



OBTENTION DE PRODUITS DE HAUTE PURETE PAR VALORISATION DE DECHETS INDUSTRIELS: OBTENTION DE POUDRE DE NICKEL METALLIQUE♦

Lăcrămioara Istrati^{1*}, Lucian Gavrilă¹, Maria Harja²,
Gabriela Ciobanu², Marius Ciocan¹

¹*Université de Bacau; Département de Génie Chimique et Alimentaire;
157 Calea Marasesti, 600115 Bacau, Roumanie*

²*Université « Gheorghe Asachi », Faculté d'Ingénierie Chimique,
71 Bd. Mangeron, Iasi, Roumanie*

*Correspondance: lacraistrati04@yahoo.com

Abstract: The preoccupation concerning recovering Ni from industrial wastes, represented by used catalysts, is opportune due to their high content of useable metal (30-40%). The paper presents researches concerning recovering Ni as metallic powder from used catalysts Ni/Al₂O₃. This catalyst, with a 39.44% Ni content, results from caprolactame manufacturing technology by phenol hydrogenation process.

Keywords: *nickel, spent catalysts, nickel powder, industrial wastes, recovery.*

Résumé : La préoccupation concernant la valorisation de nickel d'au niveau des déchets industrielles, représentées par le catalyseurs usés, c'est opportune à cause de leurs contenu en métal utile (30 - 40%). L'ouvrage présente les recherches qui concerne la valorisation du nickel sur la forme de poussière métallique provenant d'au niveau de catalyseur usée Ni/Al₂O₃.

♦ Paper presented at **COFrRoCA 2006: Quatrième Colloque Franco-Roumain de Chimie Appliquée**, 28 June – 2 July, Clermont-Ferrand, France

Ce catalyseur, avec un contenu de 39,44% Ni, résulte par la technologie de la fabrication de caprolactame par le processus de hydrogénation du phénol.

Mots clés: *nickel, catalyseur usée, poudre de nickel, déchets industrielles, valorisation.*

INTRODUCTION

La préoccupation concernant la valorisation de nickel d'au niveau des déchets industriels, représentés par les catalyseurs usés, c'est opportune à cause de leurs contenu en métal utile (30-40%) [1,2].

Pour élaborer une technologie de récupération qui va permettre l'obtention de la poussière de nickel métallique il est nécessaire à résoudre deux aspects importants: l'extraction du Ni d'au niveau de catalyseur usé et l'obtention de la poudre de nickel.

La littérature spécialisée consultée présente quelques méthodes de récupération du Ni d'au niveau des différents catalyseurs usée et les méthodes d'obtention du nickel métallique en poudre par réduction chimique.

Procèdes d'extraction acide

Ces procèdes décrivent l'extraction du Ni d'au niveau des catalyseurs de hydrogénation ,avec un contenu en Ni de 18%, avec solutions acides (HCl, HNO₃, H₂SO₄) en conditions strictement déterminées concernant la température, la concentration de l'acide, la durée. Le rendement de récupération est de 85 à 94,5% Ni [3]. Autres auteurs précisent que pour l'augmentation du rendement dans le cas de l'extraction acide on passe par la solution de l'ozone, on neutralise et le précipité obtenu on soumit au filtrage.

Un autre procédé consiste en : la calcination du catalyseur usé de Ni, la solubilisation avec HNO₃ à 80-90 °C, temps de 2-3 heures. La solution azotique résultée par l'extraction du Ni on purifie d'autres cations par la hydrolyse sélective en obtenant un azotate de nickel pur (99,9%) [4]. Autres auteurs présentent la récupération du Ni des catalyseurs usés par la réaction avec H₂SO₄ 80%, à 70°C, temps de 50 minutes. L'extraction a lieu avec un rendement de 99% [5].

Procédés d'extraction sélective

Un procédé de récupération de Ni d'au niveau de catalyseurs de reformation usés consiste par : le catalyseur usé est soumit à l'extraction sélective avec une solution ammoniacale avec un contenu de 15-23 % NH₃, à 60-90°C, pH = 7,5-9. On obtient une solution avec un contenu de Ni de 25 g/L, qui après la filtration est traitée avec de vapeurs d'eau à 120-130°C quand résulte Ni(OH)₂, a un pH = 6-7,5 [6].

Une autre méthode décrit la récupération des métaux d'au niveau des catalyseurs usés de hydrogénation par la calcination à 400-600°C, suivie par le traitement avec une solution ammoniacale de sels d'ammonium [7].

Procédés d'extraction alcaline

Ces méthodes ont les rendements élevés quand il n'existe pas la possibilité de formation de Al(OH)₃, Fe(OH)₃ qui peuvent retenir une partie de Ni séparé.

Méthodes de réduction chimique des ions de Ni à Ni métallique en poudre

A partir de ses combinaisons, le Ni métallique on obtient par une opération de réduction. Le formiate, l'acétate ou l'hydroxyde de Ni on réduit au Ni métallique avec de l'hydrogène, hydrazine ou aldéhyde formique [6]. Le sulfate de Ni est réduit au Ni métallique avec hydrazine en présence de catalyseurs (Pt ou Pd) en solution alcaline de tartrate.

L'ouvrage présente les recherches concernant la valorisation du nickel contenu au niveau du catalyseur usé Ni/Al₂O₃ sur la forme de nickel métallique en poudre.

MATERIAUX ET METHODES

Le catalyseur de nickel usé qui fait l'objet de cette récupération résulte par la technologie de fabrication de ϵ -caprolactame, concernant le processus de hydrogénation du phénol. La composition chimique du catalyseur usée est présentée dans le tableau 1.

Tableau 1. Composition chimique du catalyseur usé Ni/Al₂O₃

No.	Composant	Valeur (%)
1.	Ni	39,44
2.	Si	0,03
3.	Fe ₂ O ₃	1
4.	Cr	0,3
5.	Ca	1
6.	Mg	0,25
7.	Cu	0,03
8	Al ₂ O ₃	42,98
9.	Produits de calcination	14,82

Les recherches effectuées ont eu comme but l'élaboration d'une technologie de récupération du Ni d'au niveau de catalyseur usé sur la forme de Ni métallique en poudre. Pour la réalisation du but proposé il a été nécessaire à résoudre les aspects :

-il faut trouver une méthode d'extraction du Ni de catalyseur usé qui va permettre l'usinage de la solution pour le but établi ;

- il faut trouver une solution efficace d'obtention de la poudre métallique.

Après l'analyse des données de littérature et l'activité expérimentale on a choisit la solubilisation sélective de Ni avec de l'ammoniaque et sels d'ammonium parce que par cette méthode on obtient un carbonate basique de Ni, qui peut être facile réduit à Ni métallique en poudre. Pour la réduction de Ni à la forme de nickel métallique en poudre on a choisit pour l'utilisation de l'hydrate de hydrazine.

Les analyses du catalyseur usé et des produits obtenues sur chaque phase ont été effectuées en conformité avec les normes de travail. Pour faire l'analyse de la pureté de la poudre de nickel obtenue on a utilisé la spectroscopie en infrarouge pour détecter la liaison Ni-O et la diffraction en rayons X pour détecter la structure cristalline de NiO [8].

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Les recherches effectuées on conduit à l'obtention d'une technologie de récupération de nickel d'au niveau de catalyseur usée $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, la technologie en ayant les phases : extraction sélective du Ni de catalyseur usée ; oxydation de Fe^{2+} en Fe^{3+} ; filtration de l'amine de Ni ; obtention du carbonate basique de nickel ; obtention de la poudre de nickel métallique.

Le schéma du flux technologique de récupération de nickel d'au niveau de catalyseur usé $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ est présenté dans la figure 1.

Extraction sélective du Ni de catalyseur usé

Le catalyseur usé granulé est transformé en poudre après que on blute. Le catalyseur usé est soumis à l'extraction dans un autoclave à 150-160 °C, 24 heures, $P = 4-6 \text{ MPa}$. L'autoclave est prévu avec un system d'agitation type ancre à 54 rot/min. Sur l'échantillon de catalyseur usé (100 g) on ajoute 100 g NH_4HCO_3 , 100 g urée, on homogénéise la composition, après qu'on ajoute 500 mL solution de NH_4OH 25%, $d = 0,9 \text{ g/cm}^3$, on ferme l'autoclave et on met en fonction le system d'agitation et de chauffage.

Après l'extraction le nickel présent au niveau de catalyseur usé est transformé en complexes aminiques solubles et les autres composants du system on reste sur le catalyseur, en état solide.

Oxydation de Fe^{2+} en Fe^{3+}

Au niveau de mélange résulté après l'extraction, qui contient l'amine de nickel et le support de catalyseur non désagrégué on barbote de l'air (25 L/h) au chaud (70-80°C), pour un délai de 3 heures.

Filtration de l'amine de Ni

La suspension résultée après l'oxydation du fer, qui contient le tourteau de catalyseur non désagrégué et de l'hydroxyde de fer, est soumise à la filtration. Le tourteau de catalyseur épuisé resté sur le filtre est lavé avec une solution ammoniacale et de l'eau jusqu'au moment quand la réaction d'identification du nickel avec le diméthylglyoxime est positive.

Obtention du carbonate basique de nickel

La solution d'amine de nickel obtenue après le filtration se chauffe à 80 °C, sur agitation pendant 5-6 heures, le volume de solution restant constante par l'ajoute de l'eau. Par cette opération on réalise la décomposition de l'amine de nickel par l'élimination d'au niveau du system de l'ammoniaque. Le pH de début au niveau de la solution est de 10-11 vers la fin étant de 7 - 7,5. L'ammoniaque résulté pendant cette phase peut être récupéré.

Obtention de la poudre de nickel métallique

Le carbonate basique de nickel résulté après la filtration est transféré avec de l'eau dans un récipient. La suspension obtenue est soumise à la réduction avec une solution de hydrate de hydrazine 25 %. Au final résulte une suspension qui contient la poudre de nickel métallique qui on filtre, on lave et on sèche à 60 °C, temps de 4 heures. Le

rendement est de 98 % et la pureté de la poudre de nickel est de 98,76 %. Pour vérifier la pureté de la poudre obtenue on a suivi la présence de l'oxyde de nickel. Les méthodes utilisées ont été celles de spectroscopie en infrarouge pour détecter la liaison Ni-O et la diffraction en rayons X pour détecter la structure cristalline de NiO. Tenir compte des limites d'erreur des méthodes indiquées, la présence de l'oxyde de nickel n'a pas été mise en évidence.

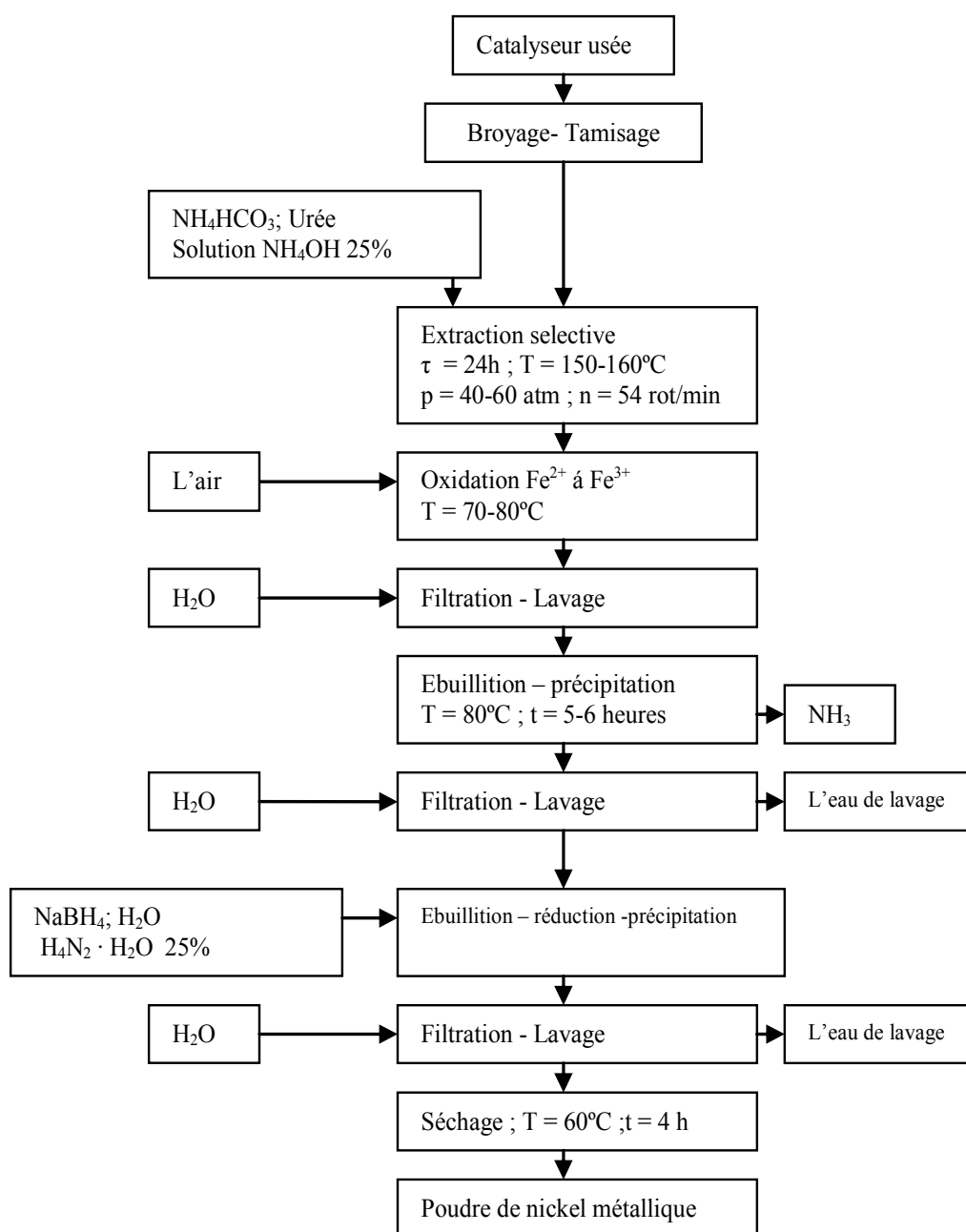


Figure 1. Schéma du flux technologique de récupération du nickel d'au niveau de catalyseur usé $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$

CONCLUSIONS

Par l'analyse des résultats obtenus on peut avoir les conclusions :

- on a élaboré un procédé de récupération du nickel usée résulté dans le processus de hydrogénation du phénol ;
- le procédé de récupération élaboré présente les avantages : les phases d'extraction et réduction ont lieu par réactions simples, avec une seule étape chacune ; le métal extrait sur forme de carbonate basique de nickel peut être facilement transformé dans une autre sel du nickel ;
- un autre avantage c'est la possibilité d'obtention d'un produit d'haute pureté, avec un contenu en nickel de 98,76 % ;
- le rendement global de récupération c'est au delà de 85 % ;

La transposition du procédé à une échelle plus élevée nécessite des études supplémentaires qu'il est nécessaires à établir avec précision les outillages et la consommation de matériaux et de l'énergie, en établissant la rentabilité du procédé.

BIBLIOGRAPHIE

1. Case, A., Garreston, G., Wiewiorowski, E.: Ten Years of Catalyst Recycling, a Step to the Future, AMAX Metals Recovery, Inc. & CRI-MET, **1998**, p. 131.
2. Molnar, L., Sinka, G., Szentgyorgyi, G. : Ni recovery from spent hydrocracking catalyst, *Hung. Teljes HU* **46**, **2005**, p. 565.
3. Garole, D.J., Sawant, A.D.: Simultaneous recovery of Ni and Al from spent reformer catalyst, *Green Pages*, vol **10**, ECO Service International, **2005**, p. 286.
4. Gavrilă, L., Istrati L., Constantin, M.M., Simion., A., Ivascan, St. : *Scientific Study & Research, Chemistry and Chemical Engineering, Biotechnology, Food Industry*, **2001**, **II** (1-2), p. 31.
5. Gavrilă, L., Istrati, L., Simion, A.: *Actes du troisième Colloque Franco-Roumain de Chimie Appliquée* (Gavrilă, L., Fînar, A., Grandclaude, P. – editeurs), Ed. Alma Mater Bacău, Ed. Tehnica-Info Chişinău, **2002**, p. 281.
6. Istrati, L.: *Thèse doctorale*, Université Gh. Asachi, Iasi, **2000**.
7. Sinka, G., Vigvari, M., Koracsi, G., Gabor, G.: Recovery of Ni from spent catalyst, *Hung. Teljes HU* **46**, pg. 556.
8. Pumnea, C.: *Tehnici speciale de analiza fizico-chimica a materialelor metalice*, Ed. Tehnica, Bucuresti, **1988**.