

(12) BREVET D'INVENTION

(11) N° de publication : **MA 61496 A1** (51) Cl. internationale : **C22B 23/00; C01G 53/10**

(43) Date de publication :
30.11.2023

(21) N° Dépôt :
61496

(22) Date de Dépôt :
06.06.2022

(30) Données de Priorité :
15.07.2021 CN 202110799807.6

(86) Données relatives à la demande internationale selon le PCT:
PCT/CN2022/097188 06.06.2022

(71) Demandeur(s) :

- **GUANGDONG BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD., No.6, Zhixin Avenue, Leping Town, Sanshui District, Foshan City, Guangdong 528137 (CN)**
- **HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD., No. 508, East Jinning Road, Hi-Tech Zone Ningxiang Changsha, Hunan 410600 (CN)**
- **HUNAN BRUNP EV RECYCLING CO., LTD., No. 018 Jinsha East Road, Jinzhou New District Changsha, Hunan 410600 (CN)**

(72) Inventeur(s) :
YU, Haijun ; XIE, Yinghao ; ZHANG, Xuemei ; LI, Changdong ; LI, Aixia

(74) Mandataire :
SABA & CO.,TMP

(54) Titre : **PROCÉDÉ DE PRÉPARATION DE SULFATE DE NICKEL À PARTIR D'UN ALLIAGE NICKEL-FER-CUIVRE**

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de préparation de sulfate de nickel à partir d'un alliage nickel-fer-cuivre. Le procédé selon l'invention consiste : à mélanger, dans un environnement d'oxygène à haute pression, un matériau concassé d'alliage nickel-fer-cuivre, de l'ammoniaque, du sulfate d'ammonium, ainsi qu'un agent d'aide à la corrosion, à effectuer une lixiviation, puis à réaliser une séparation solide-liquide sur la bouillie lixiviée, à ajouter un précipitant dans un filtrat, et à réaliser une distillation d'ammoniac pour obtenir un lixiviat contenant du nickel ; puis à ajouter un agent d'extraction dans le lixiviat contenant du nickel afin d'extraire le nickel pour obtenir une phase organique d'extraction contenant du nickel ; et à ajouter de l'acide sulfurique dans la phase organique d'extraction contenant du nickel pour effectuer une réextraction du nickel afin d'obtenir une solution de sulfate

de nickel. Selon l'invention, l'alliage nickel-fer-cuivre est séparé au moyen des différentes propriétés du nickel et du fer, le nickel est dissous dans un complexe hexamine du nickel, le fer ne peut pas être dissous et demeure dans un solide, après collecte du filtrat, le précipitant est ajouté et une distillation d'ammoniac est effectuée pour éliminer le cuivre, l'ammoniaque est recyclée, et les ions cuivre réagissent avec le précipitant pour générer un précipité de sulfure de cuivre. Ainsi, le cuivre contenu dans le filtrat est éliminé, et la pureté du sulfate de nickel est encore améliorée.

Abrégé

La présente invention concerne un procédé de préparation de sulfate de nickel à partir d'un alliage nickel-fer-cuivre. Le procédé consiste à: dans un environnement d'oxygène à haute pression, mélanger un matériau broyé d'alliage nickel-fer-cuivre, de l'ammoniac aqueux, du sulfate d'ammonium et un agent corrosif, lixivier, puis effectuer une séparation solide-liquide sur la boue lixiviée, ajouter un précipitant dans un filtrat et effectuer une distillation de l'ammoniac afin d'obtenir un lixiviat contenant du nickel ; ajouter un extractant dans le lixiviat contenant du nickel pour extraire le nickel afin d'obtenir une phase organique d'extraction contenant du nickel ; et ajouter de l'acide sulfurique dans la phase organique d'extraction contenant du nickel pour effectuer une rétro-extraction du nickel afin d'obtenir une solution de sulfate de nickel. Selon la présente invention, l'alliage nickel-fer-cuivre est séparé en utilisant les différentes propriétés du nickel et du fer, le nickel est dissous dans un complexe d'hexamine de nickel, le fer ne peut pas être dissous et continue à rester dans un solide, après que le filtrat soit collecté, le précipitant est ajouté et la distillation de l'ammoniac est effectuée pour retirer le cuivre, l'ammoniac aqueux est recyclé, et les ions de cuivre réagissent avec le précipitant pour générer un précipité de sulfure de cuivre, et ainsi, le cuivre dans le filtrat est retiré, et la pureté du sulfate de nickel est encore améliorée.

**PROCÉDÉ DE PRÉPARATION DE SULFATE DE NICKEL À PARTIR D'UN ALLIAGE
NICKEL-FER-CUIVRE**

DOMAINE TECHNIQUE

- 5 La présente invention concerne le domaine de la technologie métallurgique, et plus particulièrement un procédé de préparation de sulfate de nickel à partir d'un alliage de nickel, fer et cuivre.

CONTEXTE

- La formule moléculaire du sulfate de nickel est $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, celui-ci peut être classé comme un sel de nickel faisant partie du nickel primaire, mais il n'est pas équivalent au sel de nickel qui couvre le sulfate de nickel. Le sulfate de nickel se présente sous trois formes: anhydride, hexahydrate et heptahydrate, et la plupart des produits commerciaux se présentent sous la forme d'hexahydrate. Dans l'industrie de la galvanoplastie, le sulfate de nickel est le principal sel de nickel pour la galvanoplastie et le nickel chimique. Il est largement utilisé dans les industries manufacturières telles que les machines, les instruments, les compteurs, les dispositifs médicaux et les appareils ménagers. Le sulfate de nickel de qualité batterie est une source de nickel métal dans un matériau ternaire, et une batterie ternaire au lithium est une source d'énergie pour les véhicules électriques à nouvelle énergie qui se développent rapidement à l'heure actuelle. Étant donné que le niveau de nickel contenu dans les batteries ternaires au lithium détermine directement la capacité de charge d'une batterie, le développement de batteries ternaires au lithium à haute teneur en nickel est une tendance générale.

- Les principales matières premières du sulfate de nickel comprennent la matte à haute teneur en nickel, les produits intermédiaires de l'hydrométallurgie du nickel, les briquettes de nickel/poudres de nickel, les déchets de nickel, etc. Le procédé de préparation du sulfate de nickel peut être divisé en plusieurs types : 1) le minerai de sulfure de nickel est soumis à une pyrométallurgie et à une lixiviation acide atmosphérique pour produire une matte à haute teneur en nickel, puis le sulfate de nickel est produit ; 2) le sulfate de nickel est produit par lixiviation acide de produits intermédiaires de l'hydrométallurgie de la latérite de nickel, tels que l'hydroxyde de nickel et de cobalt fondu, ou un hydroxyde de nickel acheté; 3) le nickel pur (tel que les plaques de nickel, les briquettes de nickel/poudres de nickel) est dissous à l'acide et

crystallisé pour obtenir des cristaux de sulfate de nickel brut, qui sont dissous et débarrassés des impuretés, puis concentrés pour préparer des cristaux de sulfate de nickel de qualité batterie ; 4) une latérite de nickel RKEF est utilisée pour produire du ferronickel, qui est ensuite soumis à un soufflage de convertisseur et à une lixiviation acide sous pression pour produire une matte à haute teneur en nickel, qui à son tour permet de préparer du sulfate de nickel ; et 5) les déchets sont utilisés comme matières premières pour préparer du sulfate de nickel. Parmi les déchets contenant du nickel, les déchets de galvanoplastie, les catalyseurs, les déchets de batteries et les déchets d'alliages peuvent tous être utilisés pour récupérer le nickel.

Avec le développement économique, la demande de cuivre et de nickel augmente progressivement, alors que les ressources en cuivre et en nickel diminuent d'année en année et seront inévitablement épuisées. Afin d'atténuer la pression exercée par l'insuffisance des ressources, l'utilisation globale des ressources secondaires fera l'objet d'une attention de plus en plus grande.

Dans la fusion des métaux non ferreux, le cuivre et le nickel sont souvent mélangés, ainsi qu'une grande quantité de fer. La composition des alliages nickel-cuivre-fer est généralement de 5 à 55 % de Fe, de 10 à 45 % de Cu et de 3 à 45 % de Ni. Dans l'industrie, les procédés pyrométallurgiques ou hydrométallurgiques sont généralement utilisés pour séparer les métaux tels que le cuivre, le nickel, le fer et autres, puis les métaux sont purifiés. Ces procédés présentent généralement des problèmes tels que des coûts de production élevés, un long processus, une pollution environnementale importante, un faible rendement, etc.

Dans le même temps, les déchets d'alliages nickel-cuivre-fer, qui comprennent principalement les déchets générés lors de l'usinage, les déchets générés lors de la fusion et les composants et pièces d'alliage endommagés dans les secteurs industriels, augmentent d'année en année. En outre, la composition chimique actuelle des déchets d'alliages circulant sur le marché national est principalement composée de nickel, de cuivre et de fer. Le renforcement de l'utilisation de ces ressources aura sans aucun doute un effet positif sur la réduction de la pression exercée sur les ressources en nickel et en cuivre. Toutefois, le procédé actuel d'utilisation des déchets d'alliage consiste à ajouter ces déchets d'alliage en tant qu'élément d'alliage dans le processus de sa fabrication après classification, ce qui présente un faible taux d'utilisation et des performances économiques médiocres.

RESUME

La présente invention vise à résoudre au moins l'un des problèmes techniques susmentionnés existant dans l'art antérieur. En conséquence, la présente invention propose un procédé de préparation de sulfate de nickel à partir d'un alliage nickel-fer-cuivre, qui permet de préparer un sulfate de nickel de qualité batterie, et qui présente les avantages d'un processus court, d'une

5

faible consommation de matériaux auxiliaires, d'un rendement élevé en nickel, etc.

Selon un aspect de la présente invention, un procédé de préparation de sulfate de nickel à partir d'un alliage nickel-fer-cuivre est proposé, comprenant les étapes suivantes:

Etape 1: le mélange d'un alliage de nickel-fer-cuivre broyé, d'eau ammoniacquée, de sulfate d'ammonium et d'un agent anticorrosion dans un environnement d'oxygène à haute pression pour la lixiviation;

10

Etape 2: la mise en œuvre d'une séparation solide-liquide sur une boue obtenue par lixiviation à l'étape 1 pour obtenir un premier filtrat et un premier résidu, l'ajout d'un précipitant au premier filtrat, puis la distillation de l'ammoniac, et enfin la mise en œuvre d'une filtration pour obtenir

15

une solution de lixiviation contenant du nickel ; et

Etape 3: l'ajout d'un agent d'extraction dans la solution de lixiviation contenant du nickel pour extraire le nickel, laisser reposer le système et le séparer pour obtenir une phase organique extraite contenant du nickel, puis l'ajout d'acide sulfurique dans la phase organique extraite contenant du nickel pour effectuer une rétro-extraction du nickel afin d'obtenir une solution de sulfate de nickel.

20

Dans certains modes de réalisation de la présente invention, à l'étape 2, le premier résidu est mélangé avec de l'eau ammoniacquée, du sulfate d'ammonium et un agent corrosif pour une deuxième phase de lixiviation, puis un deuxième résidu et un deuxième filtrat sont obtenus par séparation solide-liquide, et le deuxième filtrat est soumis à nouveau à la lixiviation à l'étape 1.

Dans certains modes de réalisation de la présente invention, à l'étape 2, le deuxième résidu est mélangé avec de l'eau ammoniacale, du sulfate d'ammonium et un agent anticorrosion pour une troisième phase de lixiviation, puis un troisième résidu et un troisième filtrat sont obtenus par une séparation solide-liquide, et le troisième filtrat est soumis à nouveau à la lixiviation à l'étape 1 ou à la deuxième phase de lixiviation, et le troisième résidu est lavé pour obtenir un résidu

25

ferrugineux. Grâce au processus de lixiviation en plusieurs étapes, la lixiviation répétée peut augmenter le rendement en nickel tout en maintenant le fer dans le solide en permanence.

5 Dans certains modes de réalisation de la présente invention, l'auxiliaire de corrosion est au moins l'un des éléments suivants: le sulfure d'ammonium, le persulfate ou le thiosulfate d'ammonium. L'utilisation de sulfure d'ammonium et de thiosulfate d'ammonium comme adjuvants de corrosion peut réduire la dissolution du cuivre pendant le processus de lixiviation, et l'utilisation de persulfate peut oxyder rapidement le nickel métallique et accélérer la dissolution.

10 Dans certains modes de réalisation de la présente invention, à l'étape 1, le rapport molaire entre l'azote dans l'eau ammoniaquée et le sulfate d'ammonium est de (0,1-20):1 ; la concentration molaire totale de l'azote dans l'eau ammoniaquée et le sulfate d'ammonium est de 8 mol/L à 15 mol/L.

15 Dans certains modes de réalisation de la présente invention, à l'étape 1, la pression de la lixiviation est comprise entre 2,5 MPa et 4,0 MPa, et la température de la lixiviation est comprise entre 50°C et 65°C. En outre, la durée de la lixiviation est de 6 à 8 heures.

Dans certains modes de réalisation de la présente invention, à l'étape 2, le précipitant est au moins l'un des éléments suivants : thiosulfate, sulfure de sodium ou sulfure d'ammonium. Le cuivre peut être retiré en profondeur par l'ajout d'un précipitant, et l'équation de réaction pour le retrait du cuivre est la suivant:

20 $\text{Cu}^{2+} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{CuS} + 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$, et $\text{Cu}^{2+} + \text{S}^{2-} = \text{CuS}$.

Dans certains modes de réalisation de la présente invention, à l'étape 2, un gaz contenant de l'ammoniac produit par la distillation de l'ammoniac est condensé pour préparer de l'eau ammoniacale à recycler, et le précipité généré dans le processus de distillation de l'ammoniac est utilisé pour retirer le cuivre.

25 Dans certains modes de réalisation de la présente invention, la pression de la deuxième phase de lixiviation est comprise entre 3,5 MPa et 6,0 MPa, et la température de la deuxième phase de lixiviation est comprise entre 60°C et 75°C. En outre, la durée de la lixiviation est de 3 à 4 heures.

Dans certains modes de réalisation de la présente invention, la pression de la troisième phase de

lixiviation est comprise entre 5,5 MPa et 7,0 MPa, et la température de la troisième phase de lixiviation est comprise entre 70°C et 85°C. En outre, la durée de la lixiviation est de 3 à 4 heures.

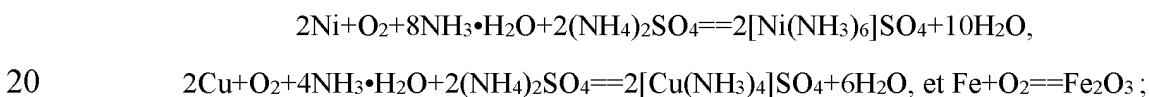
Dans certains modes de réalisation de la présente invention, à l'étape 3, l'agent d'extraction est au moins l'un des produits suivants: P204, P507, DEHPA ou Cyanex272.

Dans certains modes de réalisation de la présente invention, à l'étape 3, la phase organique extraite obtenue par la rétro-extraction du nickel peut être re-saponifiée et recyclée.

Dans certains modes de réalisation de la présente invention, à l'étape 3, la concentration d'acide sulfurique est de 3 mol/L à 5 mol/L.

10 Un mode de réalisation préféré de la présente invention a au moins les effets bénéfiques suivants.

1. Dans la présente invention, l'alliage nickel-fer-cuivre est oxydé et dissous par l'ammoniac dans des conditions d'oxygène à haute pression et d'ammoniac, à l'aide d'un agent anticorrosion. Ce procédé permet de séparer l'alliage nickel-fer-cuivre en fonction des différentes propriétés du nickel et du fer, le nickel étant dissous sous la forme d'un complexe hexaminé de nickel, et une partie du cuivre étant dissoute sous la forme d'un complexe tétraminé de cuivre, tandis que le fer ne peut pas être dissous et reste dans le solide. L'équation de réaction du processus de lixiviation est la suivante:



En outre, après la collecte du filtrat, un précipitant est ajouté et l'ammoniac est distillé pour retirer le cuivre. Au cours de ce processus, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3$, la distillation de l'ammoniac favorise l'ionisation des ions cuivre, l'eau ammoniacale est recyclée et les ions cuivre réagissent avec le précipitant pour former un précipité de sulfure de cuivre, retirant ainsi le cuivre dans le filtrat, ce qui facilite la séparation du nickel au cours de l'extraction ultérieure et améliore encore la pureté du sulfate de nickel.

2. La présente invention fournit un procédé court, améliorant d'une façon significative le rendement en nickel. Le sulfate de nickel est directement synthétisé en une seule étape à partir

d'alliages nickel-fer-cuivre, ainsi la pureté du produit de sulfate de nickel obtenu peut atteindre une pureté de qualité batterie, ce qui non seulement réduit le coût d'investissement, mais également le processus de réaction a une faible consommation d'énergie et une faible consommation de matériaux auxiliaires et convient à la production d'industrialisation. La présente invention peut être largement utilisée dans le processus de production de sulfate de nickel, en particulier dans la production de sulfate de nickel de qualité batterie à partir d'alliages nickel-fer-cuivre.

BREVE DESCRIPTION DES DESSINS

La présente invention sera décrite plus en détail ci-dessous en référence au dessin et aux exemples ci-joints.

La figure 1 montre un organigramme de processus de l'exemple 1 de la présente invention.

DESCRIPTION DETAILLEE

Ci-après, le concept de la présente invention et les effets techniques produits seront décrits clairement et complètement en référence aux exemples, afin de bien comprendre le but, les caractéristiques et les effets de celle-ci. Il est évident que les exemples décrits ne forment qu'une partie des exemples de la présente invention et non la totalité, et d'autres exemples obtenus par l'homme du métier sur la base de ces exemples sans efforts créatifs entrent dans le champ de protection de celle-ci.

Exemple 1

Dans cet exemple, un sulfate de nickel de qualité batterie a été préparé par lixiviation à l'ammoniac à haute pression d'un alliage nickel-fer-cuivre, en référence à la figure 1, selon le processus spécifique suivant:

Etape 1: 100 g d'alliage nickel-fer-cuivre ayant une composition de : 33,99% de nickel, 47,35% de fer et 18,66% de cuivre ont été broyés en poudres ; dans un environnement fermé d'oxygène à haute pression, 10 L de mélange d'eau ammoniacale et de sulfate d'ammonium ont été ajoutés à l'alliage nickel-fer-cuivre broyé, dans lequel le rapport molaire de l'azote dans l'eau ammoniacale et le sulfate d'ammonium était de 3,3:1, et la concentration molaire totale d'azote dans l'eau ammoniacale et le sulfate d'ammonium était de 15 mol/L, et 15 g de sulfure d'ammonium comme aide à la corrosion ont été ajoutés pour effectuer une lixiviation de

première étape, dans laquelle la pression était de 2,5 MPa, la température de 50°C et la durée de 8 h;

5 Etape 2 : une séparation solide-liquide a été effectuée sur une boue obtenue par lixiviation à l'étape 1 pour obtenir un premier filtrat et un premier résidu; du thiosulfate a été ajouté au premier filtrat, puis ce dernier a été soumis à un procédé de récupération du cuivre par distillation de l'ammoniac; après filtration, le filtrat a été soumis à un processus d'extraction, et le précipité de sulfure de cuivre produit a été envoyé à une usine de cuivre pour traitement;

10 Etape 3: le nickel a été extrait avec un extractant P204, laissé au repos puis séparé pour obtenir une phase organique contenant du nickel et un raffinat contenant des impuretés ; le nickel a été ré-extrait de la phase organique contenant du nickel avec une solution de H₂SO₄ à 3 mol/L pour obtenir une solution de sulfate de nickel de qualité batterie;

15 Etape 4: 2 L de mélange d'eau ammoniacale et de sulfate d'ammonium (dont la composition est la même qu'à l'étape 1) et 3 g de sulfure d'ammonium ont été ajoutés au premier résidu, qui a ensuite été soumis à une deuxième phase de lixiviation dans un environnement d'oxygène à haute pression ; la pression de la deuxième phase de lixiviation était de 5. 0 MPa, sa durée de 3,5 h et sa température de 65 °C ; un deuxième résidu et un deuxième filtrat ont ensuite été obtenus par filtration, et le deuxième filtrat a été soumis de nouveau au processus de lixiviation de la première étape ; et

20 Etape 5: 1 L de mélange d'eau ammoniacale et de sulfate d'ammonium (dont la composition est identique à celle de l'étape 1) et 2 g de sulfure d'ammonium ont été ajoutés au deuxième résidu, qui a ensuite été soumis à une troisième phase de lixiviation dans un environnement d'oxygène à haute pression ; la pression de la troisième phase de lixiviation était de 5. 5 MPa, sa durée de 4 h et sa température de 70°C ; ensuite, un troisième résidu et un troisième filtrat ont été obtenus par filtration, et le troisième filtrat a été soumis à nouveau au processus de lixiviation de première
25 étape ou celle de deuxième étape, et le troisième résidu a été lavé afin d'obtenir un résidu de fer.

Les 32,76 g (calculés en nickel) de sulfate de nickel ont été obtenus, ce qui permet de constater que le taux de lixiviation du nickel était de 96,38 %.

Exemple 2

Dans cet exemple, un sulfate de nickel de qualité batterie a été préparé par lixiviation à

l'ammoniac à haute pression d'un alliage nickel-fer-cuivre selon le processus spécifique suivant:

Etape 1: 100 g d'alliage nickel-fer-cuivre ayant une composition de: 42.36% de nickel, 46.19% de fer et 11.45% de cuivre ont été broyés en poudres; dans un environnement fermé d'oxygène à haute pression, 7 L de mélange d'eau ammoniacale et de sulfate d'ammonium ont été ajoutés à l'alliage nickel-fer-cuivre broyé, dans lequel le rapport molaire de l'azote dans l'eau ammoniacale et le sulfate d'ammonium était de 3.6:1, et la concentration molaire totale d'azote dans l'eau ammoniacale et le sulfate d'ammonium était de 10 mol/L, et 17 g de thiosulfate d'ammonium comme aide à la corrosion ont été ajoutés pour effectuer une lixiviation de première étape, dans laquelle la pression était de 4.0 MPa, la température de 65°C et la durée de 6 h;

Etape 2 : une séparation solide-liquide a été effectuée sur une boue obtenue par lixiviation à l'étape 1 pour obtenir un premier filtrat et un premier résidu; du thiosulfate a été ajouté au premier filtrat, puis ce dernier a été soumis à un procédé pour retrait du cuivre par distillation à l'ammoniac; après filtration, le filtrat a été soumis à un processus d'extraction, et le précipité de sulfure de cuivre produit a été envoyé à une usine de cuivre pour traitement;

Etape 3: le nickel a été extrait avec un extractant P204, laissé au repos puis séparé pour obtenir une phase organique contenant du nickel et un raffinat contenant des impuretés ; le nickel a été ré-extrait de la phase organique contenant du nickel avec une solution de H₂SO₄ à 4 mol/L pour obtenir une solution de sulfate de nickel de qualité batterie;

Etape 4: un mélange d'eau ammoniacale-sulfate d'ammonium et de 7 g de thiosulfate d'ammonium ont été ajoutés au premier résidu, qui a ensuite été soumis à une deuxième phase de lixiviation dans un environnement d'oxygène à haute pression ; la pression de la deuxième phase de lixiviation était de 3.5 MPa, sa durée de 4 h et sa température de 60°C; un deuxième résidu et un deuxième filtrat ont ensuite été obtenus par filtration, et le deuxième filtrat a été soumis de nouveau au processus de lixiviation de la première étape ; et

Etape 5: un mélange d'eau ammoniacale-sulfate d'ammonium et de 3 g de thiosulfate d'ammonium ont été ajoutés au premier résidu, qui a ensuite été soumis à une troisième phase de lixiviation dans un environnement d'oxygène à haute pression; la pression de la troisième phase de lixiviation était de 7.0 MPa, sa durée de 3 h et sa température de 85°C; ensuite, un troisième résidu et un troisième filtrat ont été obtenus par filtration, et le troisième filtrat a été soumis à nouveau au processus de lixiviation de première étape ou celle de deuxième étape, et

le troisième résidu a été lavé afin d'obtenir un résidu de fer.

Les 41.10 g (calculés en nickel) de sulfate de nickel ont été obtenus, ce qui permet de constater que le taux de lixiviation du nickel était de 97.02%.

Exemple 3

- 5 Dans cet exemple, un sulfate de nickel de qualité batterie a été préparé par lixiviation à l'ammoniac à haute pression d'un alliage nickel-fer-cuivre selon le processus spécifique suivant:

Etape 1: 100 g d'alliage nickel-fer-cuivre ayant une composition de: 10.58% de nickel, 45.74% de fer et 43.68% de cuivre ont été broyés en poudres; dans un environnement fermé d'oxygène à haute pression, 5 L de mélange d'eau ammoniacale et de sulfate d'ammonium ont été ajoutés à
10 l'alliage nickel-fer-cuivre broyé, dans lequel le rapport molaire de l'azote dans l'eau ammoniacale et le sulfate d'ammonium était de 2.4:1, et la concentration molaire totale d'azote dans l'eau ammoniacale et le sulfate d'ammonium était de 8 mol/L, et 5 g de persulfate en tant qu'aide à la corrosion ont été ajoutés pour effectuer une lixiviation de première étape, dans laquelle la pression était de 3.0 MPa, la température de 55°C et la durée de 7 h;

- 15 Etape 2 : une séparation solide-liquide a été effectuée sur une boue obtenue par lixiviation à l'étape 1 pour obtenir un premier filtrat et un premier résidu; 46.8 g de sulfure d'ammonium a été ajouté au premier filtrat, puis ce dernier a été soumis à un procédé pour le retrait du cuivre par distillation à l'ammoniac; après filtration, le filtrat a été soumis à un processus d'extraction, et le précipité de sulfure de cuivre produit a été envoyé à une usine de cuivre pour traitement;

- 20 Etape 3: le nickel a été extrait avec un extractant P204, laissé au repos puis séparé pour obtenir une phase organique contenant du nickel et un raffinat contenant des impuretés ; le nickel a été ré-extrait de la phase organique contenant du nickel avec une solution de H₂SO₄ à 5 mol/L pour obtenir une solution de sulfate de nickel de qualité batterie;

- 25 Etape 4: un mélange d'eau ammoniacale-sulfate d'ammonium et de 8 g de persulfate ont été ajoutés au premier résidu, qui a ensuite été soumis à une deuxième phase de lixiviation dans un environnement d'oxygène à haute pression ; la pression de la deuxième phase de lixiviation était de 6.0 MPa, sa durée de 3 h et sa température de 75°C; un deuxième résidu et un deuxième filtrat ont ensuite été obtenus par filtration, et le deuxième filtrat a été soumis de nouveau au processus de lixiviation de la première étape ; et

Etape 5: un mélange d'eau ammoniacale-sulfate d'ammonium et de 10 g de persulfate ont été ajoutés au premier résidu, qui a ensuite été soumis à une troisième phase de lixiviation dans un environnement d'oxygène à haute pression; la pression de la troisième phase de lixiviation était de 6.0 MPa, sa durée de 3.5 h et sa température de 80°C; ensuite, un troisième résidu et un

5 troisième filtrat ont été obtenus par filtration, et le troisième filtrat a été soumis à nouveau au processus de lixiviation de première étape ou celle de deuxième étape, et le troisième résidu a été lavé afin d'obtenir un résidu de fer.

Les 10.15 g (calculés en nickel) de sulfate de nickel ont été obtenus, ce qui permet de constater que le taux de lixiviation du nickel était de 95.98%.

10 Les modes de réalisation de la présente invention sont décrits en détail ci-dessus en référence aux dessins qui l'accompagnent, mais la présente invention n'est pas limitée aux modes de réalisation susmentionnés, et diverses modifications peuvent être apportées sans s'écarter du concept de celle-ci dans le cadre des connaissances possédées par les personnes ayant des

15 modes de réalisation de la présente invention peuvent être combinés entre eux, à condition qu'il n'y ait pas de conflit.

REVENDEICATIONS:

1. Un procédé pour la préparation de sulfate de nickel à partir d'un alliage nickel-fer-cuivre, comprenant les étapes suivantes:

5 Etape 1: le mélange d'un alliage de nickel-fer-cuivre broyé, d'eau ammoniacuée, de sulfate d'ammonium et d'un agent anticorrosion dans un environnement d'oxygène à haute pression pour la lixiviation;

10 Etape 2: la mise en œuvre d'une séparation solide-liquide sur une boue obtenue par lixiviation à l'étape 1 pour obtenir un premier filtrat et un premier résidu, l'ajout d'un précipitant au premier filtrat, puis la distillation de l'ammoniac, et enfin la mise en œuvre d'une filtration pour obtenir une solution de lixiviation contenant du nickel ; et

15 Etape 3: l'ajout d'un agent d'extraction dans la solution de lixiviation contenant du nickel pour extraire le nickel, laisser reposer le système et le séparer pour obtenir une phase organique extraite contenant du nickel, puis l'ajout d'acide sulfurique dans la phase organique extraite contenant du nickel pour effectuer une rétro-extraction du nickel afin d'obtenir une solution de sulfate de nickel.

2. Le procédé selon la revendication 1, dans lequel à l'étape 2, le premier résidu est mélangé avec de l'eau ammoniacuée, du sulfate d'ammonium et un agent corrosif pour une deuxième phase de lixiviation, puis un deuxième résidu et un deuxième filtrat sont obtenus par séparation solide-liquide, et le deuxième filtrat est soumis à nouveau à la lixiviation à l'étape 1.

20 3. Le procédé selon la revendication 2, dans lequel à l'étape 2, ce dernier comprenant en outre le mélange du deuxième résidu avec de l'eau ammoniacale, du sulfate d'ammonium et un adjuvant de corrosion et la réalisation d'une troisième phase de lixiviation, puis la séparation solide-liquide pour obtenir un troisième résidu et un troisième filtrat, la réintroduction du troisième filtrat dans la lixiviation de l'étape 1 ou dans la deuxième phase de lixiviation, et le lavage du
25 troisième résidu pour obtenir un résidu de fer.

4. Le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel l'adjuvant de corrosion est au moins l'un des produits suivants: sulfure d'ammonium, persulfate ou thiosulfate d'ammonium.

5. Le procédé selon la revendication 1, dans lequel à l'étape 1, le rapport molaire entre l'azote

dans l'eau ammoniaquée et le sulfate d'ammonium est de (0,1-20):1 ; la concentration molaire totale de l'azote dans l'eau ammoniaquée et le sulfate d'ammonium est de 8 mol/L à 15 mol/L.

- 5 6. Le procédé selon la revendication 1, dans lequel à l'étape 1, la pression de la lixiviation est comprise entre 2,5 MPa et 4,0 MPa, et la température de la lixiviation est comprise entre 50°C et 65°C.
7. Le procédé selon la revendication 1, dans lequel à l'étape 2, le précipitant est au moins l'un des éléments suivants: thiosulfate, sulfure de sodium ou sulfure d'ammonium.
8. Le procédé selon la revendication 2, dans lequel, la pression de la deuxième phase de lixiviation est comprise entre 3,5 MPa et 6,0 MPa, et la température de la deuxième phase de lixiviation est comprise entre 60°C et 75°C.
- 10 9. Le procédé selon la revendication 3, dans lequel, la pression de la troisième phase de lixiviation est comprise entre 5,5 MPa et 7,0 MPa, et la température de la troisième phase de lixiviation est comprise entre 70°C et 85°C.
- 15 10. Le procédé selon la revendication 1, dans lequel à l'étape 3, l'agent d'extraction est au moins l'un des produits suivants: P204, P507, DEHPA ou Cyanex272.

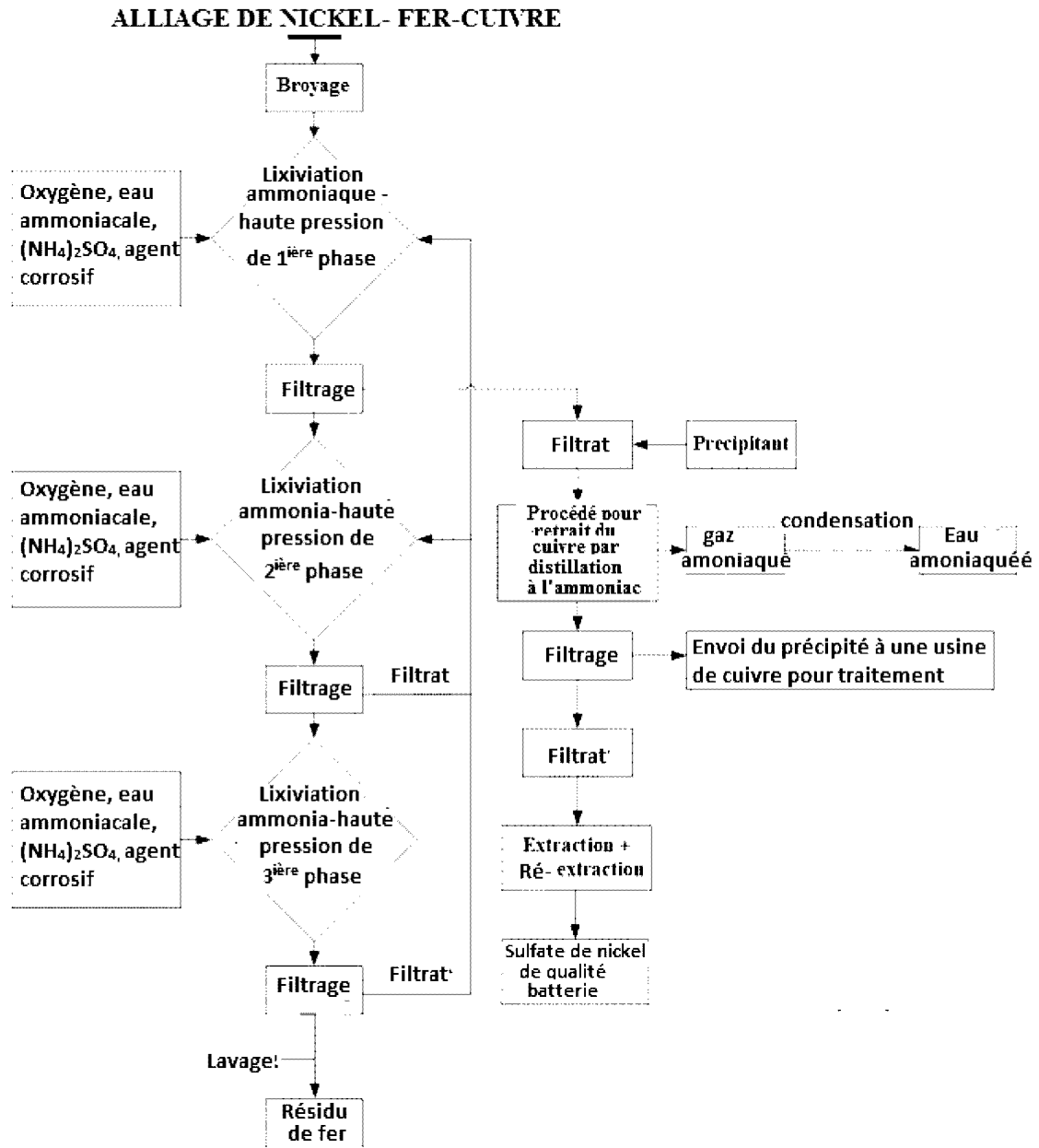
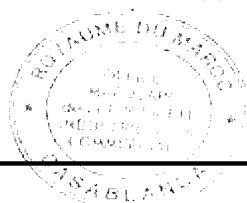


FIGURE 1

**RAPPORT DE RECHERCHE
AVEC OPINION SUR LA BREVETABILITE**
(Conformément aux articles 43 et 43.2 de la loi 17-97 relative à la
protection de la propriété industrielle telle que modifiée et complétée
par la loi 23-13)

Renseignements relatifs à la demande	
N° de la demande : 61496	Date de dépôt : 06/06/2022
	Date d'entrée en phase nationale : 21/06/2023
Déposant : GUANGDONG BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD.; HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD. & HUNAN BRUNP EV RECYCLING CO., LTD.	Date de priorité: 15/07/2021
Intitulé de l'invention : PROCÉDÉ DE PRÉPARATION DE SULFATE DE NICKEL À PARTIR D'UN ALLIAGE NICKEL-FER-CUIVRE	
Le présent document est le rapport de recherche avec opinion sur la brevetabilité établi par l'OMPIC conformément aux articles 43 et 43.2, et notifié au déposant conformément à l'article 43.1 de la loi 17-97 relative à la protection de la propriété industrielle telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.	
Les documents brevets cités dans le rapport de recherche sont téléchargeables à partir du site http://worldwide.espacenet.com , et les documents non brevets sont joints au présent document, s'il y en a lieu.	
Le présent rapport contient des indications relatives aux éléments suivants :	
Partie 1 : Considérations générales	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 1 : Base du présent rapport	
<input type="checkbox"/> Cadre 2 : Priorité	
<input type="checkbox"/> Cadre 3 : Titre et/ou Abrégé tel qu'ils sont définitivement arrêtés	
Partie 2 : Rapport de recherche	
Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité	
<input type="checkbox"/> Cadre 4 : Remarques de forme et de clarté	
<input type="checkbox"/> Cadre 5 : Défaut d'unité d'invention	
<input type="checkbox"/> Cadre 6 : Observations à propos de certaines revendications exclues de la brevetabilité	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 7 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle	
Examineur: Abdelfettah EL KADIRI	Date d'établissement du rapport : 10/11/2023
Téléphone: 212 5 22 58 64 14/00	

Partie 1 : Considérations générales**Cadre 1 : base du présent rapport**

Les pièces suivantes de la demande servent de base à l'établissement du présent rapport :

- Description
10 Pages
- Revendications
1-10
- Planches de dessin
1 Page

Partie 2 : Rapport de recherche

Classement de l'objet de la demande :

CIB : C01G 53/10

CPC : C01G 53/10, C01P 2006/80, C22B 23/00, Y02P 10/20

Plateformes et bases de données électroniques de recherche :

EPOQUENET, WPI, ScienceDirect, IEEE, ORBIT

Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	N° des revendications visées
Y	CN112941313 A (GUANGDONG BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD. ET AL.) 11 juin 2021 (2021-06-11) Le mode de réalisation 1 et la figure 1	1-10
Y	US2726934 A (SHERRITT GORDON MINES LTD.) 13 décembre 1955 (1955-12-13) Des modes de réalisation 1 et 3	1-10
Y	GB1439100 A (SHERRITT GORDON MINES LTD.) 09 juin 1976 (1976-06-09) les revendications 1 à 7	1-10
Y	GB761129 A (SHERRITT GORDON MINES LTD.) 14 novembre 1956 (1956-11-14) les revendications 1 à 6	1-10
Y	CN104651620 A (XI'AN RAREALLOYS CO., LTD.) 27 mai 2015 (2015-05-27) les revendications 1 et 8	1-10

***Catégories spéciales de documents cités :**

-« X » document particulièrement pertinent ; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
-« Y » document particulièrement pertinent ; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
-« A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
-« P » documents intercalaires ; Les documents dont la date de publication est située entre la date de dépôt de la demande examinée et la date de priorité revendiquée ou la priorité la plus ancienne s'il y en a plusieurs
-« E » Éventuelles demandes de brevet interférentes. Tout document de brevet ayant une date de dépôt ou de priorité antérieure à la date de dépôt de la demande faisant l'objet de la recherche (et non à la date de priorité), mais publié postérieurement à cette date et dont le contenu constituerait un état de la technique pertinent pour la nouveauté

Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité**Cadre 7 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle**

Nouveauté	Revendications 1-10 Revendications aucune	Oui Non
Activité inventive	Revendications aucune Revendications 1-10	Oui Non
Application Industrielle	Revendications 1-10 Revendications aucune	Oui Non

Il est fait référence aux documents suivants. Les numéros d'ordre qui leur sont attribués ci-après seront utilisés dans toute la suite de la procédure

D1 : CN112941313A
D2 : US2726934A
D3 : CN104651620A

1. Nouveauté

Aucun document de l'état de l'art cité ne divulgue les mêmes caractéristiques techniques contenues dans les revendications 1-10. Par conséquent, l'objet des revendications 1-10 est nouveau conformément à l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

2. Activité inventive

Le document D1, considéré comme l'état de la technique le plus proche de l'objet de la revendication 1, divulgue une méthode de récupération d'un alliage de ferronickel brut. La méthode de récupération comprend les étapes suivantes : (1) concassage et broyage à billes de l'alliage de ferronickel brut ; et (2) préparation d'eau ammoniacale et d'un système de sulfate d'ammonium en un lixiviat, ajout du lixiviat dans l'alliage de nickel-fer, ajout du lixiviat dans un récipient de réaction fermé, agitation, réaction pendant 30 minutes, puis introduction d'air et chauffage, dans lequel le débit d'air est de 1.5 L/min, la température est de 140 DEG C, la réaction de lixiviation à l'ammoniac dure 6 heures et, une fois la réaction terminée, on filtre pour obtenir le complexe de lixiviation du nickel et le laitier de fer ; (3) lavage du laitier de fer et ajout de poudre de carbone pour la calcination ; et (4) distillation de l'ammoniac sur le complexe de lixiviation du nickel pour obtenir une solution de sulfate de nickel avec une concentration de nickel de 55 g/L (voir l'exemple 1). La figure 1 du document D1 montre que la lixiviation à l'ammoniac est effectuée dans un environnement d'oxygène à haute pression.

Le document D2 divulgue une méthode d'extraction de métaux précieux, dans laquelle le nickel, le cuivre, le cobalt et le sulfonium de fer sont lixiviés avec une solution d'ammoniac et de sulfate d'ammonium. La méthode présente les avantages importants de traiter une

charge initiale contenant du cuivre, du nickel et/ou du cobalt pour produire un sulfure insaturé, tel qu'un polysulfate, contenant du cuivre, du nickel et/ou du cobalt, dans lequel le cuivre peut être substantiellement éliminé de la solution en chauffant la solution pour former un précipité de sulfure de cuivre (voir les exemples 1 et 3).

Le document D3 divulgue une méthode de régénération du sulfate de nickel de haute pureté à partir de déchets d'alliages à base de nickel. La méthode comprend les étapes suivantes : étape 404, séparation et élimination des ions sodium ou/et ammonium dans le raffinat riche en nickel en adoptant une méthode d'extraction pour obtenir une phase organique riche en nickel ; étape 405, réalisation d'une rétro-extraction sur la phase organique riche en nickel en utilisant de l'acide sulfurique pour obtenir une solution de sulfate de nickel, dans laquelle l'agent d'extraction est l'un ou plusieurs des agents d'extraction P507, P204 et Cyanex 272 (revendications 1 et 8).

L'objet de la revendication 1 diffère de D1 réside en ce que : (1) l'alliage de matières premières contient également du cuivre, un agent anticorrosion est utilisé pendant la lixiviation et un précipitant est ajouté ; et (2) le nickel est extrait à l'aide d'un agent d'extraction et est soumis à une contre-extraction par l'acide sulfurique.

Le choix de l'alliage nickel-fer contenant du cuivre est un choix arbitraire. En outre, le document D2 indique que le cuivre dans le lixivié peut former des précipités de sulfure de cuivre à éliminer de la solution. Sur cette base, un homme du métier envisagerait l'ajout d'un précipitant dans le premier filtrat pour former du sulfure de cuivre afin d'éliminer le cuivre ; et le document D3 indique qu'il faut extraire le nickel en utilisant un agent d'extraction et extraire inversement le nickel en utilisant de l'acide sulfurique afin d'obtenir une solution de sulfate de nickel.

Par conséquent, l'objet de la revendication 1 manque d'activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

Les caractéristiques techniques supplémentaires des revendications dépendantes 2 à 10 sont soit divulguées dans D1, D2 ou D3, soit évidentes au vu de ces documents.

Par conséquent, l'objet des revendications 2-10 manque d'activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

3. Application industrielle

L'objet de la présente invention est susceptible d'application industrielle au sens de l'article 29 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13, parce qu'il présente une utilité déterminée, probante et crédible.