



CHAPITRE 17

HYDROMÉTALLURGIE

Nous avons envisagé au chapitre 14 la métallurgie par voie thermique. Un autre procédé a été mis au point une fois découverts les phénomènes d'électrolyse par Faraday : il consiste en l'électrolyse des solutions aqueuses de cations métalliques (ou de sels métalliques fondus). L'énergie est fournie par le courant électrique. Ici les difficultés cinétiques sont importantes.

La recherche des meilleures conditions opératoires est abordée, au regard de la thermodynamique, par la lecture des diagrammes potentiel-pH. Les phénomènes cinétiques sont interprétés à l'aide des courbes de polarisation électrochimique.

Comme le suggère le programme, nous nous appuyons sur l'étude des procédés d'élaboration du zinc.



Figure 17.1 – anodes de carbone « avant » et « après » électrolyse de cryolithe (Péchiney)

1. ÉLABORATION DES MÉTAUX PAR VOIE ÉLECTROCHIMIQUE

Lorsqu'un métal est très réducteur, son élaboration peut s'envisager par réduction électrochimique d'un de ses ions. La méthode repose sur l'électrolyse d'une solution aqueuse de l'ion déterminé, si le métal correspondant est compatible avec l'eau, ou, dans le cas contraire, d'un sel fondu de celui-ci. Ainsi le zinc peut être préparé par réduction cathodique d'une solution aqueuse d'ions Zn^{2+} , ce qui est impossible pour le sodium qui doit être obtenu par électrolyse d'hydroxyde ou de chlorure de sodium fondu.

Les considérations thermodynamiques sont bien entendu incontournables pour la définition des procédés envisagés, mais il faut aussi prendre en compte les phénomènes cinétiques. Ainsi une préparation électrochimique du zinc ne saurait fonctionner si l'évolution du système était sous contrôle thermodynamique puisque le zinc, plus réducteur que les ions hydrogène, devrait se retransformer dès son obtention en ions Zn^{2+} avec dégagement de dihydrogène !

Nous allons donc envisager dans un premier temps les aspects thermodynamiques des phénomènes d'électrolyse. Puis nous développerons les considérations cinétiques à l'aide des courbes de polarisation électrochimique.

1.1. Aspect thermodynamique

Cadre de l'étude

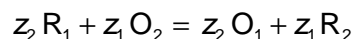
Il importe tout d'abord de bien définir le système et la transformation qu'il subit. Le système thermodynamique comporte les réactifs subissant les réactions électrochimiques ainsi que les produits de ces transformations.

Considérons par exemple une solution constituée de 4 espèces engagées dans deux couples d'oxydoréduction, notées O_1/R_1 et O_2/R_2 . Les potentiels standard sont notés E_1° et E_2° .

Les demi-réactions sont les suivantes : $O_1 + z_1 e^- = R_1$ $O_2 + z_2 e^- = R_2$

Dans un modèle bien choisi de description, il est possible de calculer les valeurs des activités de toutes les espèces présentes et, par conséquent, de déterminer les valeurs des potentiels thermodynamiques d'oxydoréduction des deux couples, notés E_1 et E_2 .

Nous savons que si E_1 est inférieur à E_2 , la transformation naturelle est l'oxydation de R_1 par O_2 , selon l'équation de réaction :

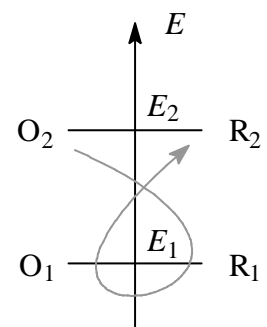


Dans ce sens, l'affinité chimique vaut :

$$\mathcal{A} = z_1 z_2 \mathcal{F} \cdot (E_2 - E_1)$$

et son signe est positif.

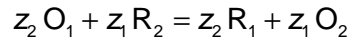
Si nous voulons réaliser la transformation chimique dans le sens opposé, pour lequel l'affinité chimique est négative, il nous faut apporter de l'énergie par l'intermédiaire d'un générateur électrique, par exemple. Ainsi :



- à l'anode, nous cherchons à réaliser l'oxydation de R_2 selon $R_2 \rightarrow z_2 e_M^- + O_2$,
- à la cathode, nous cherchons à réaliser la réduction de O_1 selon $O_1 + z_1 e_M^- \rightarrow R_1$

NOTE : nous utilisons ici de *véritables* flèches afin d'indiquer les processus réels mis en jeu. Contrairement aux réactions ayant lieu en solution lorsque les 4 espèces sont mélangées, les électrons mis en jeu existent réellement puisque ce sont des entités apportées par l'électrode.

La transformation que nous cherchons à réaliser est donc traduite par l'équation :



L'état du système est parfaitement défini par la donnée des concentrations initiales et la valeur de l'avancement ξ de la réaction.

Considérons une transformation isotherme, isobare du système, réalisée à tension constante. De plus plaçons-nous dans les conditions les plus proches de la réversibilité en maintenant aux bornes du générateur une tension dont la valeur est très proche de la différence de potentiel entre les deux électrodes (montage en opposition).

Condition de fonctionnement du système

Les fonctions d'état du système s'expriment aisément en fonction de la température T , de la pression p et de la composition du système caractérisée par la valeur de ξ . En particulier, lors d'une évolution infinitésimale de la composition, la variation élémentaire de l'enthalpie libre, assimilée à la différentielle dG , s'exprime selon la relation établie au chapitre 1 :

$$dG = -T \cdot \delta_i S + \delta W'$$

Dans cette relation, $\delta W'$ représente le travail électrique échangé par le système avec le générateur, extérieur au système considéré. Sa valeur est positive puisque le système électrochimique reçoit de l'énergie du générateur.

Pour un système subissant une transformation isotherme et isobare, la condition d'évolution naturelle [chapitre 1] est donnée par la relation $\delta_i S > 0$ soit :

$$dG - \delta W' < 0$$

Nous avons vu [chapitre 15] que le travail élémentaire reçu par le système avait pour expression, pour une variation $d\xi$ de l'avancement :

$$\delta W' = z_1 z_2 F U \cdot d\xi$$

Dans cette relation, U désigne la tension aux bornes des fils avec $U = E_A - E_C$.

Par ailleurs, si \mathcal{A} désigne l'affinité chimique du système en réaction (ici, comme nous l'avons indiqué, l'affinité chimique est négative), nous pouvons écrire, puisque la transformation est isotherme et isobare :

$$dG = -\mathcal{A} \cdot d\xi$$

Considérons l'équation de réaction correspondant à la transformation naturelle dans les conditions de travail. Opposée de celle que nous cherchons à réaliser, elle possède une affinité positive qui vaut $-\mathcal{A} = z_1 z_2 \mathcal{F} \cdot (E_2 - E_1)$. Nous pouvons donc écrire la relation entre les potentiels thermodynamiques des couples et la tension aux bornes dans les conditions de fonctionnement du système électrochimique :

$$z_1 z_2 \mathcal{F} \cdot (E_2 - E_1) - z_1 z_2 \mathcal{F} \cdot U < 0 \quad \text{soit} \quad U > E_2 - E_1$$

La tension à appliquer aux bornes de la cellule pour que la réaction électrochimique non naturelle devienne possible est donc, au minimum, égale à la différence des potentiels thermodynamiques d'oxydoréduction des couples mis en jeu dans la réaction.

Si nous essayons, comme dans les chapitres précédents, de séparer les phénomènes anodiques et cathodiques, nous pouvons aussi considérer que la réaction d'oxydation anodique de R_2 en O_2 n'a lieu que si le potentiel imposé à l'anode est supérieur au potentiel thermodynamique d'oxydoréduction du couple O_2/R_2 . De même, la réduction cathodique de O_1 en R_1 n'a lieu que si le potentiel imposé à la cathode est inférieur au potentiel thermodynamique d'oxydoréduction du couple O_1/R_1 .

Interprétation thermodynamique de la surtension

Nous avons établi la relation $dG = -T \cdot \delta_i S + \delta W'$. Reprenant les expressions de la variation élémentaire d'enthalpie libre et du travail électrique nous écrivons, dans des conditions où la tension aux bornes du système vaut U :

$$T \cdot \delta_i S = z_1 z_2 \mathcal{F} \cdot [U - (E_2 - E_1)]$$

Dans des conditions de réversibilité parfaite, nous aurions $U_{\text{rév}} = E_2 - E_1$. En posant : $T \cdot \delta_i S = z_1 z_2 \mathcal{F} \cdot \eta$, avec $\eta > 0$ puisque le terme de création d'entropie est positif, nous obtenons la relation :

$$U = U_{\text{rév}} + \eta$$

Il faut donc appliquer une tension aux bornes du système, plus forte que la valeur nécessaire dans des conditions de réversibilité. Nous interprétons par conséquent la surtension que nous avons mise en évidence dans l'étude expérimentale.

1.2. Aspect cinétique : exemple

L'aspect cinétique est rationalisé par l'usage des courbes intensité potentiel. Prenons l'exemple de l'électrolyse d'une solution contenant des ions Zn^{2+} et des ions hydrogénosulfate HSO_4^- , en milieu acide. Cette mixture provient des lixiviations successives du concentré d'oxyde de zinc (*cf* section 3).

L'expérience montre que, sur une anode de plomb un dégagement de dioxygène a lieu alors que, sur une cathode en aluminium recouverte de zinc, il se forme du zinc métal.

Envisageons préalablement l'aspect thermodynamique.

— Peuvent éventuellement être oxydés : l'eau en dioxygène (potentiel standard du couple 1,23 V) et les ions hydrogénosulfate HSO_4^- en ions peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$ (potentiel standard du couple 2,08 V). N'oublions pas le plomb de l'anode, mais l'expérience montre qu'il est protégé par une couche de sulfate de plomb.

- Peuvent éventuellement être réduits : les ions HSO_4^- en dioxyde de soufre SO_2 (potentiel standard du couple 0,17 V), l'eau en dihydrogène (potentiel standard du couple 0,0 V) et les ions Zn^{2+} en zinc (potentiel standard du couple $-0,76$ V).

Du point de vue thermodynamique, les processus les plus favorables sont donc l'oxydation de l'eau en dioxygène et la réduction des ions hydrogénosulfate en dioxyde de soufre. En ce qui concerne la première prévision, elle est exacte, mais la seconde est fautive pour des raisons manifestement d'origine cinétique.

Envisageons maintenant les courbes intensité-potentiel pour ce système, représentées figure 17.2.

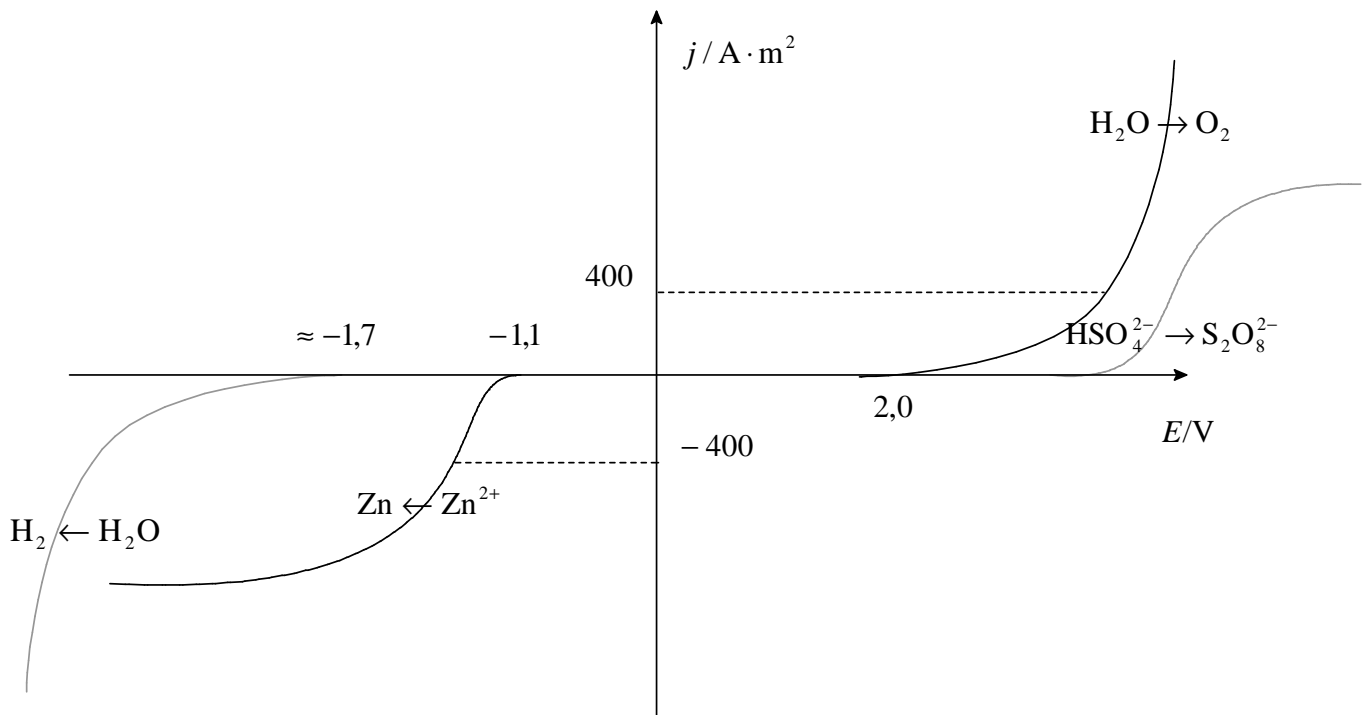


Figure 17.2 – Courbes intensité-potentiel du système eau – zinc – acide sulfurique

La surtension cathodique de réduction de l'eau sur le zinc est très élevée, d'autant plus forte, paradoxalement, que le zinc est pur et, ainsi, seuls les ions Zn^{2+} peuvent être réduits si le potentiel appliqué à la cathode n'est pas trop négatif.

À l'anode, la surtension anodique d'oxydation de l'eau est élevée (de l'ordre de 0,7 V dans les conditions opératoires, voir paragraphe 3.3) mais elle n'est pas assez importante pour rendre l'eau plus difficile à former que les ions peroxodisulfate. Si le potentiel anodique E_A est de l'ordre de 2,0 V il reste inférieur à 2,1 V, valeur minimale thermodynamique nécessaire pour la formation de l'ion peroxodisulfate.

Ainsi nous rendons compte des phénomènes observés.

Dans la section suivante nous allons présenter l'application de toutes les notions acquises à l'élaboration du zinc, en envisageant les étapes successives conduisant du minerai, le sulfure de zinc, au métal.

2. VOIE ÉLECTROCHIMIQUE D'ÉLABORATION DU ZINC

Le principe mis en jeu ici est l'électrolyse d'une solution acide (la concentration massique en acide sulfurique vaut environ $150 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) contenant du sulfate de zinc (en concentration massique voisine de $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$). Les usines récentes pratiquent le traitement en continu, ce qui amène à traiter un flux de l'ordre de $110 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ pour une production d'environ 10^5 tonnes par an. Environ les deux tiers de la quantité maximale théorique de zinc sont déposés à l'anode. L'acide utilisé est régénéré et recyclé.

Le schéma général du procédé est reproduit figure 17.3.

2.1. Lixiviation de la calcine

Dans un premier temps est procédé à la dissolution de la calcine (riche en oxyde de zinc mais contenant aussi les autres oxydes métalliques, dont notamment des ferrites de zinc ZnFe_2O_4 , des oxydes de nickel, de manganèse, *etc.*, voir tableau *chapitre 14*) dans une solution d'acide sulfurique de concentration molaire voisine de $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, à température de l'ordre de $65 \text{ }^\circ\text{C}$. Cette opération s'appelle une « lixiviation », terme qui désigne l'attaque d'un minerai solide par une solution aqueuse, en général acide ou basique, éventuellement réductrice ou oxydante.

La mise en solution est exothermique, ce qui permet d'éviter les apports thermiques.

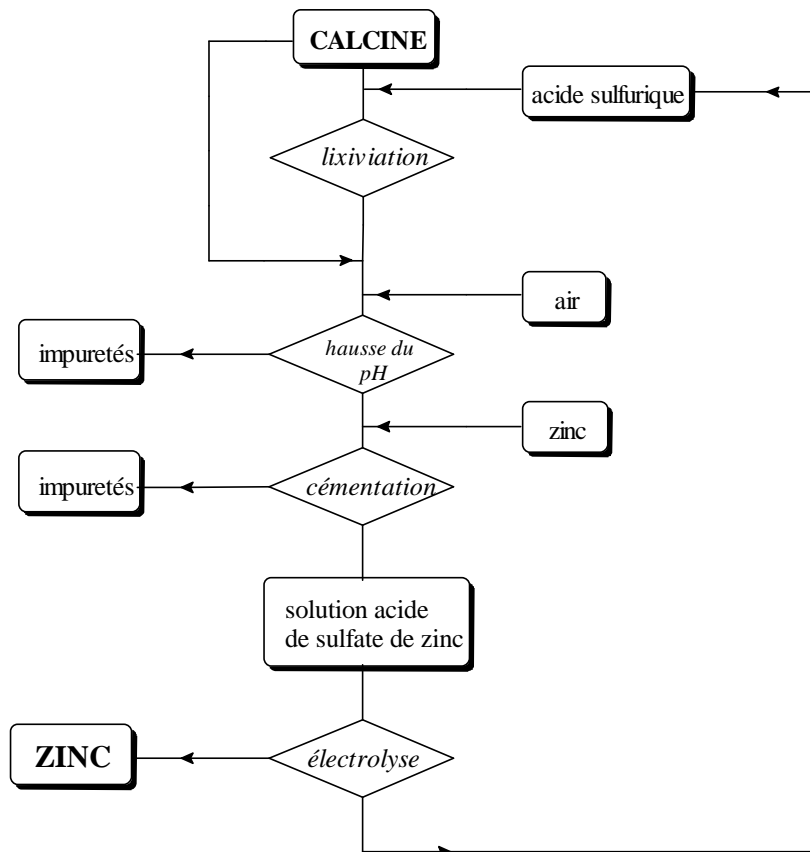


Figure 17.3 – Schéma de principe du procédé électrométallurgique

2.2. Élimination des ions indésirables

Le plomb contenu dans la calcine est récupéré à ce stade sous forme de sulfate insoluble.

Les ions fer (II) éventuellement présents sont oxydés en ions fer(III) par l'action de l'air insufflé dans la cuve de lixiviation acide. Il est aussi possible d'introduire un peu de dioxyde de manganèse.

Ensuite la solution passe dans une série de cuves dont le pH est augmenté graduellement jusqu'à une valeur voisine de 5, par ajout de calcine, dont la dissolution fournit des ions Zn^{2+} et des ions hydroxyde). Ainsi les hydroxydes du fer (plus précisément, des solides complexes...) et des autres métaux précipitent et peuvent être filtrés.

La mise en solution de la calcine se déroule sur une période variant de 1 à 4 heures. De 75 à 90 % du zinc issu de la calcine sont ainsi mis en solution.

Le solide recueilli après filtration est attaqué par une solution plus concentrée d'acide sulfurique, à plus haute température – voisine de 70 °C – de façon à poursuivre la dissolution de la calcine, notamment des fractions sous forme de ferrite de zinc $ZnFe_2O_4$ ou de silicates.

La solution finale contient alors essentiellement des ions Zn^{2+} , des ions du cuivre, du cobalt, du nickel, du manganèse et du cadmium. La composition typique d'une solution issue de la lixiviation est la suivante [tableau 17.1].

Tableau 17.1 – Composition après lixiviation (éléments majoritaires)

	Zn	Cu	Cd	Mn	Mg
$c/g \cdot L^{-1}$	150 ± 20	0,1-1	0,1-0,5	2-10	5-15

D'autres éléments sont présents, mais en quantité plus faible [tableau 17.2].

Tableau 17.2 – Composition après lixiviation (éléments minoritaires)

	Co	Ni	Ge	F	Cl
$c/mg \cdot L^{-1}$	1-20	2-10	0,01-0,4	5-50	5-500

Il est nécessaire d'éliminer ces espèces qui, lors de l'électrolyse, pourraient conduire à la formation de métaux contaminant le zinc et sur lesquels la surtension de réduction du solvant pourrait être faible. Ces ions vont être réduits à l'état métallique et une simple filtration permettra la récupération des espèces.

- REMARQUE : tous les précipités métalliques obtenus dans les étapes de mise en solution sont bien entendu traités pour séparation et extraction des différents éléments constitutifs.

2.3. Cémentation

Du zinc en poussière (granulométrie de l'ordre de 20 à 30 μm) est ajoutée à la solution de lixiviation et permet la réduction des ions métalliques présents. L'opération

est appelée « cémentation ». La thermodynamique de ces réactions est rationalisée par le tracé des diagrammes potentiels pH correspondants, l'aspect cinétique par l'étude des courbes intensité-potential, traduisant la réduction des ions en métal sur le métal correspondant.

Les données thermodynamiques sont rassemblées sur la figure I7.4. L'axe de valeurs de potentiel étant horizontal, toute espèce oxydée située à droite du couple Zn^{2+}/Zn est réduite par le zinc (règle de l'alpha...).

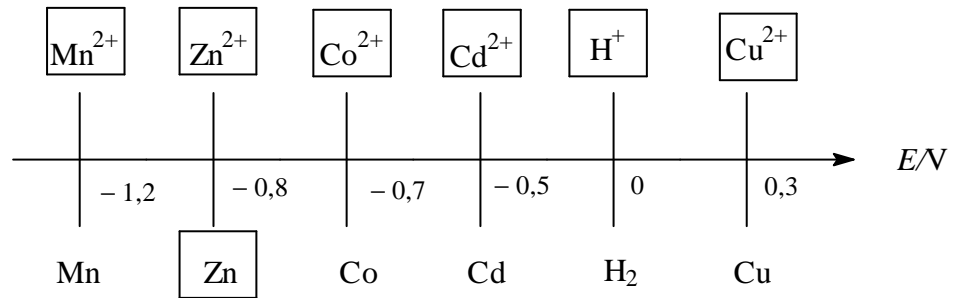


Figure I7.4 – Données thermodynamiques pour la cémentation

Nous pouvons observer que la réduction des ions cuivre(II), cadmium(II) ou cobalt(II) par le zinc est thermodynamiquement favorable, alors que les ions manganèse(II) ne sont pas affectés et restent en solution. De même, le zinc devrait réduire les ions hydrogène.

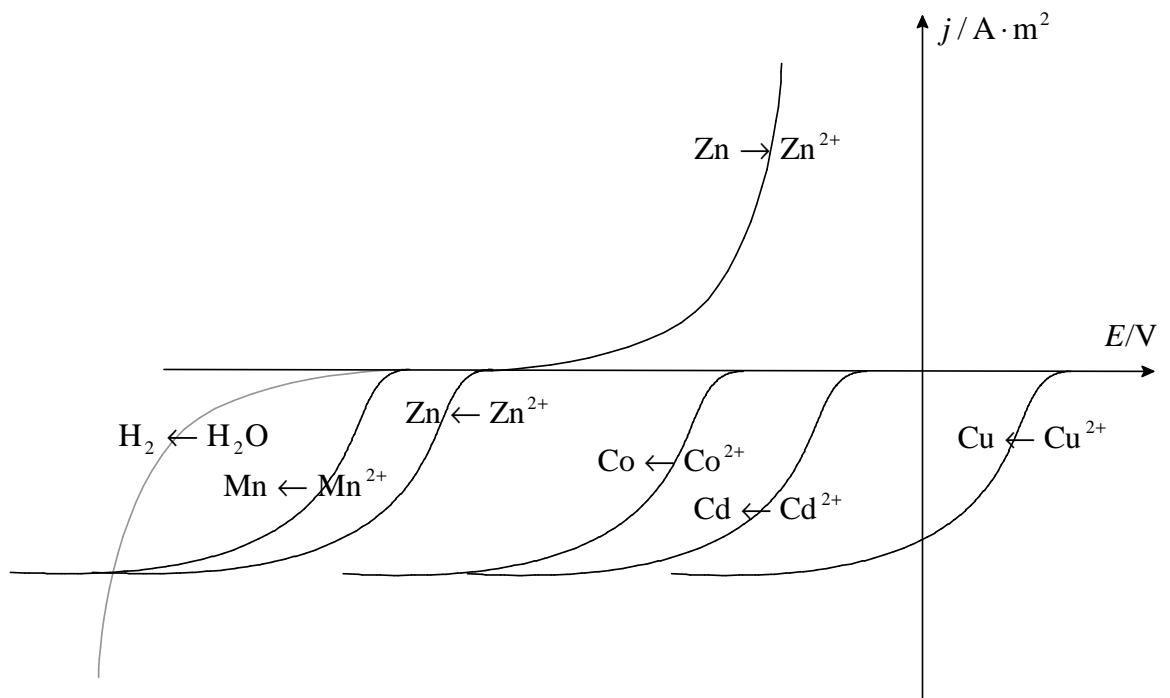


Figure I7.5 – Courbes intensité-potential pour la cémentation

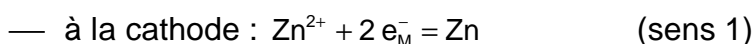
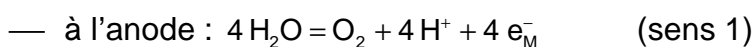
On constate expérimentalement que la réduction de l'eau n'a pas lieu (ou presque). De même, la réduction de certains ions est plus difficile que d'autres, ce qui est

interprété par la position relative des courbes intensité-potentiel, représentées qualitativement sur la figure I7.5. Plus l'écart entre les courbes est grand, plus la vitesse de réaction, mesurée par l'intensité de corrosion au potentiel de corrosion, est élevée.

La surtension de réduction de l'eau sur le zinc est très élevée, de l'ordre de 1V.

2.4. Électrolyse de la solution de sulfate de zinc

La solution est désormais suffisamment épurée pour être électrolysée. L'étude a été réalisée dans le paragraphe 2.2. Rappelons les *équations* des *demi-réactions* mises en jeu :



La solution obtenue après électrolyse est recyclée vers les cuves de lixiviation primaire. Elle contient encore une grande quantité de zinc (quelques dizaines de grammes par litre) et son acidité a pratiquement retrouvé sa valeur initiale, permettant la lixiviation.

Le zinc se dépose sur une cathode en aluminium. Il se forme une couche intermédiaire d'alumine dont la présence facilite le décollage du zinc. Celle-ci peut être détériorée par la présence d'ions fluorure en quantité notable (par formation d'ions hexafluoroaluminate AlF_6^{3-}). Le zinc obtenu est d'une pureté excellente (moins de 50 ppm d'impuretés).

À l'anode on observe un dégagement de dioxygène. L'anode est en plomb pour des raisons cinétiques. Il faut éviter la corrosion de l'anode (les ions Pb^{2+} seraient réduits à la cathode et contamineraient le zinc) et, pour cela, on la recouvre d'une couche de dioxyde de manganèse (dont l'épaisseur augmente lors de l'électrolyse, par formation de ce composé lors de l'oxydation inévitable des ions manganèse(II) en ions manganèse(III) et en dioxyde.

Les anodes doivent être périodiquement brossées pour éviter la surabondance de dioxyde de manganèse, toutes les 3 semaines environ. Leur durée de vie est de moins de 5 ans, celle des cathodes de moins de 2 ans.

La tension minimale à appliquer entre les deux électrodes est de 2,02 V. En pratique elle est de l'ordre de 3,2 à 3,7 V, compte tenu :

- de la chute ohmique (environ 0,24 V pour une densité de courant de $400 \text{ A} \cdot \text{m}^2$, pour une distance entre électrodes de 30 mm et une aire de celles-ci de l'ordre de 1 m^2),
- des surtensions, essentiellement anodique (0,75 V pour une densité de courant de $400 \text{ A} \cdot \text{m}^2$) mais aussi cathodique (environ 0,11 V dans les mêmes conditions).

Une cellule moderne comporte jusqu'à 86 cathodes (doubles face). Il y circule une intensité de 115 kA... Chaque cellule produit 3 tonnes de zinc par jour. On compte environ 1 heure de main d'œuvre (maintenance des cellules comprise) pour une tonne de zinc produite.

La durée d'une électrolyse varie de 24 à 72 heures, au bout de laquelle les cathodes sont brossées soit manuellement soit automatiquement pour la récupération du zinc.