

Electrodissolution de la galène en présence d'une induction magnétique inhomogène

C. NICOLLIN*, E. GHALI, B. DANDAPANI

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

Received 11 July 1983; revised 8 January 1984

La polarisation anodique des sulfure de plomb en présence et en l'absence d'un champ magnétique a été étudiée en milieu d'acide chlorhydrique 1 mol dm⁻³ à la température ambiante. Le courant anodique est sensible à la présence d'un champ magnétique inhomogène. Les études potentiocinétique et potentiostatique concernant l'influence de l'induction magnétique sur le courant montrent un comportement différent suivant la magnitude du champ. En choisissant certaines conditions expérimentales, le courant stationnaire à potentiel imposé peut être multiplié par un facteur de 1.5-1.8.

The anodic polarisation of lead sulphide with and without a magnetic field has been studied in hydrochloric acid medium, 1 mol dm⁻³, at ambient temperature. The anodic current is sensitive to the presence of a heterogeneous magnetic field. The potentiodynamic and potentiostatic studies concerning the influence of the magnetic induction on the current show a different behaviour for different magnitudes of the field. In choosing certain experimental conditions, the stationary current at an imposed potential can be multiplied by a factor of 1.5-1.8.

1. Introduction

La superposition d'un champ magnétique continu au champ électrique continu au cours d'une électrolyse provoque un certain nombre de phénomènes. Lorsque les deux champs sont perpendiculaires entre eux, le vocable 'effet magnéto-électrique' est généralement retenu pour parler de l'ensemble des résultats obtenus au sein de la solution. C'est ainsi qu'une tension électrique apparaît dans la direction de la perpendiculaire commune aux deux champs [1-6]. De même, des phénomènes de concentration [5-10] ont été mis en évidence et enfin un effet thermique a pu être mesuré [11-13]. En ce qui concerne les phénomènes aux électrodes et l'électrolyse à proprement parler, il n'y a guère que Fahidy et ses collègues qui se soient intéressés à ce problème et encore s'agit-il essentiellement de l'étude de la cathode et de dépôts cathodiques de cuivre [14-18]; l'anode n'a été observée qu'une seule fois [19] dans le but d'étudier la distribution

des bulles gazeuses d'oxygène formé à l'électrode. La conclusion des études cathodiques est l'augmentation de la vitesse de transfert de masse. Une telle amélioration des conditions expérimentales de l'électroraffinage industriel du cuivre nous incite à regarder ce qui se passe au cours de l'électrodissolution d'anodes relativement peu solubles par suite de l'existence d'une passivation. En particulier, certains des auteurs s'intéressent depuis plusieurs années à des électrodes formées de PbS [20], NiS [21] et Ni₃S₂ [22] dans le but de développer l'électrometallurgie et de chercher à la substituer à la pyro-metallurgie beaucoup plus polluante. Ce travail va dans le même sens; il met en évidence l'influence d'un champ magnétique inhomogène sur l'électrodissolution du sulfure de plomb dans une solution molaire d'acide chlorhydrique.

2. Conditions expérimentales

Le cellule et le banc électrochimique ont été

* On leave from Laboratoire d'Electrochimie, Université de Reims, BP 347 - 51062 Reims Cédex, France. Visiting Professor at l'Université Laval in 1981.

décrits par Ghali et Dandapani [20]. La préparation des électrodes de PbS a été effectuée à partir de la poudre de PbS (99.999% pur), par fusion en utilisant un moule de BN [23].

L'électrode avait un diamètre de 3–4.5 mm.

La cellule d'une capacité égale à 100 ml, est placée dans l'entrefer d'un électro-aimant dont les pièces polaires tronconiques sont écartées de 9 cm. L'anode a sa surface de travail dans la zone d'induction maximale mais l'ensemble de l'électrolyte est soumis à une induction inhomogène. Pour chaque champ magnétique étudié, nous donnons la valeur de l'induction maximale B ; compte tenu des impératifs expérimentaux, celle-ci est au minimum de 4 mT (champ résiduel) et au maximum de 0.46 T. Le comportement des électrodes a été suivi par méthode potentiocinétique et méthode potentiostatique. Pour chacune, les divers paramètres ayant une influence sur la réaction électrochimique [20] ont été ainsi fixés.

L'étude potentiocinétique a été effectuée avec une anode immobile de sulfure de plomb dans une solution d'acide chlorhydrique (1 mol dm^{-3}), préalablement désoxygénée par barbotage d'argon. Le débit d'argon était soit coupé, soit maintenu très faible ($10 \text{ cm}^3 \text{ mn}^{-1}$) pendant le balayage en potentiel si bien que la solution était non ou peu agitée. La vitesse de balayage était de 1 mV s^{-1} trouvée appropriée après quelques essais préliminaires pour apprécier l'influence de l'induction magnétique sur l'allure de la courbe et sur la densité du courant de pic. Le domaine exploré était de -500 à 450 mV ECS^{-1} .

L'étude potentiostatique a été effectuée dans les mêmes conditions en fixant le potentiel à 270 mV ECS^{-1} , ce qui correspond au domaine d'un pic mis en évidence par la méthode potentiocinétique. Un barbotage important d'argon ($2.5 \text{ dm}^3 \text{ mn}^{-1}$) qui provoquait une agitation vive de l'électrolyte a été employé durant les essais potentiostatiques en présence du champ magnétique.

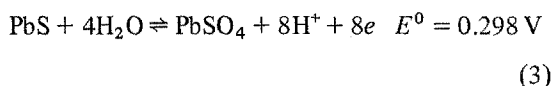
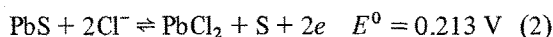
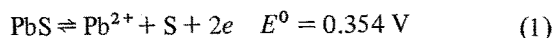
La température de l'électrolyte est comprise entre 25 et 30°C ; nous n'avons pas jugé utile de stabiliser cette température car jusqu'à 40°C , l'influence de ce paramètre sur le courant est faible; une telle variation de 5°C en cours de manipulation due à l'échauffement des pièces polaires, entraîne une augmentation de courant inférieure à 0.5% [24]. Les résultats donnés sont

généralement reproductibles et représentent la moyenne de deux à quatre essais. Tous les potentiels mentionnés sont notés par rapport à l'électrode au calomel saturé.

3. Resultats

3.1. Etude potentiocinétique

La courbe anodique de PbS en milieu chlorhydrique comprend généralement trois pics correspondant aux réactions suivantes:



Il s'agit d'une certaine vitesse de balayage pour des conditions opératoires données afin d'observer les trois pics. Très souvent, les Réactions 1 et 2 font apparaître un seul pic correspondant ainsi à formation de soufre élémentaire et de chlorure de plomb [24].

Les enregistrements des courbes $I = f(v)$ font apparaître que l'induction magnétique n'a pas d'influence majeure sur le potentiel des pics précédemment rapportés [20]. Par contre, le courant est sensible à ce paramètre et l'étude consiste à mesurer en fonction de l'induction appliquée, la densité de courant au sommet du pic de dissolution situé vers $+280 \text{ mV}$ (la formation de S et PbCl_2). Nous obtenons la courbe présentée dans la Fig. 1 qui montre que l'effet du champ magnétique est négligeable jusqu'à 0.25 T . A partir de cette valeur, le courant augmente de façon significative avec l'induction pour atteindre une augmentation de l'ordre de 30% à 0.43 T . Il semble que l'effet passe alors par un maximum pour retomber de façon plus ou moins spectaculaire selon l'électrode, dès 0.46 T qui est la valeur limite pour ces expériences.

3.2. Etude potentiostatique

L'influence de l'agitation de l'électrolyte est étudiée en faisant varier le débit d'argon. Dans une première série d'expériences, il est de $90 \text{ bulles min}^{-1}$ (10 ml min^{-1}) ce qui n'agit que très peu la

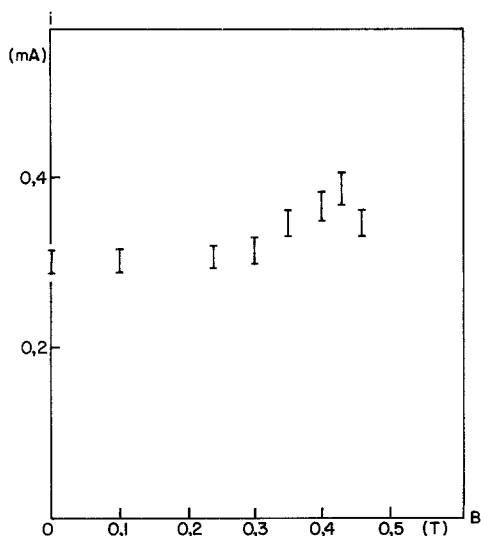


Fig. 1. Influence de l'induction sur l'intensité d'un pic anodique de PbS dans l'acide chlorhydrique 1 mol dm^{-3} faiblement agité, déterminé par la méthode potentiocinétique (surface de l'anode: 14 mm^2).

solution, les réactions à l'électrode sont ainsi limitées par la diffusion. Dans une deuxième série, le débit d'argon est tel que l'agitation de l'électrolyte au niveau de l'électrode est importante (2.51 min^{-1}). Nous constatons sur la Fig. 2 qu'en l'absence de champ magnétique, l'influence de l'agitation est manifeste sur la vitesse avec laquelle le système tend vers un état d'équilibre où le courant anodique devient stationnaire; il est bien évident que la convection forcée accélère le processus. A signaler que l'agitation en l'absence d'un champ magnétique diminue la valeur du courant anodique.

La Fig. 3 rapproche les courbes obtenues dans

les mêmes conditions de forte agitation en l'absence d'induction et avec des inductions de 0.10 et 0.35 T. Nous constatons que le champ magnétique agit de deux façons: d'une part, il permet de raccourcir le temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre, d'autre part, il augmente le courant stationnaire pour un champ magnétique avec $B = 0.35 \text{ T}$. Par contre, pour un champ magnétique faible ($B = 0.10 \text{ T}$), le courant stationnaire a subi une légère baisse.

Puisque le champ magnétique a une influence sur la cinétique avec laquelle le courant se stabilise, il est intéressant de porter sur la Fig. 4 le temps d'obtention du palier en fonction des diverses inductions appliquées. Ce temps est celui à partir duquel l'intensité demeure constante pendant au moins une heure; il est déterminé avec une précision de l'ordre de 15 min. La variation très nettement linéaire pour tout le domaine étudié montre que, dès 0.45 T, il faut moins d'une heure pour que l'électrode atteigne un régime permanent.

La Fig. 5 rend compte pour sa part de l'action du champ magnétique sur la valeur du courant de dissolution de l'électrode pour un potentiel donné. Comme en potentiocinétique, nous constatons qu'à partir de 0.25 T l'induction est un facteur favorable. Le courant stationnaire est ainsi multiplié par un facteur 1.5 dès 0.40 T et un facteur 1.8 à 0.45 T.

La Fig. 6 confirme d'une autre façon l'intérêt de faire appel à la magneto-électrolyse pour attaquer le sulfure de plomb. Il s'agit de comparer la quantité du courant anodique en présence et en l'absence d'un champ magnétique durant les essais potentiostatiques.

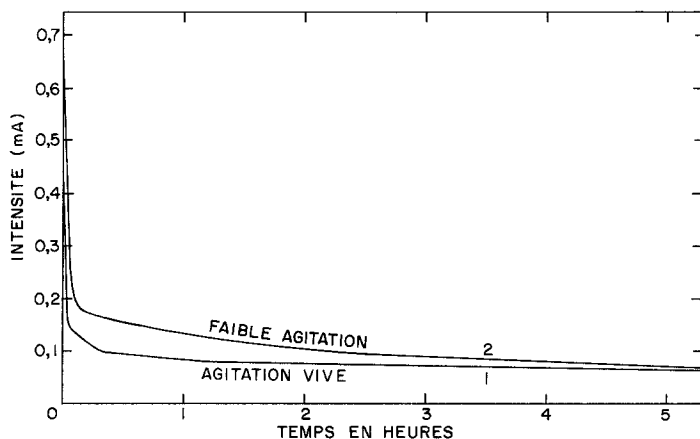


Fig. 2. Influence de l'agitation sur l'évolution du courant à potentiel imposé (270 mV ECS^{-1}) de PbS dans l'acide chlorhydrique (surface de l'anode: 10 mm^2).

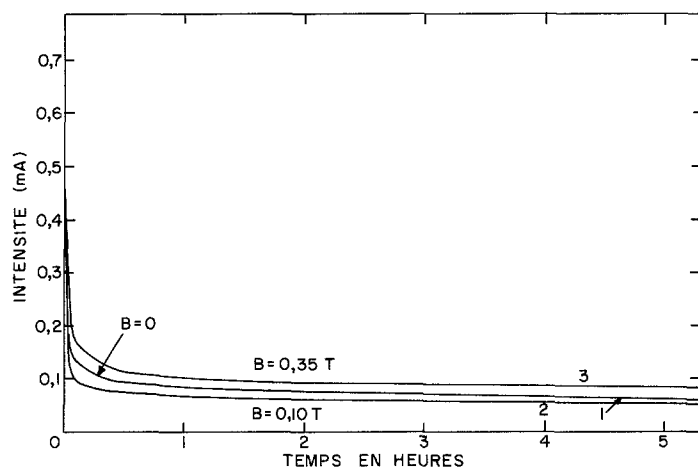


Fig. 3. Influence de l'induction sur l'évolution du courant à potentiel imposé (270 mV ECS^{-1}) de PbS dans l'acide chlorhydrique en présence d'une agitation vive (surface de l'anode = 10 mm^2).

4. Discussion

Tous ces résultats montrent qu'une induction magnétique inhomogène peut intervenir de façon non négligeable dans le processus de passivation de l'anode au cours de l'électrodissolution de la galène. Cette action favorise la réaction d'électrode puisque pour un potentiel d'électrode donné, la densité de courant augmente avec l'induction dans le domaine $0.25\text{--}0.45 \text{ T}$. L'augmentation du courant atteint 30% au sommet du pic tracé par méthode potentiocinétique (Fig. 1) et 80% dans l'étude du courant stationnaire (Fig. 5). L'anode étant immobile, un tel accroissement peut s'expliquer en partie par les mouvements hydrodynamiques que

provoque la présence de l'induction magnétique partout où existe une inhomogénéité (de champs, de concentration); c'est en particulier le cas au voisinage immédiat de la surface de travail de l'anode. La magnéto-hydrodynamique montre que les mouvements rotationnels qui y apparaissent nécessairement affectent la couche de diffusion tout comme le ferait une électrode tournant à vive allure. Il est intéressant de noter à ce sujet que dans tout le domaine où la contrainte magnétique augmente la densité, le courant au sommet du pic potentiocinétique ainsi que le courant stationnaire varient linéairement avec le carré de l'induction appliquée. Les pentes des

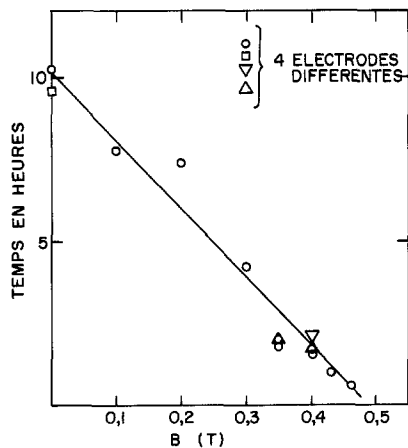


Fig. 4. Temps d'obtention d'un palier pour le courant pendant l'étude potentiostatique en fonction de l'induction ($E = 270 \text{ mV ECS}^{-1}$).

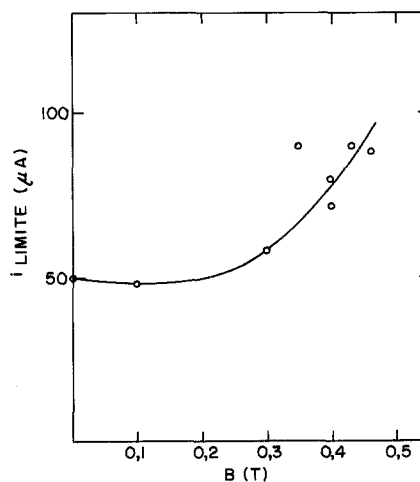


Fig. 5. Variation du courant stationnaire en fonction de l'induction, déterminé à partir des essais potentiostatiques (Potentiel anodique = 270 mV ECS^{-1} ; surface de l'anode: 10 mm^2).

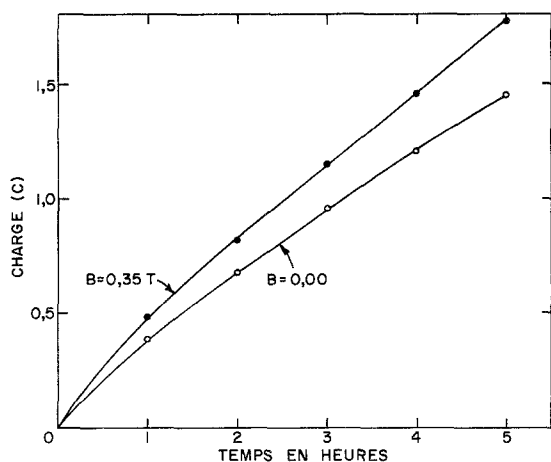


Fig. 6. Influence de l'induction magnétique sur la quantité de courant à potentiel imposé (270 mV ECS⁻¹, surface de l'anode = 10 mm²).

droites ainsi obtenues sont respectivement 0.75 et 0.30 mA T⁻². Il faut toutefois remarquer, sans l'expliquer pour le moment, la rupture qui apparaît en fin de courbe sur la Fig. 1.

Il est enfin intéressant de signaler qu'une induction de l'ordre de 0.1 T pourrait avoir une influence légèrement défavorable sur l'électrolyse; en effet, un certain nombre d'expériences potentiocinétiques laissent apparaître, en présence d'une faible induction magnétique, une légère diminution de la densité de courant. Ce résultat, trop faible pour être acquis avec certitude dès maintenant est toutefois confirmé par l'étude potentiostatique (Figs. 3 et 5). Il est lui aussi à rapprocher de ce qui a été mesuré pour l'effet thermo-magnéto-électrique qui commence par être faiblement négatif avant de devenir très nettement positif [11-13].

5. Conclusions

L'induction magnétique n'a pas d'influence majeure sur l'allure de la courbe anodique déterminée par la méthode potentiocinétique. Le potentiel des pics est resté également inchangé, par contre, le courant de pic est sensible à ce paramètre. Le courant augmente de façon significative pour une certaine magnitude de champ et passe par un maximum dans une solution acide non-agitée.

Les essais potentiostatiques à une tension anodique montrent que l'induction magnétique augmente sensiblement l'électrodisso- lution du sulfure de plomb en milieu acide. Cela a été confirmé par la quantité totale du courant et par la valeur du courant stationnaire.

Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier M. K. Seguin, professeur, Département de Géologie, Faculté des Sciences et de Génie à l'Université Laval, qui a aimablement mis l'électro-aimant à leur disposition.

Bibliographie

- [1] D. Laforgue-Kantzer, *J. Phys.* 25 (1964) 840.
- [2] *Idem*, *Electrochim. Acta* 10 (1965) 585.
- [3] P. Mergault et J. Pages-Nelson, *C. R. Acad. Sci.* 259 (1964) 4656.
- [4] *Idem*, *ibid.* 271C (1970) 665.
- [5] D. Guerin-Ouler et C. Nicollin, *Electrochim. Acta* 27 (1982) 909.
- [6] *Idem*, *ibid.* 28 (1983) 709.
- [7] A. Olivier et C. Nicollin, *C. R. Acad. Sci.* 269C (1969) 733.
- [8] A. Olivier, A. Preud'Homme et D. Laforgue-Kantzer, *C. R. Acad. Sci.* 271C (1970) 1424.
- [9] M. Khalifa, A. A. Abdel-Hamid et M. M. Abdel-Salam, *Zh. Phys. Chem.* 246 (1971) 61.
- [10] *Idem*, *ibid.* 247 (1971) 333.
- [11] E. Tronel-Peyroz, A. Olivier et D. Laforgue-Kantzer, *Electrochim. Acta* 22 (1977) 145.
- [12] *Idem*, *J. Chim. Phys.* 77 (1980) 435.
- [13] E. Tronel-Peyroz, A. Olivier, T. Z. Fahidy et D. Laforgue-Kantzer, *Electrochim. Acta* 25 (1980) 441.
- [14] S. Mohanta et T. Z. Fahidy, *Can. J. Chem. Eng.* 50 (1972) 248.
- [15] *Idem*, *J. Appl. Electrochem.* 8 (1978) 265.
- [16] M. I. Ismail et T. Z. Fahidy, *Can. J. Chem. Eng.* 57 (1979) 734.
- [17] *Idem*, *Metall.* 34 (1980) 729.
- [18] A. Olivier et T. Z. Fahidy, *J. Appl. Electrochem.* 12 (1982) 417.
- [19] S. Mohanta et T. Z. Fahidy, *Can. J. Chem. Eng.* 50 (1972) 434.
- [20] E. L. Ghali et B. Dandapani, *J. Appl. Electrochem.* 10 (1980) 335.
- [21] E. L. Ghali, A. Maruejous et D. Deroo, *ibid.* 10 (1980) 709.
- [22] E. L. Ghali, C. Meric et D. Deroo, *ibid.* 11 (1981) 153.
- [23] B. Dandapani, E. L. Ghali et R. Tremblay, *Surf. Technol.* 13 (1981), 39.
- [24] B. Dandapani et E. L. Ghali, *Trans. Inst. Min. Metall. Sect. C: Miner. Process. Extr. Metall.* 91 (1982) C38.