration du métal-Electrolyse



Mécanismes de la réaction de cémentation

Soit la réaction d'oxydoréduction suivante:



D'après l'équation de Nernst, la différence ΔE des potentiels électrochimiques des éléments A et B est :

$$\Delta E = E_A^0 - E_B^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{A^{n+}}}{a_{B^{n+}}}$$

avec : E^0 : potentiel standard d'électrode

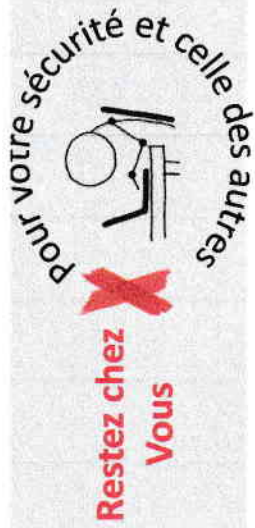
R : constante des gaz parfaits (8,314 J/mol.K)

n : nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction

F : constante de Faraday (96500 Coulombs)

Plus le potentiel d'un métal en solution est élevé, plus il est noble et plus sa réduction par un autre métal sera aisée

Elaboration du métal-Electrolyse



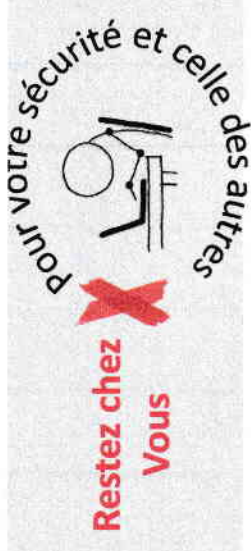
Potentiels standards d'oxydo-réduction (25 °C)

Couple	$E^\circ(\text{V/ENH})^*$	Couple	$E^\circ(\text{V/ENH})^*$
Au^{3+}/Au	+ 1,42	Ni^{2+}/Ni	- 0,25
Pt^{2+}/Pt	+ 1,19	Co^{2+}/Co	- 0,30
Ag^+/Ag	+ 0,80	Cd^{2+}/Cd	- 0,402
Cu^{2+}/Cu	+ 0,34	Fe^{2+}/Fe	- 0,44
Pb^{2+}/Pb	- 0,13	Zn^{2+}/Zn	- 0,76

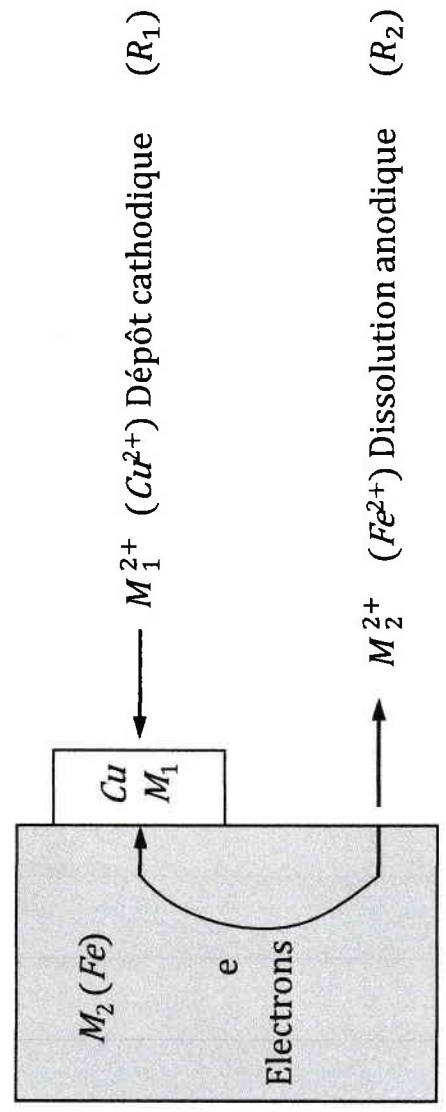
+ Noble
Noble

* ENH : électrode normale à hydrogène

Elaboration du métal-Electrolyse



On récupère ainsi le cuivre des solutions diluées de sulfate de cuivre par le fer qui agit comme réducteur



$$E_{R1} = 0.34 + \frac{0.06}{2} \log[\text{Cu}^{2+}]$$

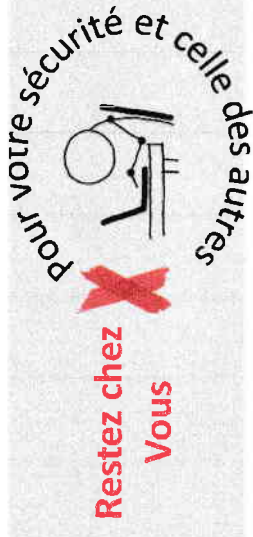


$$E_{R2} = -0.44 + \frac{0.06}{2} \log[\text{Fe}^{2+}]$$

La réaction de cémentation ne se produit dans le sens indiqué que si $E_{R1} > E_{R2}$

Selon la réaction (1), une mole de fer réagit avec une mole de cuivre c'est-à-dire que 0.88 Kg de fer est nécessaire pour précipiter 1 kg de cuivre mais en pratique on dissout plus de fer à cause de l'oxydation due à la fois à l'acidité du milieu et la présence d'oxygène. Soit 1.4 à 2Kg Fe/Kg de Cu.

Elaboration du métal-Electrolyse



Electrolyse

L'hydro-électrometallurgie met en œuvre des électrolyses de sels en milieu aqueux, en donnant le métal à l'état solide.

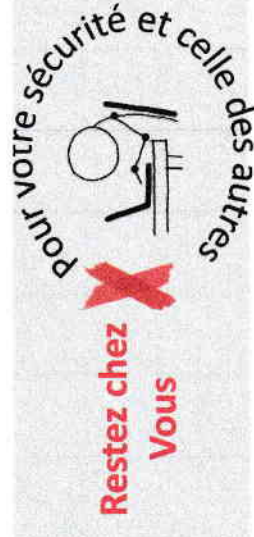
La préparation du métal repose sur la réaction: $M^{z+} + ze \rightarrow M$

L'électroraffinage constitue une opération d'affinage d'un métal obtenu dans une première électrolyse.

L'extraction des métaux par électrolyse de sels (chlorures ou sulfates) en solution aqueuse est limitée par la décharge des ions H^+ .

Les métaux dont le potentiel d'électrode est plus négatif que la surtension d'hydrogène ne peuvent être obtenus que par électrolyse en sels fondus tels que l'aluminium le titane, magnésium, etc.

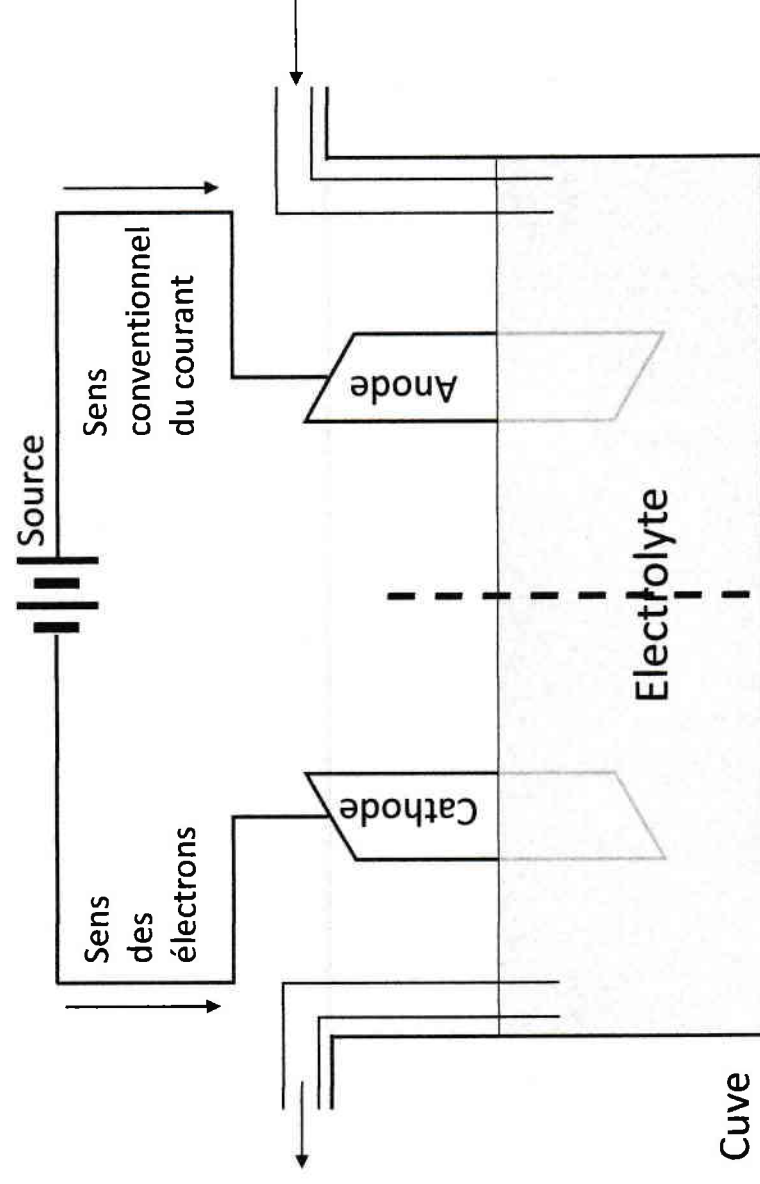
Elaboration du métal-Electrolyse



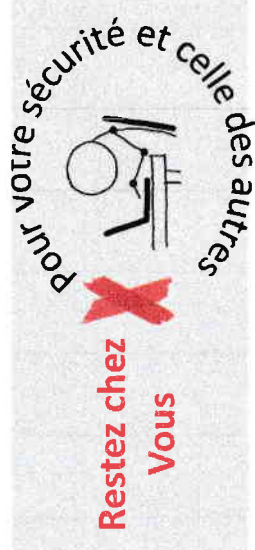
Rappel : La cellule d'électrolyse

Elle est constituée d'un récipient (cuve) qui contient l'électrolyte et de deux électrodes, éventuellement d'un diaphragme pouvant séparer la cuve en deux zones et d'un générateur.

Sous tension appliquée, il se produit un courant d'ions dans l'électrolyte et un courant d'électrons dans le circuit extérieur ainsi que deux réactions électrochimiques principales.



Elaboration du métal-Electrolyse



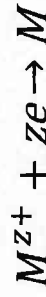
Rappel : La cellule d'électrolyse



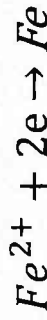
A la cathode

(pôle négatif)

Une réduction donnant le métal recherché:



Par exemple :



L'ion M^{z+} en solution est réduit par les électrons qui affluent à la cathode. Il y a alors formation d'un dépôt sur la cathode.

Sous l'effet du champ électrique régnant entre les 2 électrodes. Les ions migrent dans l'électrolyte, ce qui se traduit par le passage d'un courant électrique

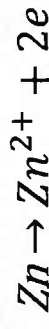
A l'anode

(pôle positif)

Une réaction inverse d'oxydation, de nature variée suivant le système électrolytique considéré :



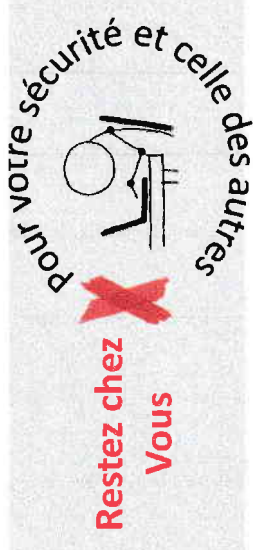
Par exemple :



Les cations suivent le sens conventionnel du courant et se dirigent vers la cathode

Les anions se déplacent en sens contraire vers l'anode

Elaboration du métal-Electrolyse



Paramètres de l'électrolyse

L'électrolyse est un processus qui fait intervenir de nombreux paramètres qui régissent la formation du dépôt. Ce dernier est fonction de deux facteurs : la nucléation (formation des premiers cristaux) et la croissance des cristaux.

Toute modification d'un des paramètres suivants peut engendrer des modifications dans ces deux facteurs.

- ✘ La température
- ✘ La nature de la cathode et son état de surface
- ✘ La densité de courant
- ✘ La concentration en métal à déposer
- ✘ La présence d'impuretés

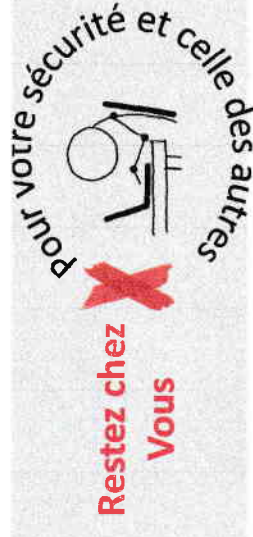
L'électrolyse est régie par **la loi de Faraday** selon laquelle les réactions d'oxydation et de réduction sont proportionnelles à la quantité d'électricité ayant traversé la cellule d'électrolyse . On peut calculer ainsi la masse de métal m déposé:

$$m = \frac{M}{96500 z} \cdot I \cdot t \quad (\text{g/s})$$

M : masse molaire du métal, z : valence de l'ion métallique

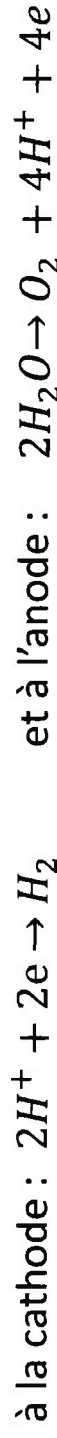
I : intensité du courant électrique (A) et t : temps (s).

Elaboration du métal-Electrolyse



Electrolyse en solution aqueuse

L'électrolyse d'un sel métallique en solution aqueuse pour obtenir le métal est un phénomène complexe car il peut se produire simultanément une électrolyse de l'eau avec dégagement d'hydrogène à la cathode et dégagement d'oxygène à l'anode suivant les deux réactions:



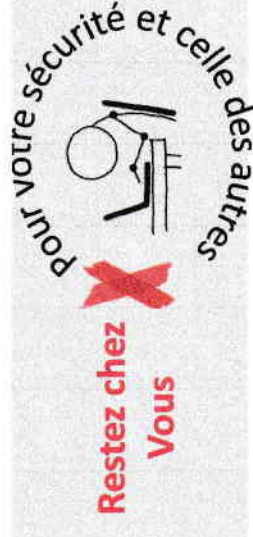
Les sels métalliques généralement utilisés sont des chlorures et des sulfates.

Les ions sulfate SO_4^{2-} ne participent pas à l'électrolyse, l'oxydation des ions à l'anode $SO_4^{2-} \rightarrow S_2SO_8^{2-} + 2e$ ne se produit pas car le potentiel de Nernst de cette oxydation est supérieur à celui de l'oxygène. Il y a donc dégagement d'oxygène à l'anode qui conduit à la régénération de l'acide sulfurique qui était combiné au sel de métal déposé suivant la réaction ci-dessous:



En présence de chlorure, il y a en général un dégagement de chlore à l'anode

Elaboration du métal-Electrolyse



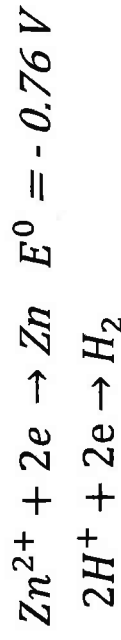
Electrolyse en solution aqueuse

En industrie, les plus grandes productions de métal qui sont assurées par électrolyse en milieu aqueux sont celles du cuivre et du zinc.

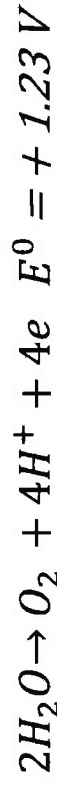
Exemple: cas de l'électrolyse du zinc

Les anodes sont en plomb, les cathodes en aluminium. Les réactions élémentaires sont :

à la cathode :



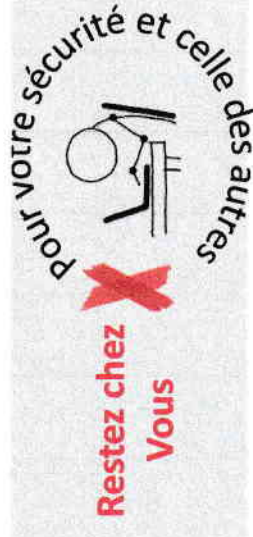
et à l'anode :



L'électrolyse se déroule suivant la réaction: $\text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2$

La température est maintenue entre 30 et 40 °C. La couche d'alumine qui se forme sur les cathodes évite une adhérence du zinc sur le support, ce qui permet de décoller facilement le dépôt de zinc qui titre en fin d'opération plus de 99 %.

Raffinage du métal



Une fois le métal extrait, un raffinage est généralement nécessaire afin d'éliminer les dernières traces d'impuretés, pour obtenir des puretés pouvant aller jusqu'à 99,99 %.

Différentes techniques sont mises en œuvre :

- ▶ La distillation qui sépare le métal des impuretés moins volatiles. Cette technique est employée pour le zinc ;
- ▶ La voie électrolytique dans laquelle le métal à purifier sert d'anode. Le cuivre est raffiné selon cette technique (exemple donné en page 10 du cours du 26 avril 2020).