

ROYAUME DU MAROC

OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIETE (19)
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE



المملكة المغربية

المكتب المغربي
للملكية الصناعية والتجارية

(12) FASCICULE DE BREVET

(11) N° de publication :
MA 34781 B1

(51) Cl. internationale :
C22B 23/00

(43) Date de publication :
02.01.2014

(21) N° Dépôt :
34930

(22) Date de Dépôt :
04.06.2012

(71) Demandeur(s) :
UNIVERSITE HASSAN II-MOHAMMEDIA, AVENUE HASSAN II BP 150 MOHAMMEDIA (MA)

(72) Inventeur(s) :
EL BOUARI ABDESLAM ; SAID MOURAD ; TANANE OMAR ; LARZEK MOHAMED

(54) Titre : **Procédé de récupération du nickel à partir d'un bain de dé-nickelage**

(57) Abrégé : CE PROJET A POUR OBJECTIF, LA RÉCUPÉRATION DE NICKEL A PARTIR D'UN BAIN DE DÉ-NICKELAGE (L'ÉLIMINATION DU NICKEL MÉTALLIQUE DÉPOSÉ SUR UNE SURFACE CONDUCTRICE SOUS L'EFFET D'UN COURANT ANODIQUE), POUR LE RENDRE UTILISABLE DANS LE DOMAINE DE TRAITEMENT DE SURFACE (RECYCLAGE DE NICKEL). LE PROCÉDÉ CONTRIBUE AINSI À LA PROTECTION DE L'ENVIRONNEMENT.

ABREGE

5 Ce projet a pour objectif, la récupération de nickel a partir d'un bain de dé-nickelage (l'élimination du nickel métallique déposé sur une surface conductrice sous l'effet d'un courant anodique), pour le rendre utilisable dans le domaine de traitement de surface (recyclage de nickel). Le procédé contribue ainsi à la protection de l'environnement.

PROCEDE DE RECUPERATION DU NICKEL A PARTIR D'UN BAIN DE DENICKELAGE

INVENTEURS

5 EL BOUARI Abdeslam, SAID Mourad, TANANE Omar, LARZEK Mohamed.

DESCRIPTION

10 La présente invention se rapporte à des techniques de traitement des bains de dé-nickelage provenant des industries de traitement de surface. L'invention concerne aussi la présentation d'une technique de valorisation des déchets industriels en vue de préserver l'environnement.

15 Le nickel se présente sous la forme d'un métal argenté dur ou d'une poudre grise; on le trouve rarement à l'état naturel. Il est habituellement présent en quantités minimales dans différents minéraux, en particulier ceux qui contiennent du magnésium et du fer. La dureté du nickel et sa résistance à la corrosion et à la chaleur sont autant de propriétés physiques qui en font un composant d'alliage idéal.

Le nickel est classé parmi les métaux lourds moyennement toxiques cancérogènes pour l'homme. Il est souvent utilisé comme additif de protection contre la corrosion.

20 Cette protection est atteinte par la déposition de nickel sous un courant électrique cathodique sur la surface des objets à base des métaux facile à oxyder (acier).

Nickelage électrolytique :

25 Le nickelage est la plus répandue des applications d'électrodéposition. On utilise généralement un bain de sulfate de nickel renfermant une certaine quantité de chlorure de nickel et d'acide borique, le chlorure de nickel a pour but d'empêcher la passivation des anodes. L'acide borique est utilisé ici comme substance tampon assurant une certaine constance du pH. Un facteur important de l'opération de nickelage est, en effet, le maintien du pH convenable dans les bains ; en général les dépôts obtenus dans des solutions de pH supérieur à 6,2 (pour des solutions à peu près molaires en nickel) sont très fragiles, peu adhérents et de couleur foncée, par suite du dépôt simultané d'hydroxyde.

30 Réaction aux électrodes :

Les sels simples de nickel sont entièrement dissociés. Lors de l'électrolyse, des réactions symétriques se développent aux électrodes :

A l'anode, le nickel (métal) se dissout selon la réaction suivante :



A la cathode, le nickel se dépose sur les pièces selon la réaction suivante.



- 5 Selon la loi de Faraday, la masse de nickel déposée s'exprime par la formule suivante.

$$m = \frac{M \times I \times t}{n \times F} \times \text{Rendement}$$

m : la masse de nickel déposée à la cathode en grammes.

I : l'intensité de courant en ampères.

t : le temps de traitement en secondes.

- 10 M : La masse molaire de nickel (58.69 g/mol)

n : Valence (2 pour le nickel).

F : Le Faraday (96500 C/mol)

Rendement du bain : pour le calculer il faut faire la différence entre la quantité de nickel déposée théoriquement et la quantité déposée en pratique (légèrement plus faible par rapport à

- 15 la masse déposée théoriquement).

Le rendement du bain dépend de la composition chimique et de différentes paramètres physiques tels que la température, la densité de courant, l'agitation du bain au voisinage de la cathode.

- 20 **Les types des bains de nickelage électrolytique :**

Le nickel est déposé sur les métaux en toute épaisseur. Il existe pour cela un grand nombre de bains de compositions différentes. La plupart d'entre eux dérivent du bain de Watts qui contient du sulfate de nickel, du chlorure de nickel et de l'acide borique.

Bain de watts :

- 25 Les principales caractéristiques de ce bain sont les suivantes :

Sulfates de nickel hexahydraté (NiSO₄. 6H₂O) 150 -400 g/l

Chlorure de nickel hexahydraté (NiCl₂. 6H₂O) 20 - 80 g/l

Acide borique (H₃BO₃) 15 - 60 g/l

pH : 3 à 5

- 30 Température 35 à 65 °C

Densité de courant cathodique : 2 à 10 A/dm²

La principale source d'ions Ni^{2+} est constituée par le sulfate de nickel. Ce sel est bien soluble (570 g/l à 50 °C), se qui permet de travailler avec une bonne conductivité et une haute densité de courant.

Si, de plus, le bain est porté à une température élevée, la densité de courant peut être accrue et la tension réduite.

Le chlorure de nickel, qui accompagne le sulfate de nickel, favorise la dissolution anodique du nickel en réduisant la polarisation. De plus, il accroît la conductivité et le pouvoir de répartition. L'acide borique, qui est faiblement ionisé, agit come agent tampon.

Le bain tout sulfate.

Il évite la présence de l'ion chlorure qui peut occasionner des corrosions dans le cas de certaines pièces. Il permet de travailler avec des anodes insolubles en plomb. Aucun dégagement de chlore ne peut ainsi avoir lieu.

Le bain de Wood

Les caractéristiques de ce bain sont les suivantes :

15	Chlorure de nickel hexa-hydraté ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$)	240 g/l
	Acide chlorhydrique (HCl)	85 à 125 cm ³ /l

Notre travail est s'inscrit bien dans le domaine de la protection de l'environnement.

Lors de nickelage on peut avoir différent problème au niveau de la surface traitée :

- 20 ✓ Problème de la rugosité de la surface à cause de la poussière contenue dans le bain de nickelage.
- ✓ L'aspect et les propriétés mécaniques de dépôts à cause des impuretés métalliques.
- ✓ les cloques à cause d'un mauvais dégraissage des pièces est par conséquent on obtient une mauvaise adhérence de nickel sur la surface.

25 Dès l'apparition de ces problèmes elle est nécessaires d'éliminer le nickel déposé par une opération appelée dé-nickelage, c'est une technique qui pour principe de transformer le nickel, déposé sur la surface des pièces, de l'état métallique insoluble à l'état ionique soluble sous l'effet d'un courant électrique anodique.



Bains de dé-nickelage :

La composition des bains de dé-nickelage change avec la nature des pièces dénichelées :

- ✓ Les pièces en acier : à base de nitrate de sodium et de nitrite de sodium.

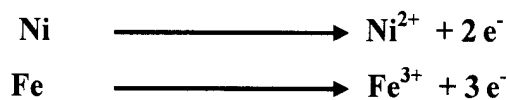
- ✓ Les pièces en ZAMAK : à base d'acide sulfurique.

Les réactions chimiques dans les deux bains de dé-nickelage

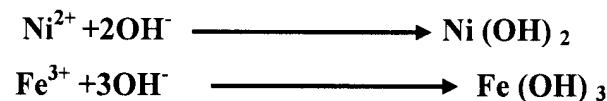
a) Le bain de dé-nickelage des pièces en acier :

- 5 Lorsqu'on alimente une pièce en acier, par un courant électrique anodique continue dans un bain à base de nitrate de sodium et de nitrite de sodium, le nickel métallique déposé sur la surface de la pièce se transforme en ion Ni^{2+} et puisque le milieu est basique (nitrate et nitrite de sodium) le nickel à l'état ionique se transforme de l'état ionique à l'état insoluble sous forme d'hydroxyde de nickel $Ni(OH)_2$.
- 10 Le dépôt de nickel n'est pas uniforme et par conséquent lors de dé-nickelage on risque d'attaquer le matériau de base de la pièce (le fer dans le cas de l'acier).
Donc lors de dé-nickelage, dans un bain a base de nitrate et de nitrite de sodium on a deux réactions :

- 15 La première est une réaction électrochimique dans laquelle le nickel et le fer métallique sont transformés sous forme d'ions.



- 20 La deuxième est une réaction chimique c'est la précipitation des ions Ni^{2+} et Fe^{3+} sous forme d'hydroxyde et par la suite sont décantés pour former une boue.



b) Le bain de dé-nickelage des pièces en ZAMAK :

- 25 Ce deuxième bain est à base d'acide sulfurique le nickel métallique se transforme en Ni^{2+} ce dernier ne précipite pas puisque le milieu est acide.

30

L'Art Antérieur

a) la récupération de nickel a partir des batteries au lithium.

Les piles au lithium et lithium - ion sont utilisées dans plusieurs domaines: audio-visuel, communications, ordinateurs, onduleurs, ... etc.

Le recyclage de ces piles, contenant LiCoO_2 et $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ dans le matériau cathodique, est aujourd'hui très important, à la fois à partir d'un environnement et un point de vue économique. En effet, pour les industries de la batterie il pourrait être très intéressant de récupérer certains matériaux des piles pour les recycler dans la production de nouvelles.

Le processus de Sony / Sumitomo a été présenté en 1996. Il comprend deux étapes principales: l'incinération de la batterie à environ 1000°C pour les ouvrir. L'incinération ouvre les piles et élimine les substances inflammables comme électrolyte et des séparateurs. Par la suite les piles sont brisées et tamisés.

Le résidu de la dernière opération contient Fe, Cu et Al pièces pouvant être séparées magnétiquement. La poudre de quitter le tamis est principalement composée de carbone et LiCoO_2 et / ou $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$.

La présence de LiCoO_2 et $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ dans le matériau cathodique de Li - ion et les batteries Li - polymère a stimulé la récupération de Co et Ni par des procédés hydro métallurgiques. En particulier, les deux métaux ont été séparés par la méthode extraction par solvant et ensuite récupéré par un processus électrochimique (galvano statique et potentiostatique).

Le Ni métallique a été électrolyse à 250 A/m^2 , pH 3 à 3,2 et à 50°C , avec une efficacité de courant de 87% et 2,96 kWh / kg consommation d'énergie spécifique. Électrolyse produit une poudre de Ni très pauvre en environ 1 h à rendement en courant passant de 70% à 45% de la concentration de nickel contenu dans l'électrolyte.

b) la récupération de nickel à partir des effluents liquide.

Traitement des effluents industriels contenant du nickel à un processus hybride comprenant de polymère de complexation-ultrafiltration-électrolyse

Un grande partie de la pollution industrielle est provoquée par la contamination des flux avec de l'eau des déchets contenant des métaux lourds dans la solution. Pour cette raison, la réglementation environnementale relative à ces polluants est de plus en plus stricte. Par exemple, le niveau des déchets acceptable d'un métal tel que le nickel dans les effluents des industries de traitement de surface est maintenant de 2 mg /l en France et pourrait être

prochainement fixé à 0,5 mg l/l si aucune norme unique n'est fixé pour les différents pays par la réglementation de l'Union européenne. En plus de normes plus strictes, il ya une importance croissante par l'industrie pour ne plus stocker leurs déchets toxiques dans les rejets certifiés. Il ya actuellement de nombreux procédés efficaces pour la purification de petits volumes de solution sans former boues d'hydroxydes métalliques. L'objectif principal de ces processus est d'obtenir un produit de déchets avec un contenu qui sera inférieure à la limite maximale imposée par la norme actuelle. Parmi ces procédés, on trouve l'électrolyse, l'utilisation de résines échangeuses d'ions, de cimentation, la précipitation et d'autres. Chacune de ces techniques ne peuvent être utilisés dans une gamme de concentration donnée, et aussi loin que nous le savons, nul ne peut traiter de grands volumes d'effluents contenant de faibles concentrations de cations métalliques à récupérer et de valoriser le métal.

La technique utilisé pour récupérer le nickel à partir des effluents liquide : il s'agit d'une étape d'électrolyse pour la récupération des métaux, précédée par une étape de concentration par ultrafiltration. En raison de la petite taille des cations métalliques, une fixation de ces ions sur les espèces macromoléculaires est effectuée pour obtenir un rejet très concentré.

Par conséquent, le processus est basé sur l'association de trois techniques: la complexation d'un cation par un macroligand, filtration du complexe à travers une membrane appropriée et d'électrolyse pour la récupération du métal.

Quelques tentatives de couplage de ces trois techniques ont déjà été entreprises, ces études ayant été principalement basée sur les deux premières étapes. Rumeau a démontré qu'il est possible de fixer des cations métalliques à l'aide d'ultrafiltration en les complexant avec macroligands organiques. Strath-mann et Yi-Chi Huang et al. a essayé aussi pour éliminer les cations en utilisant des polymères solubles dans l'eau ou des tensioactifs. Il a également été démontrée par Niessen que le nickel (II) des solutions peut être concentrée en oeuvre ce procédé en utilisant des membranes d'ultrafiltration minérales. L'objectif du travail présenté ici est le développement de conditions expérimentales intégrant les trois étapes du processus: choix des agents complexants, les conditions de pH pour la filtration, et les conditions d'électrolyse. Le Ni(II) cation a été choisie dans cette étude comme un modèle en raison de sa valeur de revente dans la situation économique actuelle. Cependant, le processus décrit pourrait être appliquée sans trop de difficulté à d'autres cations métalliques (Cu^{2+} , Zn^{2+} , etc) après que des modifications mineures. Néanmoins, il ne peut pas être appliqué à des solutions contenant des complexes stables tels que les solutions de cyanure par exemple. La première partie de l'étude a été réalisée dans un module de filtration de laboratoire, pour étudier le

comportement de différents polymères dans les médias de sel différent. Travaux ont été réalisés dans un pré pilote industriel permettant le traitement de grands volumes de solution et cela est décrit dans la deuxième partie du présent document.

5 Un processus a été étudié au niveau du laboratoire et sur une échelle pré-industrielle pour l'élimination des polluants des eaux usées industrielles contenant des cations de nickel. Cinq étapes successives sont impliqués: (1) complexation du métal par des moyens de ligands polymères; (2) ultrafiltration du complexe, qui a produit un effluent épuré et d'une solution
10 concentrée de métal complexe; (3) décomplexation par l'acidification; (4) d'ultrafiltration du concentré après acidification permettant le recyclage de l'agent complexant; (5) d'électrolyse de la solution de nickel concentré (filtrat). Un polycarboxylate et une polyéthylèneimine ont été étudiés en tant qu'agents complexants dans un pilote de laboratoire, qui conduit au rejet élevé de nickel, même en présence de sels tels que NaCl ou NaNO₃. La décomplexation de polyéthylèneimine semblait être trop lente pour être d'un intérêt pratique pour un usage
15 industriel. Les performances de plusieurs membranes différentes avec poly-carboxylate-nickel complexes ont été comparés à un projet pilote de préindustrielle et les paramètres de fonctionnement (température, pression, débit de liquide) ont été optimisés. A partir de nickel à 60 mg l⁻¹, les facteurs de concentration de volume jusqu'à 20 se sont révélés d'un intérêt pratique. L'acidification et la filtration du concentré accordée Ni (II) des solutions qui peuvent
20 être facilement électrolysée tandis que l'agent complexant peut être recyclé vers le début du processus.

LA RECUPERATION DU NICKEL

Notre travail est totalement différent à ces procédés précédents, et a pour objectif la
25 récupération de nickel à partir des effluents industriels solides sous forme d'une boue issue des bains de dé-nickelage des pièces en acier.

Les bains de dé-nickelage industriel des aciers sont composés essentiellement du nitrate et de nitrite de sodium pour favoriser l'oxydation de nickel déposé sur les surfaces fixées dans l'anode.

30 La récupération de nickel à partir des déchets industriels est un objectif très recherché, pour au moins deux raisons : la première est de trouver une source de ce métal qui devient de plus en plus rare, et la deuxième est de protéger l'environnement puisque le nickel est parmi les métaux lourds qui posent des problèmes environnementaux (la concentration de nickel dans les effluents ne doit pas passer 2 mg/L).

Notre méthode se base sur le principe la précipitation sélective.

Dans un premier temps on attaque la boue par une solution d'acide concentré sous agitation pour transformer la boue, de l'état insoluble à l'état soluble dans l'eau (transformation de l'hydroxyde fer et de nickel en ion Fe^{3+} et Ni^{2+}), et par la suite on précipite le fer par augmentation de pH. L'hydroxyde de fer formé est éliminé par filtration. Le filtrat récupéré est à base de chlorure de nickel, en suite on augmente encore le pH jusqu'à une valeur qui permet de précipiter le nickel en hydroxyde.

La filtration ou l'évaporation de l'eau permettent d'obtenir le nickel respectivement sous forme d'hydroxyde ou de chlorure de nickel NiCl_2 .

Nos résultats sont confirmés par la détermination du taux en impuretés. La poudre est analysée par la méthode diffraction des rayons X (DRX) après la calcination de cette poudre à 300°C pendant 12Heures.

REVENDEICATIONS

1°) Procédé de recyclage de Nickel, caractérisé par la récupération de nickel à partir d'une
5 boue issue d'un bain de dé nickelage alcalin sous deux forme :

Ionique : Chlorure de nickel, Sulfate de nickel.

Métallique : Nickel métal.

2°) le procédé selon la revendication 1 : caractérisé en ce que le nickel est récupéré à partir de
10 la boue décantée dans le bain de dé-nickelage alcalin, (procédé de précipitation sélective).

3°) Procédé selon la revendication 1 : caractérisé en ce que l'hydroxyde de fer et de nickel
sont transformés en ion Fe^{3+} et Ni^{2+} et l'élimination du fer par augmentation de pH sous
15 agitation.

15

20

25

30

35

40