

## Mise en œuvre des électrodes volumiques dispersées en hydrométallurgie \*

par Michel Jaccaud

(PCUK, Centre de recherche de Lyon, 69310 Pierre-Bénite.)



L'objet de cet exposé est de présenter un certain nombre d'exemples de mise en œuvre d'électrodes volumiques dispersées dans le domaine hydrométallurgique. L'activité dans ce domaine se répartit en deux grands groupes d'opérations :

- **l'extraction d'un métal** à partir d'une solution d'un de ses ions : il s'agit, dans tous les cas, d'une réduction avec dépôt cathodique du métal.
- **la solubilisation d'un métal** à partir d'une forme insoluble : il s'agit, en général, de l'oxydation d'une forme ionique insoluble,

contenue dans un minerai, en une forme ionique soluble.

Avant d'entreprendre l'analyse des performances obtenues dans chacun de ces deux types d'opérations grâce à la mise en œuvre d'électrodes volumiques dispersées, nous tenterons de mettre en évidence l'apport décisif de ces nouvelles structures d'électrodes dans l'amélioration de la productivité volumique d'un réacteur électrochimique.

### I. Les électrodes dispersées : généralités

#### I.1. Définition

On appelle électrode volumique dispersée une structure poreuse à conduction électronique à travers laquelle circule une solution à conduction ionique (électrolyte).

Pour bien mettre en évidence la circulation forcée de l'électrolyte à travers l'électrode, on les désigne aussi par « électrodes poreuses percolantes » (E.P.P. de F. Coeuret).

#### I.2. Classification des différents types d'électrodes volumiques dispersées

L'analyse des publications et des brevets fait apparaître deux grandes catégories d'électrodes volumiques.

- les électrodes constituées d'un lit de grains conducteurs,
- les électrodes constituées d'un garnissage conducteur (grilles, grillages, fils, enroulement de feuilles).

Historiquement, ce sont les électrodes à lit de grains conducteurs qui ont été étudiées les premières. Les brevets dans ce domaine ont été déposés en 1966, à quelques mois d'intervalle, par F. Coeuret en France, M. Fleischmann et F. Goodridge en Angleterre.

Ces premiers travaux portaient sur des lits fluidisés de particules par analogie avec les lits catalytiques. On a vu apparaître ensuite de nombreuses études consacrées à des lits fixes de grains conducteurs.

\* Voir également L'actualité chimique, 1980, 1, 28.

Enfin, beaucoup plus récemment, ont été proposés des dispositifs mettant en œuvre une structure conductrice continue du type grille, grillage ou métal déployé.

Cette évolution trouve sa justification dans les développements théoriques de modélisation de ces systèmes électrochimiques.

Ainsi, le passage du lit fluidisé au lit fixe permet d'atteindre une meilleure conduction électrique de la phase dispersée avec deux conséquences importantes : diminution de la chute ohmique dans l'électrode et fonctionnement de celle-ci en équipotentielle.

Le passage du lit fixe de particules à une structure de type grillage permet un accroissement significatif de la porosité de l'électrode. Celle-ci est un paramètre important pour le bon fonctionnement d'une électrode volumique.

Ces aspects seront développés dans d'autres conférences consacrées aux aspects théoriques de ces réacteurs électrochimiques.

#### Remarques

Nous ne traiterons pas des électrodes poreuses, du type pile à combustible, mais il est clair que ces électrodes constituent le cas limite des structures granulaires.

Pour une texture donnée de l'électrode (grains ou grillage), deux configurations sont possibles selon les directions des flux de matière et d'électricité : ces flux peuvent être colinéaires ou perpendiculaires (figure 1).

La plupart des travaux, tant théoriques qu'expérimentaux, portent sur des systèmes dans lesquels l'écoulement du liquide et le champ électrique sont parallèles. Toutefois, l'analyse théorique et les résultats pratiques montrent que, dans de nombreux cas réels, il n'est pas possible d'obtenir une polarisation convenable de l'électrode sur une épaisseur supérieure à quelques centimètres. Dans ces conditions, le taux de conversion du réactif reste faible.

Par contre, l'utilisation d'une configuration écoulement - champ électrique croisés permet d'atteindre des taux de conversion élevés ; une telle configuration convient mieux à une mise en œuvre industrielle.

### 1.3. Critère de performance d'un réacteur électrochimique : apport des électrodes dispersées

Pour mettre en évidence l'intérêt économique des électrodes volumiques dispersées, il nous paraît utile de préciser les paramètres qui

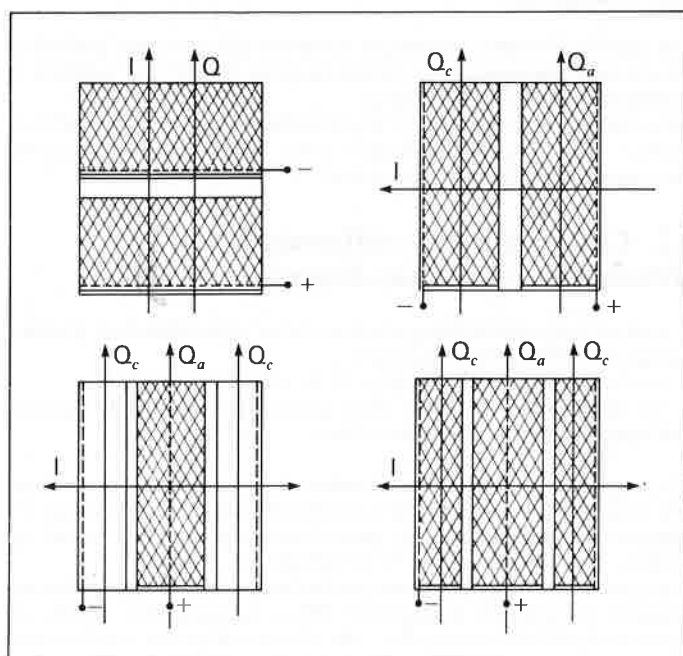


Figure 1.

déterminent le fonctionnement d'un réacteur électrochimique sous l'angle de la production.

La performance d'un réacteur, chimique ou électrochimique, peut se mesurer par sa productivité volumique par unité de temps (« space time yield » des anglosaxons en kg/s.m<sup>3</sup>).

Dans le cas d'un réacteur électrochimique fonctionnant en régime de diffusion, cette productivité s'exprime par la relation :

$$P = kA_VMC$$

- P : productivité volumique (kg/s.m<sup>3</sup>),
- A<sub>V</sub> : surface volumique de l'électrode (m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>),
- M : masse molaire du produit (kg/mole),
- C : concentration du réactif (mole/m<sup>3</sup>),
- k : coefficient de transfert de matière (m/s).

Pour améliorer les performances, on peut intervenir sur deux paramètres : le coefficient de transfert de matière k et la surface volumique de l'électrode A<sub>V</sub>.

L'augmentation du coefficient k s'obtient, en général, par une circulation de l'électrolyte à grande vitesse, en régime turbulent :

$$k \sim u^{0.8}$$

On peut également, tout au moins au laboratoire, agiter la solution. Quelques prototypes de cellules utilisent la rotation de l'électrode pour améliorer le transfert de matière (cylindre tournant).

En principe, l'agitation de la solution ou la circulation à grande vitesse permet d'abaisser l'épaisseur de la couche de diffusion de 0,500 mm (convection naturelle), à environ 0,005 mm (convection forcée en régime turbulent). Le coefficient de transfert de matière est multiplié par 100.

Ceci est obtenu au prix d'une énergie mécanique de pompage et le plus souvent par l'emploi de configurations de cellules très élaborées, (type cellule à entrode capillaire développée par F. Beck à BASF).

L'augmentation de la surface volumique A<sub>V</sub> (rapport de l'aire électrochimiquement active au volume correspondant de la cellule) ne peut s'obtenir, dans un électrolyseur classique à plaques, que par l'empilement le plus compact possible des surfaces actives et des diaphragmes ; on réalise ainsi des structures analogues aux filtres presses.

Le tableau I donne quelques valeurs de ce paramètre pour divers types de cellules. Nous avons fait figurer dans ce tableau deux électrodes volumiques dispersées qui ont été proposées dans les premiers travaux de F. Coeuret et de F. Goodridge (lit fluidisé et lit fixe de grains conducteurs).

Tableau 1

| Cellule                    | A <sub>V</sub> (m <sup>-1</sup> ) |
|----------------------------|-----------------------------------|
| Cylindrique à diaphragme   | 5 ... 20                          |
| Filtre presse à diaphragme | 10 ... 100                        |
| Capillaire                 | 50 ... 1 000                      |
| Grains lit fixe            | 500                               |
| Grains lit fluidisé        | 5 000                             |

La figure 2 permet de situer les valeurs de surface volumique pour différentes géométries de cellules en fonction d'une dimension caractéristique (écartement des électrodes, porosité des électrodes dispersées).

Cette comparaison fait apparaître le gain considérable en productivité volumique apporté par les électrodes dispersées : c'est l'aspect le plus spectaculaire et le mieux connu.

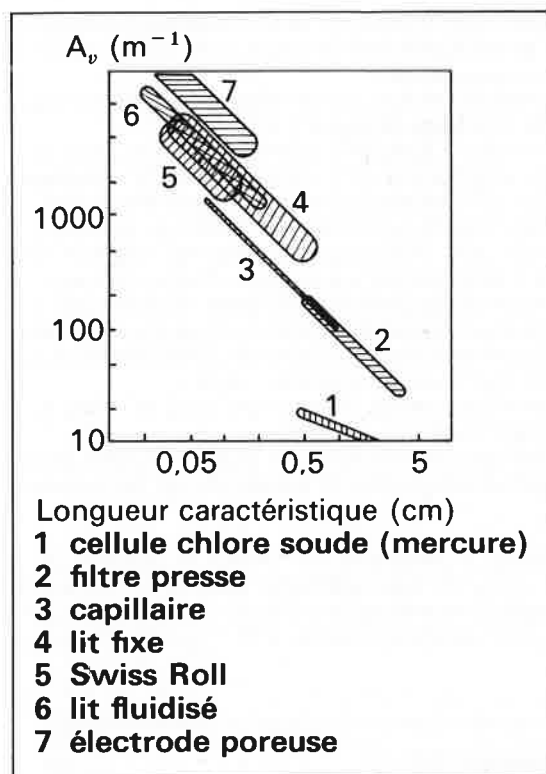


Figure 2.

Lorsque l'on traite des solutions concentrées (telles que la saumure pour la fabrication du chlore), on peut faire fonctionner la cellule sous des intensités volumiques élevées : 35 000 à 100 000  $A/m^3$ , malgré la valeur modeste de la surface volumique des électrolyseurs classiques (3 à 100  $m^{-1}$ ).

Il n'en est plus de même lorsque l'on doit traiter des solutions diluées qui imposent des densités de courant extrêmement faibles (10 à 100  $A/m^2$ ). Dans ces conditions, un électrolyseur classique ne pourra être exploité qu'à moins de 10 % de sa capacité normale.

Ceci se traduit par une majoration, le plus souvent inacceptable, du coût d'installation.

## II. Extraction de métaux à partir de solutions diluées

Pour les raisons évoquées plus haut, les cellules d'électrolyse classiques ne sont pas à même de traiter des solutions contenant moins de 5 g/l d'ion métallique. C'est en-dessous d'une telle teneur que l'on peut envisager l'utilisation d'électrodes dispersées.

Parmi les diverses sources de métaux en solutions diluées, les deux plus importantes sont les liqueurs de lixiviation de minerais pauvres et les effluents industriels. Il convient de définir les traits caractéristiques de ces deux sources de métaux pour mieux situer le contexte dans lequel pourraient intervenir ces nouveaux réacteurs électrochimiques.

### II.1. Extraction des métaux des solutions de lixiviation de minerais

Nous envisageons le cas du cuivre qui est, de loin, le plus important. L'évolution de la consommation et des réserves connues fait que l'on tend à traiter des minerais de plus en plus pauvres : les minerais exploités actuellement aux USA ont une teneur moyenne de 0,5 à 1 % (figure 4).

Les cellules d'extraction du cuivre ont relativement peu évolué depuis une cinquantaine d'années ; les solutions contiennent en général 50 g/l de cuivre et la densité de courant se situe dans le domaine 250-500  $A/m^2$ . La diminution attendue de la teneur en cuivre des solutions ouvre sans doute un domaine de recherche pour les systèmes à électrodes volumiques ; toutefois, les spécialistes de cette industrie sont convaincus que des progrès importants sont

Considérées sous l'aspect transfert de matière, les électrodes volumiques dispersées apportent une amélioration significative ; en effet, la percolation de la solution à travers la structure poreuse permet d'obtenir au niveau de la phase solide conductrice une couche limite de diffusion d'épaisseur réduite : la matrice poreuse joue alors le rôle de promoteur de turbulences.

Ce résultat est illustré sur la figure 3 où l'on compare, pour une même valeur du coefficient de transfert de matière, les vitesses de passage dans un canal vide et dans un canal rempli d'un lit fixe de grains conducteurs.

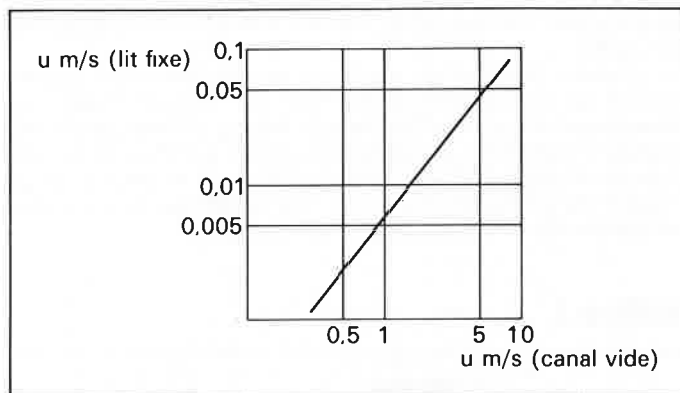


Figure 3.

Cette analyse du critère de performance d'un réacteur électrochimique montre que l'utilisation d'électrodes volumiques dispersées permet un gain, à la fois, sur la surface volumique et sur le coefficient de transfert de matière.

Ce double effet sur la productivité volumique ouvre à l'électrochimie un domaine jusqu'alors inaccessible, celui du traitement des solutions diluées.

#### Remarque

Il faut également citer comme domaine d'application celui des réactions électrochimiques à transfert électronique lent ; dans ce cas, en effet, l'accroissement de la surface volumique est, à lui seul, un avantage qui peut être déterminant.

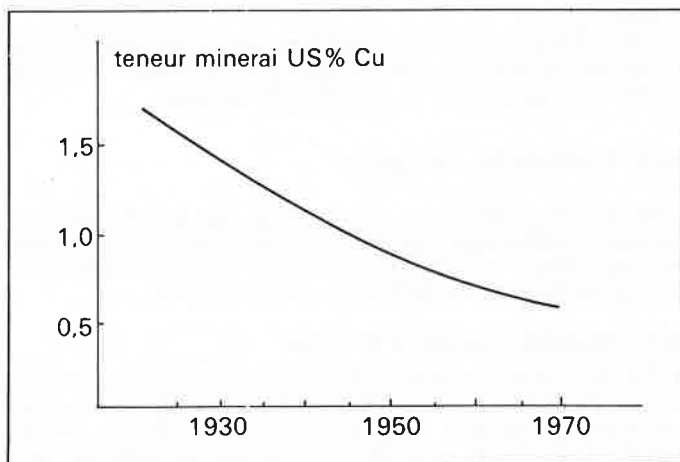


Figure 4.

possibles sur les cellules classiques au prix de modifications relativement mineures. Autrement dit, il n'est pas certain que le besoin d'une technologie « révolutionnaire » s'impose avant la fin du siècle. En outre, on dispose déjà de procédés de concentration telle que l'extraction liquide-liquide, qui permettent de traiter des solutions à 1 g/l de cuivre, voire même moins.

En dehors de ces contraintes, il convient également de citer la nécessité d'obtenir un dépôt métallique de qualité convenable (c'est d'ailleurs cette dernière contrainte qui empêche l'utilisation de la densité de courant optimale sur les cellules actuelles).

## II.2. Dépollution des effluents industriels

C'est un domaine beaucoup plus diversifié que le précédent tant par la nature du métal à retirer du milieu que par les volumes à traiter. Une des principales contraintes qui pèse sur lui est d'ordre législatif : elle fixe les concentrations maximales admissibles des métaux lourds dans les effluents. La seconde contrainte est bien entendu de nature économique : le traitement des effluents doit être prévu dans le coût de l'atelier.

La méthode classique de traitement des effluents contenant des métaux est la précipitation chimique par addition d'une base. Notons que ce procédé décrit le plus souvent comme simple, bon marché et sans ennui, est quelquefois trop consommateur de main d'œuvre et peut alors être cher. Le tableau 2 donne un certain nombre de limites fixées par les réglementations et les teneurs minimales accessibles par simple élévation du pH.

Tableau 2

| Métal         | Tolérance dans les rejets (ppm) |     |     | pH 8 (ppm) |
|---------------|---------------------------------|-----|-----|------------|
|               | Suisse                          | USA | RFA |            |
| Hg .....      | 0,01                            |     |     |            |
| Ag .....      | 0,1                             |     |     |            |
| Cr (VI) ..... | 0,5                             |     |     |            |
| Cu .....      | 1                               | 0,5 | 1-2 | 1          |
| Ni .....      |                                 | 0,5 | 1-3 | 340        |
| Cd .....      |                                 | 0,5 | 1-5 | 1 500      |
| Zn .....      |                                 | 0,5 | 2-5 | 2,6        |
| Pb .....      |                                 | 0,5 |     | 2,1        |

Parmi les autres procédés, non électrochimiques, la cémentation est le plus ancien mais également le moins utilisé. Nous citerons également l'extraction liquide-liquide (mais ne peut guère intervenir en-dessous de 100 ppm), l'échange d'ions, l'osmose inverse et l'électrodialyse. Tous ces procédés étant en fait des moyens de concentrer le métal.

Contrairement au précédent, ce domaine nous paraît plus sûrement ouvert aux technologies électrochimiques nouvelles... à la seule condition de passer sous la contrainte économique.

## II.3. Extraction du cuivre

C'est dans ce domaine que l'on trouve le plus grand nombre de travaux. Pratiquement, tous les types d'électrodes volumiques ont été expérimentés sur la récupération du cuivre. Nous donnerons une description de quelques réalisations caractéristiques.

### II.3.1. Électrode granulaire à lit fluidisé

• D.S. Flett (Warren Spring Laboratory 1971) a étudié l'extraction du cuivre d'une solution sulfurique 0,5 M, à 2 g/l de cuivre. Il a utilisé une cellule cylindrique de petites dimensions (diamètre 33 mm, volume 420 cm<sup>3</sup>). La cathode est constituée de billes de verre recouvertes de cuivre (350 µm).

Avec une densité de courant de 1 750 A/m<sup>2</sup>, la teneur en cuivre a été abaissée à 27 ppm avec un rendement de Faraday supérieur à 90 %. Suivant les conditions expérimentales, la consommation énergétique serait de 1 800 à 2 600 kWh/t cuivre.

D.S. Flett estime qu'en milieu sulfurique 1 M, la teneur en cuivre peut être abaissée à 6 ppm sans perte appréciable de rendement. Le procédé pourrait être continu par soutirage des particules les plus grosses et recyclage après traitement.

• J.A.E. Wilkinson et K.P. Haines (CJB Developments Limited) ont publié en 1971 les résultats d'essais de longue durée sur des cellules de dimensions plus importantes.

Ces cellules comportaient deux compartiments parallélépipédiques séparés par une membrane échangeuse d'ions.

La cathode était un lit fluidisé de particules de cuivre à un taux d'expansion variable de 25 à 50 %. L'épaisseur du lit cathodique, dans la direction du courant, était comprise entre 0,8 et 2 cm ; la cellule la plus importante comportait une membrane de 1 m<sup>2</sup>.

Les particules de cuivre avaient une granulométrie comprise entre 420 et 600 µm. L'anolyte était une solution d'acide sulfurique ; le catholyte était une solution sulfurique de sulfate de cuivre (pH 2-3). L'anode était en titane platiné, le collecteur cathodique en titane ou en cuivre. La concentration en cuivre variait de 2 000 à 10 000 ppm et était abaissée le plus souvent à moins de 1 ppm.

Des marches continues ont été obtenues par ajout de cuivre pour maintenir la teneur constante en solution.

Ainsi les particules de cuivre croissaient en diamètre : les plus grosses étaient soutirées périodiquement et remplacées par des particules plus fines.

La figure 5 donne le rendement de Faraday en fonction de la concentration en cuivre pour différentes densités de courant (la densité de courant est calculée sur la surface de la membrane). Ainsi à 1 000 A/m<sup>2</sup>, le rendement est supérieur à 90 % jusqu'à 500 ppm de cuivre.

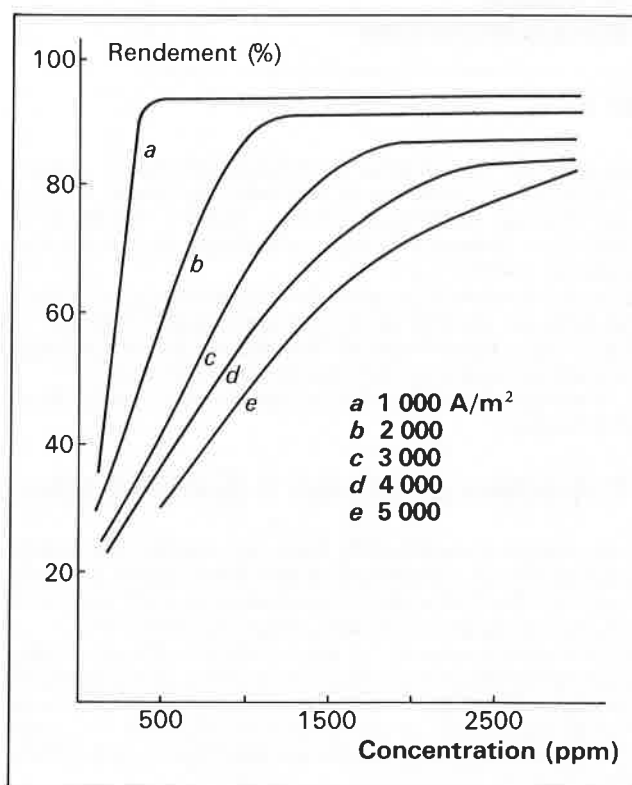


Figure 5.

Certains essais ont permis d'abaisser la teneur en cuivre de 600 à 10 ppm avec un rendement voisin de 90 % à une densité de courant de 660 A/m<sup>2</sup>. Le diamètre des grains variait de 420 à 500 µm.

En présence d'ions ferriques, la réduction en ions ferreux entraînait une diminution du rendement ; par contre, une solution contenant 100 ppm de zinc et 200 ppm de cuivre a pu être traitée avec des rendements d'élimination du cuivre aussi bons qu'en l'absence de zinc.

La tension aux bornes de la cellule, facteur important du coût énergétique, se situait vers 3,5 volts jusqu'à une teneur en cuivre voisine de 10 ppm (figure 6).

A partir des résultats expérimentaux J.A.E. Wilkinson et K.P. Haines ont évalué le coût énergétique de l'extraction du cuivre à l'aide de

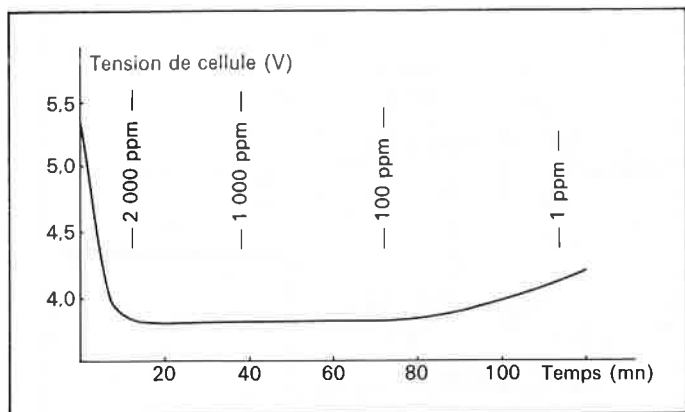


Figure 6.

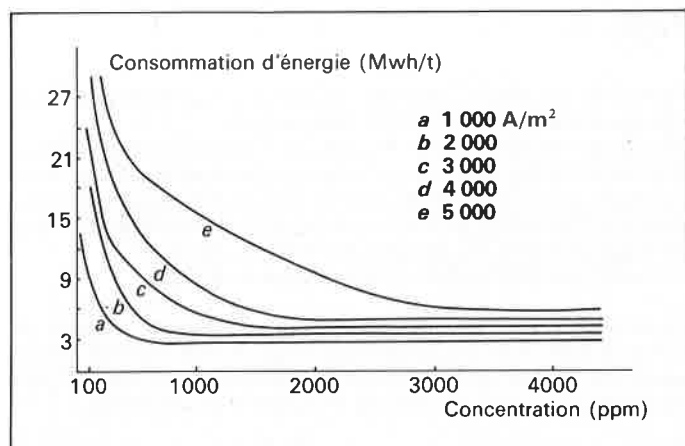


Figure 7.

cathodes fluidisées. On donne sur la figure 7 la consommation énergétique en kWh/t en fonction de la concentration en cuivre pour plusieurs densités de courant (essais portant sur une cellule de  $30 \times 40$  cm avec une poudre de cuivre de  $600-710 \mu\text{m}$  et pour un taux d'expansion du lit de 20 à 25 %).

A titre d'exemple, on peut calculer que le passage de 3 000 à 10 ppm de cuivre, à une densité de courant de  $2\,000 \text{ A/m}^2$ , nécessite une dépense d'électricité de 800 F/t environ.

Cette technologie soulève un certain nombre de problèmes : agglomération des particules de cuivre, croissance dendritique sur le collecteur cathodique, croissance de cristaux sur la membrane avec risque de courts-circuits.

- C'est également en 1971 que M.L. Fleischmann a publié ses travaux sur l'extraction du cuivre. En milieu sulfurique 1 M, à condition d'éliminer l'oxygène de la solution, il est possible d'extraire le cuivre à des teneurs aussi basses que 6 ppm avec un rendement de Faraday de 99 % à une densité de courant de  $300 \text{ A/m}^2$ . Notons que sur une électrode plane, la densité de courant limite, à cette concentration, serait de  $1 \text{ A/m}^2$ .

- F. Goodridge (Newcastle University, 1974) a travaillé sur une cellule rectangulaire à compartiments séparés par une paroi poreuse en céramique. La cathode fluidisée a une section de  $0,023 \text{ m}^2$  et une épaisseur de  $0,025 \text{ m}$  la direction du courant ; elle est constituée de billes de cuivre de  $500 \mu\text{m}$  (figure 8). Le collecteur cathodique est en cuivre et l'anode en titane platine.

Les flux d'électrolyte et de courant sont perpendiculaires ; les essais sont effectués sur un système à recirculation réacteur-réservoir.

La solution traitée est à 2 000 ppm de cuivre dans l'acide sulfurique 1 M. Cette concentration est maintenue constante par ajout de sulfate de cuivre. F. Goodridge a particulièrement étudié la distribution du potentiel dans le lit fluidisé ; cette distribution permet d'interpréter les variations du rendement de Faraday avec la densité de courant (figure 9). On constate en effet que, dans un certain

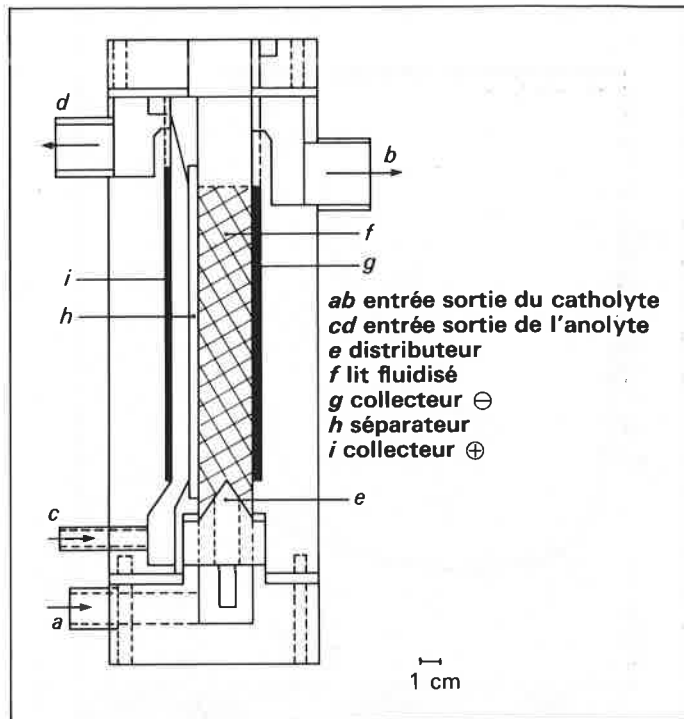


Figure 8.

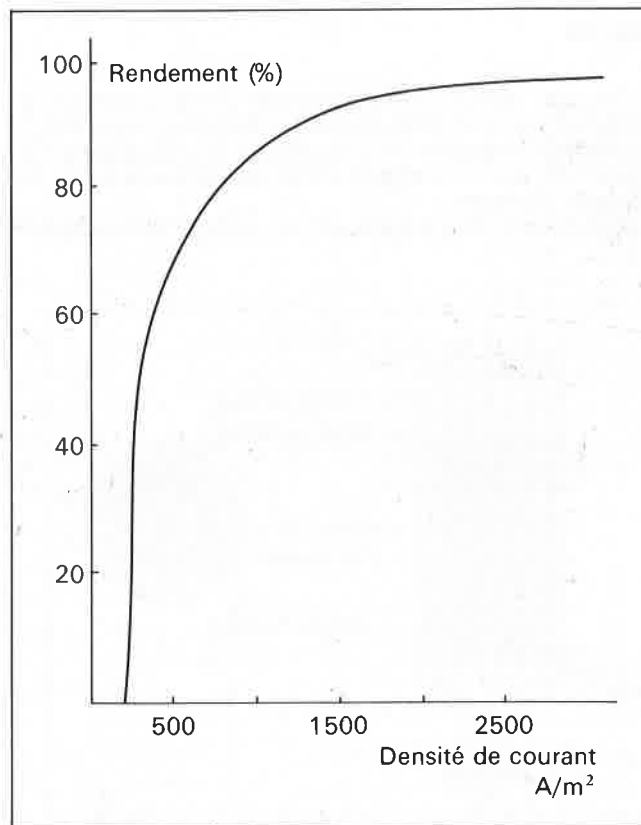


Figure 9.

domaine, le rendement décroît avec la densité de courant : certaines régions de la cathode ne sont pas protégées cathodiquement lorsque la densité de courant est trop faible et il y a redissolution du cuivre. Ce phénomène apparaît plus nettement sur la variation de la consommation énergétique en fonction de la densité de courant (figure 10).

On constate que l'optimum de densité de courant est à  $1\,000 \text{ A/m}^2$ , la consommation énergétique est alors voisine de  $3\,000 \text{ kWh/t}$  cuivre.

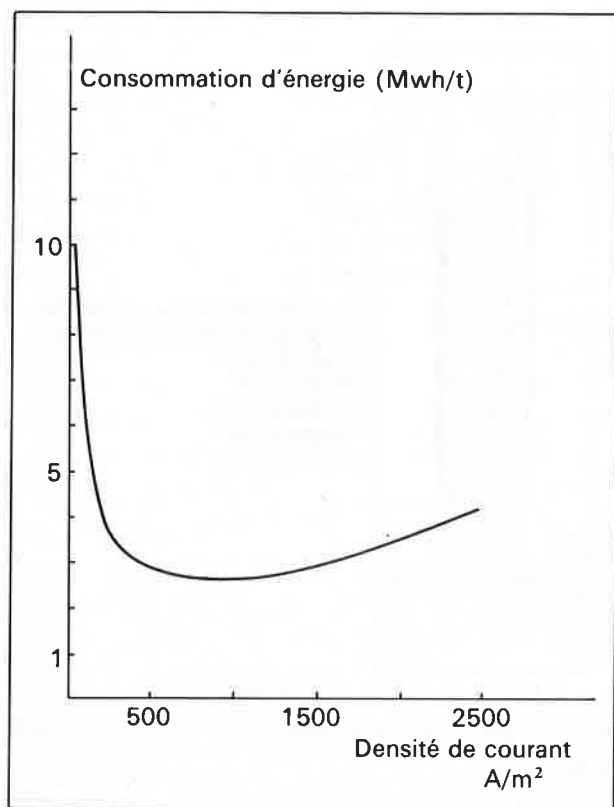


Figure 10.

• G. Van der Heiden (AKZO Hollande 1978) a examiné les problèmes d'extrapolation des électrodes à lit fluidisé : il conclut que l'investissement augmente avec la capacité de l'installation à la puissance 0,73 ; c'est un coefficient tout à fait comparable à celui des installations chimiques. Les recherches ont été conduites sur une cellule cylindrique (figure 11).

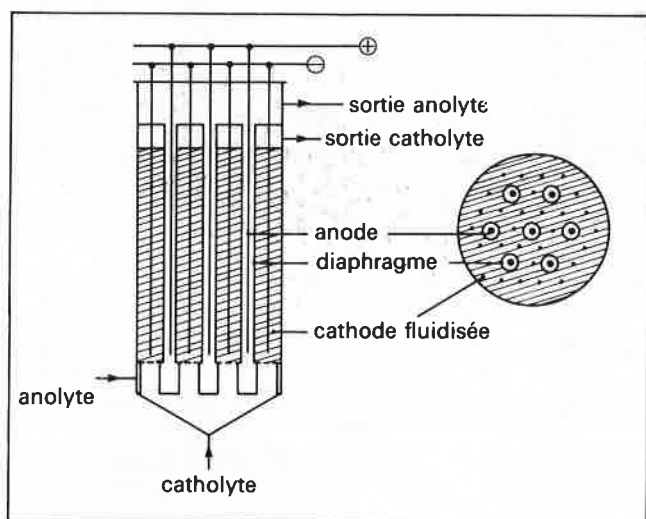


Figure 11.

Les anodes sont des barreaux entourés d'une membrane échangeuse d'ions. Ce type de cellule permet une extrapolation aisée avec une seule alimentation en catholyte. Le plus gros module expérimenté contenait sept ensembles cylindriques anode-diaphragme ; la hauteur du lit fluidisé atteignait 1,2 m. Le diamètre de la cellule était de 0,35 m. L'intensité était de 1 000 à 2 000 A pour un débit de 10 à 20 m³/h. Le schéma de principe de l'installation est donné sur la figure 12 ; le choix d'un diaphragme de très faible perméabilité

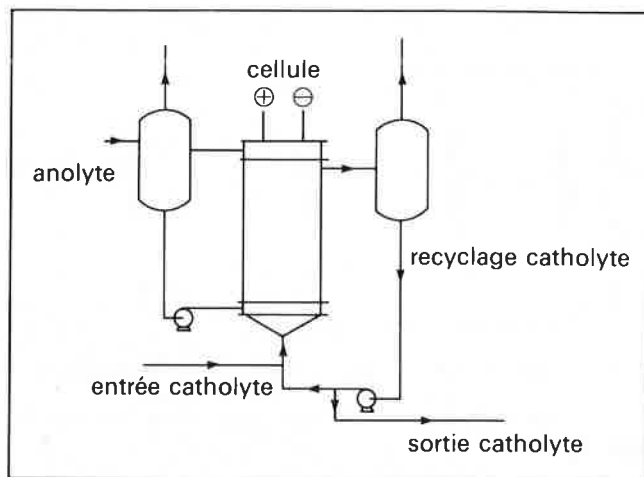


Figure 12.

(0,01 m³/h.m² pour un écart de pression de 1 bar) permet d'utiliser des circuits catholyte et anolyte indépendants.

Un effluent issu d'un atelier de production d'hydrocarbures chlorés et contenant 100 ppm de cuivre a vu cette teneur abaissée à moins de 1 ppm en un seul passage au débit de 1 m³/h. Cet effluent contenait également des solides en suspension (0,5 à 5 g/l) et des organochlorés (0-16 g/l) qui n'ont pas interféré sur le dépôt de cuivre. Le rendement de Faraday était de l'ordre de 70 %.

Ce procédé est en compétition avec la précipitation alcaline du cuivre. Il a été établi que pour traiter 15 m³/h d'effluent, l'investissement et le coût de fonctionnement du réacteur électrochimique sont plus faibles que ceux du procédé de précipitation/filtration.

Une autre possibilité intéressante est la séparation cuivre-nickel. A une concentration en nickel de 50 g/l ( $\text{Cl}^-$  100 g/l, pH 1), la concentration en cuivre a pu être ramenée de 2 g/l à moins de 0,1 mg/l ; le dépôt de cuivre était à 99 % de pureté.

De même, ce type de réacteur permet la récupération du cuivre en présence d'arsenic sans formation dangereuse d'arsine : une solution contenant 5 g/l de cuivre et 5 g/l d'arsenic en milieu sulfurique 200 g/l a pu être amenée à 10 ppm de cuivre ; la teneur en arsenic du dépôt reste inférieure à 0,3 %.

Les chercheurs de AKZO annonçaient, en juillet 1978, la mise en place de deux unités à cathode fluidisée sur un site en Allemagne Fédérale pour la récupération d'environ 1 kg/h de cuivre d'un effluent sulfurique (100 g/l, 3 m³/h).

La réduction de la teneur en cuivre de 300 à moins de 5 ppm devrait permettre le recyclage de la solution sulfurique, ce que ne permettent pas les autres procédés. Les investissements de l'unité d'électrolyse seraient du même ordre que ceux d'une unité de résine échangeuse d'ions.

Enfin, une seconde application était en projet : la récupération du cuivre et du cadmium d'un électrolyte d'extraction du zinc. Le procédé est avantageusement comparé à la concentration par la poudre de zinc.

L'effluent contient moins de 0,1 ppm de cuivre (800 ppm à l'entrée, rendement 70 %), et moins de 1 ppm de cadmium (800 ppm à l'entrée, rendement 40 %).

### II.3.2. Électrode granulaire à lit fixe

Les électrodes à lit fluidisé permettent alimentation et soutirage en continu des particules chargées de cuivre ; il n'en est pas de même pour les électrodes à lit fixe. C'est pourquoi, on a surtout étudié ces dernières pour concentrer des solutions : on dépose d'abord le cuivre pur, on le redissout dans un petit volume d'électrolyte sous forte densité de courant anodique.

Des dispositifs comportant deux électrodes granulaires à lit fixe ont été proposés avec inversion périodique de polarité.

● M.L. Fleischmann (1974) a étudié systématiquement ce procédé dans une configuration à flux de matière et d'électricité parallèles. Les électrodes étaient des lits fixes de graphite (diamètre 0,8 à 1 mm) séparés par une membrane échangeuse d'ions (surface 10 cm<sup>2</sup>) à partir d'une solution contenant 6,35 ppm de cuivre, il est possible de déposer 80 % de la masse de cuivre dissous en un seul passage, avec un rendement de Faraday pratiquement de 100 %, à condition d'utiliser une vitesse de circulation faible (solution exempte d'oxygène). Par polarisation anodique de courte durée, on a pu préparer des solutions à 635 ppm de cuivre.

Le rapport des durées de chaque cycle était compris entre 10 et 20. Le rendement de Faraday global se situait entre 93 et 98 %. Ce rendement demeure élevé jusqu'à des teneurs en cuivre de l'ordre de 10<sup>-6</sup> mole/l.

● J. Newmann (1972) emploie une cellule dans laquelle le dépôt cathodique et la redissolution anodique sont couplés directement. La cellule comporte deux électrodes cylindriques à lits fixes (diamètre 10 cm, hauteur 6 cm) constitués de grains de graphite (0,01 à 1 mm). L'alimentation de la solution est répartie entre les deux compartiments : 99 % comme catholyte et 1 % comme anolyte. La solution traversant la cathode s'appauvrit en cuivre de 665 ppm à moins de 1 ppm (débit 0,9 l/h). Lorsque le lit cathodique est suffisamment chargé en cuivre, la cellule est tournée de 180° pour inverser les polarités (figure 13).

Ce travail a conduit à une évaluation économique mettant en évidence que la valeur du cuivre récupéré dépasse les coûts d'exploitation et d'amortissement de l'installation.

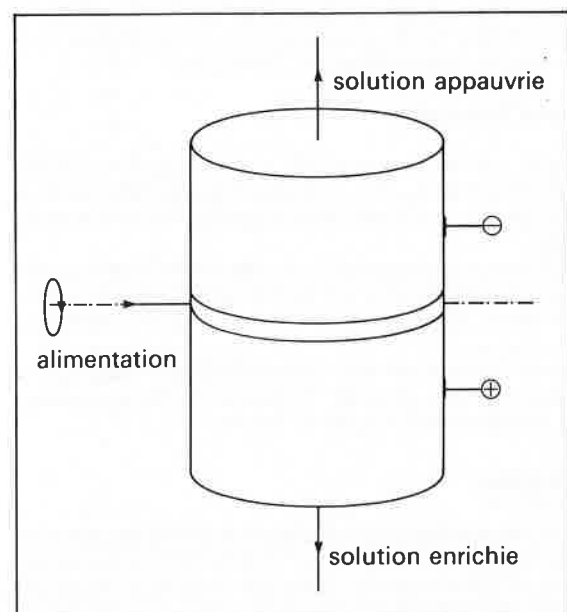


Figure 13.

● G. Kreysa (Dechema 1978) a présenté les résultats obtenus, à l'échelle pilote, sur le traitement des eaux de rinçage d'un atelier de galvanoplastie. La cellule comporte deux lits de graphite, section rectangulaire, séparés par une membrane. L'effluent contient 50 ppm de cuivre (débit à traiter 1 m<sup>3</sup>/j). Quand la cathode atteint 15 g Cu/l, on inverse les polarités de la cellule pour redissoudre le cuivre. On a pu ainsi atteindre une teneur en cuivre inférieure à 0,1 ppm avec un rendement de Faraday voisin de 75 %.

### II.3.3. Électrodes à texture développée

Nous désignons ainsi des électrodes volumiques obtenues à partir de grilles, de grillages ou de métal déployé.

- Le japonais R.E. Sioda a publié en 1970 ses travaux sur de telles configurations, (empilement de grilles de platine).
- La Société Du Pont de Nemours a breveté en 1975 une cellule comportant un enroulement de grillage (Extended Surface Electrolysis). Les chercheurs de cette société ont publié des résultats à une

échelle pilote sur la récupération du cuivre. La structure de base de la cellule est du type « sandwich ». La cathode est constituée par plusieurs couches de « tissu » en acier inoxydable ; la surface volumique d'un tel ensemble peut atteindre 4 000 m<sup>-1</sup> avec une fraction de vide supérieure à 90 %. Sur cet empilement cathodique est appliqué un séparateur poreux puis une feuille anodique mince (0,25 à 1 mm d'épaisseur), enfin un deuxième séparateur vient se placer contre l'anode.

On peut alors soit constituer une pile de plusieurs de ces ensembles ou bien enrouler un ensemble en spirale et l'insérer dans un tube. La solution à traiter circule de bas en haut à travers la structure poreuse parallèlement à la contre électrode : les flux de matière et d'électricité sont perpendiculaires.

Des essais satisfaisants ont été effectués sur un débit de 0,7 m<sup>3</sup>/h et un pilote de plus de 20 m<sup>3</sup>/h a été mis en œuvre. Pour ce dernier, on a choisi l'arrangement en pile plutôt que l'enroulement en spirale pour des raisons de simplification technologique : le volume de la cellule est inférieur à 30 litres.

L'exploitation est conduite par cycles : dépôt cathodique du cuivre jusqu'à une valeur déterminée de la perte de charge, puis lixiviation du cuivre par l'acide nitrique ou le peroxyde d'hydrogène. Nous donnons les résultats obtenus sur deux exemples :

#### a) Débit d'effluent à traiter 10 l/mn (environ 3 gal/mn)

teneur initiale en cuivre 5 ppm (pH 3),  
hauteur du module 90 cm,  
teneur finale en cuivre 0,6 ppm,  
durée de la phase de dépôt 535 h,  
densité de courant 200 A/m<sup>2</sup>,  
rendement de Faraday 80 %.

#### b) Débit d'effluent à traiter 400 l/mn (environ 100 gal/mn)

teneur initiale en cuivre 100 ppm (au maximum),  
rendement d'extraction du cuivre 75 à 90 %,  
durée de la phase de dépôt 10 à 30 h.

La comparaison économique du procédé électrochimique et de l'absorption sur résine échangeuse d'ions est en faveur du premier pour les concentrations en cuivre faibles (10 ppm).

### II.3.4. Cellule Swiss Roll

Nous pensons utile de citer ce type de réacteur électrochimique qui se comporte comme une électrode volumique bien que sa configuration ne mette pas en œuvre un matériau poreux dispersé.

Cette cellule proposée par le Professeur Ibl de Zurich est constituée de deux feuilles conductrices séparées par une toile isolante (tissu en polypropylène par exemple), l'ensemble étant enroulé en spirale (de manière analogue à la cellule de Du Pont). Il s'agit, en fait, d'une cellule à plaque classique mais de très grande surface volumique. Le séparateur permet d'atteindre de très faible distance interélectrode tout en jouant le rôle de promoteur de turbulences (figure 14).

La cathode est une feuille de titane (épaisseur 0,1 mm) ; l'anode est une feuille de titane revêtue de RuO<sub>2</sub> ; une membrane échangeuse d'ions peut être incorporée à l'ensemble en cas de besoin.

L'ensemble est enroulé et introduit dans un cylindre en plastique.

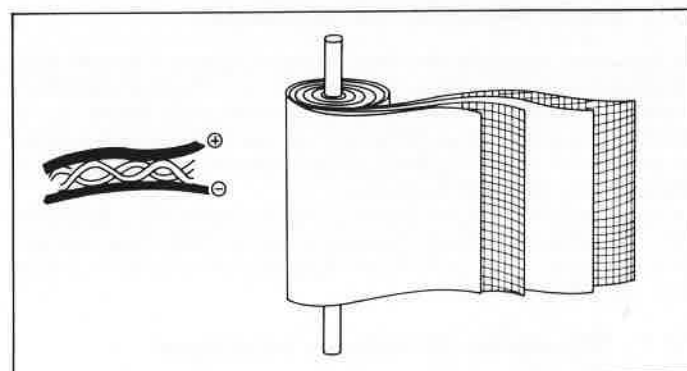


Figure 14.



L'exploitation de la cellule est effectuée sur une boucle, le taux de conversion par passage étant très faible, la cellule se comporte comme un réacteur parfaitement agité.

Les essais d'extraction du cuivre ont permis d'abaisser la concentration de 0,64 g/l à moins de 1 ppm en milieu 0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sur un fonctionnement « en batch ».

Un traitement en continu a donné les résultats suivants :

- débit d'alimentation 0,7 l/h (taux de recyclage  $\sim 200$ ),
- concentration à l'entrée 0,4 g/l  $\text{Cu}^{++}$ ,
- concentration en sortie 25 ppm  $\text{Cu}^{++}$ ,
- tension aux bornes de la cellule 1,56 V,
- intensité 0,5-0,6 A,
- rendement de Faraday 30 % (réduction simultanée de  $\text{O}_2$ ).

Les chercheurs de l'équipe du Pr Ibl ont également appliqué avec succès cette technologie à l'extraction sélective du cuivre de solutions cuivre-zinc et cuivre-nickel.

Le cuivre déposé est périodiquement extrait par lixiviation chimique ou dissolution anodique.

Une évaluation économique, établie pour un atelier capable de traiter  $10 \text{ m}^3/\text{j}$  d'un effluent à 100 ppm de cuivre, conduit à un coût de 2,50 F/ $\text{m}^3$  (teneur en cuivre abaissée à 1 ppm).

Pour un très gros atelier, le coût devrait descendre à 1,50 F/ $\text{m}^3$ .

## II.4. Extraction de métaux autres que le cuivre

Nous venons de passer en revue un certain nombre de réacteurs électrochimiques mettant en œuvre des électrodes volumiques dispersées pour l'extraction du cuivre. Quelques-uns de ces réacteurs ont été utilisés pour la récupération d'autres métaux, nous donnerons des exemples choisis parmi les plus caractéristiques, sans pouvoir citer tous les métaux.

### II.4.1. Extraction du nickel

L'extraction électrochimique doit dans ce cas être comparée à la technique d'extraction sur résine échangeuse d'ions.

(On peut par cette dernière méthode traiter des effluents à 10 ppm de nickel et obtenir des solutions à plus de 200 ppm.)

- B.D. Barber et B.A. Plunkett (Portsmouth Polytechnic, 1976) ont étudié l'extraction du nickel sur un lit fluidisé de billes de cuivre (300-800  $\mu\text{m}$ ).

La solution traitée contenait 1 000 ppm de nickel en milieu tamponné par de l'acide borique; la teneur en nickel a pu être abaissée à 30 ppm avec un rendement de Faraday assez faible. (Inférieur à 50 % pour la solution initiale.)

On peut craindre que le défaut de contrôle du potentiel dans la cathode fluidisée soit responsable du mauvais rendement électrique observé.

### II.4.2. Extraction de l'argent

La récupération de ce métal précieux a fait l'objet de nombreux travaux sur des solutions issues de traitements photographiques.

- G. Kreysa (DECHEMA, 1976) a montré qu'il était possible

d'obtenir une vitesse de dépôt d'argent de 150 g/h.l (à partir d'une solution à 100 ppm d'Ag), sur une cathode granulaire (lit fluidisé ou lit fixe).

Une solution à 10 ppm d'argent peut être traitée sur une cathode granulaire avec une vitesse de dépôt de près de 2 g/h.l, alors qu'une cellule classique de raffinage de l'argent n'atteint pas 0,002 g/h.l dans les mêmes conditions. On peut abaisser la teneur résiduelle à 10 ppb environ.

- Kodak Ltd a proposé l'utilisation de cathodes constituées de fibres de carbone : l'argent déposé est récupéré par combustion du carbone.

- La cellule Swiss Roll du Professeur Ibl a été expérimentée sur la récupération de l'argent d'un bain photographique (E 3 de Kodak, bain de fixage); il a été possible de descendre en-dessous de 0,1 ppm.

### II.4.3. Extraction de l'antimoine

On dispose des travaux de laboratoire du Pr. Kuhn qui a utilisé un lit fixe de billes de plomb (diamètre 1 à 3 mm).

La solution initiale contenait 100 ppm d'antimoine en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . La teneur a pu être abaissée à 5 ppm environ.

### II.4.4. Extraction de mercure

La Société AKZO (Hollande) a exploité pendant plus de deux ans un pilote de récupération de mercure sur un lit fluidisé de billes de cuivre; la hauteur du lit est de 1,2 m; les compartiments sont séparés par une membrane échangeuse d'ions. La saumure traitée contient 5 ppm de mercure ( $\text{Cl}^-$  160 g/l, pH 2-3). Cette teneur est ramenée à environ 50 ppb : l'efficacité du procédé est liée à la formation d'un amalgame; le mercure est récupéré par distillation.

### II.4.5. Extraction du cadmium

Nous avons déjà cité les travaux de G. Van der Heiden (AKZO Hollande) sur l'extraction du cuivre et du cadmium des effluents d'un atelier de dépôt de zinc. Nous analysons ici plus particulièrement le cas du cadmium.

Actuellement, la teneur en cadmium est le plus souvent abaissée par cémentation à la poudre de zinc; on peut descendre de 800 ppm à 10 ppm de cadmium; le métal ainsi récupéré est de très mauvaise qualité.

Le traitement de l'effluent sur une cathode fluidisée conduit à un dépôt de cadmium à 90 %, pour un rendement électrique de 40 %. (Teneur de la solution après traitement 9 ppm.)

## II.5. Conclusion

La récupération de métaux à partir de solutions diluées (on pourrait citer encore le zinc, le plomb, l'or, le fer) a été tentée le plus souvent sur des électrodes dispersées granulaires et principalement sur des lits fluidisés; on dispose à l'heure actuelle d'électrodes dispersées vraisemblablement plus performantes (grilles, grillages, métal déployé, fibres de carbone) pour lesquelles on manque encore de données : des progrès sont attendus dans ce domaine.

## III. Électrodissolution anodique

Le matériau à dissoudre doit être conducteur électronique (de type métallique ou semi-conducteur); l'opération consiste à constituer l'anode d'une cellule d'électrolyse par le matériau lui-même : il y a dissolution par passage de l'élément sous une forme oxydée soluble. La plupart des travaux ont porté sur la dissolution des métaux ou des alliages et sur l'attaque des sulfures.

Ces matériaux se présentent le plus souvent en grains ou en poudre et par conséquent sont mis en œuvre sous forme d'électrodes volumiques dispersées. Nous analyserons séparément le cas des métaux et celui des minerais sulfurés.

### III.1. Dissolution des métaux et alliages

Historiquement, le cas d'électrodissolution classique le mieux connu est le raffinage électrolytique du cuivre.

C'est dans ce domaine qu'ont été mis en évidence les deux principaux problèmes posés par cette technique :

- la passivation de l'anode par formation d'un film d'oxyde ou de sels insolubles,
- la limitation par le transfert de matière.

De nombreux travaux restent à faire, en particulier sur l'électrodissolution des alliages. Dans la plupart des cas, on cherche à associer un dépôt cathodique sélectif à la dissolution anodique.

A titre d'exemple, nous donnerons les résultats des travaux d'une équipe soviétique (R.I. Angladze, 1977) sur la fabrication à l'échelle pilote de permanganate de potassium par dissolution anodique de ferromanganèse en milieu KOH.

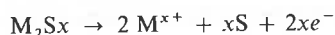
L'alliage est constitué des barreaux de 50 à 100 ppm de diamètre disposés en lit fixe bipolaire dans une cellule cylindrique (diamètre



800 mm, distance entre les deux collecteurs de courant 300 à 500 mm). L'intensité imposée est de 6 500 A pour une tension voisine de 90 V ; la densité de courant optimale est de 10 000 à 15 000 A/m<sup>2</sup>. Sur une exploitation de plus de 1 000 h, on a produit 3,5 t de permanganate de potassium avec une consommation d'énergie de 15 000 kWh/ comparable à celle du procédé classique mais au prix d'un investissement beaucoup plus faible.

### III.2. Lixiviation anodique des sulfures

Les sulfures métalliques sont des semi-conducteurs ; on sait depuis longtemps utiliser cette propriété pour effectuer leur décomposition électrochimique. Ce n'est toutefois que très récemment qu'un intérêt considérable s'est manifesté pour l'électro-dissolution directe. Dans le processus anodique, la réaction globale est la suivante :



Le sulfure est transformé en soufre et non pas en dioxyde de soufre comme dans les procédés thermiques.

Le plus souvent, le minerai sulfuré est mis en suspension dans l'électrolyse en circulation ; cette suspension peut être sous la forme de boues (suspension électrode-slurry électrode).

Dans de nombreux cas, on cherche à associer le dépôt cathodique à la lixiviation anodique : on passe ainsi, en une seule étape, du minerai au métal.

Les travaux (publications et brevets) portent essentiellement sur la dissolution anodique des sulfures de cuivre (chalcocite Cu<sub>2</sub>S ou covellite CuS).

C'est un domaine très complexe, tant au niveau des mécanismes fondamentaux de dissolution et de transport de matière, qu'au niveau technologique.

Il ne semble pas actuellement possible de concevoir une unité industrielle mettant en œuvre la lixiviation anodique directe, par contre de nombreux brevets font état de l'utilisation d'un oxydant généré « in situ » tel que Fe<sup>3+</sup>, Cl<sub>2</sub>.

Cette lixiviation « électro-oxydante » a été appliquée avec succès à des minerais d'or, de mercure, de molybdène et d'argent.

Par exemple, on peut extraire par lixiviation anodique en milieu NaCl (4 à 10 %), 90 à 98 % du mercure d'un minerai sulfuré avec une densité de courant de 800 A/m<sup>2</sup>.

### IV. Conclusion

La mise en œuvre des électrodes volumiques dispersées en hydrométallurgie dont nous avons donné quelques exemples se présente de la manière suivante :

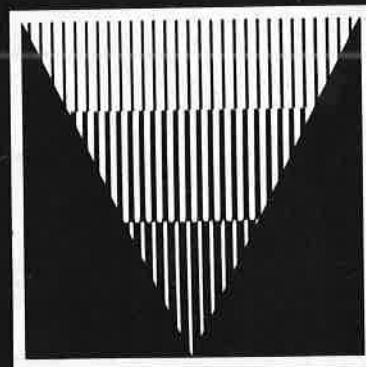
- **extraction des métaux lourds de solutions diluées :**

la voie électrochimique est souvent la plus performante au niveau technique : possibilité d'atteindre une teneur très faible, pas de pollution de substitution. La confrontation avec les autres technologies se situe au niveau des investissements ; la taille de l'installation est souvent un facteur déterminant.

- **lixiviation anodique des métaux, alliages et sulfures :**

la situation est nettement différente : les problèmes posés sont complexes, tant au niveau recherche fondamentale qu'au niveau technologique. Les utilisateurs industriels s'orientent plutôt vers la génération intermédiaire « in situ » d'un oxydant soluble.

# Analytica 80



7e Salon International  
de l'Analyse Biochimique  
et Instrumentale avec  
Congrès Européen  
„Biochemische Analytik“

## Munich

du 29 avril au 2 mai 1980



#### Coupon - Analytica 80

Prière de nous faire parvenir la documentation  
complète pour visiteurs

|  |
|--|
|  |
|  |
|  |
|  |

Münchener Messe- und Ausstellungsgesellschaft mbH,  
Messegelände, Postfach 12 10 09, D-8000 München 12, R.F.A.  
Tél.: (089) 51 07-1