

## Étude électrochimique de l'hydrométallurgie du zinc

par E. CHASSAING  
CECM-CNRS - 15, rue G. Urbain - 94407 Vitry-sur-Seine Cedex  
et J. TOHIER  
ENS de Cachan - 94235 Cachan Cedex

---

L'étude des diagrammes potentiel/pH construits par Pourbaix, permet de visualiser les possibilités de purification des solutions d'hydrométallurgie du zinc. Ces diagrammes correspondant à des conditions d'équilibre thermodynamique [1] sont basés sur l'application de la relation de Nernst.

### 1. ÉLIMINATION DES IONS FERRIQUES PAR PRÉCIPITATION D'HYDROXYDE [2 et 3]

Les oxydes et hydroxydes métalliques sont des composés qui, par ajustement du pH dans un domaine adéquat, peuvent précipiter ou être ressolubilisés. Pour un hydroxyde  $M(OH)_z$  on peut écrire :



Sachant que :  $[OH^-][H^+] = 10^{-14}$  à 25°C

et que :  $K_s = [M^{z+}][OH^-]^z$

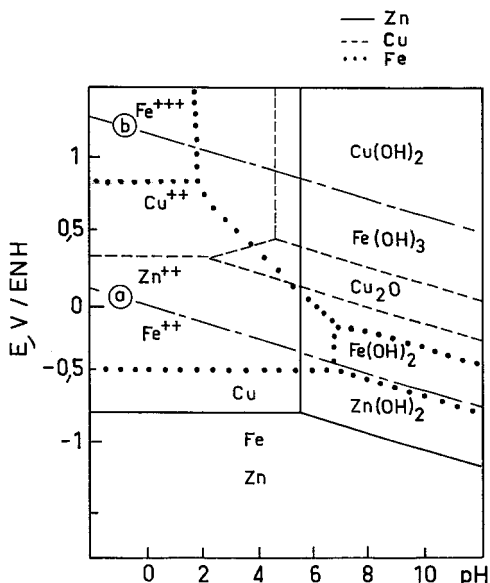
il s'ensuit que le pH de début de précipitation sera donné par la relation :

$$pH = 14 - \frac{1}{z} pK_s - \frac{1}{z} \log [M^{z+}]$$

– Il s'agit d'un calcul approché dans lequel nous n'avons pas pris en compte les activités des ions en solution, mais seulement les concentrations.

– Étant donné les concentrations élevées auxquelles correspondent les solubilités, des complexes hydroxydes polynucléaires (espèces condensées) peuvent devenir prédominants [4].

Connaissant les concentrations des espèces en solution et les produits de solubilité des hydroxydes, on peut calculer les pH de début de précipitation des hydroxydes de Fe (III), Cu (II) et de Zn (II). C'est sur ce principe qu'ont été tracés les diagrammes potentiel/pH. Sur la figure 1 les diagrammes du fer, du cuivre et du zinc ont été superposés.



**Figure 1 :** Diagrammes potentiel/pH tracés pour 1 mol.L<sup>-1</sup> d'espèces ioniques en solution.

Considérons un exemple d'hydrométallurgie du zinc pour lequel les concentrations respectives des espèces en solution dans la solution d'électrolyse sont :  $[\text{Fe}^{3+}] = 0,27 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $[\text{Cu}^{2+}] = 0,24 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[\text{Zn}^{2+}] = 1,8 \text{ mol.L}^{-1}$ . On peut ainsi calculer le pH de début de précipitation des trois hydroxydes, connaissant leurs produits de solubilité :  $\text{pK}_s\{\text{Fe}(\text{OH})_3\} = 37,4$ ,  $\text{pK}_s\{\text{Zn}(\text{OH})_2\} = 16,9$ . Pour l'hydroxyde de cuivre, la bibliographie indique plusieurs valeurs de produits de solubilité entre 18,8 et 19,7. Le diagramme de Pourbaix a été établi avec une valeur de  $\text{pK}_s\{\text{Cu}(\text{OH})_2\} = 18,8$  [1].

$$\text{pH}_{\text{Fe}} = 14 - \frac{1}{3} 37,4 - \frac{1}{3} \log (0,27) = 1,7$$

$$\text{pH}_{\text{Cu}} = 14 - \frac{1}{2} 18,8 - \frac{1}{2} \log (0,24) = 4,5$$

$$\text{pH}_{\text{Zn}} = 14 - \frac{1}{2} 16,9 - \frac{1}{2} \log (1,8) = 5,4$$

Ces valeurs correspondent aux verticales tracées sur la figure 1.

Si l'on augmente le pH d'une solution contenant des ions  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  au-dessus d'une valeur de l'ordre de 2, l'hydroxyde ferrique commence à précipiter puis au-dessus d'une valeur de l'ordre de 4,5, l'hydroxyde cuivrique précipitera et enfin l'hydroxyde de zinc au-dessus de pH 5. En fixant le pH entre 2 et 4,5 on pourra éliminer les ions  $\text{Fe}^{3+}$  par précipitation de l'hydroxyde, mais on ne pourra pas séparer les ions  $\text{Cu}^{2+}$  des ions  $\text{Zn}^{2+}$  par cette technique car les pH de précipitation sont trop proches.

## 2. ÉLIMINATION DES IONS $\text{Cu}^{2+}$ PAR CÉMENTATION SUR LE ZINC

Sur les diagrammes de Pourbaix les droites a et b d'oxydo-réduction de l'eau ont été également tracées :

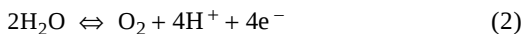
– droite a, réduction de l'eau :



$$E_1 = E^\circ - RT/nF \cdot \ln [\text{H}^+] = -0,06 \text{ pH}$$

(à 25°C et  $\text{pH}_2 = 1 \text{ bar}$ ).

– droite b, oxydation de l'eau :



$$E_2 = E^\circ - RT/nF \cdot \ln [\text{H}^+] = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$$

(à 25°C et  $\text{pH}_2 = 1 \text{ bar}$ ).

Considérons les autres réactions d'oxydo-réduction pouvant se produire dans la solution :



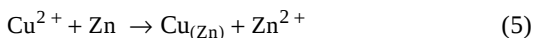


Les potentiels d'oxydo-réduction, à 25°C, qui leur correspondent sont :

$$E_{\text{Cu}} = E^\circ_{\text{Cu}} + \text{RT}/2\text{F} \cdot \text{Ln}[\text{Cu}^{2+}] = 0,34 - 0,02 = 0,32 \text{ V/ENH}$$

$$E_{\text{Zn}} = E^\circ_{\text{Zn}} + \text{RT}/2\text{F} \cdot \text{Ln}[\text{Zn}^{2+}] = -0,76 + 0,01 = -0,75 \text{ V/ENH}$$

A pH = 4, pour lequel  $E_1 = -0,24 \text{ V/ENH}$ , si l'on immerge une lame de zinc dans la solution on devrait observer, d'après la figure 1, un dégagement de dihydrogène provenant de la réduction de l'eau et un dépôt de cuivre provenant de celle des ions  $\text{Cu}^{2+}$ . Pratiquement seule la seconde réduction se produit étant donnée la forte surtension observée pour le dégagement du dihydrogène sur le zinc. Finalement on observe :



### 3. ÉLECTRODÉPOSITION DU ZINC [2 et 3]

L'électrodéposition du zinc a été étudiée avec une solution de sulfate de zinc ( $1,8 \text{ mol.L}^{-1}$ ) à pH = 4,5 et à 25°C, conditions proches des conditions industrielles (40°C). L'anode est une plaque de plomb. Les potentiels sont mesurés par rapport à une électrode de référence au calomel saturé ( $E_{\text{ECS}} = 0,24 \text{ V/ENH}$  à 25°C). La cathode est une plaque d'aluminium ou de zinc.

Considérons la réaction globale d'électrodéposition :



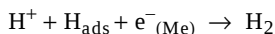
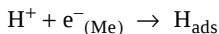
Dans les conditions d'équilibre, le potentiel d'une électrode de zinc plongée dans cette solution peut être calculé par la formule de Nernst :

$$E_{\text{Zn}} = E^\circ_{\text{Zn}} + \text{RT}/2\text{F} \cdot \text{Ln}[\text{Zn}^{2+}] = -0,76 + 0,01 = -0,75 \text{ V/ENH}$$

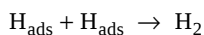
à 25°C soit  $-0,99 \text{ V/ECS}$ .

Sur la base de ces données thermodynamiques c'est du dihydrogène que l'on devrait obtenir lors d'une polarisation cathodique. En réalité la cinétique électrochimique inverse les processus, à cause de la forte surtension de dihydrogène sur le zinc ou sur l'aluminium. En effet les protons ne se déchargent à l'équilibre que sur une électrode de platine.

Pour les autres métaux il existe des surtensions variables qui sont liées au fait que la réaction (1) est une réaction multi-étape :



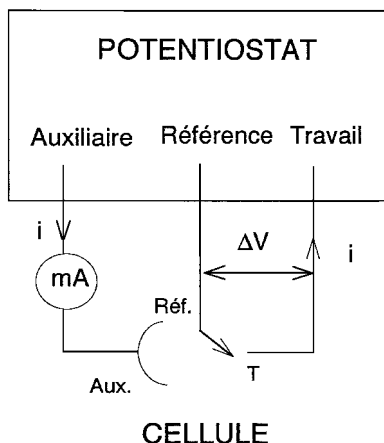
et



Selon la nature du métal l'une des étapes peut être plus ou moins rapide [6].

### 3.1. Tracé des courbes de polarisation [7]

La courbe de polarisation peut être tracée à l'aide d'un potentiostat fonctionnant avec trois électrodes (figure 2) : le potentiel est mesuré entre l'électrode de travail (ici aluminium ou zinc) et l'électrode de référence. Le courant est mesuré sur le circuit de l'électrode auxiliaire (ici plomb).

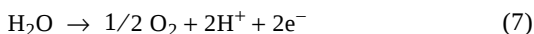


**Figure 2 :** Montage électrochimique à trois électrodes.

Le bilan des réactions à la cathode est :

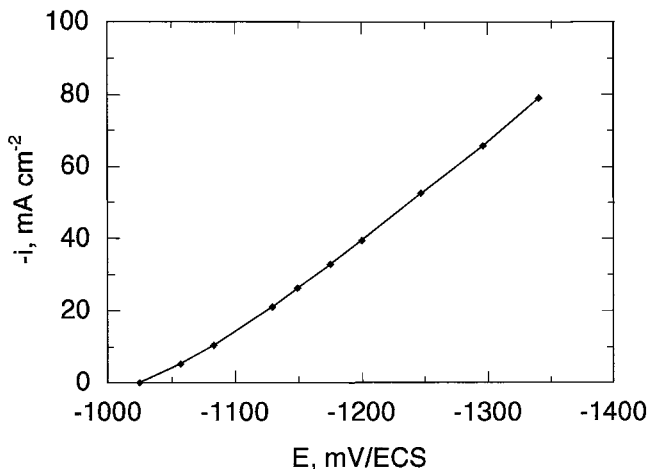


à l'anode :



**Remarque :** Si le compartiment anodique n'est pas séparé par un diaphragme, le pH de la solution diminue fortement au cours de l'électrolyse du fait de la réaction anodique. La réaction cathodique de dégagement de dihydrogène est négligeable du fait de la forte surtension d'hydrogène sur le zinc (voir le § 3.2.).

Expérimentalement, lorsqu'on plonge une électrode de zinc dans la solution de sulfate de zinc, on mesure un potentiel de  $-1.025$  V/ECS, voisin du potentiel théorique d'équilibre. Lorsqu'on plonge une électrode d'aluminium polie mécaniquement, elle prend un potentiel initial de  $-700$  mV/ECS, puis en quelques minutes lors de l'électrolyse elle se recouvre de zinc et atteint le potentiel d'équilibre du couple  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ .



**Figure 3 :** Courbe de polarisation tracée avec une électrode de travail de zinc dans une solution de sulfate de zinc ( $1,8 \text{ mol.l}^{-1}$ ).

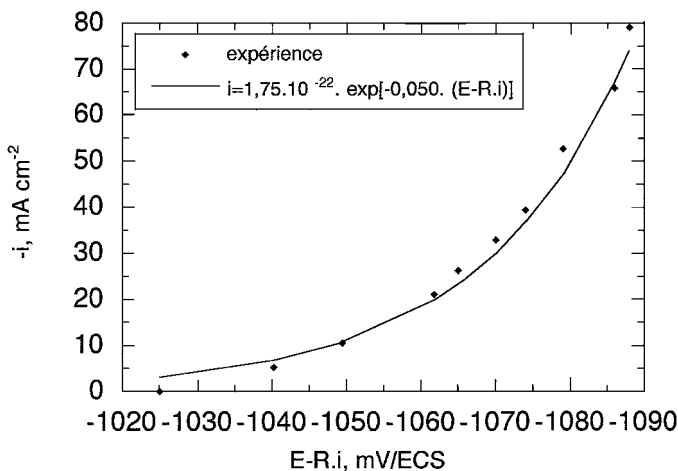
La figure 3 représente la courbe de polarisation obtenue. On sait que la tension intéressante est celle qui existe entre l'électrode de travail et la solution électrolytique. En réalité on mesure la différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence : cette grandeur contient un terme dû à la chute de potentiel provoquée par la résistance de l'électrolyte compris entre l'électrode de travail et la référence. Ce terme de chute ohmique est égal au produit de cette résistance,  $R$ , par la valeur du courant. Il dépend de la géométrie de la cellule : distance entre les électrodes de travail et de référence, surface

de l'électrode de travail. On peut mesurer et éliminer ce terme de chute ohmique en mesurant la valeur de la résistance par une mesure d'impédance électrochimique en hautes fréquences ou par la méthode de coupure à l'aide d'un oscilloscope [8]. Plus simplement on peut calculer ce terme à partir de la résistivité de l'électrolyte (mesurée ou calculée à partir des données de conductivité dans les «Handbook») en tenant compte de la géométrie de la cellule ( $R = \rho l/s$  où  $\rho$  est la résistivité de l'électrolyte,  $l$ , la distance cathode/référence et  $s$ , la section de la cathode).

La figure 4 présente la densité de courant en fonction du potentiel corrigé de la chute ohmique. Cette figure met en évidence la relation exponentielle entre le courant et le potentiel (loi de Tafel :  $i = A \cdot \exp [b \cdot (E - R \cdot i)]$  où  $b = \beta nF/RT$ ,  $n$  est le nombre d'électrons échangés dans la réaction de réduction, ici  $n = 2$  et  $\beta$  est le coefficient dit de transfert de charge cathodique [5]). La courbe expérimentale peut être simulée par la relation :

$$i = A \cdot \exp [-0,050 \cdot (E - R \cdot i)]$$

soit une valeur de  $b = 50 \text{ V}^{-1}$ , correspondant à une valeur de  $\beta$  de 0,63.



**Figure 4 :** Courbe de la figure 3 corrigée de la chute ohmique.

Le coefficient  $A$  correspond à la densité de courant d'échange (valeur de la densité de courant au potentiel d'équilibre). Ce courant

dépend de la concentration en agent oxydant ou réducteur dans la solution, de l'électrode de référence utilisée et de la nature du matériau de l'électrode [4].

### 3.2. Détermination du rendement de l'électrodéposition du zinc

Le rendement faradique peut être calculé en mesurant la masse de zinc déposée pendant un temps donné à une densité de courant connue et en appliquant la loi de Faraday ( $m_{\text{théo}} = Q/96500 \cdot M_{\text{Zn}}/2$ , où  $M_{\text{Zn}} = 65,4 \text{ g.mol}^{-1}$ , masse molaire du zinc,  $Q$  quantité d'électricité mise en jeu). Nous avons vérifié expérimentalement qu'il est très proche de l'unité, ce qui confirme que le dégagement de dihydrogène est négligeable, donc que sa surtension sur le zinc est importante.

### BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. POURBAIX : «*Atlas électrochimique*», Éditions Gauthier-Villars, Paris, 1963.
- [2] M. FOULETIER, J.-B. MATHIEU et P. NOUAL : «*Les applications de l'électrochimie à l'hydrométallurgie*», Éditions Pluralis, 1980.
- [3] J.-L. VIGNES, M. ADRAHAH, J.-M. BABY et C. EUSÈBE : «*Une vie de zinc : l'hydrométallurgie des minerais de zinc*», B.U.P. n° 770, p. 99, 1995.
- [4] B. TRÉMILLON : «*Électrochimie analytique et réactions en solution*», Tome 1, Éditions Masson, Paris, 1993.
- [5] Handbook of Analytical Chemistry, Éditions L. Meites, Mac Graw Hill, 1963 Handbook of Chemistry and Physics, 1953.
- [6] J'O.M. BOCKRIS et A.K.N. REDDY : «*Modern Electrochemistry*», Éditions Plenum Press, Vol. 2, 1977.
- [7] J. BESSON et J. GUITTON : «*Manipulations d'Électrochimie*», Éditions Masson et Compagnie, Paris, 1972.
- [8] F. LENOIR et R. WIART : «*Métaux, corrosion, industrie*», 557, 2, 1972.