

# *Electrodissolution de la galène en milieu sulfamique*

E. GHALI, M. TOEDTEMEIER, B. DANDAPANI

*Département de Mines et Métallurgie, Université Laval, Québec, Canada G1K 7P4*

Received 3 March 1983

L'électrodissolution de sulfure de plomb obtenu par fusion ou par frittage, a été étudiée dans l'acide sulfamique par les méthodes cyclovoltammétrique, potentiocinétique et potentiostatique. Les paramètres examinés sont: la température, la vitesse de rotation de l'électrode, l'oxygène, le pH et la concentration de l'acide. L'identification par voie chimique, l'analyse par rayons X et l'observation par la microscopie électronique à balayage ont permis de définir les produits de la polarisation anodique. Le comportement anodique de PbS en milieu sulfamique a été discuté et précisé davantage.

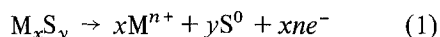
The electrodisolution of lead sulphide, prepared by fusion or by sintering in sulphamic acid, was studied by cyclic voltammetric, potentiodynamic and potentiostatic methods. The parameters examined were: temperature, rotation speed of the electrode, oxygen concentration, pH and the acid concentration. The chemical identification, X-ray analysis and scanning electron microscope observations permitted the definition of the anodic polarization products. The anodic behaviour of PbS in sulphamic medium was critically discussed and is explained in more detail.

## 1. Introduction

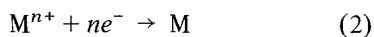
Depuis quelques années, on porte une attention spéciale aux procédés électrométallurgiques en milieux aqueux des sulfures métalliques et ceci pour les raisons suivantes:

- (a) utilisation croissante de l'énergie électrique;
- (b) éviter la pollution atmosphérique par les composés du soufre;
- (c) obtention des métaux de haute pureté et souvent du soufre élémentaire dans une seule étape;
- (d) possibilité de traiter des minerais à faible teneur.

La plupart des sulfures sont des semi-conducteurs et peuvent servir à conduire le courant à température ambiante. Utilisés comme anodes dans une solution aqueuse, ils sont le siège de la réaction suivante:



alors qu'à la cathode la réaction suivante aura lieu:



L'étude bibliographique des résultats obtenus jusqu'à ce jour nous a permis d'établir une certaine correspondance du comportement anodique de la

galène dans les différents milieux [1-5]. Les réactions d'électrooxydation de la galène peuvent être multiples et complexes. Elles peuvent faire intervenir des phénomènes de passivation ou des composés métastables rendant le processus irréversible. Dans chacun des cas, l'insolubilité des sels de plomb a limité de façon considérable la dissolution de la galène. Le choix d'un électrolyte approprié est souvent difficile à établir. Notre intérêt s'est porté sur l'acide sulfamique, un des électrolytes utilisés pour l'affinage électrolytique du plomb. L'acide sulfamique présente entre autres les avantages suivants: le sulfamate de plomb est très soluble, et contrairement à l'acide perchlorique, il est moins corrosif et favorise un dépôt cathodique de plomb épais et compact. Il présente aussi l'avantage de séparer le plomb de certaines impuretés telles que Ag, Sb et Bi qui ne précipitent pas à la cathode [6].

En essayant de faire une corrélation entre les résultats obtenus antérieurement et de contribuer à l'étude de la cinétique et du mécanisme de la dissolution anodique en milieu sulfamique, nous nous sommes proposés de tracer des courbes potentiocinétiques et potentiostatiques d'oxydation de PbS en milieu sulfamique en contrôlant les différents paramètres et en étudiant

le comportement des électrodes. Notre but est d'apporter des éléments nouveaux à l'étude du comportement anodique de la galène en milieu acide.

## 2. Conditions expérimentales

Dans cette étude, nous avons préparé nos électrodes suivant deux méthodes: par compression d'une fine poudre de PbS sans additif et par fusion en une seule étape. La poudre a été pressée à froid sous une pression de  $3.7 \text{ tonne cm}^{-2}$  et ensuite frittée pendant une heure à  $550^\circ \text{C}$  dans une atmosphère inerte (argon). La résistance développée dans un échantillon de  $2.5 \times 1.3 \times 2.5 \text{ cm}^3$  se trouvait généralement entre 150 et  $300 \Omega$ . Le rapport entre la densité de la galène compacte et de la galène obtenue par fusion (théorique) est de 92%. La porosité de l'échantillon, qui est de 8% a une grande conséquence en ce qui concerne la durée de vie de l'échantillon et les calculs de la surface réelle. Cette porosité permet à l'électrolyte de s'infiltrer à l'intérieur de l'échantillon et par suite aux produits de réaction de s'y accumuler. Cette accumulation de produits de haute résistance fait diminuer la conductivité et peut en fin de compte rompre tout contact. C'est ainsi qu'un échantillon ayant une résistance de  $200 \Omega$  peut voir sa résistance augmenter au delà de quelques milliers d'ohms après le tracé de quelques courbes potentiocinétiques par exemple.

La fusion de la galène présente plusieurs difficultés. Sous une pression réduite, la galène a tendance à se décomposer facilement. De plus, lors du refroidissement, il se forme des vides au centre de l'échantillon. Un refroidissement lent et progressif permet d'éviter en grande partie l'apparition de ces vides. Une méthode de fabrication d'électrode par fusion en une seule étape a été mise au point et mentionnée dans une publication précédente [7]. La résistance de toutes les électrodes ainsi fabriquées était de l'ordre de quelques ohms seulement. Une caractérisation aux rayons X d'une électrode obtenue par fusion et d'une électrode obtenue par frittage ne révèle pas la présence d'impuretés et les diagrammes sont identiques au diagramme de référence de PbS à basse température.

L'électrode PbS est obtenue directement sous forme cylindrique ( $\phi = 4 \text{ mm}$ ); l'électrode obtenue

par frittage est découpée dans un bloc compact afin d'obtenir un échantillon de même dimension. Ces cylindres sont enveloppés d'une résine synthétique (marque HYSOL, résine no. 2038, catalyseur no. 2404). L'électrode ainsi préparée est entourée d'un ruban de teflon (meilleur étanchéité) et montée dans un support de teflon servant de support pour le dispositif tournant ou stationnaire de l'électrode. Une tige de laiton assure le contact électrique entre l'électrode et le dispositif tournant ou stationnaire. Le polissage est d'abord effectué sur différents papiers abrasifs au carbure de silicium dont la granulométrie varie de  $60$  à  $18 \mu$ , et ensuite sur table tournante jusqu'à  $0.25 \mu$  à l'aide d'une poudre de diamant. L'électrode est ensuite nettoyée au méthanol absolu dans une cuve à ultrasons, et lavée à l'eau distillée. L'étude a été effectuée généralement sur l'électrode préparée par fusion, nous spécifions le type d'électrode quand on a utilisé l'électrode préparée par frittage à titre de comparaison.

Nous avons utilisé un banc électrochimique conventionnel flottant, afin d'éviter les parasites. La cellule a été choisie d'un assez grand volume (1000 ml) pour pouvoir négliger l'influence des produits d'électrolyse sur les réactions aux électrodes pendant la durée de chaque tracé. Un potentiostat 'PRT 20' muni d'un pilote de balayage 'Servovit' et une électrode tournante 'Contrevit' de la compagnie Tacussel, ainsi qu'une table traçante et millivoltmètre 3430 A de la compagnie Hewlett Packard ont été employés. Le bain est thermostaté à la température voulue ( $\pm 0.2^\circ \text{C}$ ) et une agitation magnétique a été utilisée. Les produits chimiques ainsi que l'argon et l'oxygène étaient de haute pureté. Par rapport à la valeur moyenne des différentes courbes potentiocinétiques tracées dans les mêmes conditions pour la même électrode, la reproductibilité est évaluée à 3% sur la tension du pic et à 6% sur l'intensité du pic.

Afin d'étudier l'influence des différents paramètres concernant les études potentiocinétiques des conditions standards ont été fixées suivant la meilleure reproductibilité des résultats à la suite des essais préliminaires. Ces conditions sont: température,  $25^\circ \text{C}$ ; barbotage d'argon; concentration de l'acide sulfamique,  $1 \text{ mol dm}^{-3}$ ; vitesse de rotation de l'électrode, nulle; agitation magnétique moyenne et tension de départ, potentiel de corrosion.

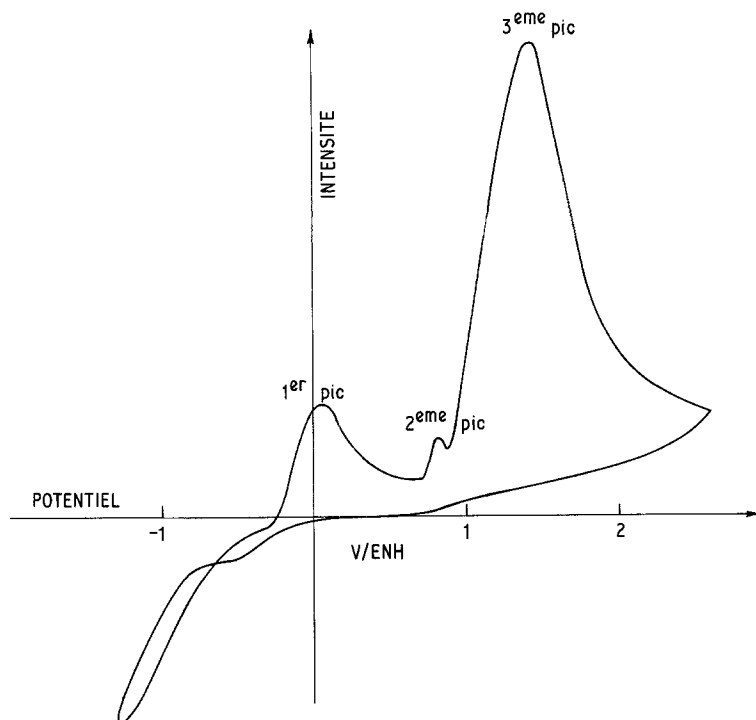


Fig. 1. Schéma d'une courbe cyclovoltammétrique de PbS dans l'acide sulfamique.

### 3. Résultats

#### 3.1. Voltammétrie cyclique

**3.1.1. Tracé d'un voltammogramme.** La tension balayée est de  $-1.5$  V/ENH jusqu'à  $2.25$  V/ENH et retour; la vitesse de balayage est  $16.67$   $\text{mV s}^{-1}$ , et les autres paramètres sont identiques aux conditions standards. On observe trois pics (Fig. 1). Le premier se situe vers  $100$  mV/ENH, le deuxième vers  $700$  mV/ENH et la troisième vers  $1250$  mV/ENH. Il faut noter que le deuxième ne se distingue pas toujours très bien du troisième, et que le premier peut se transformer en un palier. La voltammétrie cyclique sans agitation donne des courbes analogues, mais de moins bonne reproductibilité.

**3.1.2. Influence de la température.** L'étude a été faite pour l'électrode de PbS par voltammétrie cyclique avec agitation en utilisant différentes vitesses de balayage  $20$ ,  $50$  et  $100$   $\text{mV s}^{-1}$  à différentes températures  $25$ ,  $40$ ,  $50$ ,  $60$  et  $75^\circ\text{C}$ . La tension de départ a été fixée à  $-1$  V/ENH (domaine cathodique). Ce procédé nous a permis d'étudier l'évolution de trois pics. Un seul cycle est

de  $-1$  V/ENH jusqu'à  $2.75$  V/ENH et retour dans l'acide  $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$   $1$   $\text{mol dm}^{-3}$  desoxygéné par barbotage d'argon. Nous observons la meilleure résolution de trois pics par les deux vitesses de balayage ( $20$  et  $50$   $\text{mV s}^{-1}$ ) à  $40^\circ\text{C}$ . Nous présentons à titre d'exemple l'évolution des courbes en fonction de la température pour une vitesse de balayage donnée ( $20$   $\text{mV s}^{-1}$ ) sur Fig. 2. Il s'agit du troisième cyclovoltammogramme dans chaque cas. Nous pouvons admettre généralement que le courant et le potentiel de chaque pic augmentent avec la vitesse de balayage et avec la température. Nous considérons arbitrairement que le troisième cyclovoltammogramme est représentatif malgré que la même tendance a été observée pour les deux premiers.

#### 3.2. Etude potentiocinétique de la courbe anodique

**3.2.1. Conditions standards.** Nous avons effectué deux séries d'expériences dans les conditions standards avec une électrode obtenue par fusion et une électrode obtenue par frittage (Figs. 3 et 4 respectivement) en fonction de différentes vitesses de balayage entre  $5$  et  $1000$   $\text{mV mn}^{-1}$ . Le premier

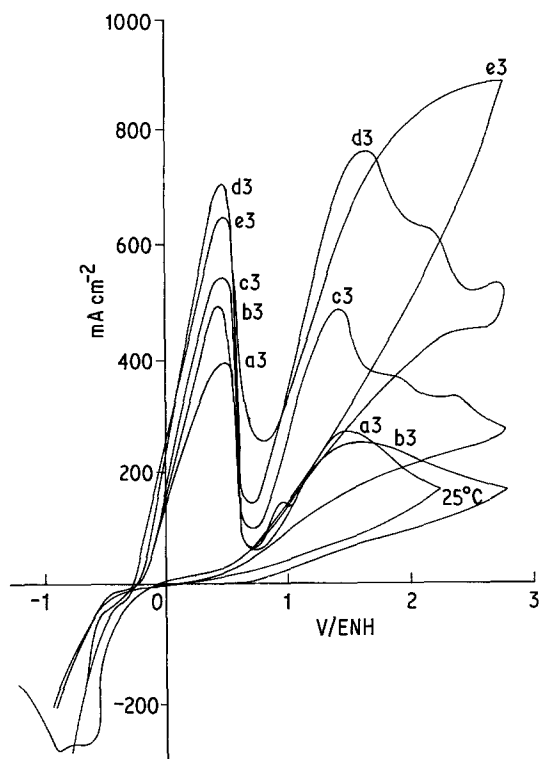


Fig. 2. Influence de la température sur le voltammogramme (troisième cycle) de PbS dans l'acide sulfamique  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  (vitesse de balayage  $20 \text{ mV s}^{-1}$ ) (a)  $25^\circ\text{C}$ , (b)  $40^\circ\text{C}$ , (c)  $50^\circ\text{C}$ , (d)  $60^\circ\text{C}$ , (e)  $75^\circ\text{C}$ .

palier semble plus marqué pour la première série et pratiquement inexistante pour la deuxième série. Le troisième pic est de loin le plus important et comprend le deuxième pic. Une troisième série a été effectuée pour une électrode obtenue par fusion mais dans un acide  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ .

Pour une vitesse de balayage donnée  $i_{p3}$  est du même ordre de grandeur pour les deux sortes d'électrodes dans l'acide de même concentration, et il augmente avec la concentration de l'acide pour la même électrode.  $V_{p3}$  est décalé anodiquement pour une électrode obtenue par frittage ou dans l'acide dilué. L'allure générale de la suite de courbes dans l'acide dilué n'est pas aussi ordonnée que dans l'acide  $1 \text{ mol dm}^{-3}$ . Les expériences dans l'acide  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  sont plus délicates et beaucoup moins reproductibles ( $i_{p3}$  = courant pic 3,  $V_{p3}$  = tension pic 3).

**3.2.2. Influence de la vitesse de rotation de l'électrode.** L'étude a été effectuée avec une électrode de PbS dans les conditions standards, la vitesse de balayage était de  $100 \text{ mV mn}^{-1}$ . La

vitesse de rotation de l'électrode est variée entre 0 et  $2000 \text{ tours mn}^{-1}$ , il n'y avait pas d'agitation magnétique. De ce fait, l'expérience sans rotation a été très non reproductible, ce qui explique pourquoi les valeurs de  $V_{p3}$  et  $i_{p3}$  correspondantes sortent légèrement du cadre des autres valeurs. A part cette première expérience, nous pouvons dire que la vitesse de rotation de l'électrode n'a pas d'influence sur  $V_{p3}$  et  $i_{p3}$ . Leurs variations restent dans les limites des pourcentages de reproductibilité.

**3.2.3. Influence de l'oxygène.** Pour cette étude, la solution était soit desoxygéné complètement par un barbotage d'argon ou saturé par l'oxygène, la courbe anodique a été tracée dans les conditions standards avec deux vitesses de balayage  $100$  et  $1000 \text{ mV mn}^{-1}$ . Les résultats sont présentés sur Fig. 5. Ces courbes sont de valeurs moyennes. Le premier palier n'est pas caractéristique du barbotage. Le deuxième n'est pas reproduit à cause de son irréproductibilité. L'influence de l'oxygène s'opère surtout sur le troisième pic. Un barbotage d'oxygène active la dissolution de la galène au niveau de ce pic. Pour les mêmes vitesses de balayage, les valeurs de  $V_{p3}$  sont plus nobles avec un barbotage d'oxygène, et le rapport  $i_{pO_2}/i_{pAr}$  est constant et égal à 1.13.

**3.2.4. Influence du pH.** Nous avons effectué deux séries d'expériences dans les conditions standards avec une électrode obtenue par fusion dans l'acide sulfamique  $1$  et  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  respectivement. Les différents pH ont été obtenus par l'addition de différentes quantités des pastilles de soude à la solution acide. Pour une concentration d'acide ( $1 \text{ mol dm}^{-3}$ ), la variation de pH entre 0.7 et 5.38 n'a pas d'influence sur le potentiel et le courant de troisième pic. Pour les résultats de la deuxième série d'expériences ( $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ ), le pH d'une solution décimale d'acide sulfamique est de 1.53. Nous avons étudié les deux autres pH suivants: 3.01 et 5.25. Dans ce cas le pH a une grande influence:  $i_{p3}$  diminue avec le pH, mais  $V_{p3}$  ne suit pas une loi bien définie (Fig. 6).

**3.2.5. Influence de la concentration de l'acide.** Nous avons dissous dans de l'eau distillée des quantités d'acide sulfamique correspondantes aux concentrations suivantes en  $\text{mol dm}^{-3}$ : 2, 1.5, 1, 0.1 et

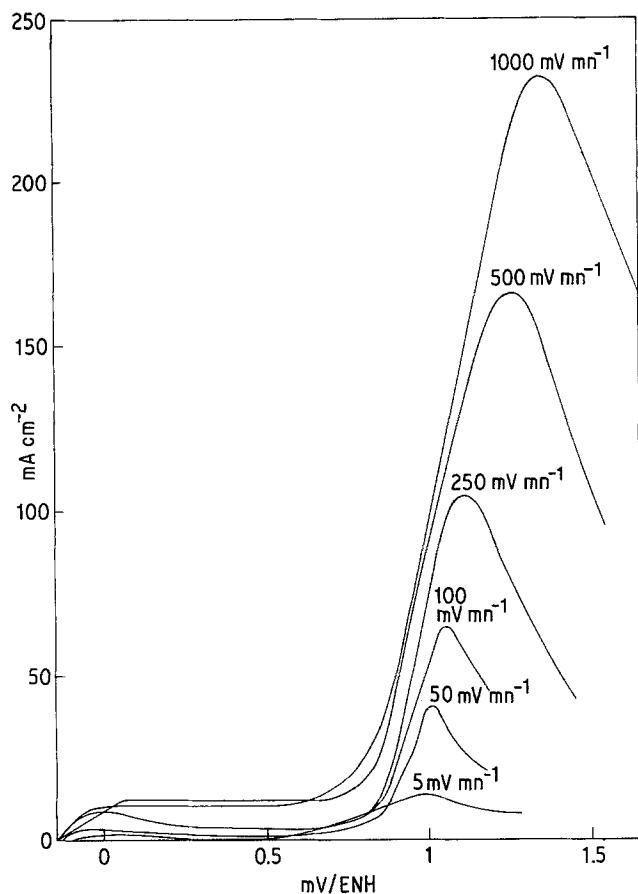


Fig. 3. Influence de la vitesse de balayage sur l'allure de la courbe anodique de PbS dans l'acide sulfamique  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  (électrode obtenue par fusion) à  $25^\circ \text{C}$ .

0.01. La courbe anodique a été tracée dans les conditions standards pour une électrode préparée par fusion avec une vitesse de balayage de  $1 \text{ V mn}^{-1}$ . Les résultats sont donnés sur Fig. 7. Le premier palier diminue légèrement avec la dilution.  $V_{p3}$  est décalé anodiquement avec la dilution. Le troisième pic n'est pas observé avec la solution  $0.01 \text{ mol dm}^{-3}$ . Le comportement de  $i_{p3}$  a quelque chose d'exceptionnel. En effet, il passe par un maximum pour une concentration voisine de  $1 \text{ mol dm}^{-3}$ .

### 3.3. Etude potentiostatique

Afin de déterminer l'évolution et le type de corrosion ainsi que la nature des produits formés, nous avons étudié plusieurs électrodes après un maintien potentiostatique de six heures dans l'acide sulfamique ( $1 \text{ mol dm}^{-3}$ ). Cette étude a été faite à  $25^\circ \text{C}$ ,  $50^\circ \text{C}$  et à  $75^\circ \text{C}$ , et pour différents potentiels. A  $25^\circ \text{C}$ , nous avons fait des analyses

aux rayons X des électrodes après maintien potentiostatique à 0, 250, 650, 850 et  $1050 \text{ mV/ENH}$  pour des électrodes de PbS préparées par fusion et par frittage. Nous n'avons pas révélé la présence de sulfate de plomb à 0 et à 250 mV. Le sulfate de plomb a été identifié à 650, 850 et 1000 mV. Cependant nous avons détecté le soufre sur toutes les électrodes par extraction par le toluène. La température facilite la formation de sulfate de plomb à des potentiels moins nobles que  $650 \text{ mV/ENH}$ . Sur Fig. 8, nous donnons l'aspect de l'électrode examinée par microscopie électronique à balayage à  $500 \text{ mV/ENH}$  à  $25^\circ \text{C}$  (qui est similaire à celui de  $50^\circ \text{C}$ ) où on observe des granules de soufre (photographie a) et à  $75^\circ \text{C}$  où il y a l'apparition de  $\text{PbSO}_4$  (photographie b). A  $25^\circ \text{C}$  et à  $50^\circ \text{C}$  ainsi qu'à  $75^\circ \text{C}$ , on observe la présence des globules de soufre ainsi que des zones des empilements de cristaux de  $\text{PbSO}_4$  sur les sulfures après un maintien potentiostatique à  $850 \text{ mV/ENH}$ . Sur Fig. 9, on donne une zone

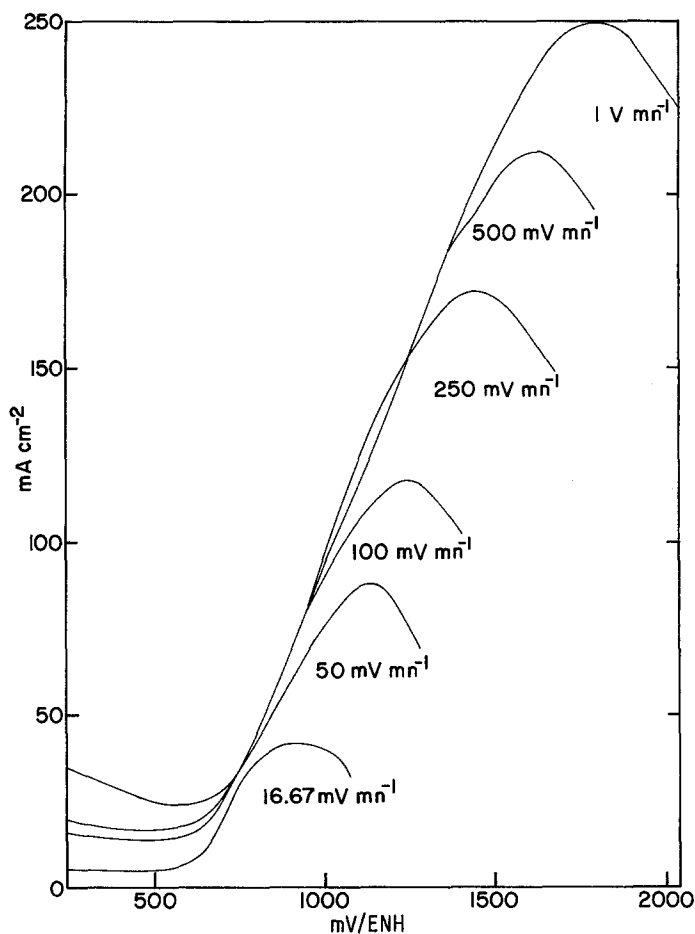


Fig. 4. Influence de la vitesse de balayage sur l'allure de la courbe anodique de PbS dans l'acide sulfamique  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  (électrode obtenue par frittage) à  $25^\circ \text{C}$ .

caractéristique de l'attaque à ce potentiel à  $25^\circ \text{C}$ . Nous trouvons des plages de galène n'ayant pas réagi. Entre ces plages se trouve une quantité importante de soufre globulaire ainsi qu'un faible dépôt de sulfate de plomb. Il semblerait que l'attaque ait aussi eu lieu en dessous de la couche de galène poreuse qui n'a pas réagi. Nous avons aussi observé deux zones caractéristiques de l'attaque à ce potentiel surtout à  $50^\circ \text{C}$ . La première est très riche en soufre alors que la deuxième présente de nombreux empilements de cristaux de sulfate de plomb. Au potentiel de  $1050 \text{ mV/ENH}$  et pour les trois températures étudiées, les surfaces présentent une domination de sulfate de plomb. Deux zones ont été observées surtout à  $50^\circ \text{C}$ . La première représente des zones d'empilements de cristaux de sulfate de plomb de diverses orientations, et des globules de soufre. Le dépôt est très épais. La deuxième présente une zone où le dépôt paraît mince. A cet

endroit, la croissance des cristaux de sulfate de plomb a été unidirectionnelle et compacte bloquant efficacement la surface.

En général, on peut constater qu'à  $500 \text{ mV/ENH}$ , il y a formation de soufre sous forme de fins globules mais ces globules ont tendance à grossir lorsque la température s'élève. La température favorise aussi l'apparition de quelques cristaux de sulfate de plomb. A  $850 \text{ mV/ENH}$  la température active les réactions d'oxydation. Il y a formation de soufre globulaire, mais aussi de sulfate de plomb à toutes les températures considérées. A  $1050 \text{ mV/ENH}$ , l'aspect général de l'électrode est le même que pour  $850 \text{ mV}$  mais la quantité de sulfate formée augmente considérablement. Il est à noter que lors de chaque maintien potentiostatique, nous avons pu observer un dépôt de plomb sur la cathode de graphite.

Lors des maintiens potentiostatiques, nous avons suivi l'évolution de l'intensité de courant en

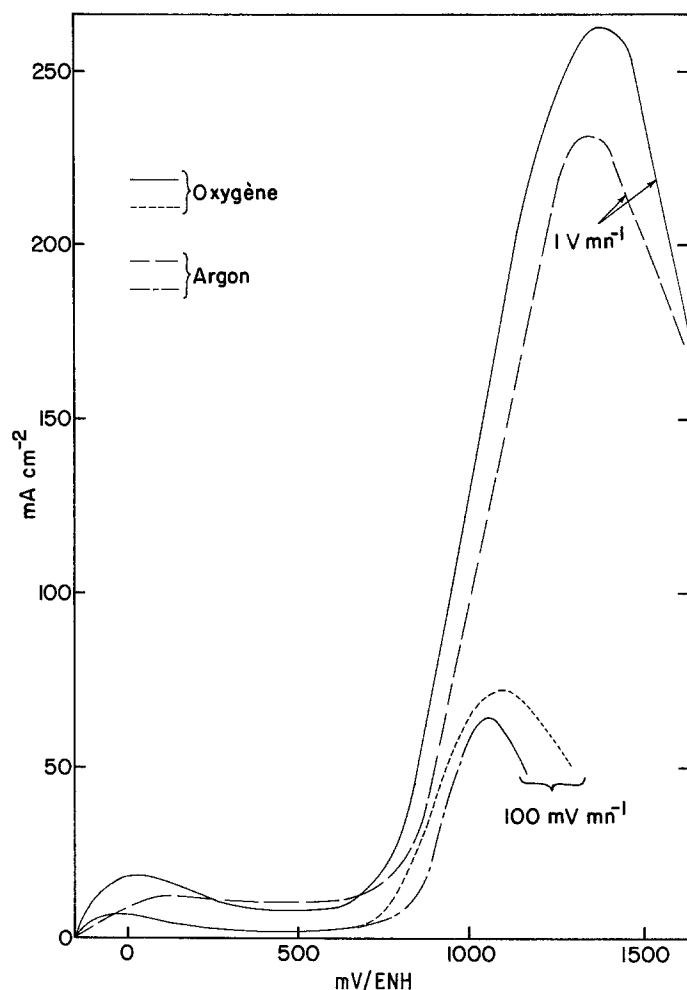


Fig. 5. Influence du barbotage d'oxygène sur l'allure de la courbe anodique de PbS dans l'acide sulfamique  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  pour deux vitesses de balayage à  $25^\circ \text{C}$ .

fonction du temps. Par intégration du courant, nous avons déterminé la charge fournie à l'électrode pendant les six premières heures. Le Tableau 1 à double entrée donne la valeur de cette charge en  $\text{C cm}^{-2}$  en fonction de la température et du potentiel appliqué à l'électrode. La charge augmente avec la tension appliquée pour chaque température. Celle fournie à l'électrode obtenue par frittage est plus élevée pour des tensions faibles (500 et 850 mV) que pour l'électrode PbS, le contraire se produisant pour une tension plus noble. De plus, pour une tension donnée la charge augmente avec la température. Le calcul de cette charge devrait nous permettre de déterminer l'efficacité coulombique. L'aspect de la courbe intensité-temps pour trois potentiels à  $50^\circ \text{C}$  montré en Fig. 10 est le même pour les deux types des électrodes à  $25^\circ \text{C}$  et à  $75^\circ \text{C}$ . C'est seulement

à  $25^\circ \text{C}$  pour l'électrode préparée par fusion que nous avons observé clairement certains types de pics à 850 et 1150 mV ou une augmentation du courant résiduel en fonction du temps. Cet aspect peut correspondre à la tombée de quelques produits de corrosion à cause d'une mauvaise adhésion.

Tableau 1. La charge fournie à l'électrode pendant un maintien potentiostatique durant les six premières heures en  $\text{C cm}^{-2}$

Électrode PbS préparées par	T ( $^\circ \text{C}$ )	E (mV/ENH)		
		500	850	1050
Fusion	25	9.9	92	230.3
Frittage	25	36	114.8	195.6
Fusion	50	50	174.7	326.5
Fusion	75	71	271.7	696.2

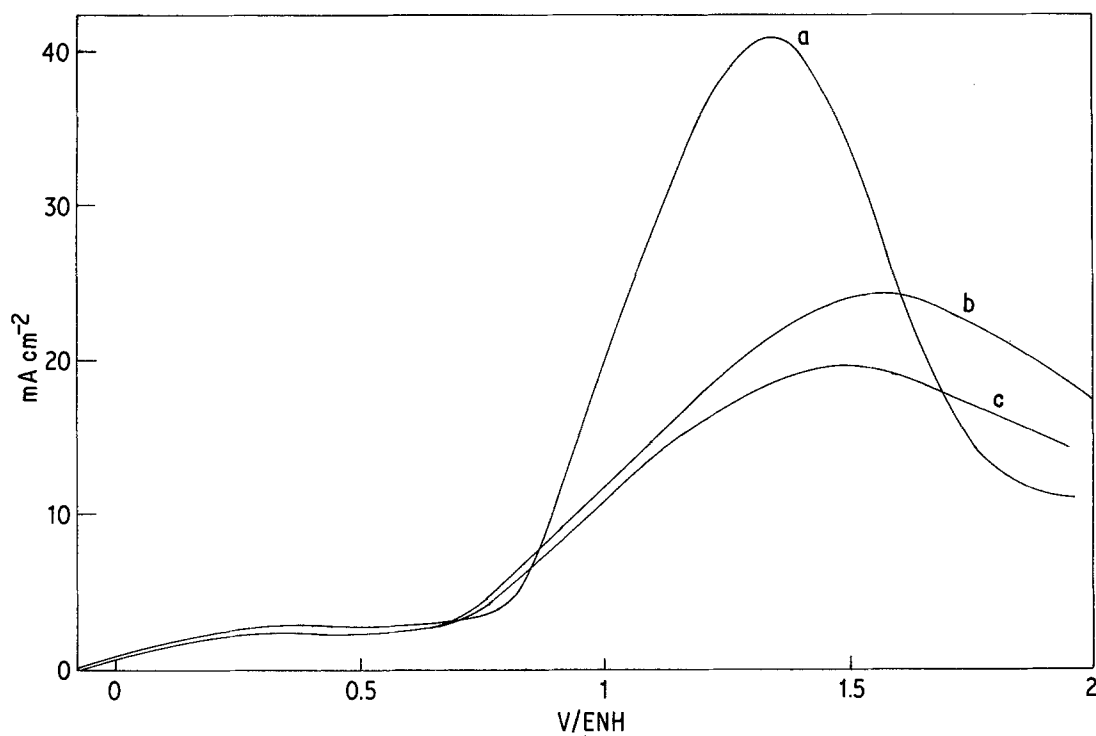


Fig. 6. Influence du pH sur l'allure de la courbe anodique de PbS dans l'acide sulfamique ( $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) à  $25^\circ \text{C}$  pour une vitesse de balayage de  $100 \text{ mV mn}^{-1}$  (a) pH = 1.53, (b) pH = 3.01, (c) pH = 5.25.

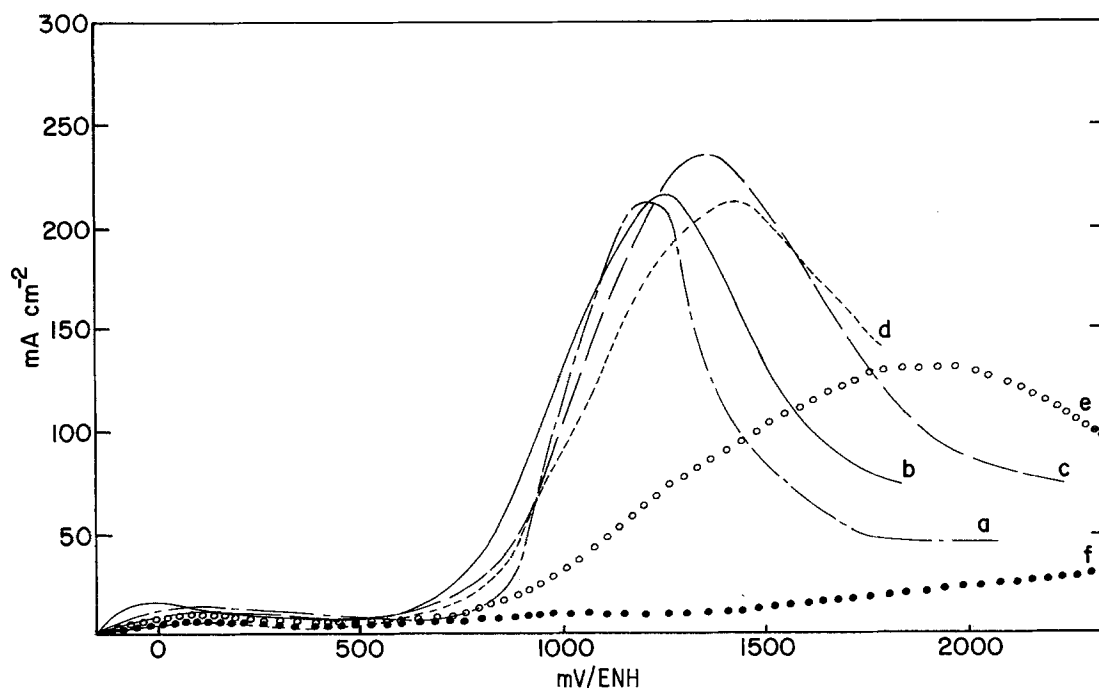


Fig. 7. Influence de la concentration de l'acide sulfamique sur l'allure de la courbe anodique à  $25^\circ \text{C}$  pour une vitesse de balayage de  $1 \text{ V mn}^{-1}$  (a = 2, b = 1.5, c = 1, d = 0.5, e = 0.1 et f =  $0.01 \text{ mol dm}^{-3}$ ).



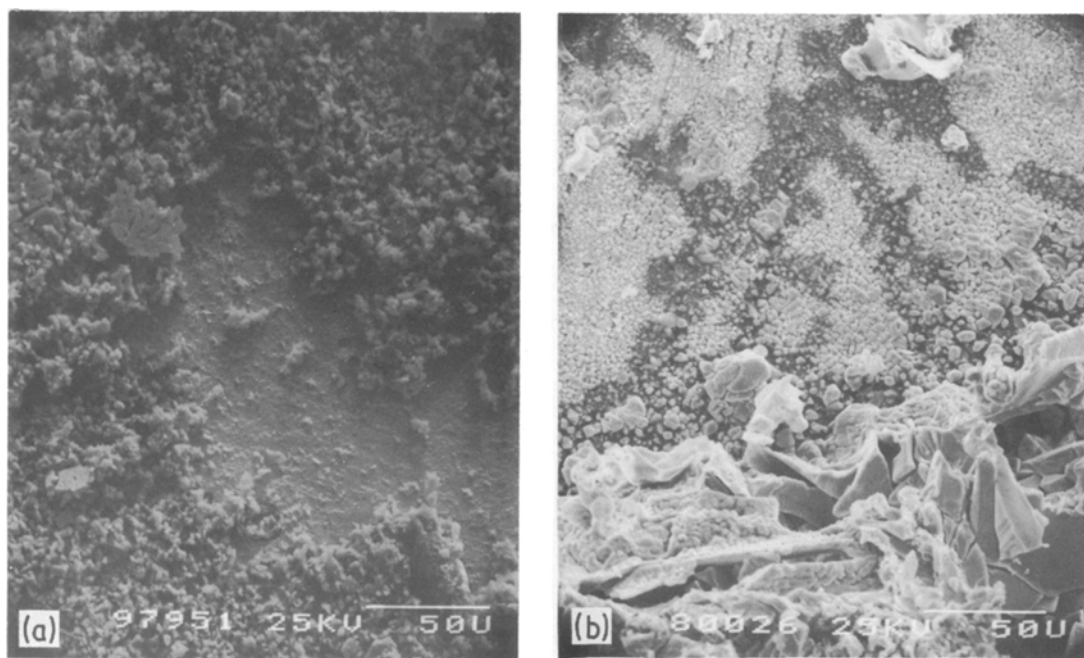


Fig. 8. Etat de l'électrode de PbS après un maintien potentiostatique à 500 mV/ENH dans l'acide sulfamique ( $1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) (a) 24 heures à  $25^\circ \text{C}$ , (b) 6 heures à  $75^\circ \text{C}$ .

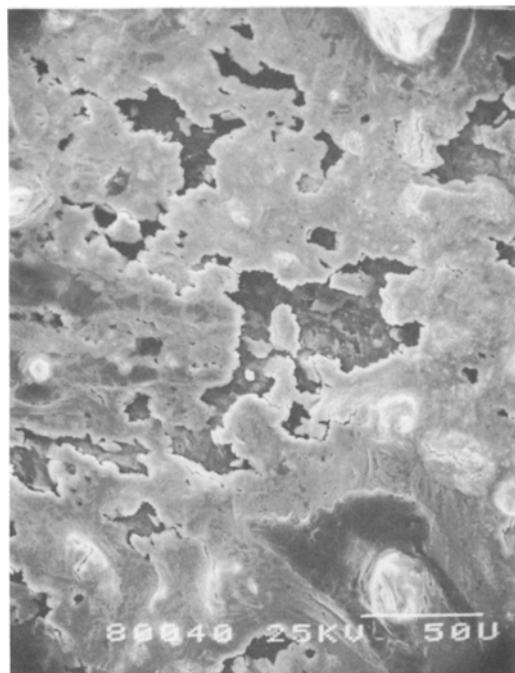


Fig. 9. Etat de l'électrode de PbS après un maintien potentiostatique de 6 heures à 850 mV/ENH dans l'acide sulfamique ( $1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) à  $25^\circ \text{C}$ .

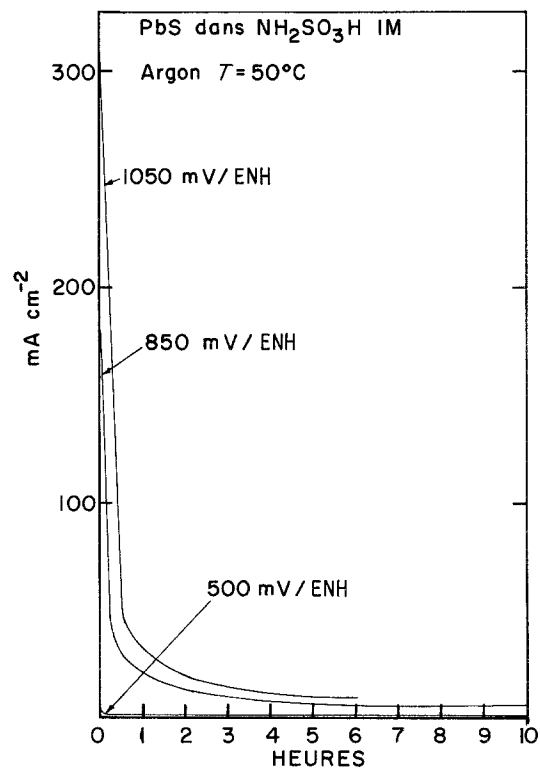
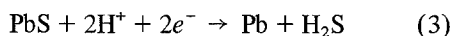


Fig. 10. Courbes intensité-temps lors des maintiens potentiostatiques à  $50^\circ \text{C}$ . (a) 500 mV, (b) 850 mV, (c) 1050 mV/ENH.

#### 4. Discussions

L'allure générale d'une courbe cyclovoltamétrique est représentée sur Fig. 1. Cette courbe nous indique toutes les réactions qui ont lieu dans le domaine de tension balayé. Lors de l'attaque cathodique, nous avons pu sentir très fortement l'odeur caractéristique du sulfure d'hydrogène. D'après le diagramme de Pourbaix (PbS–H<sub>2</sub>O) [8], il provient de la réaction suivante:

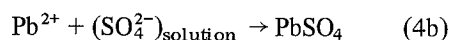
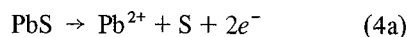


La dissolution cathodique de la galène est régulière, mais elle s'accompagne d'une production de H<sub>2</sub>S que nous cherchons à éviter. Notre intérêt se porte par conséquent sur la dissolution anodique. L'électrodissolution de la galène dans l'acide sulfamique nous a paru initialement très prometteuse à cause de la grande solubilité de sulfamate de plomb. Mais d'après cette courbe cyclovoltammétrique, l'électrodissolution de la galène, quoique très importante comparée aux autres acides étudiés [1–5] n'est pas aussi simple que nous aurions pu l'espérer. Il apparaît trois pics anodiques d'intensité.

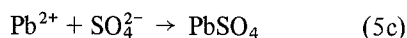
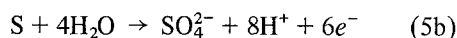
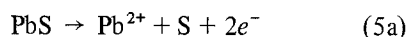
Le premier pic se situe vers 0 mV/ENH et il résulte de l'oxydation d'un produit formé cathodiquement. Le diagramme tension–pH indique la réaction d'oxydation de H<sub>2</sub>S en S. L'intensité de ce pic, qui est souvent inexistant lors d'un simple balayage anodique, augmente avec le nombre de cycles. Par analogie avec les résultats trouvés pour CuS [9], l'effet inverse se produirait si c'était PbS qui est à l'origine de ce pic. Le soufre produit par l'oxydation de H<sub>2</sub>S se forme près de l'électrode, mais il n'est pas très adhérent. Il ne bloque pas la surface. Ce pic ne correspond pas à un phénomène de changement de l'état de surface, mais résulte de l'épuisement de H<sub>2</sub>S au voisinage de l'électrode. Ceci est confirmé par l'effet de la température. L'intensité de ce pic augmente avec la température. Ceci correspond au fait que la réaction de formation de H<sub>2</sub>S est activée par une élévation de température et donc la quantité de sulfure d'hydrogène à oxyder lors du balayage anodique augmente. Si on admet la possibilité de l'oxydation du plomb formé cathodiquement au niveau de ce pic, il serait indispensable de considérer des surtensions importantes dans l'acide sulfamique, une hypothèse difficile à admettre.

Nous traiterons les deuxième et troisième pics d'intensité ensemble; d'abord parce qu'ils sont très proches et ensuite parce que le deuxième disparaît souvent au profit du troisième. La présence de deux pics nous indique l'existence d'autres réactions d'oxydation de la galène dont les produits bloquent la surface. L'examen visuel d'une électrode après une expérience potentiocinétique révèle un dépôt blanc très adhérent et quelques points jaunes. Ces points se dissolvent dans le toluène ce qui est caractéristique du soufre. Le dépôt blanc, analysé par diffraction des rayons X se trouve être du sulfate de plomb. Le sulfate de plomb peut se former par précipitation par les ions sulfates des ions Pb<sup>2+</sup> formés et dissous. Les ions sulfates proviennent soit de l'hydrolyse de la solution, soit de l'oxydation du soufre en sulfate. Le sulfate de plomb peut aussi provenir de l'oxydation directe de la galène en sulfate de plomb. Nous arrivons donc aux trois hypothèses suivantes:

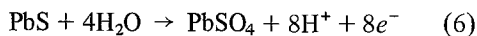
1 ère hypothèse



2 ième hypothèse

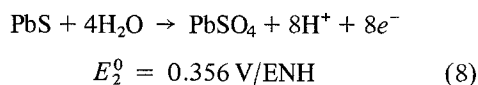
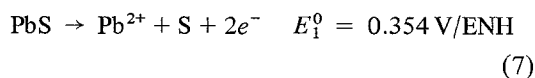


3 ième hypothèse



La première hypothèse est à exclure car à basse température l'hydrolyse de l'acide sulfamique est négligeable pour une solution fraîchement préparée. La deuxième hypothèse est aussi à rejeter car il faudrait fournir une énergie considérable au soufre non-conducteur pour qu'il s'oxyde en sulfate, ce qui n'est guère possible aux tensions envisagées.

Nous arrivons donc à n'envisager que les deux réactions suivantes:



Ces deux réactions sont concurrentes et devraient débiter en même temps. Toutefois, nous devons considérer que les valeurs des concentrations des divers ions en solution décalent le potentiel de sa valeur standard. Le potentiel de la deuxième réaction étant plus sensible aux valeurs des concentrations des ions que la première, elle se trouve très décalée. Il faut cependant remarquer que la deuxième engage huit électrons et demande un courant quatre fois plus important que la première. C'est pourquoi nous avons toujours observé la formation de soufre sur l'électrode bien que son domaine de stabilité sur le diagramme tension-pH soit relativement restreint pour les pH acides. A signaler que l'énergie de formation du soufre amorphe doit être moins grande que celle du soufre cristallin, ce qui augmente le domaine de stabilité de S.

L'étude potentiostatique nous révèle la nature et la quantité des produits formés, ainsi que l'intensité de courant de dissolution en fonction du temps. Ces courbes intensité-temps sont décroissantes en fonction du temps, mais au bout de quelques heures, l'intensité se stabilise autour d'une valeur minimale qui est une fonction croissante du potentiel appliqué et de la température. La valeur de cette intensité résiduelle à 25°C est de l'ordre de 10 mA cm<sup>-2</sup> (1050 mV/ENH), lorsqu'on compare ces valeurs à celles trouvées dans l'acide chlorhydrique (courant résiduel de l'ordre de 1 mA cm<sup>-2</sup>) [10] nous voyons que l'acide sulfamique est un milieu favorable à la dissolution et que la précipitation de sulfate de plomb ne provoque pas le phénomène de passivation classique, mais plutôt une diminution de la vitesse de l'attaque. Dans l'acide sulfamique, le terme passivation utilisé souvent signifie une diminution de la vitesse de l'attaque.

Dans le cas de l'électrode PbS, préparée par fusion, nous pouvons observer lors de certaines expériences une augmentation de l'intensité de courant au bout d'une heure environ, suivie de la décroissance habituelle. Le film formé par les produits de réaction n'est pas toujours très adhérent et peut se détacher de l'électrode exposant à l'électrolyte une surface de galène non corrodée et très active.

Lorsque la tension appliquée est faible, la surface de l'électrode est entièrement recouverte de soufre. Vers les potentiels plus nobles, nous

voyons apparaître des cristaux de sulfate de plomb en quantité croissante. En même temps la quantité de soufre diminue, sans pour cela s'annuler. La taille des cristaux de sulfate de plomb croît avec la température, mais ils ne sont pas nécessairement moins poreux. D'ailleurs, la réaction de dissolution est activée par la température, comme nous l'indique l'augmentation de la charge fournie à l'électrode avec la température.

La dépolarisation possible et des surtensions moins importantes peuvent expliquer le deuxième pic. Nous pensons que le soufre seul ne peut pas bloquer la dissolution de façon sensible compte tenu de la porosité, mais la polarisation de concentration (surtension de diffusion) au niveau de la porosité et le changement de la stoechiométrie au niveau de l'interface progressive et active (au fond des pores par exemple) peut contrôler la vitesse de dissolution. Dans notre situation précise, le blocage par le soufre et celui de ses pores s'ajoute au phénomène principal (troisième pic) de blocage par le sulfate de plomb.

La Figure 11 nous montre l'évolution de la dissolution après des balayages successifs. Pour une tension donnée, l'intensité diminue avec le nombre de passages. Ce qui veut dire que l'accumulation de produits de corrosion joue un rôle prépondérant sur le mécanisme de passivation. Dans ce cas, l'accumulation résulte de ce que les produits ne se redissolvent pas lors du balayage retour.

Dans ce qui suit nous nous intéresserons particulièrement au troisième pic. Le symbole  $s$  représente la vitesse de balayage de tension. Pour une électrode PbS, les fonctions  $i_p = f(s^{1/2})$ ,  $V_p = f(s^{1/2})$ , et  $V_p = f(i_p)$  sont des droites [8]. D'après Gilcadi [11], la première fonction linéaire signifie que nous assistons à une réaction irréversible. Cette réaction est le blocage de la surface par le soufre et le sulfate de plomb. Par contre, la pente de la troisième fonction peut être assimilée majoritairement à la résistance du film sur l'électrode. Pour une électrode obtenue par frittage, la fonction  $V_p = f(i_p)$  est aussi une droite mais de pente supérieure à celle trouvée dans le cas précédent [8]. La nature du film est la même, mais les valeurs de  $i_p$  sont faussées par la variation de la surface réelle de l'électrode avec la durée d'immersion de l'électrode dans l'électrolyte, comme nous le verrons plus loin. C'est pourquoi

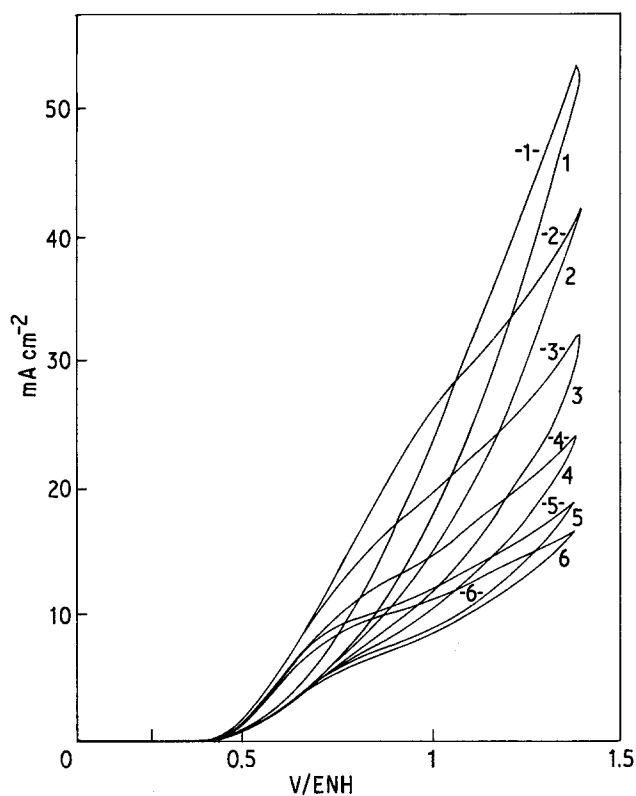


Fig. 11. Influence des balayages successifs sur l'électrodissolution de la galène dans l'acide sulfamique  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  avec une vitesse de balayage  $2 \text{ V mn}^{-1}$  à  $25^\circ \text{C}$ .

les fonctions de  $i_p$  et  $V_p$  en fonction de  $s$  sont logarithmiques et non linéaires de la racine carrée de  $s$ .

Le Tableau 2 indique la charge fournie à l'électrode dans l'acide sulfamique  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  entre le potentiel de corrosion et la tension correspondante au troisième pic lors des essais potentiocinétiques. Elle a été calculée à partir de

la formule:

$$Q = \int i dt = \frac{1}{s} \int i dV \quad (9)$$

( $i$  = densité de courant et  $s$  = vitesse de balayage de tension.)

Si nous émettons l'hypothèse que l'irréversibilité de réactions anodiques augmentent avec la vitesse de balayage, les résultats obtenus à très basse vitesse et à haute vitesse de balayage ne peuvent être comparés. On considère qu'au delà d'une certaine vitesse de balayage, l'irréversibilité des réactions anodiques n'augmente pas sensiblement le taux de l'attaque. Dans la suite, les très basses vitesses ne seront pas considérées. D'après le tableau, nous pouvons constater que les deux sortes d'électrodes n'ont pas le même comportement. La charge fournie à l'électrode PbS fluctue autour d'une valeur moyenne qui est de  $6.5 \text{ C cm}^{-2}$ . Cette charge correspond à la formation du film sur l'électrode.

Au contraire, dans le cas d'une électrode obtenue par frittage, cette charge diminue lorsque la vitesse de balayage augmente. Cette électrode est très poreuse; la surface réellement en contact avec l'électrolyte n'est pas la surface apparente.

Tableau 2. La charge fournie à l'électrode dans l'acide sulfamique  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  entre le potentiel de dissolution et la tension de troisième pic en fonction de la vitesse de balayage

$s (\text{mV mn}^{-1})$	Électrode PbS $Q (\text{C cm}^{-2})$	Électrode obtenue par frittage $Q (\text{C cm}^{-2})$
5	50	—
16.67	—	33
50	8	36
100	7	27
250	5.5	18
500	6.8	15
1000	5.2	12

Lorsque le balayage est très rapide, l'électrolyte n'a pas le temps de s'infiltrer à l'intérieur des pores, le contraire se produisant si le balayage est lent. Ceci signifie que la surface réellement exposée n'est pas constante pour chaque expérience: elle augmente avec l'opposé de la vitesse de balayage. En admettant que pour surface réelle constante la charge fournie à l'électrode soit constante, dans le cas présent elle diminuerait avec la vitesse de balayage; ce qui est le cas.

Le pH n'a pas la même influence qu'il s'agisse de l'acide  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  ou l'acide  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ . Dans l'acide  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  de pH 1.8, nous retrouvons un troisième pic comparable à celui trouvé dans l'acide  $1 \text{ mol dm}^{-3}$ . Il correspond donc principalement au blocage de la surface par l'action simultanée du soufre et du sulfate de plomb. Pour les pH 3 et 5 le pic n'est pas le même. D'après le diagramme de Pourbaix, nous passons dans la zone où seul le sulfate est thermodynamiquement stable. Dans ce cas la tension de début de réaction est donc celle du blocage diminue avec le pH. De plus, la formation de sulfate est favorisée par une élévation de pH, ce qui signifie que l'intensité du pic doit diminuer avec le pH. Les courbes observées vont dans ce sens. Dans l'acide  $1 \text{ mol dm}^{-3}$ , nous n'observons pas d'influence du pH sur les différentes courbes. Ceci peut s'expliquer par un effet dépolarisant maximal de l'ion sulfamate dans une solution normale. En général, l'acidité accroît la dissolution, ce qui veut dire que l'intensité du pic et la valeur de la tension du pic devraient augmenter et diminuer respectivement. Nous observons bien un décalage de la tension du pic vers les valeurs moins nobles, mais l'intensité du pic passe par un maximum qui correspondrait au maximum de solubilité de sulfate de plomb dans l'acide sulfamique ou bien à une meilleure vitesse d'attaque par rapport à la formation de la couche passive [12].

## 5. Conclusions

### 5.1. L'acide sulfamique

Nous proposons l'utilisation de l'acide sulfamique comme électrolyte pour l'électrodi dissolution de la galène. En effet, cette étude montre sa grande supériorité sur les acides déjà étudiés ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ , etc . . .). Un rapport de l'ordre de 10 existe sur le

courant résiduel à potentiel imposé indiquant ainsi un taux de dissolution élevé. De plus, nous avons décelé du plomb compact sur la cathode ce qui favorise l'emploi de cet acide.

### 5.2. Les différents potentiels

En potentiostatique, il existe un domaine pour une attaque accélérée avec formation de soufre et de sulfate de plomb, ce dernier augmentant vers les potentiels plus nobles. Cependant, pour ces potentiels plus nobles, la rentabilité théorique est moins importante en ce qui concerne la mise en solution des ions  $\text{Pb}^{2+}$  (il faut huit Faradays pour une mole). Il faut aussi signaler que la rentabilité concernant le rendement de courant diminue généralement en électrochimie en milieux aqueux avec la vitesse de l'attaque. A faible potentiel imposé, la formation de soufre est prépondérante, mais la vitesse d'attaque est très faible. Au potentiel de corrosion, on observe deux réactions électrochimiques qui sont la formation de soufre et le dégagement d'hydrogène, et une réaction chimique de formation de sulfure d'hydrogène qui est faible mais qui s'accélère légèrement avec la température.

### 5.3. Température

Dans une solution fraîchement préparée, la température active la dissolution. Cependant, pour une température de l'ordre de  $60^\circ\text{C}$ , l'hydrolyse de l'acide sulfamique devient importante. Nous recommandons donc de ne pas fixer la température au delà de  $50^\circ\text{C}$ .

### 5.4. Oxygène

Un barbotage de la solution par l'oxygène active la dissolution. Le rapport entre l'intensité du troisième pic avec un barbotage d'oxygène et un barbotage d'argon est de 1.13. Il est par conséquent préférable de travailler en milieu aéré ou même oxygéné.

### 5.5. Concentration de l'acide sulfamique

Le taux de dissolution de la galène est maximal dans l'acide  $1 \text{ mol dm}^{-3}$ . Cette concentration présente l'avantage d'être celle qui correspond à la

meilleure reproductibilité des résultats et au maximum de l'effet dépolarisant de l'ion sulfamate.

### 5.6. *Electrodissolution de la galène pure*

D'un point de vue électrochimique nous avons synthétisé par plusieurs techniques le comportement anodique de la galène en milieu sulfamique.

### Remerciements

Les auteurs sont reconnaissants pour les responsables de la coopération France-Québec, et le programme FCAC du Ministère de l'Éducation de la Province de Québec pour l'encouragement et le soutien financier.

### References

[1] F. Habashi, *Miner. Sci. Eng.* **3** (1971) 3.

- [2] P. R. Kruesi, E. S. Allen and J. L. Lake, *CIM Bulletin* **6** (1973) 81.
- [3] Berry Masson, 'Mineralogy', W. Freeman and Co., San Francisco (1959).
- [4] P. Pascal, 'Nouveau Traité de Chimie Minérale', Vol. VIII, Masson et Cie, Paris (1963).
- [5] C. Gutierrez, *Miner. Sci.* **5** (1972) 2.
- [6] G. Simkovich and J. Wagner, *J. Electrochem. Soc.* **110** (1963) 513.
- [7] B. Dandapani, E. Ghali and R. Tremblay, *Surf. Technol.* **13** (1981) 39.
- [8] M. Toedtemeier, 'Electrodissolution de la Galène en Milieu Sulfamique', thèse de MSc, Faculté des Sciences et de Génie (1980).
- [9] E. Ghali, B. Dandapani and A. Lewenstam, *J. Appl. Electrochem.* **12** (1982) 369.
- [10] B. Dandapani and E. Ghali, *Trans. Inst. Miner. Metall.* **91** (1982) C38.
- [11] E. Gileadi, E. Kirowa and J. Penciner, 'Interfacial Electrochemistry, An Experimental Approach', Addison-Wesley, London (1975).
- [12] B. Dandapani and E. Ghali, *J. Appl. Electrochem.* **12** (1982) 393.