

L'électrodissolution d'une poudre de galène en milieu d'acétate d'ammonium et d'acide chlorhydrique

G. DESCHÊNES, E. GHALI

Département de mines et métallurgie, Université Laval, Québec, PQ G1K 7P4, Canada

Received 27 February 1987

Un modèle d'électrode à caractère pratique est proposé pour la dissolution anodique du sulfure de plomb. Il s'agit d'une poudre de PbS introduite dans un sac monté sur une électrode de graphite. Une évaluation de ses performances est faite dans des conditions trouvées optimales pour une électrode massive; soit l'acétate d'ammonium et l'acide chlorhydrique contenant de la glycine. Son comportement est étudié en fonction de la température et de la concentration de l'électrolyte. Les techniques potentiocinétiques, potentiostatiques et galvanostatiques ont été utilisées pour cette étude. Les produits de réaction sont analysés par différentes méthodes telles que ESCA, diffraction aux rayons X et l'absorption atomique. L'addition d'acide acétique et des produits organiques ne favorisent pas la dissolution en milieu d'acétate d'ammonium. L'acide chlorhydrique dosé avec la glycine se révèle être un meilleur support électrolytique que l'acétate d'ammonium.

A practical type of electrode has been tested for the anodic dissolution of lead sulphide. This is a polypropylene bag that handles the powder mounted on a graphite anode. Performance of this electrode has been evaluated in ammonium acetate and in hydrochloric acid with glycine. Potentiokinetic, potentiostatic and galvanostatic methods have been used for this investigation.

XPS, X-ray diffraction and atomic absorption have been used to identify and quantify the products of electrolysis. The addition of acetic acid and organic products inhibit the anodic dissolution in ammonium acetate solution. Hydrochloric acid with glycine solution has better performance as electrolyte than ammonium acetate solution.

1. Introduction

Il devient de plus en plus difficile pour les fonderies de plomb d'être conformes aux normes d'hygiène imposées. De plus, le traitement de concentrés complexes pose un problème pour ces usines pyrométallurgiques. Ces raisons ont justifié la recherche pour l'extraction du plomb par de nouvelles techniques.

La grande disponibilité du courant électrique a orienté notre approche vers l'électrometallurgie. Parmi les méthodes utilisant spécifiquement cette technique, nous rencontrons trois types d'approches: la lixiviation oxydante et la réduction par courant électrique en milieux aqueux [1, 2]; l'électrodissolution suivie d'une réduction cathodique simultanée en milieux aqueux [3–8] et finalement une lixiviation précédant une réduction métallique par électrolyse en milieu de sels fondus [9, 10].

L'électrodissolution en milieux aqueux est notre option car elle est celle dans ce groupe qui tire le plus profit de l'énergie électrique. Différentes études ont été réalisées pour approfondir les mécanismes intervenant lors de la dissolution anodique du PbS. Elles présentent comme principales distinctions la nature de l'électrolyte et la forme de l'électrode.

Dans l'ensemble des différents électrolytes étudiés, nous retrouvons les acides perchlorique [5], sulfurique [11, 12], nitrique [13], sulfamique et chlorhydrique

[6, 14]. Exception faite du milieu chlorhydrique, tous ces milieux aqueux donnent des résultats guère prometteurs. Soulignons toutefois que l'acide chlorhydrique produit une certaine passivation par la formation de chlorure de plomb. Cependant, si nous lui ajoutons une quantité substantielle de glycine, le phénomène est atténué [14]. D'autres travaux ont montré que l'acétate d'ammonium est également aussi prometteur que le milieu chlorhydrique [3].

Certains types d'électrodes ont été produits pour les études d'électrodissolution du PbS. Ce sont: le cristal de galène [6, 11, 15], une agglomération de poudre compressée avec [4] ou sans [5] graphite, une électrode fusionnée [16] et une électrode de poudre en sac [7, 17]. Toutefois l'électrode de poudre en sac se veut le modèle à caractère le plus pratique ne nécessitant aucune énergie pour la fusion ou le compactage.

Dans cette étude, nous allons évaluer le comportement d'une électrode de poudre de PbS en sac lorsqu'elle est immergée dans des milieux aqueux. Ce sont l'acide chlorhydrique avec la glycine et l'acétate d'ammonium.

2. Expérimentation

L'électrode de travail consiste en un sac de polypropylène (EIMCO, POPR-025F) fixé à une électrode de graphite qui sert de distributeur de courant (Fig. 1).

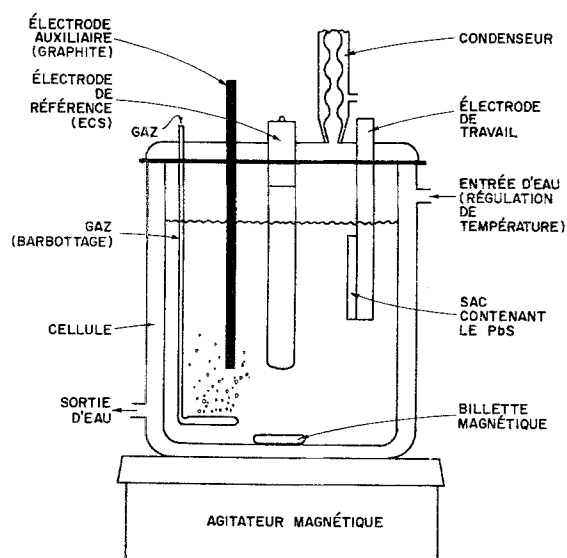


Fig. 1. Cellule électrolytique.

La poudre de PbS pure à 99.9% (Ventron: Alpha products) est introduite dans le compartiment anodique. Par la suite l'électrode est immédiatement immergée dans la cellule d'électrolyse. Des électrodes au calomel saturé et de graphite sont utilisées comme électrode auxiliaire et de référence.

Les produits chimiques sont de marque 'Analytical-reagent grade' et sont mis en solution dans de l'eau distillée. De l'argon (Air Products) est employé afin de désaérer les solutions.

Une cellule d'électrolyse, à parois de pyrex, est utilisée. Sa capacité est d'un litre. Un régulateur de température de marque Braun Thermomix 14803 permet de contrôler la température à $\pm 0.5^\circ\text{C}$ grâce à une circulation d'eau dans les parois. L'agitation de la solution est faite par un agitateur magnétique. La disposition des éléments dans la cellule est à la Fig. 1.

Un pontentiostat et un servovit 'Tacussel' sont utilisés. Des marqueurs 'Honeywell 530' et 'Fisher Recordall' servent à imprimer les résultats.

3. Résultats

3.1. Temps d'immersion

La Fig. 2 montre l'évolution du tracé anodique d'une électrode de poudre en sac pour différents temps d'immersion précédant le balayage. Le tracé optimal apparaît après 20 min. Nous remarquons que l'augmentation de ce temps a pour effet de déplacer les courbes vers de potentiels anodiques plus élevés.

Notre type d'électrode fait intervenir un mécanisme diffusionnel. Il s'agit du mouvement de l'électrolyte à travers le sac. Ceci est mis en évidence par l'apparition et la croissance du pic de passivation. Passé 20 min, l'électrolyte réagit avec la poudre entraînant la formation d'une pellicule qui passive la surface des particules. La courant enregistré décroît ainsi. Nous avons remarqué que le quantité de poudre qui a réagi est plus importante près de la surface de l'électrode de graphite.

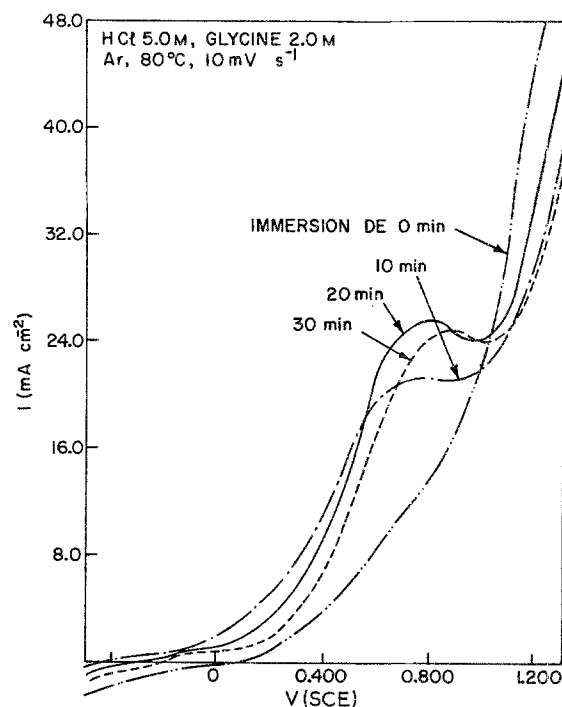
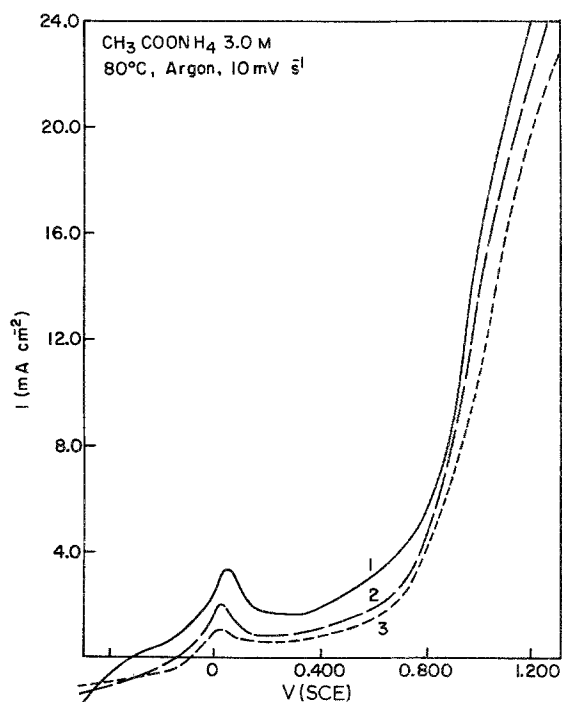


Fig. 2. Influence du temps d'immersion.

Nous utiliserons donc un temps d'immersion de 20 min avant d'effectuer les balayages anodiques.

3.2. Balayages successifs

Trois balayages successifs ont été faits. Les courbes montrent moins de courant pour les mêmes potentiels. Les courants de corrosion diminuent en fonction du balayage. L'allure de la courbe anodique est similaire d'un balayage à l'autre. Les Figs. 3 et 4 montrent respectivement les tracés anodiques en milieu d'acétate d'ammonium 3.0 M et d'acide chlorhydrique 5.0 M avec la glycine 2.0 M à 80°C sous barbotage d'argon.

Fig. 3. Influence d'un balayage successif, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 3.0 M.

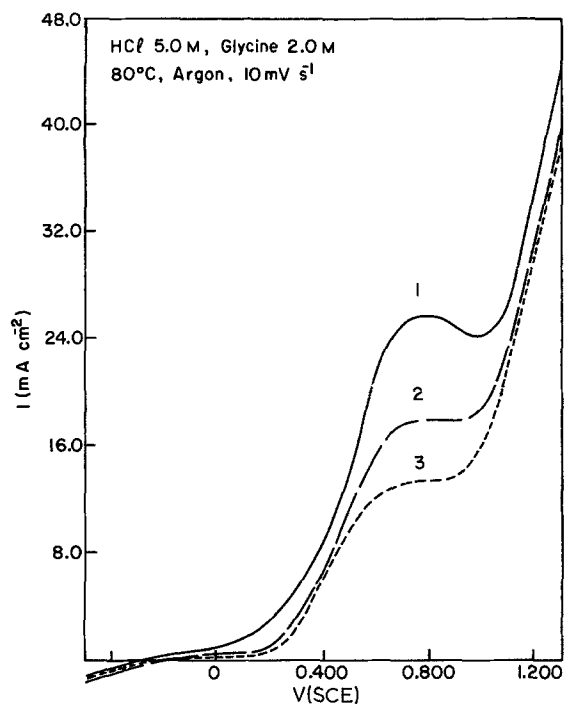


Fig. 4. Influence d'un balayage successif, HCl 5.0 M, glycine 2.0 M.

D'après l'analyse des courbes, nous voyons que la surface des particules de PbS est relativement passivée. Les balayages ultérieurs montrent que cette surface revient spontanément à un état électroactif proche de celui initial. Les composés responsables de la passivation ont été identifiés. Pour l'acétate d'ammonium, ce sont le sulfate de plomb, le soufre élémentaire et l'oxyde de plomb et pour HCl-glycine, le chlorure de plomb, le soufre élémentaire et le sulfate de plomb. La couche de passivation est ainsi brisée par l'action de l'électrolyte et les particules se réactivent.

3.3. Solution d'acétate d'ammonium

Nous avons remarqué qu'une électrode de poudre en sac entraîne une densité de courant anodique d'environ 15 fois plus faible qu'une électrode massive. Ce phénomène est relié au modèle de l'électrode. La poudre n'étant que faiblement comprimée dans le sac, le transfert de courant au système est réduit par

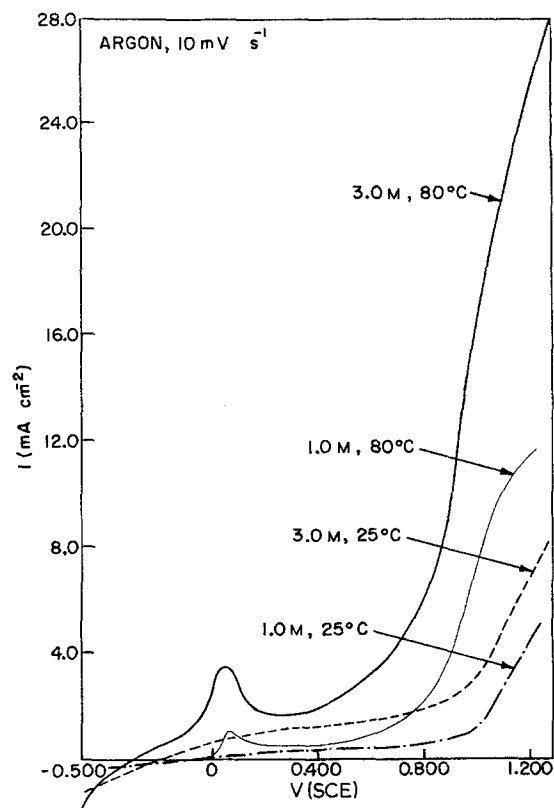


Fig. 5. Influence de la température et de la concentration de l'électrolyte dans une solution d'acétate d'ammonium.

la résistance existant entre les particules. Dans le cas d'une électrode massive, la fusion facilite la conductivité.

La Fig. 5 montre l'influence de la température et de la concentration de l'électrolyte dans une solution d'acétate d'ammonium. Le courant de corrosion augmente avec la température et avec la concentration de l'électrolyte de la même façon que pour une électrode massive [3]. Les tracés sont caractérisés par un comportement actif-passif.

Nous avons vu expérimentalement (Fig. 6) que si $V < 1.00$ volt, le courant anodique diminue progressivement jusqu'à de très faibles valeurs; ce qui signifie une passivation progressive. La rentabilité de courant optimale a été obtenue à 1.10 V (ECS) ($\approx 9.5 \text{ mA cm}^{-2}$) et est de l'ordre de 95% après 30 min

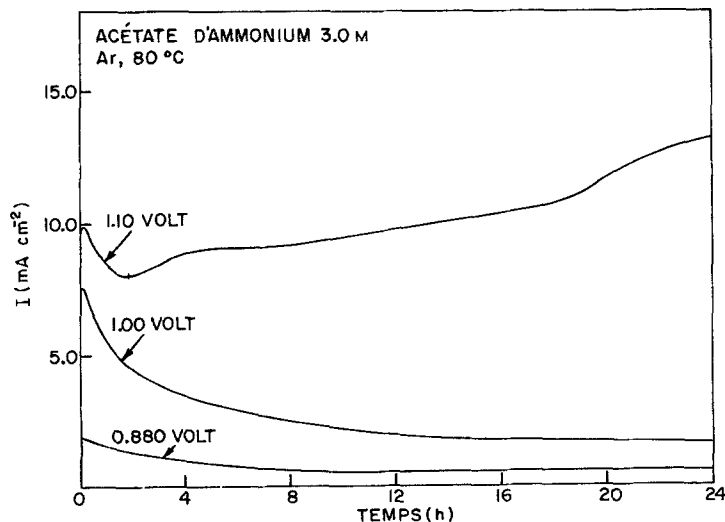
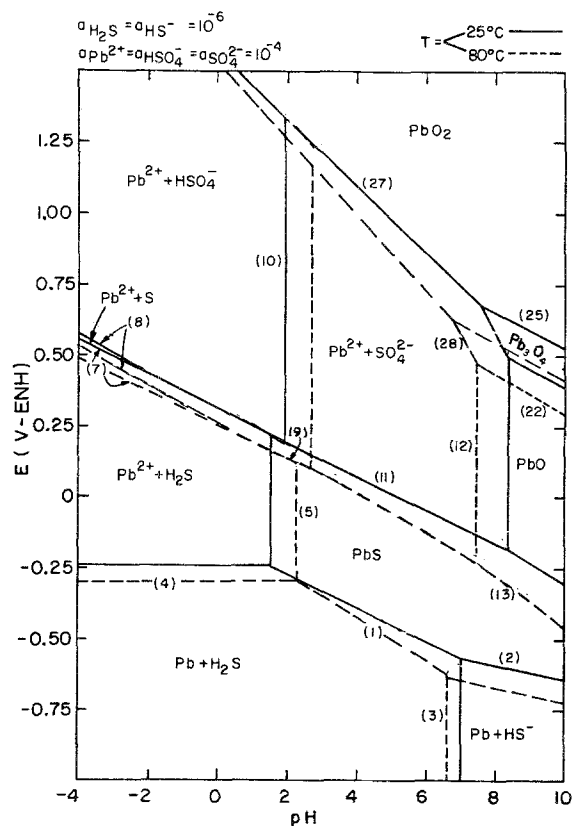
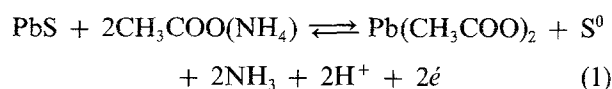


Fig. 6. Courbes potentiostatiques d'une électrode de poudre en sac en milieu d'acétate d'ammonium.

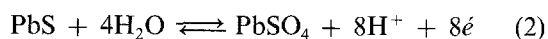
Fig. 7. Diagramme de Pourbaix PbS-H₂O.

d'électrolyse. Elle tombe à 80% après 60 min et continue à descendre.

Il a été mentionné auparavant [3] que la dissolution anodique d'une électrode massive de sulfure de plomb en milieu d'acétate d'ammonium donnait la réaction suivante:

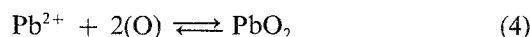
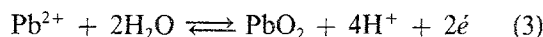


Le soufre élémentaire a été identifié par ESCA dans les résidus des essais potentiostatiques d'une électrode de PbS immergée dans une solution d'acétate d'ammonium 3.0 M à 80°C. Si nous augmentons le potentiel imposé de 0.880 V jusqu'à 1.25 V (ESC), nous constatons que la quantité de soufre élémentaire diminue aux dépens du sulfate qui augmente. Les tracés potentiostatiques apparaissent à la Fig. 6. En effet, le sulfate de plomb est également apparu dans les produits d'analyse et en quantité plus importante que le soufre élémentaire:



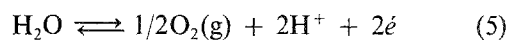
Le diagramme E-pH (Fig. 7) indique bien qu'à cette valeur de pH, la formation du sulfate de plomb est inévitable. Nous voyons que le fait d'augmenter la température de 25°C à 80°C abaisse le domaine de stabilité du PbS mais nous sommes cependant, dans une zone où le sulfate de plomb est prédominant. Toutefois l'oxyde de plomb (PbO₂) est également apparu dans les produits de corrosion à partir de 1.10 V. Ce composé a été rencontré dans les travaux précédents [6, 11, 18]. Sa formation peut être régie par

les réactions suivantes:

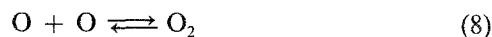
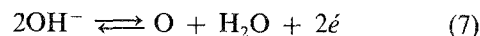
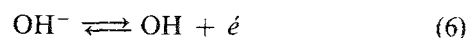


La seconde réaction n'est possible que si le dégagement d'oxygène se produit. Or le dégagement d'oxygène est observé à cette tension. La présence d'oxyde de plomb est d'ailleurs possible dans cette zone de pH à cette tension comme le montre le diagramme E-pH (Fig. 7). En effet, à un pH voisin de 6.7, le domaine du PbO₂ existe à un potentiel supérieur à 0.80 V.

Le dégagement d'oxygène en milieu acide se base sur la réaction suivante:



Cependant le dégagement d'oxygène n'est remarqué que durant les premières heures d'électrolyse. Etant donné que le rendement de courant indique que la transformation du sulfure métallique est interrompue, le courant enregistré pour les essais à dans tensions supérieures ou égales à 1.10 V est causé par la perte de charge de l'ion OH⁻ et la formation d'oxygène atomique [19]:



Donc, si on augmente la densité de courant imposée, cette rentabilité de courant décroît au profit du dégagement d'oxygène et de la formation de sulfate.

La passivation de l'électrode et la faible rentabilité de courant peuvent être expliquées par la formation d'une pellicule de passivation composée de sulfate de plomb, de soufre élémentaire et d'oxyde de plomb. Cette pellicule constitue une couche isolant les particules de poudre et inhibant graduellement la dissolution du PbS. Le courant enregistré après la formation de cette couche sert en majeure partie au dégagement gazeux (O₂). Les pores observés dans la masse du résidu anodique confirment ce fait.

Par conséquent, l'électrodi dissolution du PbS se produit dans les premières heures d'électrolyse permettant la formation de sulfate de plomb (soluble), de soufre élémentaire et d'oxyde de plomb (à partir de 1.10 V). Cependant ces produits s'accumulent à la surface de la poudre de PbS et la pellicule formée isole la poudre résiduelle. Si nous poursuivons l'électrolyse, le courant fourni ne sert par la suite qu'au dégagement gazeux.

L'acétate de plomb solubilise l'oxyde de plomb et il en est de même pour le sulfate de plomb en milieu d'acétate d'ammonium. Cependant il ne semble pas que les conditions existantes aient permis la solubilisation complète de ces composés puisque nous les retrouvons à la surface des particules de PbS.

L'augmentation de concentration de ces solutions et l'agitation de l'anode pourrait s'avérer bénéfique en permettant une meilleure diffusion de l'électrolyte qui servirait à éviter la précipitation de ces espèces

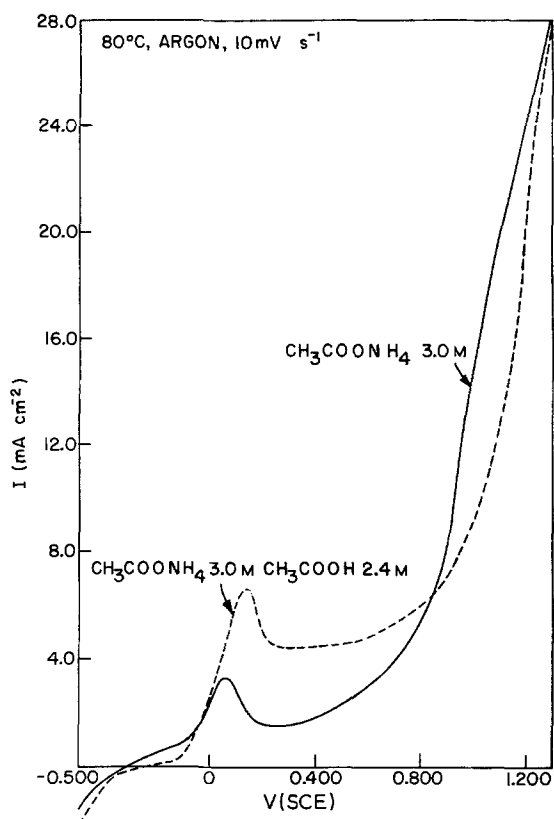


Fig. 8. Influence de l'addition de l'acide acétique à l'acétate d'ammonium.

chimiques. Ceci est, bien entendu, conditionnel à la restriction imposée par le sac sur la diffusion de l'électrolyte.

3.4. Effets des additifs sur une solution d'acétate d'ammonium

Le comportement d'une électrode de poudre de PbS en sac est globalement le même dans la solution où nous ajoutons l'acide acétique. Les produits d'électrolyse sont les mêmes (PbSO_4 , S, PbO_2). La dissolution anodique semble encore plus atténuée par la formation de ces produits à la surface de la poudre.

On a trouvé [20] que l'addition de certains éléments à une solution d'acétate d'ammonium permettait d'obtenir un dépôt cathodique compact. C'est à la lumière de ces faits que nous avons décidé d'évaluer l'effet de ces additifs sur la dissolution anodique. La Fig. 8 montre l'effet de l'acide acétique 2.4 M à 80°C sur une solution d'acétate d'ammonium 3.0 M. Le pic de passivation est accentué mais le courant de transpassivation est réduit. Etant donné l'instabilité des autres additifs à 80°C, on a donc réalisé le balayage anodique à 25°C. La solution qui permet un dépôt cathodique compact contient de l'acide acétique à 2.4 M, 5.0% d'alcool éthylique, 2.5% de méthanol et 0.1 g l^{-1} de gélatine. Le tracé qui apparaît à la Fig. 9 montre la formation d'un important pic de courant avec cette solution. Ce pic n'a pas été identifié mais nous supposons qu'il est lié à l'adsorption de ces éléments organiques à la surface de particules de PbS. Malgré que cette solution dosée produit un courant de

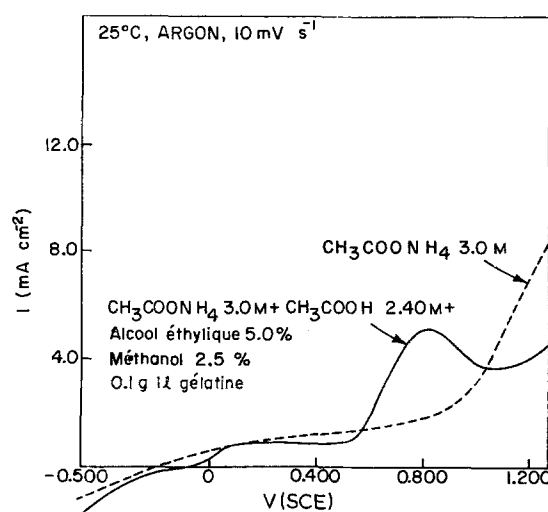


Fig. 9. Influence de l'acide acétique et d'éléments organiques sur l'acétate d'ammonium.

corrosion supérieur à l'endroit où le pic se forme, elle ne présente pas d'avantage d'un point de vue pratique. En effet, la densité de courant apparente, de l'ordre de 6 mA cm^{-2} , est faible et donne lieu à une dissolution assez lente. De plus, nous ne pouvons espérer augmenter cette valeur en accroissant la température et diminuer la formation de sulfate car ces additifs deviennent instables à de plus grandes températures. Un autre inconvénient de cette électrolyte réside dans l'atténuation du courant de corrosion passé le pic de courant. Nous ne pouvons dès lors compter augmenter le courant de corrosion en se dirigeant vers des potentiels supérieurs car ils se situent dans le domaine du dégagement de l'oxygène.

Les éléments organiques ne favorisent pas l'électrodissolution. De plus, ils limitent la dissolution à de faibles courants en restreignant l'électrolyse à des températures inférieures à 45°C. Les essais potentiostatiques nous ont permis de confirmer que l'addition d'acide acétique 2.4 M à la solution d'acétate d'ammonium 3.0 M ne favorise pas la dissolution anodique comme l'ont d'ailleurs montrée les tracés potentiocinétiques (Fig. 8). En effet, le rendement de courant maximum obtenu est de 85% à 1.10 V et diminue avec le temps. Il est d'environ 10% moindre que celui sans acide acétique. A des tensions plus faibles (1.00 V ou moins) ou plus grandes (1.25 V), il est encore moins important.

3.5. Solution d'acide chlorhydrique et de glycine

Les études faites en milieu chlorure-glycine [14] ont montré que la solution HCl 5.0 M — glycine 2.0 M offrait le meilleur support électrolytique pour la dissolution anodique du PbS.

Le tracé potentiocinétique d'une électrode de poudre de PbS en sac lorsqu'elle est immergée dans une solution HCl 5.0 M — glycine 2.0 M à 80°C est présenté à la Fig. 10. La courbe démontre un comportement actif-passif avec l'apparition d'un pic de passivation vers 0.880 V (ECS).

Les résultats des analyses effectuées sur les résidus

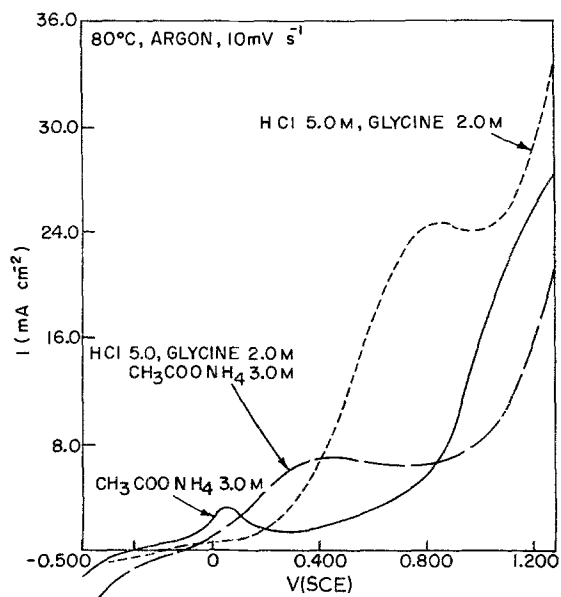
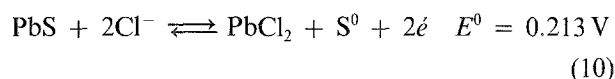
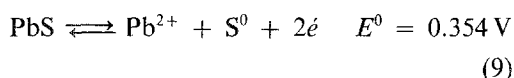


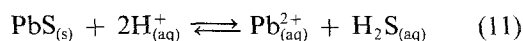
Fig. 10. Influence de la nature de l'électrolyte.

anodiques montrent que nous rencontrons du PbCl_2 , du soufre élémentaire et du sulfate de plomb à ce pic. Voici les réactions qui expliquent la formation de soufre élémentaire et de chlorure de plomb:



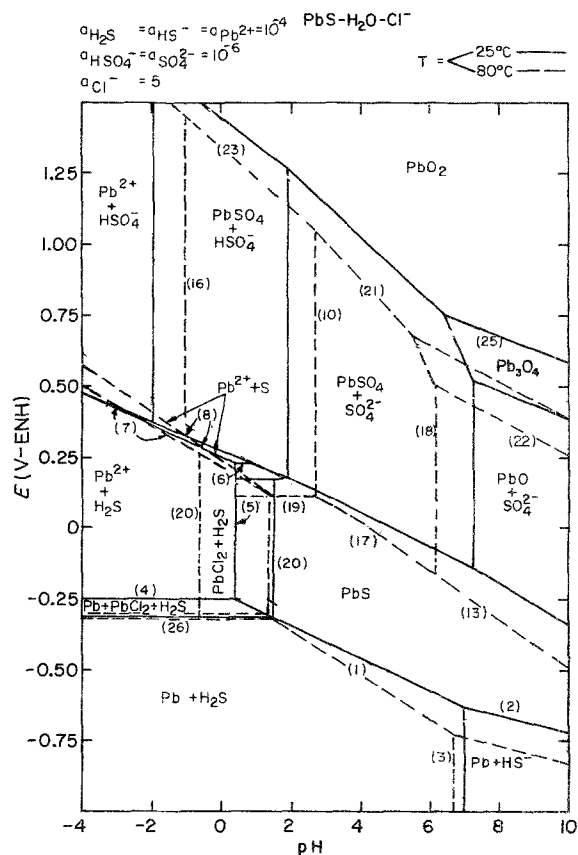
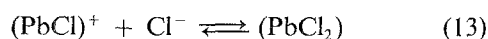
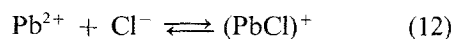
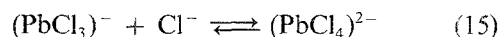
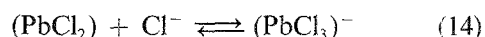
La formation de sulfate de plomb est exprimée selon l'équation 2 mentionnée précédemment. A partir d'une tension de 1.25 V (SCE), l'oxyde de plomb a été identifié dans les produits de réaction par analyse de surface ESCA. Les équations 3 et 4 montrent ce qui peut se dérouler chimiquement. Le diagramme de Pourbaix (Fig. 11) prouve bien qu'à un tel niveau de potentiel le PbO_2 peut exister à un pH proche de 0, certains travaux [7, 13] ont rapporté son existence.

L'évaluation des rendements de courant ont rapporté des valeurs d'environ 150% à des tensions où le courant de corrosion s'atténue rapidement (i.e. 1.00 V ou moins) (Fig. 12). Nous assistons donc à un phénomène de lixiviation (réaction chimique) où le plomb passe en solution avec dégagement de H_2S selon la réaction:



Le diagramme E-pH de la Fig. 11 montre le domaine $\text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{S}$ à des pH très acides. En présence de l'ion chloré, l'apparition de PbCl_2 devient possible dépendant de sa solubilité en présence de la glycine.

A des concentrations aussi importantes d'ions chlorés que celles que nous utilisons (5.0 M), la dissolution obtenue est favorisée par la présence de la glycine. Celle-ci augmente la solubilité du PbCl_2 en permettant la formation d'un complexe soluble [14]:


 Fig. 11. Diagramme de Pourbaix $\text{PbS-H}_2\text{O-Cl}^-$.


Toutefois, l'effet de la glycine n'est pas suffisant pour éviter la précipitation du PbCl_2 qui est retrouvé en phase majeure dans le résidu anodique. Le sac anodique présente donc une certaine barrière diffusionnelle.

Le diagramme de Pourbaix de la Fig. 11 est construit en se référant au soufre cristallin (rhomboédrique). C'est pourquoi le domaine du soufre élémentaire est assez restreint dans ce cas. Le domaine de stabilité de cet élément serait accru en se basant sur sa forme amorphe. Ainsi, sa formation serait plus encline et expliquerait son apparition dans les essais de la présente étude. Nous soulignons qu'à cause de la faible solubilité du PbSO_4 , les activités de SO_4^{2-} et HSO_4^- ont été fixés à 10^{-6} . L'analyse du diagramme E-pH nous révèle également que l'augmentation de température de 25°C à 80°C abaisse le domaine de stabilité du PbS vers des valeurs plus faibles et étend le domaine de formation du soufre élémentaire. Nous avons donc avantage à réaliser la dissolution anodique à 80°C. Nous avons également montré en construisant le diagramme E-pH que le domaine de stabilité s'étend vers des valeurs de pH plus élevées et des potentiels plus cathodiques lorsque s'accroît la température. Le domaine de PbCl_2 à haute température peut être effectué par la formation des complexes suivant les réactions 12 à 15. Les essais potentiostatiques effectués à une tension de 1.10 V montrent

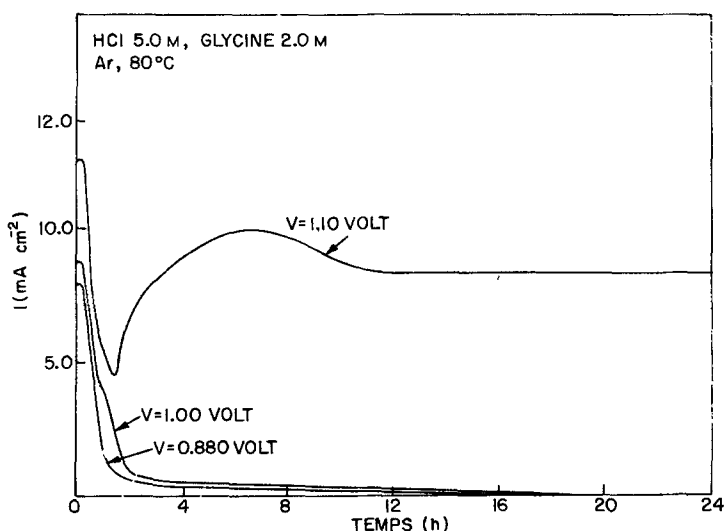


Fig. 12. Courbes potentiostatiques d'une électrode de poudre en sac en milieu chlorhydrique.

que le courant enregistré fluctue sans toutefois diminuer comme dans les essais à 0.880 V et 1.00 V (Fig. 12). Nous obtenons également un rendement de courant supérieur à 100% pendant les 17 premières minutes d'électrolyse. Nous tenons à signaler que le rendement est basé sur la réaction de formation de soufre tandis que la production de sulfate est possible.

Si nous soustrayons de la quantité de plomb totale la quantité de plomb mise en solution dans un essai en circuit ouvert, le rendement est quand même supérieur à 100% malgré qu'il a diminué. Nous ne pouvons donc pas assimiler la corrosion en circuit ouvert à celle qui se produit à la surface de la masse de poudre lorsqu'une tension est appliquée à l'électrode. En effet, la migration ionique est facilitée en présence d'un champ électrique et le phénomène de corrosion devient dès lors plus important à la surface de la masse de poudre.

Les effets simultanés de dissolution anodique à l'interface poudre-graphite et de lixiviation à l'interface électrolyte-poudre accentuent le passage en solution du PbS. Les Figs. 13a et 13b schématisent le phénomène qui se déroule. La transformation du PbS se fait dans les deux sens jusqu'à ce que la poudre soit presque totalement décomposée (99%). Le fait d'avoir les produits d'oxydation de chaque côté du sac soutient que la conductivité est faible. Ceci en présence d'un rendement $\approx 100\%$, donc il y a lieu de considérer surtout des réactions chimiques de dissolution, courant de corrosion, et des réactions secondaires de dissolution (Cl atomique formé peut attaquer le PbS).

La rentabilité de courant est perturbée par la précipitation du PbCl_2 et également par la formation du soufre élémentaire et du PbSO_4 . De plus à une tension de 1.10 V, le dégagement de chlore devient possible: $2\text{Cl}^- + 2e \rightleftharpoons \text{Cl}_2(\text{g})$. Il peut réagir directement sur le PbS et le décomposer, entraînant la formation de chlorure de plomb.

Au fur et à mesure que la quantité de poudre de PbS diminue, le rendement de courant décroît. Nous assistons au même phénomène si nous augmentons la densité de courant de 10.0 mA cm^{-2} jusqu'à

30.0 mA cm^{-2} . Nous n'avons toutefois pas avantage à opérer à des tensions aussi importantes à cause de la formation d'oxyde de plomb et de PbSO_4 qui demande une plus grande quantité de courant que la formation de soufre élémentaire en plus d'être très peu solubles (Fig. 11).

Une solution HCl 5.0 M – glycine 2.0 M permet une dissolution anodique efficace pour une poudre de PbS. Cependant, il est nécessaire d'éviter l'accumulation de PbCl_2 dans le sac anodique. L'agitation de l'électrode peut servir à atténuer ce phénomène en facilitant la diffusion de l'électrolyte au travers du sac.

Il est possible de traiter ce contenu anodique de PbCl_2 . Démarthe [21], solubilise ce composé et récupère le plomb par cémentation au zinc. Wong [9] fait l'électrolyse du PbCl_2 en sel fondu afin d'extraire le plomb.

3.6. Comparaison des milieux aqueux

Si nous comparons les tracés potentiocinétiques des solutions d'acétate d'ammonium 3.0 M et d'acide chlorhydrique 5.0 M avec la glycine 2.0 M (Fig. 10), nous constatons que le second milieu obtient de meilleurs courants de corrosion à 80°C. A la lumière de ces résultats, l'acide chlorhydrique dosé avec la glycine offre un meilleur support électrolytique.

La Fig. 10 nous donne également l'aspect d'un tracé anodique où l'électrolyte est constitué d'acide chlorhydrique 5.0 M, de glycine 2.0 M ainsi que d'acétate d'ammonium 3.0 M. La courbe a une allure active-passive tout comme dans les cas précédents. Le

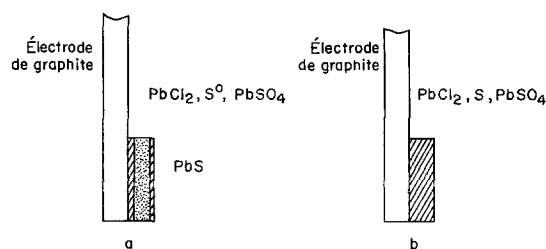


Fig. 13. (a) Localisation des produits de réaction après 30 min $E = 1.10 \text{ V}$; (b) Aspects des produits de réaction à la fin de l'électrolyse $E = 1.10 \text{ V}$.

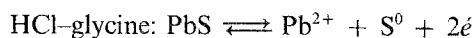
pic de passivation est situé près du potentiel de 400 mV. Il s'intègre entre les potentiels des pics obtenus en milieu d'acétate d'ammonium et d'acide chlorhydrique avec la glycine.

L'amplitude du pic de passivation est plus forte que pour la solution d'acétate d'ammonium seule. Ceci a pour effet de diminuer la quantité de courant dans la zone de transpassivation. Le milieu mixte acétate d'ammonium-HCl glycine ne présente donc pas d'intérêt car sa performance est moindre que l'acétate d'ammonium seule.

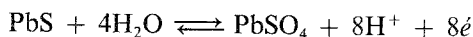
4. Conclusions

L'utilisation d'un sac pour permettre la dissolution anodique d'une poudre de PbS montre un comportement actif-passif similaire à une électrode massive. Ce type d'électrode est influencé de la même façon qu'une électrode solide aux variations de température et de concentration de l'électrolyte.

Les essais d'électrolyse en milieu d'acétate d'ammonium ont montré des rendements de courants qui diminuent rapidement. Ce comportement est attribué à la formation d'une couche de passivation à la surface des particules de galène. L'électrolyse en milieu HCl-glycine donne lieu à des phénomènes simultanés de dissolution anodique et de lixiviation. Le milieu étant très corrosif, la poudre de PbS est totalement transformée. Le milieu HCl-glycine est plus favorable que le milieu d'acétate d'ammonium à la dissolution anodique du PbS dans les conditions étudiées. Les équations électrochimiques qui prédominent dans chaque milieu sont:



acétate d'ammonium:



quoique la formation de soufre élémentaire soit remarquée en acétate d'ammonium aussi. L'oxyde de plomb (PbO₂) apparaît aux tensions élevées.

L'addition d'éléments facilitant une déposition cathodique compacte (acide acétique, alcool éthylique, phénol, gélatine) ne favorise pas la dissolution du PbS en milieu d'acétate d'ammonium.

Même si la glycine augmente la solubilité du plomb

en milieu chlorhydrique et facilite la dissolution anodique de la poudre de PbS, la solution HCl 5.0 M et glycine 2.0 M occasionne la précipitation de PbCl₂ dans le contenu anodique à 80°C. La barrière diffusionnelle créée par le sac anodique est en partie responsable de cette précipitation. Il faudra donc modifier l'arrangement de l'électrode et la composition de l'électrolyte pour augmenter les rendements de courant et améliorer les performances d'électrolyse.

Remerciements

Les auteurs sont reconnaissants pour la participation du Dr A. Adnot (GRAPS, Université Laval) et le soutien financier du CRSNG (Canada).

References

- [1] F. Habashi, *Chem. Eng. News* **60** (1982) 46-58.
- [2] P. Noual and M. Roulet, *Chem. Abstracts* **98** (1983) 115843T.
- [3] B. Dandapani and E. Ghali, *Metall. Trans. B* **15B** (1984) 605-8.
- [4] K. H. Cathro and J. R. Siemon, *Proc. Aust. Inst. Min. Metall.* **260** (1976) 9-16.
- [5] R. K. Paramguru, S. K. Bose and S. C. Sircar, *Trans. Inst. Min. Metall. (London)* **C 86** (1979) 197.
- [6] K. Terayama, Izaki and Arai, *Nihon Kinzoku, Gakrai-Shi* **36** (1972) 591-596.
- [7] T. Oki and Y. Kungida, *Men. Fac. Engng* **22** (1970) 146-7.
- [8] P. Eadington and A. P. Prosser, *Trans. Inst. Min. Metall. C* **78** (1969) 74-82.
- [9] M. M. Wong, US Bureau of Mines Rept. Invest. 8770 (1983).
- [10] F. P. Haver, US Bureau of Mines Rept. Invest. 7474 (1971).
- [11] R. L. Paul, M. J. Nicol et al., Report 1878, *Nat. Inst. Metall.*, South Africa (1977).
- [12] K. Arai and K. Terayama, *Khimiya I. Khim. Tech.* **18** (1975) 70.
- [13] I. F. Mazalov and Z. B. Rozhdestvenskaya, *J. Appl. Chem. of USSR* **47** (1974) 12: 2783-86.
- [14] B. Dandapani and E. Ghali, 111th AIME Annual Meeting, Feb. 15-16, 1982, Dallas (1982).
- [15] M. Lamache, D. Baver et J. Pegouret, *Electrochim. Acta* **26** (1981) 12: 1845-50.
- [16] B. Dandapani, E. Ghali and R. Temblay, *Surf. Technol.* **13** (1980) 39-49.
- [17] H. Savamoto and T. Oki, *J. Min. Metall. Inst. (Japan)* **81** (1965) 87.
- [18] T. Beigler, H. R. Skewes et al., 102nd Annual Meeting AIME 25 Feb.-1 Mar. 1973, Chicago (1973).
- [19] G. Milazzo, Dunod Paris, 229-233, 1969.
- [20] M. Girgis and E. Ghali, *Metall. Trans. B* **16B** (1985) 489-96.
- [21] J. M. Démarthe and A. Georgeaux, 'Hydrometallurgical Treatment of Lead Concentrates', J. J. O'Keefe, NY (1980).