

Electrodissolution de la Heazlewoodite en milieu chlorhydrique

E. GHALI*, C. MERIC†, D. DEROO‡

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

Received 31 March 1980

L'électrodissolution de la Heazlewoodite synthétisée a été étudiée en fonction de différents principaux paramètres dans l'acide chlorhydrique 1 M à 25°C. L'allure de la courbe potentiocinétique a été examinée en fonction de: vitesse de balayage du potentiel, vitesse de rotation de l'électrode, concentration de l'acide entre 0.01 à 4 M, Cl⁻ entre 1 et 4 M, saturation de la solution par l'oxygène et élévation de la température jusqu'à 50°C. Une étude potentiostatique aux différents potentiels anodiques a été effectuée, accompagnée par l'examen métallographique de la surface, l'identification des couches adhérentes par rayons-X, et l'analyse des produits solubles de corrosion. La cinétique et le mécanisme de dissolution de Ni₃S₂ en HCl ont été précisés en considérant le diagramme E-pH du système Ni₃S₂-H₂O et les caractéristiques de dissolution de la Heazlewoodite dans les différents milieux acides.

The electrodisolution of synthetic Heazlewoodite was studied as a function of experimental parameters in 1 M hydrochloric acid at 25°C. The shape of the potentiokinetic curve was studied as a function of: the potential scan rate, the speed of rotation of the electrode, the concentration of the acid (from 0.01 to 4 M), the Cl⁻ concentration between 1 and 4 M, saturation of the solution by oxygen and raising the temperature to 50°C. A potentiostatic study for different anodic potentials was carried out, accompanied by a metallographic examination of the surface, the identification of adherent layers by X-rays and an analysis of soluble corrosion products. The kinetics and mechanism of dissolution of Ni₃S₂ in HCl are discussed including the E-pH diagram of the system Ni₃S₂-H₂O and the dissolution characteristics of Heazlewoodite in different acidic media.

1. Introduction

Les minerais sulfurés des métaux de base tels le nickel et le cuivre furent traités jusqu'à ces dernières années par des procédés conventionnels pyrométallurgiques aux fins d'extraction du métal. Ce n'est que depuis peu, que l'on porte une attention toute particulière à d'autres procédés pour le traitement de ces minerais. L'orientation vers les procédés électrométallurgiques [1-4] est liée à l'utilisation croissante de l'énergie électrique, aux problèmes de pollution des procédés conventionnels et à l'appauvrissement des gisements qui

rend l'exploitation par ces derniers de moins en moins rentable.

Afin de perfectionner les procédés concernant la matte ou les minerais de nickel, nous avons jugé indispensable d'examiner en premier lieu le comportement anodique des sulfures de ce métal. Nous nous limitons dans cet article à la Heazlewoodite, 'Ni₃S₂'. Plusieurs auteurs ont examiné le comportement de ce matériau à courant nul d'une part et comme anode d'autre part [5-7]. La dissolution de Ni₃S₂ dans les acides a été examinée sur un plan cinétique par Sinev et collaborateurs [8]. Bien que la vitesse de dissolu-

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

† Actuellement professeur, Département de métallurgie, IUT, Caracas 104, Venezuela.

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

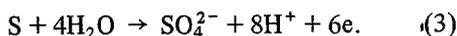
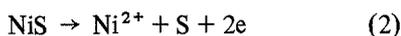
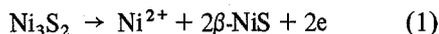
tion soit plus élevée dans le cas de HCl, le mécanisme serait indépendant du type d'acide utilisé. Le schéma réactionnel proposé, en absence d'oxygène dissout est le suivant:



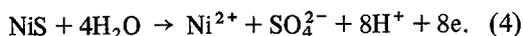
Aucune phase cristalline de NiS n'est détectable dans les premiers instants de la dissolution. Une diminution de la vitesse après quelques heures et la détection par rayons-X de la phase β -NiS a fait écrire par Sinev et collaborateurs que NiS se forme dès le début mais sous une forme α beaucoup plus soluble.

Le potentiel pris par une électrode de Heazlewoodite plongée dans une solution acide ne semble pas être très reproductible [7, 9, 10] ce qui rend assez délicate la détermination du mécanisme de corrosion. Une étude effectuée par Scott et Nicol [6] a montré que les produits de corrosion sont Ni^{2+} pour l'oxydation et H_2 pour la réduction. Ils n'ont pas observé de phase NiS ce qui est logique car les temps d'expériences étaient beaucoup plus faibles que ceux de Sinev. Ils n'ont pas non plus observé H_2S .

Au niveau du comportement anodique de la Heazlewoodite, plusieurs études [4, 7] tendent à prouver que les principales réactions sont:

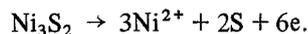


Les Réactions 2 et 3 pouvant avoir lieu simultanément à des potentiels élevés formant directement les ions sulfate



Des courbes potentiodynamiques ont été tracées par Tokio et Takeo [7] en milieu HCl, H_2SO_4 , HClO_4 et HNO_3 . Sauf en milieu chlorhydrique, les courbes présentent deux pics d'intensité, situés l'un vers 1200 mV/ENH et l'autre vers 1350 mV/ENH. Ces deux pics correspondraient d'après ces auteurs, respectivement à la Réaction 1 et aux Réactions 2 et 4. Une analyse de l'électrode après une charge de 30 mA cm^{-2} pendant une heure ne fait pas apparaître la phase β -NiS mais il y a diminution des paramètres de maille de Ni_3S_2 ainsi qu'une baisse de la concentration en nickel de l'intérieur à la surface de l'électrode. Il faut signaler que d'autres

travaux [5, 10–13] ne font pas allusion à β -NiS et se fondent sur la réaction de transformation directe:



D'autres auteurs signalent la présence de divers produits de dissolution tels: NiO et H_2S [14], $\text{Ni}(\text{OH})_2$ [15], H_2SO_3 [13] et S_2Cl_2 [7]. La présence de S_2Cl_2 signalée par Tokio et Takeo semble indiquer une différence de mécanisme entre la dissolution en milieu chlorhydrique et la dissolution dans les autres acides précités. Ceci peut effectivement être justifié par l'absence de pics en milieu HCl et donc de blocage par le soufre.

Un point important reste néanmoins à éclaircir: la majorité des auteurs fait intervenir la dissolution de Ni_3S_2 à des potentiels élevés soit vers 1050 mV/ENH. Or, à courant nul, quelques soit l'acide, (les potentiels sont alors vers 40 mV/ENH) il a été constaté de violentes réactions de dissolution avec la formation de H_2S et d'hydrogène.

Nous nous sommes donc proposés de préparer un produit pur et compact de Ni_3S_2 afin de tracer des courbes potentiocinétiques d'oxydation en fonction de principaux paramètres physico-chimiques, et d'examiner l'attaque de ce minéral à courant nul. L'utilisation de différentes techniques physiques et chimiques d'analyse des produits de dissolution et d'examen de la surface corrodée, ainsi que le tracé de diagramme tension-pH de système $\text{Ni}_3\text{S}_2\text{-H}_2\text{O}$ à 25°C ont été effectués afin d'éclaircir d'avantage la cinétique et le mécanisme de l'électrodissolution de Ni_3S_2 .

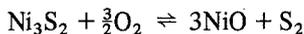
2. Conditions expérimentales

2.1. Préparation des électrodes de Ni_3S_2 synthétiques

La Heazlewoodite possède une conductivité équivalente à celles des métaux. Mais, bien que des études montrent que la conductivité est électronique [16–19] il faut considérer qu'il s'agit de composés et qu'ils peuvent présenter des propriétés semi-conductrices dues à des écarts de stoechiométries [14, 20, 21] et aux impuretés en solution. Ces écarts ont des conséquences importantes sur la structure de la double couche et sur la cinétique de dissolution. L'obtention d'un produit de synthèse pur, de composition et de structure reproductible a été le premier souci de cette étude.

Il existe plusieurs méthodes de synthèse des sulfures de nickel, selon l'emploi et la constitution du produit fini désiré. Il existe une méthode de précipitation des sulfures métalliques dans des solvants organiques [22] une méthode par transport de vapeur qui permet de réaliser, en phase solide des électrodes frittées [23], ou des monocristaux [24], et une méthode par réaction directe permettant de réaliser après fusion du produit de la réaction, une électrode aux dimensions voulues, et ceci en quelques jours. En fait, nous n'avons retenu que les deux dernières méthodes permettant de réaliser des électrodes compactes:

D'après les courbes d'Ellingham [25], l'oxygène possède une plus grande affinité que le soufre pour le nickel. Ainsi pour éviter la réaction de l'oxygène sur la Heazlewoodite



il nous fallait réduire la quantité d'oxygène en contact avec les réactants. Pour cela, nous réalisons un vide secondaire (10^{-5} mmHg) dans le tube réactionnel avant de le sceller en limitant le plus possible le volume au dessus des réactants. Les matériaux étaient préalablement déshydratés: le nickel était préréduit sous hydrogène pendant une heure à 600°C et le soufre était séché sous argon à 60°C . La réaction $3\text{Ni} + 2\text{S} \rightarrow \text{Ni}_3\text{S}_2$ est très exothermique et se fait avec un fort dégagement de chaleur dès que la température permet une diffusion non négligeable du soufre dans le nickel. Si le mélange des poudres est parfaitement homogène, cette température est de l'ordre de 400°C .

En ce qui concerne la fonte et les traitements thermiques, nous nous sommes fondés sur le diagramme d'équilibre de Kullerud et Yund [21] ainsi que d'autres renseignements pris dans la littérature [20, 26]. Ni_3S_2 n'est pas un composé à fusion congruente, il faut donc prendre garde de bien homogénéiser le mélange solide par un maintien en température suffisant au voisinage du solidus. En outre, la phase α 'haute température' ne peut subir de trempe et, quelle que soit la vitesse de refroidissement, elle se transforme en $\beta\text{-Ni}_3\text{S}_2$ homogène.

De multiples expériences nous ont permis de mettre au point une suite d'opérations pour la synthèse de la Heazlewoodite donnant des électrodes homogènes, permettant ainsi des résultats électrochimiques reproductibles:

- (a) Pesée d'un mélange stoechiométrique (26.7% de S) de poudres séchées de Ni et S;
- (b) Mélange pendant 15 minutes au Rotor Mill;
- (c) Introduction dans le tube de réaction (Vycor) et fermeture sous vide après plusieurs passages d'argon;
- (d) Réaction à 400°C pendant 10 minutes;
- (e) Fonte à 850°C pendant 30 minutes;
- (f) Homogénéisation à 700°C pendant 2 heures;
- (g) Revenu à 500°C pendant 2 jours.

Les opérations de la fusion au revenu peuvent être appliquées à une poudre de Ni_3S_2 réalisée avec la méthode par transport de vapeur. Il faut toutefois prendre garde à une montée trop rapide de 25 à 850°C qui cause une augmentation de la pression du soufre à l'intérieur du tube et peut éventuellement produire une explosion. Pour obtenir des résultats électrochimiques reproductibles d'une électrode à l'autre, il est indispensable qu'elles soient préparées en suivant strictement le même procédé. Les paramètres électrochimiques sont en effet très sensibles aux modes d'élaboration et de préparation des électrodes, (taille des grains et états des joints de grains).

Le produit revenu est ensuite découpé en sections de 1 cm, rentrées en force dans le cylindre de Teflon de l'électrode tournante. L'étanchéité entre l'électrode et le cylindre est assurée par du ruban de Teflon. Le contact entre l'électrode et le montage électrochimique est assuré par une tige de cuivre prolongeant le contact central de l'électrode tournante. Les électrodes sont ensuite polies jusqu'à $50\ \mu\text{m}$ et dégraissées au méthanol absolu. On obtient ainsi une électrode réactive à un traitement anodique en milieu chlorhydrique. Une observation au microscope en lumière blanche d'une électrode polie, attaquée 30 s par HNO_3 , (ou sans attaque en lumière polarisée), révèle une structure monophasée de l'électrode. Un examen aux rayons-X montre un diagramme identique au diagramme de référence du Ni_3S_2 à basse température.

2.2. Appareillage destiné aux techniques potentiométriques et potentiostatiques.

Potentiostat: Tacussel PRT 20-2X; générateur de signaux: Tacussel (servovit); électrode à disque tournant: Tacussel (0 à 5000 tours/minute); table traçante X-Y: Hewlett-Packard (7000 AM X-4);

régulateur de température: ($\pm 0.2^\circ\text{C}$). Pour réaliser les expériences, nous avons utilisé le montage électrochimique conventionnel [27]. La cellule a été choisie avec un volume assez important (capacité 500 cm^3) pour pouvoir négliger l'influence des produits de l'électrolyse sur les réactions aux électrodes pendant la durée de chaque tracé. Avant chaque expérience, l'électrolyte est dégazée par un barbotage d'argon pendant 45 minutes.

3. Resultats

Nous n'avons pas remarqué une grosse variation de la tension à l'abandon de l'électrode. Elle se situe aux environs -8 mV/ENH dans un milieu de 1 M HCl à 25°C . Par contre, dans une solution saturée par l'oxygène, le potentiel de corrosion se décale vers des valeurs plus nobles et devient de l'ordre de 292 mV/ENH . Le tracé des courbes potentiocinétiques a été effectué à partir de la tension à l'abandon. Un double ou triple contrôle a été effectué pour obtenir une précision de 5% sur le courant et 1% sur le potentiel de différents points remarquables de chaque courbe. Les conditions standards pour le tracé étaient: vitesse de balayage de potentiel $dE/dt = 20\text{ mV min}^{-1}$, vitesse de rotation de l'électrode $dw/dt = 2350\text{ tours min}^{-1}$, $\theta = 25^\circ\text{C}$ et le milieu est desoxygéné par barbotage de l'argon.

L'influence de la variation de la vitesse de

balayage sur l'allure de la courbe potentiocinétique a été étudiée pour une zone de vitesse de balayage, souvent employé dans les études cinétiques. Sur la Fig. 1, trois courbes caractéristiques ont été présentées. On peut distinguer un pic (1), un palier (2) suivi par deux pics successifs (3 et 4). La variation de l'intensité du premier pic avec la vitesse de balayage est linéaire et ne passe pas par l'origine ce qui conduit à supposer que ce pic vient s'ajouter au palier et qu'il s'agit de l'oxydation d'une espèce adsorbée. La vitesse de rotation de l'électrode de zero à $4000\text{ tours min}^{-1}$, ne change pas sensiblement l'allure de la courbe potentiocinétique, toutefois c'est surtout l'intensité de pic 4 qui est le plus touché (10% d'augmentation pour la zone de rotation étudiée).

L'influence de la concentration de l'acide chlorhydrique sur l'allure des courbes potentiocinétiques a été étudiée [27] pour les concentrations suivantes de HCl: 0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 1, 2, 3 et 4 M. Sur la Fig. 2, nous avons présenté les courbes qui montrent certains changements en fonction des concentrations étudiées, les courbes sont très étalées en potentiel et reprennent progressivement la forme 'normale' à 0.5 M. On observe pour des concentrations faibles en HCl une augmentation importante de l'intensité du courant pour le pic 3, aussi on observe sur la courbe b un pic (5), juste avant le domaine de décomposition du solvant.

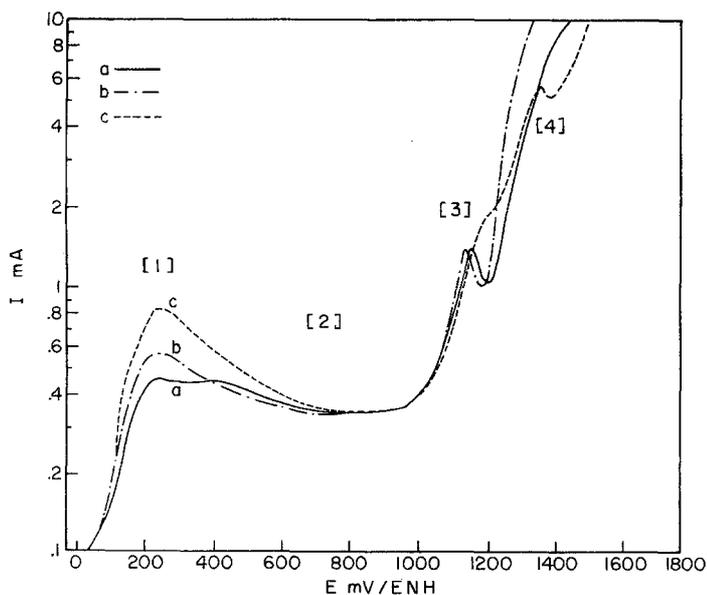


Fig. 1. Influence de la vitesse de balayage sur l'électrodissolution de la Heazlewoodite à 25°C (surface 0.38 cm^2 , HCl 1 M , $dw/dt = 2350\text{ tours min}^{-1}$). a, 20 mV min^{-1} ; b, 50 mV min^{-1} ; c, 100 mV min^{-1} .

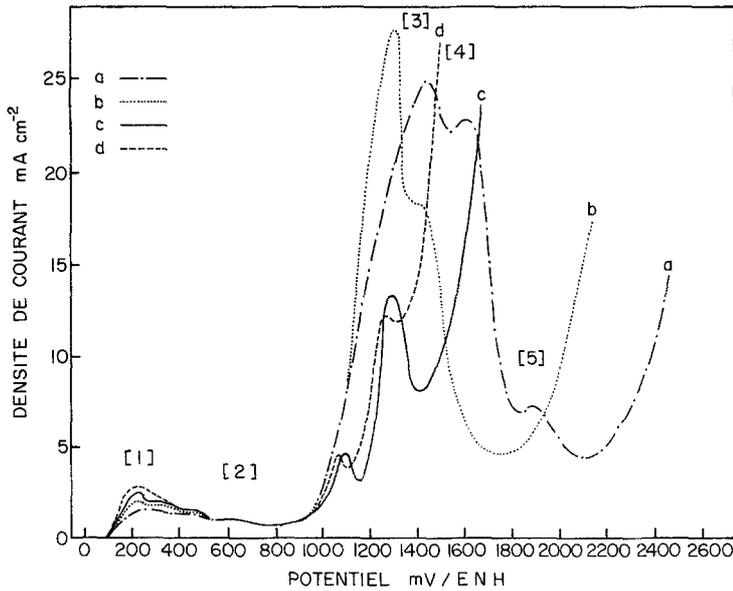


Fig. 2. Influence de la concentration de l'acide chlorhydrique sur la courbe potentiocinétique de Ni₃S₂ à 25°C. a, 0,05 M; b, 0,1 M; c, 0,5 M; d, 3 M HCl ($dE/dt = 20 \text{ mV min}^{-1}$, $dw/dt = 2350 \text{ tours min}^{-1}$).

Lorsque la concentration en ion H⁺ (de 10⁻³ à 1 M) augmente dans l'électrolyte tout en ayant une concentration constante des ions Cl⁻ (1 M), les intensités et les potentiels des pics 1, 3 et 4 ne varient pas dans des proportions remarquables (Fig. 3). Toutefois pour une concentration de l'ion H⁺ (10⁻³ M), soit un pH de 2,8, on trouve que l'intensité de pic 3 est sept fois plus élevée que dans les autres courbes. Lorsque la concentration en ion Cl⁻ augmente (de 1 M à 4 M), pour une concentration de l'ion H⁺ égale à 1 M, les courbes

ne sont pas sensiblement changées [27]. Toutefois, on observe que le domaine de palier 2 commence avec un pic très net pour les concentrations fortes, on constate également la disparition de pic 5 avant la décomposition du solvant pour les concentrations fortes en Cl⁻ et cela masque le pic 4 pour la concentration 4 M en ion Cl⁻. Lorsque la concentration en ion Ni²⁺ augmente (de 10⁻³ à 1 M) les potentiels des différents pics ne varient pas notablement. Seules, les intensités sont légèrement affectées. Les courbes obtenues sont présentées

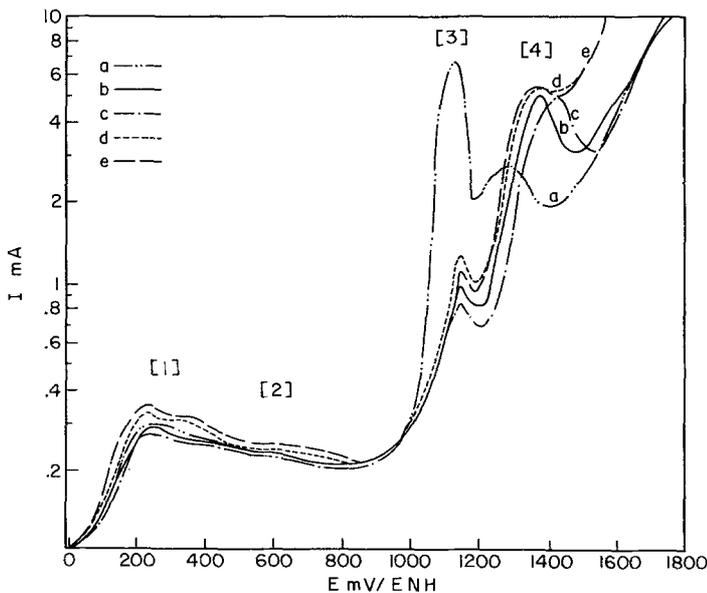


Fig. 3. Influence de la concentration en ion H⁺ sur la courbe potentiocinétique de Ni₃S₂ à 25°C (surface 0,38 cm², 1 M Cl⁻, $dE/dt = 20 \text{ mV min}^{-1}$, $dw/dt = 2350 \text{ tours min}^{-1}$). [H⁺] = a, 10⁻³ M; b, 10⁻² M; c, 10⁻¹ M; d, 0,5 M; e, 1 M.

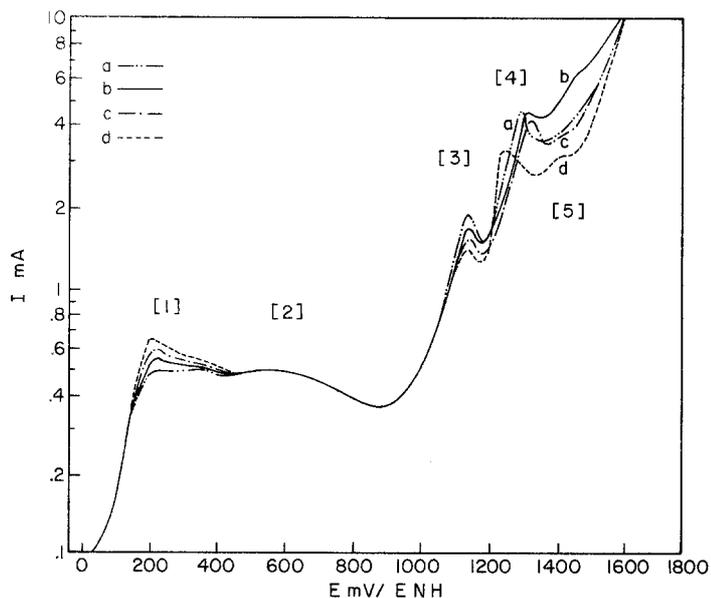


Fig. 4. Influence de la concentration en ions Ni^{2+} sur la courbe potentiocinétique de Ni_3S_2 à 25°C (surface 0.38 cm^2 , 1 M HCl , $dE/dt = 20\text{ mV min}^{-1}$, $dw/dt = 2350\text{ tours min}^{-1}$). $\text{Ni}^{2+} = \text{a}, 10^{-3}\text{ M}$; $\text{b}, 10^{-2}\text{ M}$; $\text{c}, 10^{-1}\text{ M}$; $\text{d}, 1\text{ M}$.

sur la Fig. 4 où on peut observer d'avantage l'apparition d'un pic supplémentaire (5).

Toutes les courbes précédentes ont été tracées avec un babotage d'argon. Lorsque on sature la solution avec l'oxygène (Fig. 5), on ne constate pas de différence dans la forme de la courbe sauf au niveau du premier pic 1 qui disparaît (la tension sous courant nul est à peu près de 300 mV/ENH). En ce qui concerne la pente des courbes ($dE/d \log i$) avant chaque pic, que l'on pourrait associer à une pente de tafel, elle est le

plus souvent très difficile à déterminer avec une précision appréciable, du fait de la forme même des courbes. Toutefois, quelques mesures nous ont fourni des valeurs variants de 120 à 200 mV par décade. Une valeur de 112 mV a été observée pour une matre de Ni_3S_2 dans 1 M HCl [4]. Lorsque la température augmente de 25°C à 50°C , les courbes potentiocinétiques gardent la même allure mais évidemment traduisent une augmentation des intensités de différents pics et de palier et un décalage des potentiels de pic surtout 3 et 4 vers

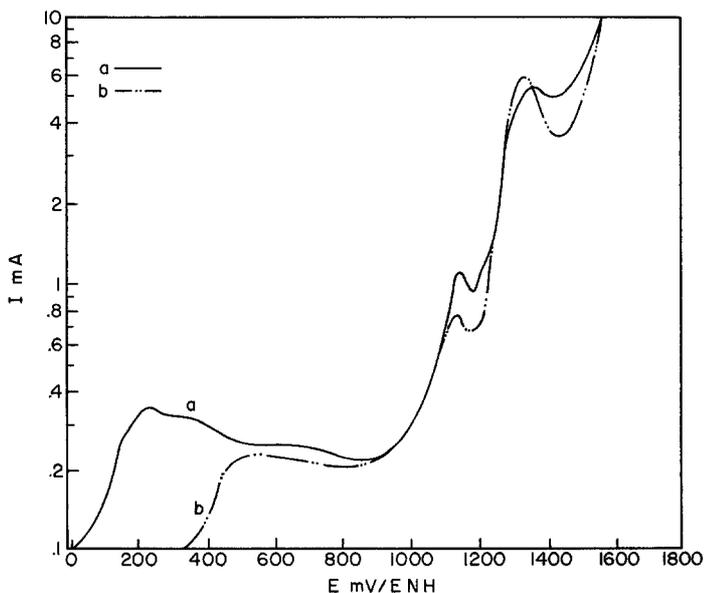


Fig. 5. Influence de la saturation de l'électrolyte par l'oxygène sur la courbe potentiocinétique de Ni_3S_2 à 25°C (surface 0.38 cm^2 , 1 M HCl , $dE/dt = 20\text{ mV min}^{-1}$, $dw/dt = 2350\text{ tours min}^{-1}$). a, solution desoxygénée par l'argon; b, solution saturée par l'oxygène.

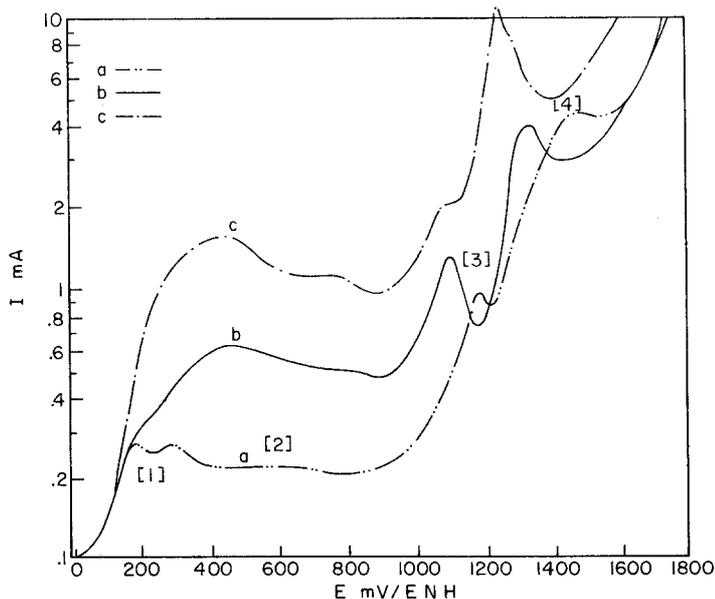


Fig. 6. Influence de la température sur l'électrodissolution de la Heazlewoodite (surface 0.38 cm^2 , 1 M HCl , $dE/dt = 20 \text{ mV min}^{-1}$, $dw/dt = 2350 \text{ tours min}^{-1}$). a, 25° C ; b, 35° C ; c, 50° C .

des potentiels moins nobles en considérant la diminution des surtensions à températures élevées (Fig. 6).

Une étude potentiostatique accompagnée par un examen métallographique a été effectuée aux différents points caractéristiques de la courbe intensité-potential. L'électrode était maintenue à un potentiel fixe pendant une période de deux heures. Pour un potentiel de 790 mV/ENH fin du

palier 2, la surface de l'échantillon était légèrement attaquée par corrosion inter et intragranulaire, pour un potentiel de 1110 mV/ENH , niveau du pic 3, la corrosion était plus prononcée, intragranulaire ramifiée. Pour ces deux potentiels, la seule phase détectée par rayons-X après l'essai était la Heazlewoodite (Fig. 7a). Par contre pour un potentiel de 1340 mV/ENH , la corrosion était généralisée, on pouvait remarquer la présence du

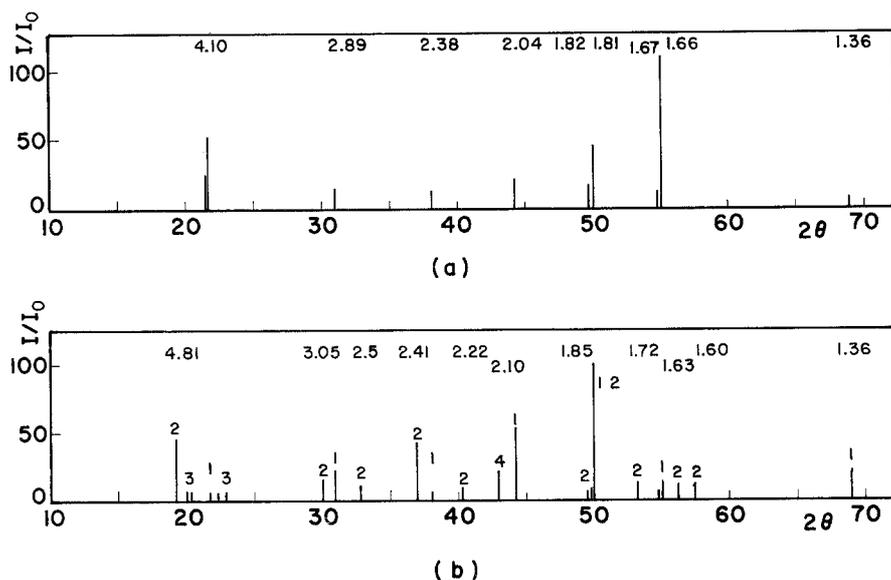


Fig. 7. Rayons-X d'une électrode de Ni_3S_2 après maintien potentiostatique de 2 heures (a) à 1110 mV/ENH et (b) à 1340 mV/ENH . 1 correspond à Ni_3S_2 , 2 à NiS , 3 à S et 4 à NiO .

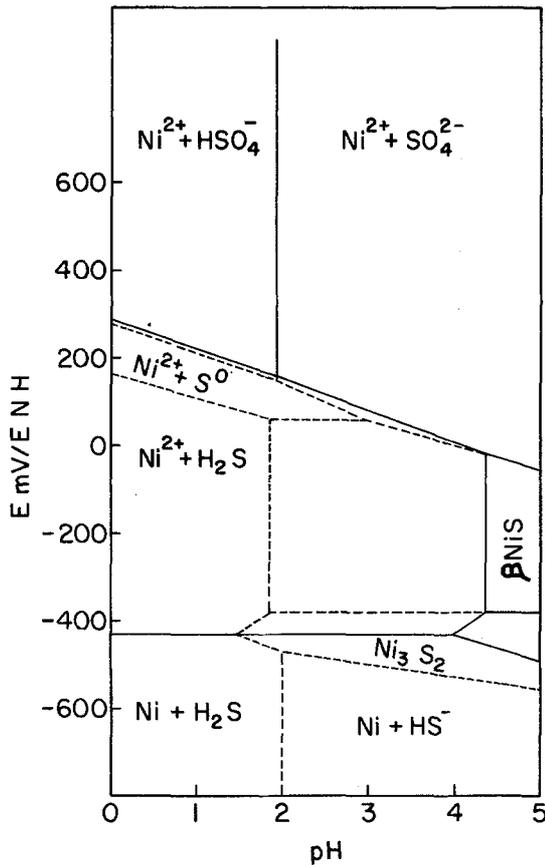
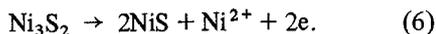
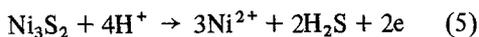


Fig. 8. Le diagramme potentiel-pH du système $\text{Ni}_3\text{S}_2\text{-H}_2\text{O}$ à 25°C (influence de l'augmentation de la concentration de H_2S). $[\text{HSO}_4^-] = [\text{SO}_4^{2-}] = [\text{Ni}^{2+}] = 10^{-6}$; — $[\text{H}_2\text{S}] = 10^{-6}\text{ M}$, --- $[\text{H}_2\text{S}] = 10^{-1}\text{ M}$.

soufre et une nouvelle phase, correspondant à la millérite ' $\beta\text{-NiS}$ ', apparaissait. Le Diagramme 7b représente la surface après un maintient potentiostatique de 2 heures à 1340 mV/ENH.

4. Discussions

Le potentiel de dissolution de la Heazlewoodite est de l'ordre de -8 mV/ENH dans un milieu desoxygéné de 1 M HCl à 25°C . Les réactions anodiques au pH étudié peuvent être:



Le NiS formé peut donner lieu dans le pH étudié à une réaction chimique de production de l'ion Ni^{2+} et de H_2S . La présence de H_2S a été observée durant nos essais et a été signalé par Sinev et collaborateurs [8]. L'examen de diagramme E-pH

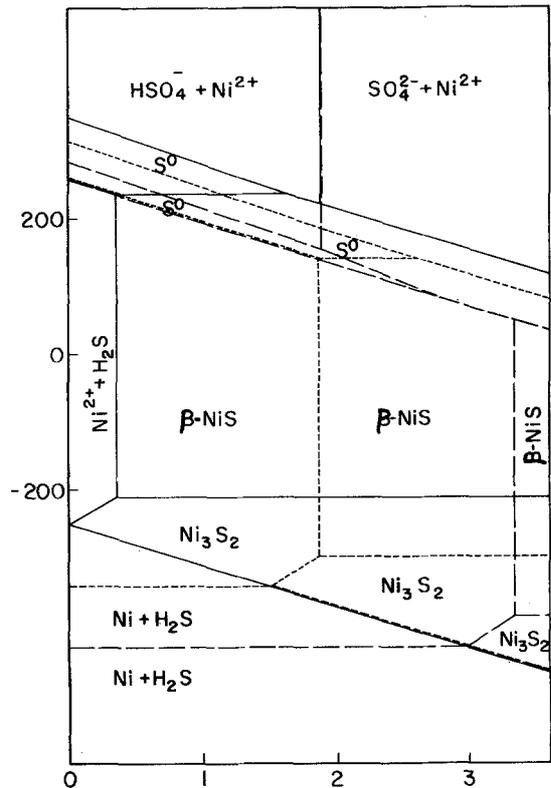
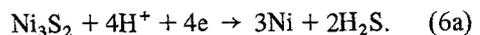
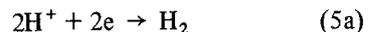


Fig. 9. Le diagramme potentiel-pH du système $\text{Ni}_3\text{S}_2\text{-H}_2\text{O}$ à 25°C (influence de l'augmentation de la concentration des espèces ioniques Ni^{2+} , HSO_4^- et SO_4^{2-}). $[\text{HSO}_4^-] = [\text{SO}_4^{2-}] = [\text{Ni}^{2+}] = \text{--- } 1, \text{---} \text{---} 10^{-3}, \text{---} \text{---} \text{---} 10^{-6}$; $[\text{H}_2\text{S}] = 10^{-4}$.

pour le système Ni_3S_2 à 25°C (Figs. 8 et 9) [27] montrent que l'augmentation de la concentration de l'ion Ni^{2+} et de H_2S fait apparaître le domaine de la stabilité de $\beta\text{-NiS}$ vers les pH acides étudiés. Cela peut être traduit par la réaction:



Il faut aussi ajouter que l'éventuelle possibilité de précipitation de NiS sous un état amorphe, augmenterait la possibilité de sa formation. Les réactions cathodiques peuvent être:



Lors d'un maintient potentiostatique à une tension légèrement inférieure au potentiel de dissolution vers -60 mV/ENH , nous avons observé le dégagement de l'hydrogène qui renforce l'hypothèse de considérer la Réaction 5a comme celle responsable de la réaction cathodique au

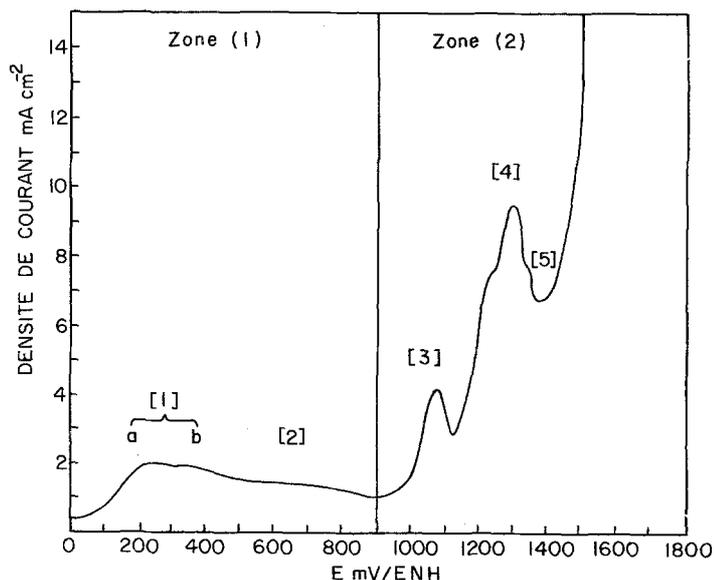
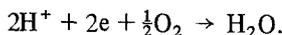


Fig. 10. Allure générale des courbes potentiocinétiques de la Heazlewoodite en milieu chlorhydrique à 25° C (présentation schématique).

potentiel de dissolution. Le décalage du potentiel de dissolution vers des valeurs plus nobles en solution saturée par l'oxygène (50 mV/ENH) peut être attribué à la dépolarisation de la réaction de dégagement de l'hydrogène par l'oxygène dissout :



D'après les différentes séries d'expériences effectuées, nous pouvons dresser l'allure générale de la courbe intensité—potentiel anodique d'une électrode de Heazlewoodite en milieu chlorhydrique (Fig. 10). Nous pouvons séparer la partie de la courbe qui précède l'oxydation des ions Cl^- en deux zones. Les limites de ces zones ont été déduites des travaux de Tokio et Takeo [7]. La première située entre + 50 mV/ENH et 900 mV/ENH et inexistante dans les travaux de ces auteurs. Elle comporte deux pics se confondant parfois notés 1a et 1b et un pic très établi noté 2. Ce second pic se transforme parfois en palier.

La seconde zone, située entre 900 mV/ENH et la formation de chlore, comporte deux pics à 1110 et 1340 mV/ENH environ. Ces pics ne sont pas signalés par Tokio et Tokea dans le cas de dissolution de Ni_3S_2 en milieu chlorhydrique. Cependant, ils ont pu passer inaperçu compte tenu des faibles valeurs de densités de courant que nous avons mesurées. Il est intéressant de constater que les deux pics (3 et 4) obtenus par ces auteurs dans d'autres acides sont situés aux mêmes potentiels que ceux que nous obtenons en milieu HCl et que

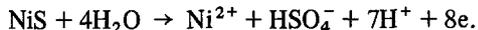
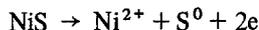
nous pouvons supposer que les schémas réactionnels sont analogues. Signalons également qu'un troisième pic 5 de très faible intensité apparaît parfois dans cette seconde zone vers 1450 mV/ENH (trouvé vers de potentiels plus nobles pour des concentrations faibles en HCl).

Examinons les différentes zones. Dans la première, seule la température intervient de façon importante sur l'ensemble de la zone. La vitesse de balayage entraîne une variation du premier pic dont l'intensité est proportionnelle à la vitesse de balayage et non à la racine carrée caractéristique d'un processus diffusionnel, ce qui indique qu'il s'agit dans une certaine mesure de l'oxydation d'une espèce adsorbée ou peut être deux car ce pic se dédouble parfois. Ceci a été souvent observé dans le cas de l'oxydation de l'hydrogène adsorbé.

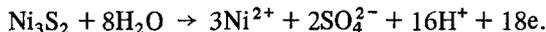
D'après le diagramme potentiel—pH (Fig. 8) et les travaux de Sinev et collaborateurs [8], nous devrions également détecter du sulfure d'hydrogène dissout et/ou adsorbé. Sur la Fig. 9, nous avons fixé arbitrairement la concentration de H_2S (activité) à 10^{-4} et évalué l'influence de l'augmentation des concentrations des ions HSO_4^- , SO_4^{2-} , Ni^{2+} de 10^{-6} à 10^{-3} et à 1. Il est très probable qu'une part de ce premier pic soit due à l'oxydation de H_2S dissout car $i(\text{pic})$ varie très légèrement avec la vitesse de rotation de l'électrode. Toutefois, la hauteur du pic, très irreproductible, n'est pas proportionnelle à la racine carrée de la vitesse de rotation.

La seconde bosse (ou palier), qui débute en même temps que le pic 1 correspond à la même réaction d'oxydation de Ni_3S_2 qui a lieu à courant nul. L'intensité maximale est indépendante de tous les ions en solution. Les résultats métallographiques montrent qu'à ce stade, la corrosion est intra et intergranulaire et l'éclat doré de l'électrode est plus foncé qu'avant l'expérience. La corrosion semble très faible et, aux rayons-X on ne décèle aucun changement apparent de structure. La réaction d'oxydation de Ni_3S_2 sera donc similaire à celle qui se produit au niveau du potentiel de dissolution (Réactions 5, 6 ou 7).

Au niveau de la seconde zone les deux pics n'ont pas le même comportement. Le second, (4a et b) tant par sa situation en potentiel que par ses variations avec les différents paramètres, par le soufre visible en surface et $\beta\text{-NiS}$ détecté aux rayons-X, peut être attribué à l'oxydation de $\beta\text{-NiS}$ tel que l'a montré Ghali et collaborateurs dans une étude de la millérite [28]. Les deux réactions ayant lieu à ce niveau sont les suivantes:



Quant au premier pic de cette deuxième zone, le phénomène le plus important est lié à l'influence des ions H^+ . On observe une variation importante de ce pic entre pH 3 et pH 2. L'examen du diagramme potentiel-pH permet de supposer qu'aux faibles valeurs des concentrations en H_2S , Ni^{2+} , HSO_4^- et SO_4^{2-} l'attaque à pH 3 peut produire directement des ions sulfate selon la réaction:

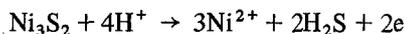


Le nombre d'électrons échangés est très élevé et peut expliquer une valeur de courant élevée. Les produits de cette réaction entraînent très rapidement un accroissement du domaine de stabilité de $\beta\text{-NiS}$ vers le pH acide et donc la possibilité de blocage par NiS. On peut aussi admettre qu'une partie de Ni_3S_2 s'oxyde directement en ions nickel et du soufre élémentaire à ce niveau du potentiel [5, 16]. Au blocage par le soufre s'ajoute un phénomène de diminution de la conductivité de l'électrode à la surface due au changement de la stoechiométrie de la Heazlewoodite. En effet, nous avons observé un changement d'éclat de l'électrode (plus doré) et la différence de hauteur des pics de rayon-X de l'électrode à ce stade de

la dissolution (Fig. 7a) qui prouvent qu'il y a diminution des paramètres cristallins à la superficie de l'électrode.

5. Conclusions

Le tracé de diagramme potentiel-pH ainsi que l'étude potentiocinétique de la dissolution de la Heazlewoodite en fonction de principaux paramètres nous ont permis d'éclairer le mécanisme et la cinétique de dissolution de Ni_3S_2 en milieu d'acide chlorhydrique. La dissolution de cette structure est surtout influencée par la vitesse de l'attaque de $\beta\text{-NiS}$ formé comme intermédiaire. L'attaque de la millérite a lieu vers 1300 mV/ENH. Une élévation de la température accroît la densité du courant correspondant à l'attaque anodique et diminue les surtensions des processus anodiques. Nous pourrions admettre que Ni_3S_2 se dissout à pH acide suivant une des deux réactions suivantes:



Cela est en fonction du niveau du potentiel anodique imposé, de la concentration des espèces ioniques et des corps dissouts en solution.

Remerciements

Nous remercions monsieur Réal Tremblay, professeur, M. Balasubramaniam Dandapani, Associé de Recherches et Mlle Anne Maruejols, ingénieur stagiaire, au Centre de Recherches du Moyen Nord à l'Université du Québec à Chicoutimi pour leur participation à l'avancement et le 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] F. Habashi, *Miner. Sci. Engng* 3 (1971) 3.
- [2] P. R. Kruesi, E. S. Allen and J. L. Lake, *CIM Bulletin* 66 (1973) 81.
- [3] E. L. Ghali, B. Girard and D. V. Subrahmanyam, *J. Appl. Electrochem.* 7 (1977) 485.
- [4] D. V. Subrahmanyam and E. L. Ghali, *ibid* 8 (1978) 313.
- [5] H. Majima and E. Peters, *8th Int. Mineral Processing Congress, Leningrad* (1968) E1-11.

- [6] P. D. Scott and M. H. Nicol, 'Trends in Electrochemistry', (edited by J. O'M. Bockris, D. A. J. Rand and B. J. Welch) Plenum Press, New York (1977) 303.
- [7] K. Tokio and I. Takeo, *Nip. Ginz. Gakka (J. Japan Inst. Metals)* 37 (1973) 1338.
- [8] L. A. Sinev, T. R. Soboleva and A. El. Sharmo, *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved Tsvetn. Metall.* 4 (1975) 35.
- [9] L. A. Sinev, N. S. Shchetinin and Ya. G. Brodyanskii, *Z. Fiz. Khi* 48 (1974) 1194.
- [10] B. Z. Ustinski, D. M. Chizhikov, *Z. Priklad. Khim.* 22 (1949) 1249.
- [11] A. A. Bulakh and O. A. Khan, *ibid* 27 (1954) 166.
- [12] A. P. Samodelov *et al.*, *Izv. Vyssh. Zaved Uchebn. Isve. Metall* 17 2 (1974) 146.
- [13] V. V. Mikhailov and V. F. Borbat, *Tsvet. Metal.* 3 (1973) 14.
- [14] E. Peters, 'The Electrochemistry of Sulfide Minerals', University of British Columbia, Canada, Vancouver (1971) 267.
- [15] A. A. Abramov *et al.*, *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved Isve. Metall.* 17 (1974) 25.
- [16] K. Hubner, *Phys. Stat. Solidi (b)* 69 (1975) K1.
- [17] S. Hufner and G. K. Wertheim, *Phys. Lett.* A 44 (1973) 133.
- [18] R. Jasinski, *J. Electrochem. Soc.* 116 (1969) 452.
- [19] H. Vaidyanathan *et al.*, 'Lithium-Nickel Sulfide Batteries', NTS, US Dept. of Commerce (1974) Va 22151.
- [20] H. Rau and X. Philips, *J. Phys. Chem. Solids* 37 (1976) 929.
- [21] G. Kullerad and R. A. Yund, *J. Petrol.* 3 (1962) 126.
- [22] H. D. Lutz and Z. Haeuseler, *Naturforsch.* 26b (1971) 1096.
- [23] J. E. Dutrizac and R. C. MacDonald, *Mat. Res. Bull.* 8 (1973) 961.
- [24] J. P. Gamondes and M. Lafitte, 'Recrue de chimie minérale', Tome 6, Faculty of Science, Marseilles (1969) p. 755.
- [25] T. Rosenqvist, 'Principles of Extractive Metallurgy' McGraw-Hill, New York (1974).
- [26] R. C. Weast, 'Handbook of Chemistry and Physics', Tableau (Chemical Rubber Company, Cleveland, Ohio, 1962).
- [27] C. Méric, Contribution à l'étude de l'électrodissolution de la Heazlewoodite en HCl, Centre de Recherches du Moyen Nord, UQAC, Chicoutimi, Canada (1978); Rapport de recherche pour l'obtention du DEA de l'ENS d'électrochimie et d'électrometallurgie de Grenoble (1978).
- [28] E. L. Ghali, A. Maruejous and D. Deroo, *J. Appl. Electrochem.* 10 (1980) 176.