

CARLACH Philippe

Précipitation homogène ou polyphasique par décomplexation thermique : application à la synthèse d'hydroxydes de nickel à partir de solutions ammoniacales.

Résumé

Lorsqu'une base forte et une solution de sel de nickel sont mises en contact, il précipite une phase amorphe fibrillaire α -Ni(OH)₂ en raison de très fortes sursaturations locales, qui se transforme ensuite en plaquettes hexagonales de structure cristalline β -Ni(OH)₂. La voie de « décomplexation thermique » proposée ici consiste à préparer une solution de nickel complexé par l'ammoniaque et à libérer le cation par élévation de température : l'homogénéité thermique, plus rapide que celle de concentration, permet une sursaturation identique dans tout le volume réactif. A partir d'une étude approfondie de la thermodynamique du système Ni(II)-NH₃, plusieurs méthodes basées sur ce principe sont explorées : synthèse en système fermé, superposition d'une régulation de pH, d'un entraînement de l'ammoniac en réacteur gaz-liquide, techniques de séchage en pulvérisation ou « spray-drying ». La synthèse en système fermé à partir de solutions diluées en nickel avec excès d'ammoniaque fournit directement des cristaux de β -Ni(OH)₂, en particules microniques en forme de rose des sables. La régulation du pH par de la soude 1,5 M entretient la sursaturation et augmente le rendement, et conduit aux mêmes objets, mais plus agglomérés. Suit l'examen de précipitations à partir de solutions plus concentrées jusqu'à 0,6 M de Nickel et 6 M d'ammoniaque, avec régulation du pH 11 initial par solution de soude également plus concentrée. Pour toutes les conditions investiguées, concentrations de la solution-mère et de régulation, température, vitesse d'agitation, sel de nickel utilisé, le produit synthétisé reste l'espèce β -Ni(OH)₂. Les particules, constituées de réseaux de plaquettes, se présentent soit sous une forme creuse allongée, soit, pour des conditions plus turbulentes ou de sursaturation locale plus faible, sous forme de grains assez mono-dispersés résultant de brisures qui accélère la précipitation, de taille similaire à celle des tourbillons de Kolmogoroff 20 à 50 μ m. La superposition d'un dégazage d'ammoniaque, dans des réacteurs de laboratoire puis de dimension pilote, conduit à des particules de 10 à 20 μ m, de faible dispersion de taille et de formes arrondies moins sensibles à la brisure et plus propices au tassement dans une utilisation ultérieure. On remarque que le produit est amorphe - α -Ni(OH)₂ - en présence de carbonates, mais cristallin - β -Ni(OH)₂ en présence de chlorure. Enfin, la technique de "spray-drying" conduit à des coquilles creuses sphériques de l'ordre du micron. Finalement, des modèles cinétiques basés sur la résolution du bilan de population par la méthode des moments sont proposés pour les précipitations à partir des solutions diluées, avec association d'un modèle complet des espèces en solution, et pour celles avec solutions concentrées et régulation de pH.

Summary

Precipitation of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ by mixing a strong base and a nickel salt solution leads to amorphous fibrillar $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$, because of very strong local super-saturation, which then transforms into hexagonal platelets of crystalline $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$. The thermal route proposed here consists in preparing a solution where Ni(II) is initially as ammonia-complexes, and to release free Ni^{2+} by a temperature increase, as far as thermal homogeneity is faster achieved than concentration homogeneity. Based on a careful thermodynamic study of the system, several methods based on this technique are investigated : batch conditions, precipitation under pH control, or driven by ammonia stripping in gas-liquid reactors, spray-drying. In batch conditions with dilute Ni(II) solutions with large excess of NH_3 , crystalline $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ is obtained straight on, as micron sand-roses. With pH control thanks to 1.5 M soda, the supersaturation is maintained, leading to a better yield, and same kind of particles, but more agglomerated. From more concentrated solutions up to 0.6 M nickel and 6 M ammonia, and at a controlled pH of 11 using a more concentrated base, precipitates remain $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$, whatever are concentrations, temperature, stirring speed, nickel salt used. Particles are made of a network of platelets, either bottle-like-shaped, or, for more turbulent conditions or lower local super-saturations, as rather mono-disperse grains resulting from breakage which enhance precipitation with a size that compares to Kolmogoroff scale of turbulence - 20 μm to 50 μm . The super-imposition of ammonia stripping at laboratory then pilot scales yields 10 μm to 20 μm and mono-disperse rounded particles, that are more breakage-proof and suit for tapping in further industrial use. Their size highly decreases with stirring. The precipitate from carbonate solutions is found to be amorphous $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$, the one from chloride is crystalline $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$. Spray-drying leads to the formation of micron shells. Kinetic models based on the solution of the population balance with a method of moments are developed for precipitation from dilute nickel solutions, using a complete thermodynamic model of the species in solution, and for those from concentrated solutions and pH control.

Mots-clés : hydroxyde de nickel, précipitation, ammoniacque, décomplexation, thermique, polyphasique