

Electrodissolution de la millérite en milieu chlorhydrique

E. GHALI*, A. MARUEJOULS, D. DEROO†

Centre de Recherches du Moyen Nord, Université du Québec à Chicoutimi, Québec, Canada

Received 12 November 1979

L'électrodissolution de β NiS synthétisé a été étudiée en milieu d'acide chlorhydrique à 25°C. L'influence de la concentration des ions d'hydrogène (pH 0.46-2.68), de nickel (0-1 M) et de chlore (1-4 M) a été examinée. Les études potentiocinétiques et potentiostatiques ainsi que les diagrammes E -pH de NiS-H₂O ont clarifié la cinétique électrochimique et le mécanisme de dissolution de β NiS. La surface attaquée et les produits de corrosion ont été examinés par rayons-X, microscopie électronique à balayage, dispersion des rayons-X et absorption atomique.

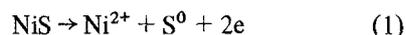
The electrodisolution of synthetic β NiS has been studied in hydrochloric acid at 25°C. The influence of hydrogen ions (pH 0.46-2.68), nickel ions (0-1 M) and chloride ions (1-4 M) has been examined. Potentiokinetic and potentiostatic studies and also E -pH diagrams of NiS-H₂O clarified the electrochemical kinetics and mechanism of the dissolution of β NiS. The attacked surface and dissolution products were examined by X-rays, scanning electron microscopy, X-ray dispersion and atomic absorption.

1. Introduction

Les études du comportement électrochimique des sulfures de nickel montrent que la millérite β NiS joue un rôle particulier: d'une part elle a été mise en évidence comme intermédiaire dans la dissolution d'autres sulfures comme Ni₇S₆ et la Heazlewoodite Ni₃S₂ [1-4] et elle possède des propriétés de conduction particulières d'autre part [5-7].

Le NiS non stoechiométrique (Ni_{1-x}S) a été très étudié sur le plan des propriétés électriques, magnétiques et thermodynamiques, parce qu'il a vers 264 K une transition de phases d'un métal paramagnétique à un semi-conducteur antiferromagnétique (phase à basse température) [6, 8, 9]. Il a été constaté que, contrairement au cas des métaux où la conductivité est pratiquement indépendante de la stoechiométrie, la phase semi-conductrice de NiS voit son nombre de porteurs de charge augmenter avec la quantité décroissante de nickel [5]. Ce mode de conduction de NiS, dépendant de sa stoechiométrie, peut avoir une influence sur la constitution et le comportement d'une électrode.

Les études de la dissolution anodique de la millérite, ont montré que NiS se dissout dans les acides sulfurique et perchlorique suivant deux réactions simultanées [10, 4],



Ces réactions se traduisent par la présence d'un pic vers 1250 mV/ECS sur le tracé des courbes de polarisation anodique. L'influence de la concentration en acide sulfurique à 40°C sur la polarisation anodique de NiS montre une augmentation de l'intensité du pic avec les concentrations élevées. L'effet de la température ne semble pas donner des résultats cohérents [10].

Selon certains auteurs, on devrait s'attendre au même mécanisme de dissolution anodique dans l'acide chlorhydrique [1]. Si la formation de soufre est évidente [11], la production d'ions sulfate est discutée. En effet, le soufre n'est pas oxydé en sulfate excepté pour des potentiels très élevés. La production d'ions SO₄²⁻ et HSO₄⁻ a été observée dans les solutions acides: elle ne pourrait provenir que des sulfures à des potentiels très

* Actuellement professeur d'électrometallurgie, Département de mines et métallurgie, Université Laval, Québec, Canada.

† Maître assistant, Laboratoire d'énergétique électrochimique, Ecole National d'électrochimie et d'électrometallurgie, Grenoble, BP 44, France.

élevés [12]. Majima et Peters [13], pensent que si la réaction donnant du soufre élémentaire et créant des piqûres à la surface de l'électrode est d'origine certainement électrochimique, la réaction produisant les sulfates serait d'origine chimique.

NiS intervenant comme composé intermédiaire de la dissolution anodique de la Heazlewoodite, il faut aussi considérer la formation possible, signalée dans ce cas d'oxydes ou d'hydroxydes de nickel [14], de S_2Cl_2 , de H_2S [4, 14, 15], au cours de la polarisation anodique de NiS. Scott et Nicol [16] ont proposé des mécanismes de dissolution des sulfures métalliques à la suite de mesures concernant le taux de dissolution et d'études en voltammétrie cyclique réalisées en polarisation cathodique. La formation, par réduction, d'une surface intermédiaire non stoechiométrique serait une étape importante de la dissolution des sulfures. D'autres auteurs ont étudié ces mécanismes de dissolution avec formation de composés non stoechiométriques concernant en particulier la covellite (CuS) [12]. Expérimentalement, au cours de la dissolution anodique, le CuS forme un film de soufre. Le soufre peut croître normalement, de manière hétérogène, en créant de la porosité. Une densité de courant excessive peut ainsi créer une couche protectrice de soufre causant une augmentation du potentiel car le soufre est alors obligé, par la densité de courant, de s'oxyder en sulfate [12].

Il est également intéressant de remarquer, qu'au cours des essais de lixiviation oxydante de la Heazlewoodite, la formation de αNiS et βNiS a été mise en évidence [1]. Les différentes formes de NiS en solution aqueuse pourraient jouer un rôle important dans le mécanisme des réactions d'oxydation. Il en existe trois qui diffèrent par leur produit de solubilité en milieu aqueux [17-19]



Thiel et Gessner [18] ont étudié les comportements chimiques de ces trois formes de NiS montrant que la forme α mélangée avec β et γ peut être précipitée en milieu alcalin à froid, et que la conversion de αNiS en d'autres formes est favorisée dans les acides. Par conséquent la dissolution du NiS dans les solutions acides peut être

déterminée par le produit de solubilité des différentes formes α , β et γ [19].

Dans ce travail nous présentons un examen critique des diagrammes potentiel-pH tracés pour de faibles concentrations en espèces dissoutes donc pour les conditions initiales de corrosion de βNiS . Ces diagrammes sont destinés à l'étude du potentiel à courant nul. Puis, l'évolution des diagrammes avec les concentrations a été associée à une étude potentiocinétique et métallographique de l'oxydation anodique de la millérite synthétique pour une meilleure interprétation des mécanismes de dissolution.

2. Synthèse de la millérite

Pour obtenir des résultats électrochimiques reproductibles d'une électrode à l'autre, le sulfure de nickel βNiS doit être le plus pur possible. Les fournisseurs utilisent généralement des procédés de fabrication en solution aqueuse, mais la pureté du βNiS n'est pas suffisante. C'est pourquoi nous avons dû rechercher la méthode de synthèse correspondant à la fabrication d'électrodes en vue d'une étude électrochimique.

Le sulfure de nickel NiS peut être précipité par H_2S à partir de solutions de naphtéates en solvant organique [20], mais le produit final peut contenir des traces d'oxygène adsorbé ainsi qu'un mélange de sulfures. Les méthodes par synthèse directe sous vide [8] ou par transport de vapeur [21, 22] permettent d'obtenir un produit pur qui, après avoir été fondu donne une électrode aux dimensions voulues.

La synthèse directe de βNiS demande une atmosphère exempte d'oxygène. En effet, l'oxygène possède une plus grande affinité que le soufre pour le nickel. D'après le diagramme de phases, la synthèse ne peut avoir lieu qu'en phase solide, par transport de vapeur de soufre dans le nickel. La solubilité du soufre dans le nickel est très basse, (inférieure à 0.1% en poids à $800^\circ C$) et n'affecte pas par conséquent les résultats expérimentaux. La cinétique de la réaction: $Ni + S \rightarrow NiS$ est très lente car elle dépend essentiellement de la vitesse de diffusion du soufre dans le nickel. Cette synthèse a lieu entre 700 et $800^\circ C$ à partir d'un mélange stoechiométrique de nickel et de soufre. Le produit obtenu est αNiS mais au refroidissement, il s'inverse en βNiS . Les impuretés

probables du produit brut peuvent être constituées de traces de Ni_3S_2 , $\alpha\text{Ni}_7\text{S}_6$ et NiS non stoechiométrique. Nous avons réalisé la synthèse selon une technique recommandée par J. E. Dutrizac (Energie, Mines et Ressources Canada, Chemical metallurgy section, Canmet, Ottawa, Canada).

Le tube réactionnel est en deux parties: la première en silice contient le creuset contenant le nickel préalablement réduit sous hydrogène à 700°C et la seconde, en pyrex, soudée à la première contient le soufre. Le tube est vidé d'air et scellé. La zone du tube contenant le nickel est portée lentement à 700°C et la partie contenant le soufre à 350°C . Le soufre distille lentement sur le métal pendant environ 24 h. Après refroidissement lent jusqu'à la température ambiante, nous recueillons le βNiS brut. Le produit est ensuite broyé et placé dans un tube de vycor lequel est vidé d'air et scellé. L'ampoule ainsi constituée est placée dans un four vertical à 700°C pendant sept jours pour une première homogénéisation. Puis le four est refroidi à 400°C et maintenu à cette température pendant trois jours.

Une deuxième homogénéisation, à 700°C pendant cinq jours, puis 900°C pendant trois jours est réalisée. Le NiS est ensuite porté à sa température de fusion (1000°C) pendant une heure, afin d'obtenir une électrode compacte. En général à la suite de la première homogénéisation, le βNiS est pur; nous avons cependant observé des traces de $\alpha\text{Ni}_7\text{S}_6$ qui disparaissent sur les spectres de rayon-X du produit obtenu après la seconde homogénéisation. Le matériau présente alors une surface à l'aspect doré, brillant et aiguillé. L'observation au microscope optique révèle la présence d'une seule phase et de microfissures dues au refroidissement après la fusion.

Cette méthode d'obtention du βNiS , facilement réalisable, permet un contrôle de tous les paramètres (pression, temps, température) en vue d'une meilleure reproductibilité des résultats électrochimiques.

3. Techniques expérimentales

Les électrodes sont enrobées de résine synthétique et serties dans du teflon. Elles sont ensuite polies à l'alumine jusqu'à $0.05\ \mu\text{m}$ puis rincées au méthanol absolu et à l'eau distillée. L'appareillage destiné aux études potentiostatiques est identique à celui

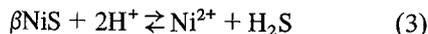
utilisé par Méric [3], l'électrolyte, contenu dans la cellule d'électrolyse de capacité égale à un litre est desoxygéné à l'argon pendant une demi-heure. La cellule, à double paroi permet un maintien à température constante à $\pm 0.2^\circ\text{C}$. Les dosages des ions Ni^{2+} par absorption atomique ont été réalisés à l'aide d'un appareil Perkin-Elmer 603. Les pourcentages de nickel et de soufre en surface ont été déterminés par analyse par dispersion des rayons-X.

D'une manière générale, la reproductibilité de différents essais pour les mêmes conditions opératoires, varie de 6 à 15% dans les mesures d'intensité et de 2% dans les mesures de tension.

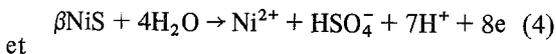
4. Etude à courant nul

Le potentiel à l'abandon d'une électrode de millérite βNiS en milieu désaéré est très irréprochable. Nous avons étudié ses variations avec le temps: à titre d'exemple, lorsque l'électrolyte est une solution 1 M d'acide chlorhydrique desoxygénée, plusieurs essais ont montré que le potentiel se stabilise après une ou deux heures entre 100 et 400 mV/ENH. Les valeurs les plus courantes sont situées vers 250 mV/ENH.

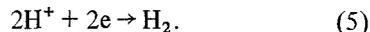
D'après le diagramme potentiel-pH du système $\beta\text{NiS}/\text{H}_2\text{O}$ présenté sur la Fig. 1, nous constatons que, pour un électrolyte ne contenant initialement ni H_2S , ni HSO_4^- , ni Ni^{2+} , βNiS est instable. Il tend à former d'une part du sulfure d'hydrogène selon la réaction chimique



et d'autre part à s'oxyder en ions hydrogénosulfate parallèlement à la réduction des ions H^+



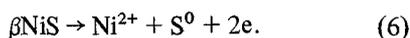
et



La réaction de dégagement de l'hydrogène pourrait être dépolarisée par les traces d'un oxydant (O_2 par exemple). Le potentiel à l'abandon est très voisin de celui de la Réaction 4 ce qui limite les possibilités de dissolution selon 3. Nous n'avons pas observé de traces d' H_2S . Sinev *et al.* [1] signalent effectivement que βNiS , intermédiaire dans la dissolution de la Heazlewoodite, ne se dissout que très lentement dans les acides.

L'augmentation de la concentration en ions hydrogénosulfate et en H_2S favorise l'apparition d'un domaine de stabilité du soufre S^0 , lequel, bien

que très restreint permet la réaction suivante:

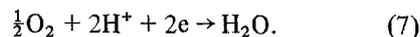


Cette réaction a été envisagée par Scott et Nicol [16] qui remarquent que le soufre obtenu est amorphe et d'autant plus difficile à caractériser que la quantité obtenue reste faible. Nous n'avons effectivement pas remarqué de variations importantes de l'aspect de l'électrode par rapport à l'aspect brillant initial même après une semaine. On observe cependant des traces de soufre.

Le contrôle de la vitesse de dissolution de βNiS au potentiel de corrosion par le dosage de Ni^{2+} a été effectué. On remarque que le taux de dissolution est semblable en milieu oxygéné ou non à 25°C . Le taux de dissolution se ralentit progressivement après une vingtaine d'heures il est de 8 ppm en Ni^{2+} et n'atteint que 14 ppm après 160 h. Ceci peut être interprété par la formation de soufre qui limite la surface active de NiS. On constate en effet que lorsque H_2S croît la formation de soufre devient possible pour autant que H_2S n'est pas trop faible (Figs. 1 et 2).

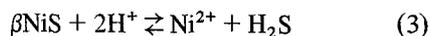
En présence d'oxygène, le potentiel à l'abandon est beaucoup plus stable et reproductible. Il est situé vers 450 à 480 mV/ENH pour HCl 1 M. La

réaction cathodique est dépolarisée par l'oxygène dissous:

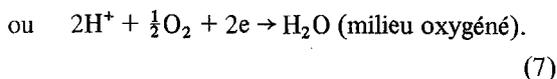
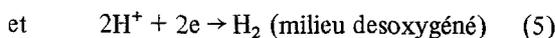
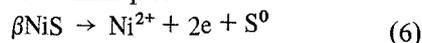


Une étude que nous avons effectuée en milieu oxygéné montre que les ions Ni^{2+} et HSO_4^- ne modifient pas le potentiel à l'abandon dans ces conditions. Ceci pourrait étayer la thèse de la formation de soufre élémentaire même dans la zone de stabilité des ions HSO_4^- dont la cinétique de formation serait lente. En outre, le potentiel varie linéairement avec le pH (Fig. 3) et l'agitation, cette dernière limitant l'appauvrissement d'oxygène à l'interface électrode solution. Le bilan global à courant nul serait donc:

Faible corrosion chimique:



Corrosion électrochimique:



Il n'est cependant pas exclu que la réaction de

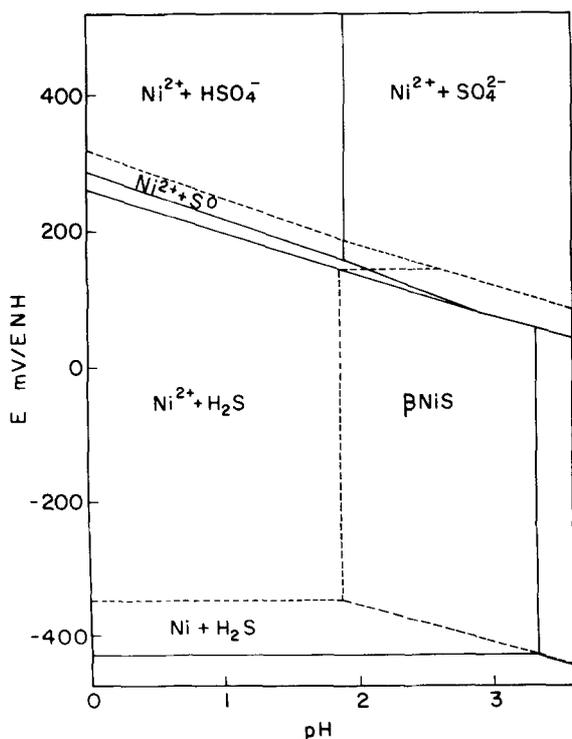


Fig. 1. E -pH diagramme du système NiS- H_2O à 25°C . $[\text{H}_2\text{S}] = 10^{-4}\text{M}$; — $[\text{SO}_4^{2-}] = [\text{HSO}_4^-] = [\text{Ni}^{2+}] = 10^{-6}\text{M}$; ---- $[\text{SO}_4^{2-}] = [\text{HSO}_4^-] = [\text{Ni}^{2+}] = 10^{-3}\text{M}$.

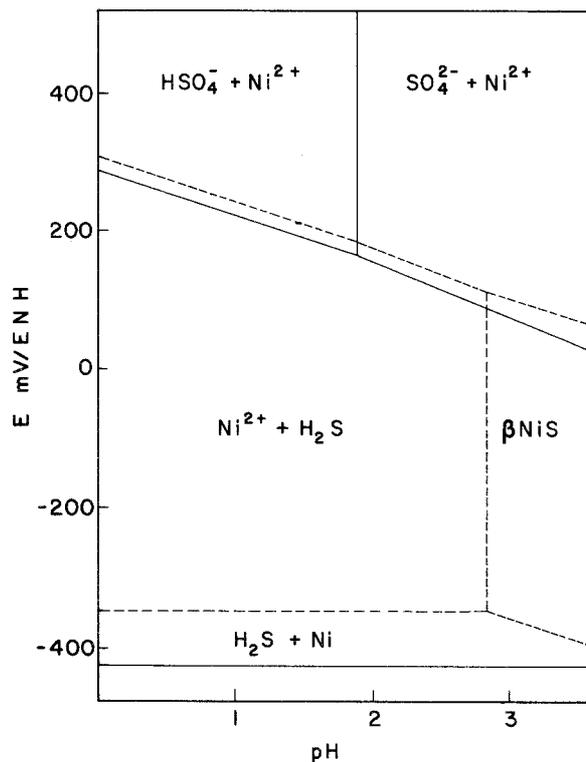


Fig. 2. E -pH diagramme du système NiS- H_2O à $25^\circ C$. $[H_2S] = 10^{-6} M$; — $[SO_4^{2-}] = [HSO_4^-] = [Ni^{2+}] = 10^{-6} M$; - - - $[SO_4^{2-}] = [HSO_4^-] = [Ni^{2+}] = 10^{-3} M$.

formation des ions hydrogènesulfate puisse avoir lieu, mais très lentement, simultanément à la réaction de formation du soufre dont le domaine de stabilité (sur le diagramme E -pH) est très étroit. Il faut cependant remarquer que les diagrammes présentés ont été tracés en considérant le soufre

rhomboédrique. Or plusieurs chercheurs ont signalé le caractère amorphe du soufre [4, 16]. Généralement, la formation d'une structure cristalline nécessite une énergie supplémentaire. Si nous considérons le soufre amorphe, la droite limitant les domaines de H_2S et S^0 se situerait donc à des potentiels moins élevés augmentant ainsi la stabilité de soufre et la possibilité de la réaction anodique de sa formation.

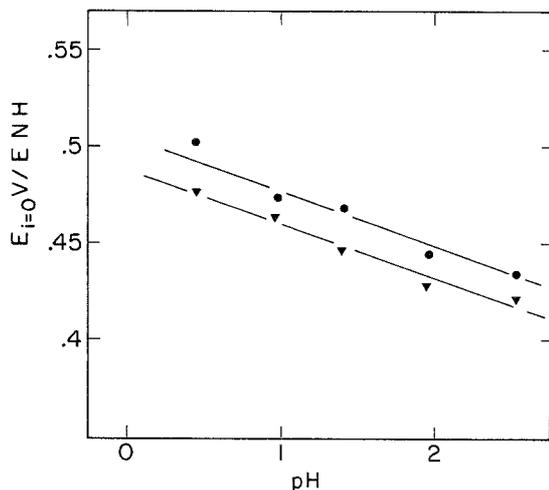


Fig. 3. Influence du pH sur le potentiel à courant nul d'une électrode dans une solution 3 M en ions Cl^- contenant de l'oxygène (saturée). ● électrode tournante (4000 tours/minute), ▼ sans agitation.

5. Etude des courbes potentiocinétiques

Nous avons examiné successivement l'influence de la vitesse de rotation de l'électrode, la vitesse de balayage en potentiel, la concentration en ions Cl^- , H^+ et Ni^{2+} .

La Fig. 4 représente un exemple des variations de la courbe intensité-potential avec la vitesse de rotation de l'électrode. On constate deux faits importants: autor d'une vitesse nulle il existe un pic dont l'intensité maximale ne varie pratiquement pas jusqu'à 250 tours/minute. Ensuite, l'intensité de pic croît et varie approximativement avec la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode.

Sur la Fig. 5 nous avons représenté les vari-

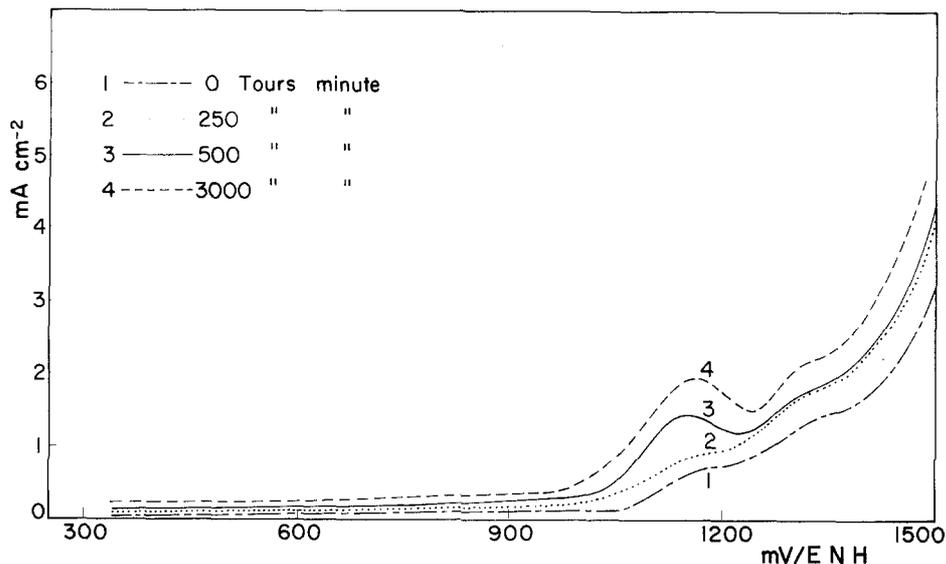


Fig. 4. Influence de la vitesse de rotation de l'électrode sur les courbes potentiométriques de β NiS dans une solution 1 M HCl à 25° C ($dE/dt = 8.33 \text{ mV min}^{-1}$).

ations de i_p et V_p avec la vitesse de balayage du potentiel. Dans une zone de vitesse de rotation où la diffusion ne joue pas un rôle important l'on constate que i_{pic} varie linéairement avec la vitesse de balayage. Tandis que V_p varie linéairement avec

$\log(dE/dt)$. Pour de faibles valeurs de la vitesse de balayage, un second pic très faible apparaît vers 1350 mV/ENH. Signalons que ce pic avait également été observé par plusieurs auteurs [3, 5].

Examinons l'influence des espèces dissoutes, ni

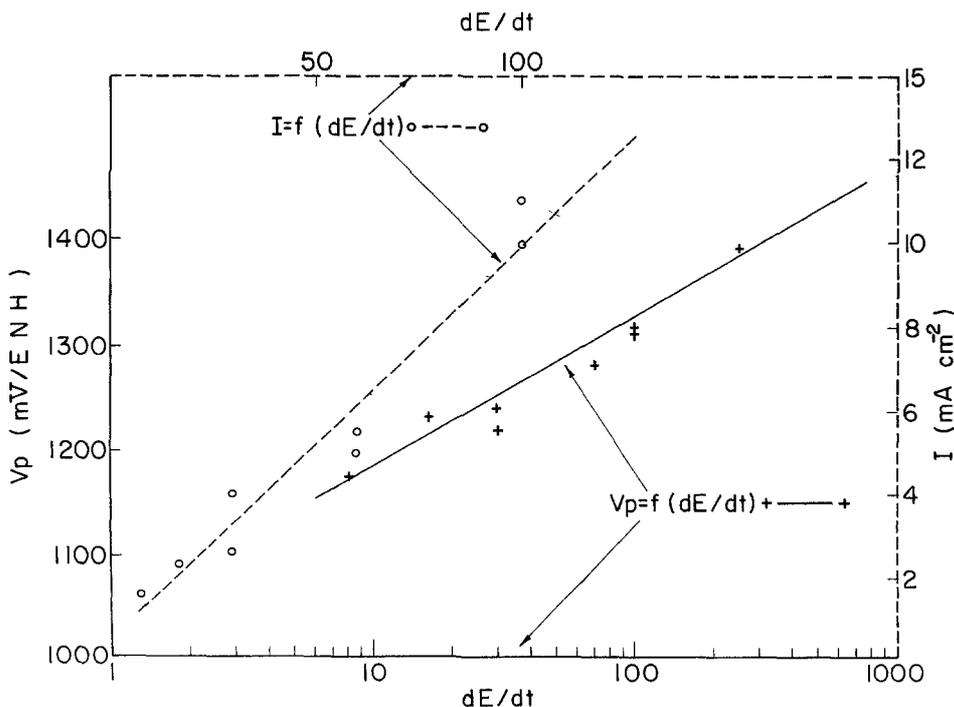


Fig. 5. Les variations de l'intensité et du potentiel de pic en fonction de la vitesse de balayage.

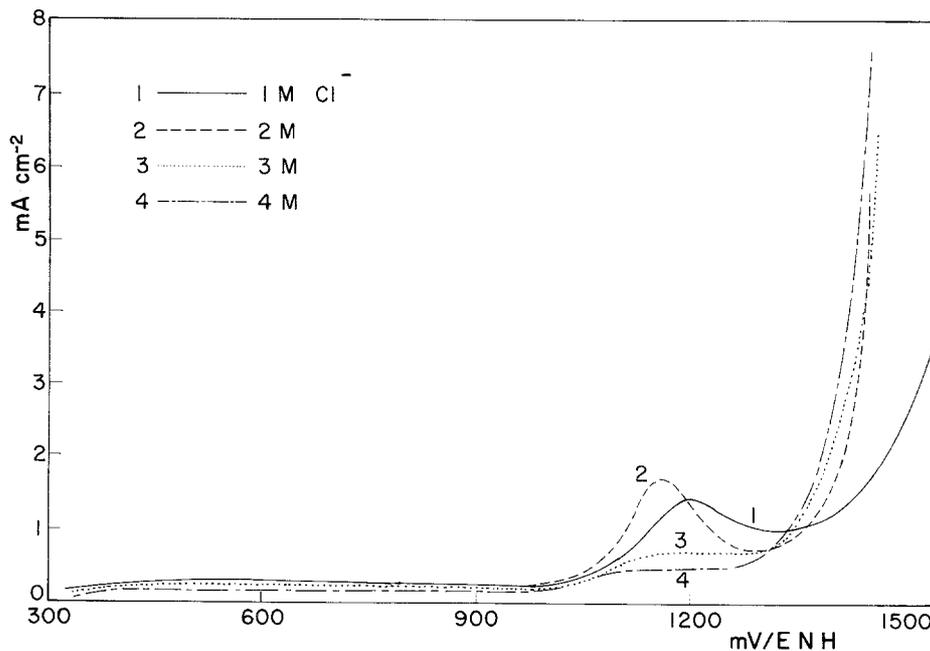


Fig. 6. Influence de la concentration des ions Cl^- sur les courbes potentiocinétiques de βNiS à 25°C (1 M H^+ , $dE/dt = 8.33\text{ mV min}^{-1}$, $500\text{ tours min}^{-1}$).

l'augmentation du pH, ni l'accroissement de la concentration en ions Ni^{2+} n'ont d'effet sur les courbes intensité-potentiel. L'accroissement de la concentration en ions Cl^- provoque initialement un accroissement du pic puis une diminution (Fig. 6 et 7). Il est intéressant de remarquer que pour un milieu HCl 3 M le pic existe encore alors que H^+ 1 M et Cl^- 3 M il disparaît. La concentration en ions H^+ joue mais à des concentrations très élevées

en ions Cl^- . De plus, les résultats sont assez irréproductibles dans cette zone. La quantité d'oxygène dissous n'a pas une grande influence sur l'allure de la courbe potentiocinétique.

6. Etude potentiostatique

Les résultats que nous présentons à titre d'exemple ont été obtenus dans HCl 1 M. Nous

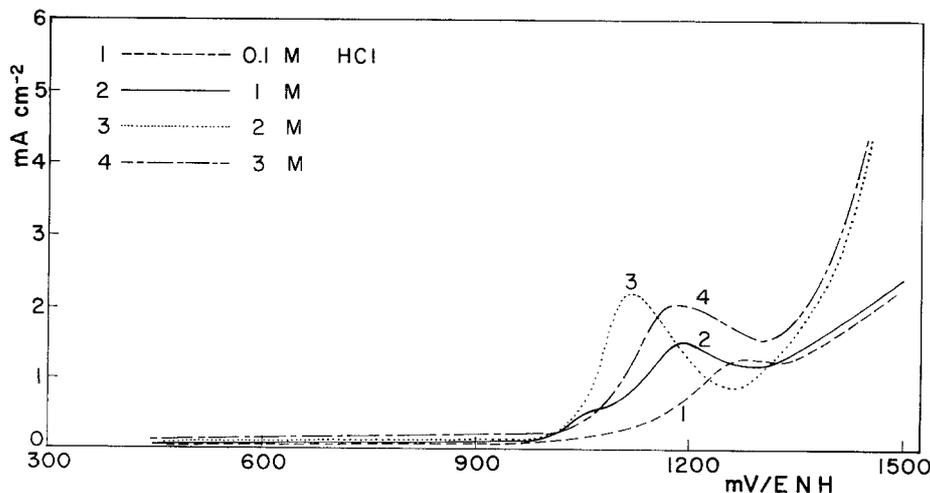
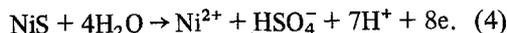
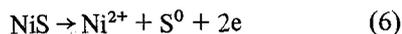


Fig. 7. Influence de la concentration de l'acide chlorhydrique sur les courbes potentiocinétiques de βNiS à 25°C , ($dE/dt = 8.33\text{ mV min}^{-1}$, $500\text{ tours min}^{-1}$).

avons cherché à caractériser les différents produits de réaction possibles après une expérience à potentiel contrôlé et ceci avant le pic (1040 mV/ENH), au sommet du pic (1240 mV/ENH) et après le pic (1340 mV/ENH) pour des périodes de 96 à 48 heures suivant la vitesse de l'attaque.

Nous n'avons pas pu caractériser aux rayons-X ni NiO, ni Ni(OH)₂ qui, s'ils existent (ce qui est peu probable d'après les diagrammes potentiel-pH) sont en quantité négligeable. La présence d'ions sulfate a pu être caractérisée par BaCl₂ après une semaine d'expérience mais le précipité obtenu n'est pas assez important pour permettre une analyse quantitative gravimétrique. En ce qui concerne les ions Ni²⁺, l'analyse quantitative a été effectuée par absorption atomique, méthode qui permet le dosage de quelques ppm de nickel en solution.

Les rendements du courant calculés suivant la réaction impliquant la formation du soufre (2 Faradays pour une mole de Ni²⁺) donnent en moyenne 72% pur les potentiels étudiés. Cela montre que le pic correspond aussi à la dissolution de NiS suivant une réaction de mauvais rendement. Le diagramme de *E*-pH montre la possibilité d'une dissolution impliquant la formation des ions HSO₄⁻. D'ailleurs Tokio et Takéo [4] ont envisagé la possibilité de ces deux réactions en milieux H₂SO₄, HNO₃ et HClO₄



En négligeant la réaction du dégagement du chlore ($e_{\text{Cl}^-/\text{Cl}_2} = 1.36 - 0.0592 \log a_{\text{Cl}^-}$ à 25° C) nous avons considéré que le courant anodique est

réparti entre ces deux réactions. Le pourcentage de la quantité du courant impliquée pour la formation due soufre est entre 71 et 52%. Les pourcentages le plus élevés sont trouvés pour le potentiel anodique le moins noble (vers 1040 mV/ENH). Sur le Tableau 1, nous avons donné une description de l'aspect de l'électrode après 48 h d'attaque aux différents potentiels anodiques étudiés, ainsi que les résultats de l'analyse par dispersion des rayons-X pour les produits de dissolution adhérents à la surface.

Le soufre, quoiqu'étant visible à l'oeil nu sur l'électrode n'a jamais pu être caractérisé sur rayons-X ce qui confirme le caractère amorphe déjà signalé par Scott et Nicol [16]. Nous avons présenté sur la Fig. 8 une surface, qui a été polarisée pendant 24 h à 1040 mV, où on peut voir le recouvrement de la surface par le soufre (phase sombre). Les grains de soufre apparaissent seulement sur la surface polarisée à 1240 mV (Fig. 9).

7. Discussion

De l'examen microscopique et de l'analyse des électrodes à tous les potentiels nous pouvons conclure à la présence de la réaction de formation de soufre même au potentiel de corrosion. Cependant, pour les faibles potentiels la cinétique reste très lente.

Cette réaction a lieu simultanément avec la formation d'hydrogénosulfate. Le pourcentage de NiS dissous selon cette deuxième réaction varie de 9% à 1040 mV/ENH à 19% à 1304 mV/ENH. Les rendements en courant sont beaucoup plus faibles que les chiffres précédents car cette réaction consomme quatre fois plus de courant par mole de

Tableau 1. Aspect de l'électrode et analyse des produits adhérents à la surface de NiS après les essais potentiostatiques

Potentiel anodique	1040 mV/ENH (avant le pic)		1240 mV/ENH (au sommet du pic)		1340 mV/ENH (après le pic)
Aspect de l'électrode après 48 h	Deux phases, aspect brillant		La phase sombre envahit au cours du temps toute la surface et des grains de soufre apparaissent		Le soufre envahit toute la surface
Analyse par dispersion des rayons-X (24 h)	Phase claire	Phase sombre	Grains de soufre	Autres parties	
Ni(%)	55 ± 3	21 ± 8	7 ± 3	44 ± 10	19 ± 3
S(%)	33 ± 3	65 ± 11	79 ± 9	43 ± 6	72 ± 13

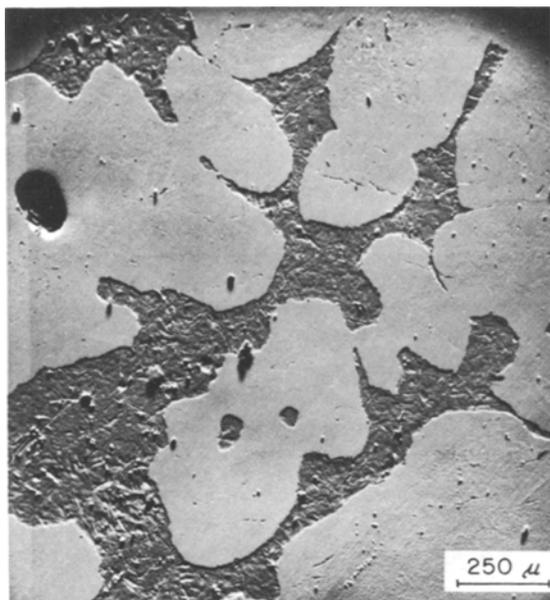


Fig. 8. Aspect de l'électrode après un essai potentiostatique de 24 h à 1040 mV/ENH.

NiS attaquée que la formation du soufre. A un potentiel de 1340/ENH on pourrait assister à un certain courant correspondant à la réaction de formation du chlore, ce qui pourrait diminuer la figure 19%.

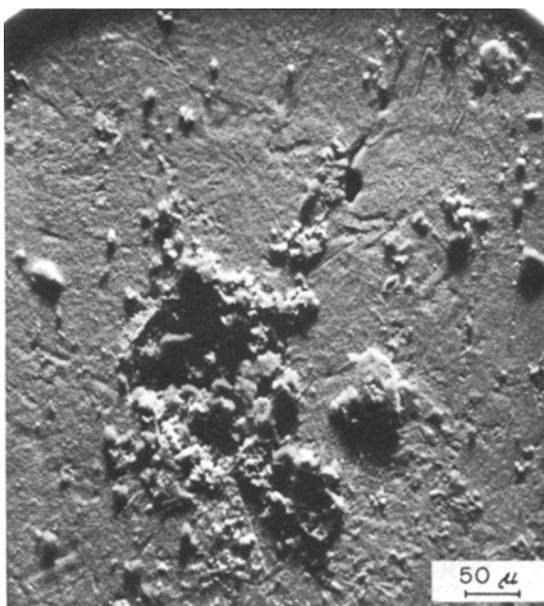


Fig. 9. Aspect de l'électrode après un essai potentiostatique de 24 h à 1240 mV/ENH.

La présence de deux réactions est également visible sur l'influence de la vitesse de rotation de l'électrode qui permettrait au pH de ne pas diminuer à l'électrode (la formation de HSO_4^- produit 7H^+ par mole de NiS) et surtout aux ions HSO_4^- de ne pas s'accumuler et donc de ne pas favoriser la formation du soufre (voir diagrammes potentiel-pH). Le mécanisme de dissolution avec formation de soufre peut être déduit des variations des caractéristiques de pic avec la vitesse de balayage en potentiel v . Nous avons pour cela supposé que la réaction se faisait sur les sites NiS dont la concentration superficielle Γ_{NiS} varie d'un Γ_{max} à 0 au cours de la formation de S^0 , ce dernier bloquant la surface. Nous avons également supposé que nous étions loin de l'équilibre, afin de pouvoir négliger les termes cathodiques, ce qui est le cas expérimentalement.

Un calcul analogue à celui réalisé par Srinivasan et Gileadi [23] pour l'oxydation d'une espèce adsorbée nous a conduit de l'expression de la densité de courant aux expressions des densités de courant de pic i_p et de potentiel de pic V_p .

$$\begin{aligned} i(t) &= 2FK\Gamma_{\text{NiS}} \exp\left(\frac{\alpha zF(V_i + vt)}{RT}\right) \\ &= 2F \frac{d\Gamma_{\text{NiS}}}{dt} \end{aligned}$$

où K est la constante cinétique d'oxydation de NiS, α le coefficient de transfert de l'étape lente, z le nombre d'électrons échangés dans la même étape, et V_i le potentiel de départ.

La résolution de l'équation différentielle puis la recherche du maximum de i conduit à [24]:

$$V_p = \frac{2.3RT}{\alpha zF} \log \frac{\alpha zFv}{RTK} + V_i$$

$$i_p = 2F\Gamma_{\text{max}} \frac{\alpha zFv}{RT} \exp\left[\frac{KRT}{\alpha zFv} \exp \frac{\alpha zFV_i}{RT} - 1\right].$$

Les résultats expérimentaux que nous obtenons (Fig. 5) sont conformes à ces équations si nous admettons que le terme $KRT/\alpha zFv \exp(\alpha zFV_i/RT)$ est beaucoup plus petit que 1. Ceci semble possible, car il faudrait que K soit petit, c'est-à-dire que le système présente une forte surtension.

La pente trouvée pour $V_p = f(\log v)$ est proche de 120 mV/log ce qui correspond à un produit

$\alpha Z = 0.5$ soit pour $\alpha = 0.5$ un nombre d'électron échangé par l'étape lente égal à 1. A signaler que, lors des travaux précédents, des pentes de cet ordre pour les sulfures de nickel comme semiconducteurs ont été enregistrées [2]. L'oxydation de la millérite avec formation de soufre se produirait donc en deux étapes à un électron chacune; la première serait la plus lente. Il y a lieu de considérer que l'espèce intermédiaire est du soufre au degré (-1).

Des travaux de Paul *et al.* [25] sur PbS semblent confirmer cette possibilité. Ils ne donnent d'ailleurs aucune précision sur la nature de ce soufre (-1). Nous aurions donc:



Il y a lieu de noter que les faibles quantités du courant enregistrées, pour une zone anodique importante, à partir du potentiel de dissolution jusque'au domaine de pic, peuvent être attribuées à une passivation qui résiste assez bien la présence de l'ion Cl^{-} . On peut aussi envisager la possibilité que βNiS agit comme une structure passivante pour une certaine zone anodique. D'ailleurs, le courant ne varie pas sensiblement avec la vitesse de balayage pour cette zone.

Pour expliquer le rôle des ions Cl^{-} sur cette réaction ou sur celle des productions des hydrogénosulfates, il faut en premier lieu examiner la possibilité d'une intervention directe. Celle-ci est à éliminer tout de suite car comme l'ont montré divers auteurs [4, 10] les mêmes phénomènes apparaissent avec d'autres anions par exemple, la densité de courant de pic est nettement supérieure dans le cas de l'ion ClO_4^{-} [4]. L'énergie d'adsorption des ions ClO_4^{-} est plus faible que celle de Cl^{-} . Nous pouvons donc admettre que l'augmentation du taux d'anions adsorbés favorise la réaction de dissolution. Il est assez difficile d'interpréter le rôle de l'anion adsorbé. D'après Uhlig [26] les ions Cl^{-} adsorbés favoriseraient la solvatation des ions Ni^{2+} et donc leur extraction du réseau cristallin favorisant du même coup la diffusion du nickel dans le réseau de l'intérieur vers la lacune créée en surface dans le sous-réseau anionique du soufre [27]. Ceci justifierait l'attaque en profondeur observée par Tokio et Takéo [4] dans le cas de Ni_3S_2 pour lequel βNiS est un intermédiaire de dissolution.

Il faut cependant remarquer (Fig. 6) que lorsque Cl^{-} devient très concentré en solution (2 à 4 M) il y a diminution de la densité de courant de pic: ceci peut s'expliquer non par une diminution de l'adsorption de Cl^{-} mais par une augmentation de la viscosité du milieu empêchant la diffusion des ions Ni^{2+} de l'interface vers le sein de l'électrolyte. L'ion chlore pourrait avoir une certaine influence sur les quantités dissoutes des ions Ni^{2+} en agissant comme un ion commun pour l'acide et le sel. Les résultats de l'analyse par dispersion des rayons-X, mettent en évidence la présence d'une quantité très faible du chlore. Le chlore peut provenir de chlorures de nickel.

8. Conclusions

Cette étude a décrit le comportement anodique de la millérite en milieu acide. Le niveau élevé du potentiel anodique, nécessaire pour l'attaque de la millérite, confirme le rôle déterminant de cette structure dans les différents procédés industriels de traitement des sulfures métalliques (raffinage, lixiviation et hydrométallurgie par voie électrochimique). C'est vers 1000 à 1100 mV/ENH qu'on trouve le meilleur rendement du courant électrique pour la formation des ions de nickel. Le rôle favorable de Cl^{-} comme anion a été démontré, toutefois il y a une concentration optimale pour l'augmentation de l'attaque.

La vitesse de balayage en tension et la vitesse de rotation de l'électrode ont précisé d'avantage la cinétique électrochimique de dissolution de βNiS en milieu chlorhydrique. Le tracé des diagrammes E -pH et les études de rendement en courant à potentiel imposé ont montré la possibilité de la formation des ions HSO_4^{-} vers des potentiels anodiques élevés suivant une réaction, moins rentable pour la mise en solution des ions de nickel.

Acknowledgements

Nous remercions monsieur Réal Tremblay et M. Balasubramaniam Dandapani au Centre de Recherches du Moyen Nord à l'Université du Québec à Chicoutimi pour leur participation à l'avancement et au progrès de cette étude. Les auteurs sont reconnaissants pour les responsables de la coopération France-Québec, et le Programme FCAC du Ministère de l'Éducation de la Province

de Québec pour l'encouragement et le soutien financier.

References

- [1] L. A. Sinev, T. R. Soboleva and E. A. Shamro, *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Tsvetn. Metall.* 4 (1975) 35.
- [2] D. V. Subrahmanyam and E. L. Ghali, *J. Appl. Electrochem.* 8 (1978) 313.
- [3] C. Méric, Centre de Recherche du Moyen Nord. U.Q.A.C. Chicoutimi, Canada (1978) pp. 65.
- [4] K. Tokio and I. Takéo, *Nip. Ginz. Gakka* 37 (1973) 1338.
- [5] K. Hubner, *Phys. Stat. Solidi* (b) 69 K1 (1975).
- [6] S. Hufner and G. K. Wertheim, *Phys. Lett. A* 44 (1973) 133.
- [7] R. Jaisinski, *Electrochem. Soc.* 116 (1969) 452.
- [8] G. Kullerud and R. A. Yund, *J. Petrol.* 3 Part 1 (1962) 126.
- [9] R. Hans, *J. Phys. Chem. Solids* 36 (1975) 1199.
- [10] K. Tokio and I. Takéo, *Nip. Ginz. Gakka* 38 (1974) 663.
- [11] A. A. Bulakl and O. A. Khan, *Zhur. Priklad. Khim. J. Appl. Chem., USSR* 27 (1954) 166.
- [12] D. F. A. Kock, 'Modern Aspects of Electrochemistry' Vol. 10, Plenum Press, New York (1975).
- [13] H. Majima and E. Peters, *International Mineral Processing Congress, Leningrad*, (1968).
- [14] A. H. Abramov *et al.*, *Izv. Vyssh. Uch. Zaved. Tsvetn. Met.* 17 (1974) 25.
- [15] E. Peters, 'Trends in Electrochemistry', University of British Columbia, Canada, Vancouver (1977) p. 267.
- [16] P. D. Scott and M. H. Nicol, 'Trends in Electrochemistry' (edited by D. Bockris, B. Rand and J. Welch) Plenum Press, New York (1977) p. 303.
- [17] J. Horvath and M. Novak, 'Corrosion Science', Vol. 4, University of Szeged, Hungary (1964) 159.
- [18] A. Thiel and D. Gessner, *Z. Anorg. Chem.* 86 (1914) 1.
- [19] G. N. Dobrokhotov, *Zh. Priklad. Khim.* (1959) 2524.
- [20] M. Lutz and H. Haeusler, *Z. Naturforsch. B* 26 (1971) 1096.
- [21] J. E. Dutrizac, Mines and Resources Laboratories of Ottawa, (1978).
- [22] J. P. Gamondes and M. Lafitte, *Marseille Rev. Chimie Minérale* 6 (1969) 755.
- [23] S. Srinivasan and E. Gileadi, *Electrochem. Acta* 11 (1969) 321.
- [24] D. Deroo, Thèse Doctorat, Grenoble, 11 mars (1977) p. 27.
- [25] R. L. Paul, M. J. Nicol, J. W. Diggle and A. P. Saunders, *Electrochem. Acta* 23 (1978) 625.
- [26] H. Uhlig, Dunod, Paris (1970) p. 72.
- [27] J. Gerlach, F. Pawlek and H. Rietesel, *Erzmetall.* 23 (1970) 486.