

Nancy-Université

The logo for INPL (Institut National de la Bibliothèque et de l'Édition) is positioned below the university name. It features a stylized red graphic element that resembles a bracket or a stylized 'N' on the left, followed by the letters 'INPL' in a black, serif font.

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur au même titre que sa version papier. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite entraîne une poursuite pénale.

Contact SCD INPL : scdinpl@inpl-nancy.fr

LIENS

Code de la propriété intellectuelle. Articles L 122.4

Code de la propriété intellectuelle. Articles L 335.2 - L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
ECOLE DOCTORALE
Sciences et Ingénierie des Ressources, Procédés, Produits, Environnement
Laboratoire des Sciences du Génie Chimique

THESE

Présentée et soutenue le 10 décembre 2010
pour l'obtention du grade de Docteur de l'INPL

par

Romain BARBAROUX

**Développement d'un procédé hydrométallurgique
de récupération du nickel**

Directeurs de thèse : Marie-Odile SIMONNOT Professeur, INPL (EEIGM) Nancy
Guy MERCIER Professeur, INRS ETE, Québec

Composition du jury

<i>Rapporteurs :</i>	Pierre Le Cloirec	Professeur, (ENSCR), Rennes
	Roland Leduc	Professeur, Université de Sherbrooke
<i>Examineurs :</i>	Jean-Louis Morel	Professeur, INPL (LSE) Nancy
	Jean-François Blais	Professeur, INRS ETE, Québec

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier spécialement les professeurs Guy MERCIER et Marie-Odile SIMONNOT, mes directeurs de thèse, pour leur disponibilité de tout instant et l'encouragement qu'ils m'ont apporté durant mes travaux, ainsi que toute l'aide qu'ils ont pu me donner.

Je remercie également les professeurs Jean-François BLAIS et Jean-Louis MOREL pour leur appui, leur aide et leurs conseils. Je remercie particulièrement le professeur Edouard PLASARI pour son aide précieuse et ses conseils.

Je remercie les professeurs Pierre LE CLOIREC et Roland LEDUC d'avoir accepté d'évaluer ce travail.

Je dois également une grande reconnaissance au personnel de l'INRS-ETE, en particulier Myriam CHARTIER, Vincent TAILLARD, Margot THOUVENIN (stagiaire) ainsi que du LRGP de Nancy, en particulier Steve PONTVIANNE et Marie-Noëlle PONS pour leur dévouement à leur travail qui leur fait honneur.

Je remercie Jean Robert GNEPE, Dikenane KOMBILA et Julien LEMAIRE pour leur soutien et je leur souhaite bonne chance pour la suite.

Enfin, j'aimerais aussi remercier tout particulièrement ma mère, Jacky ainsi que toute ma famille mais aussi Florence pour le soutien moral et l'aide qu'ils m'ont apportés durant mes études. Je garde une pensée pour mon père.

RÉSUMÉ

Ce projet s'inscrit dans une série de travaux conduits par les chercheurs de l'INRS-Eau, Terre et Environnement, de chercheurs de l'université de Nancy et, plus particulièrement, le LRGP et le LSE et des chercheurs de l'université de Tirana en Albanie. Le but de ce projet est le développement d'une filière originale d'extraction du nickel (Ni) par l'utilisation de la plante hyperaccumulatrice *Alyssum murale*, endémique des sols de serpentine d'Albanie et de la valorisation de ce nickel via la production d'un produit commercialisable sur le marché.

Dans le cadre de ce projet, les travaux ont d'abord porté sur le choix du matériel d'extraction du Ni. Un premier choix s'est porté sur une solubilisation du Ni directement à partir de la masse sèche de la plante *Alyssum murale*. L'autre choix, déjà testé dans la littérature, s'est porté sur une solubilisation du Ni à partir des cendres de la plante *Alyssum murale*. L'autre partie de ce travail traitera des méthodes hydrométallurgiques utilisées pour traiter le lixiviat afin d'en extraire sélectivement le Ni sous une forme directement commercialisable.

Les sols de serpentine issus de l'altération des roches ultramafiques contiennent de large concentration en métaux de valeur comme le nickel avec des teneurs variant entre 3 et 8 g/kg. Ce nickel n'est néanmoins pas en concentration suffisante pour être exploité par l'industrie minière et métallurgique qui demande des teneurs en nickel supérieures à 30 g/kg.

La plante *Alyssum murale* peut extraire des sols de serpentine et concentrer dans ses tissus de fortes concentrations en Ni. Des essais de solubilisation du Ni ont été menés sur des graines de cette plante par le biais d'une lixiviation chimique utilisant un acide à faible coût: l'acide sulfurique. Les essais expérimentaux ont fait la démonstration de la lixiviation des graines

broyées finement d'*Alyssum murale* dans une solution de H_2SO_4 0.5 M à une température de 90°C pendant un temps de 120 min et permettait d'extraire $97.0 \pm 6.8\%$ du Ni total. L'utilisation d'un système de contre-courant à trois étapes permet avec les mêmes paramètres de lixiviation une solubilisation quasi-totale de $99.0 \pm 0.3\%$ du Ni contenu dans les graines d'*Alyssum murale*.

Ainsi, une série de travaux a eu pour but de tester différentes techniques de raffinage du Ni à partir du lixiviat produit. Un mélange plus large des parties de la plante comprenant les fleurs et les feuilles a été choisi afin d'expérimenter les paramètres de la lixiviation. Le mélange de fleurs et de feuilles représentent alors une plus grande proportion de la biomasse pour *Alyssum murale*. Les procédés de raffinage comme la précipitation sélective ou l'électroplaquage n'ont pas permis une extraction sélective du Ni à partir du lixiviat de la plante. La coagulation et la floculation de la matière organique présente largement dans le lixiviat d'*Alyssum murale* a révélé que le Ni ainsi que des ligands organiques sont liés dans des complexes. La récupération sélective du Ni à partir du lixiviat d'*Alyssum murale* a été menée grâce à l'utilisation d'une solution organique d'extraction à base d'un acide phosphonique bis (2.4.4-triméthylpentyle) (Cyanex 272). Les résultats ont montré que $72.4 \pm 6.4\%$ du Ni total contenu dans le lixiviat d'*Alyssum murale* pouvaient être récupéré sous la forme de cathode.

Enfin, la suite des travaux s'est portée sur la solubilisation et le raffinage du nickel des cendres de la plante *Alyssum murale*. L'incinération de la masse sèche d'*Alyssum murale* a permis de récupérer $98.9 \pm 0.1\%$ du Ni total en produisant une cendre d'une teneur en Ni de 158 g Ni/kg. Une lixiviation de ces cendres par une solution H_2SO_4 1.9 M à une température de 90°C pendant une durée de 240 min et avec un pourcentage de solides de 15% a permis de solubiliser 96.2% du Ni disponible dans ces cendres. Le raffinage et la valorisation de ce Ni ont été réalisés par

une voie originale: la cristallisation d'un sel de sulfate double de Ni et d'ammonium. Le lixiviat des cendres concentré en Ni a été neutralisé à pH 5, puis son volume a été réduit d'un facteur 3 par évaporation. La cristallisation a été réalisée par ajout de sulfate d'ammonium à une température de 2°C. Le sel produit a été re-solubilisé dans une solution aqueuse concentrée en Ni et Mg. Cette solution a été purifiée de ces impuretés par cristallisation et filtration de MgF_2 . Le sel de sulfate double a alors été de nouveau cristallisé, puis récupéré par filtration. L'analyse de la teneur en métaux de ce sel a montré une teneur en Ni de 132 ± 3 g/kg. De plus, une analyse par DRX a permis de démontrer l'identité du composé $(\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$. Les autres métaux comme le Fe ou le Mg sont présents à des teneurs traces. Une étude technico-économique a montré le fort potentiel économique de cette voie de production.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS.....	iii
LISTE DES TABLEAUX.....	xiii
LISTE DES FIGURES.....	xv
LISTE DES ÉQUATIONS.....	xvii
PARTIE I: REVUE DE LITTÉRATURE	7
1. REVUE DE LA LITTÉRATURE	9
1.1 Introduction.....	9
1.2 Sols ultramafiques et plantes hyperaccumulatrices.....	11
1.3 Phytoextraction	13
1.3.1 Description générale	13
1.3.2 Mobilité des métaux dans le sol	15
1.3.3 Mécanismes de la phytoextraction.....	16
1.3.4 Applications de la phytoextraction	18
1.4 Phytomining du nickel.....	20
1.4.1 Plantes hyperaccumulatrices pour le phytomining du Ni	20
1.4.2 Faisabilité du phytomining	22
1.4.3 Exemples de valorisation de métaux par phytomining: Nickel et or	23
1.5 Procédés traditionnels de production du nickel.....	24
1.5.1 Traitement du minerai de nickel par voie pyrométallurgique	24
1.5.2 Traitement du minerai de nickel par voie hydrométallurgique	32
1.5.3 Extraction par solvant.....	36
1.6 Produits à base de nickel.....	37
1.6.1 Marché du nickel.....	37
1.6.2 Composés du nickel pour l'industrie métallurgique	39
1.6.3 Composés du nickel pour l'industrie chimique.....	39
1.7 Procédés de production du nickel à partir de la plante <i>A. murale</i>.....	41
1.7.1 Phytomining avec <i>A. murale</i>	41
1.7.2 Filière par fonderie	42
1.7.3 Extraction par lixiviation et usage direct	43
1.7.4 Avenir industriel du phytomining avec <i>Alyssum murale</i>	46
1.8 Hypothèses et objectifs	46

1.8.1	Hypothèses	46
1.8.2	Objectifs.....	49
PARTIE II: MATÉRIELS ET MÉTHODES.....		51
2.	MATERIELS ET METHODES	53
2.1	Échantillonnage et préparation des plantes	53
2.2	Solubilisation du Ni contenu dans la matière sèche des graines de la plante <i>A. murale</i> 55	
2.2.1	Tests de faisabilité de la solubilisation en réacteur fermé.....	55
2.2.2	Extraction du Ni par lixiviation à contre-courant.....	57
2.3	Solubilisation du Ni contenu dans les organes aériens d' <i>A. murale</i> et récupération et valorisation du Ni sous forme chimique ou métallique	59
2.3.1	Préparation du lixiviat de la plante <i>A. murale</i>	59
2.3.2	Tests de récupération et de valorisation du Ni à partir du lixiviat d' <i>A. murale</i>	60
2.4	Production du sel de sulfate double de Ni et d'ammonium à partir des cendres d' <i>A.</i> <i>murale</i>	64
2.4.1	Incinération de la plante <i>A. murale</i> et production de cendres	67
2.4.2	Lavage des cendres d' <i>A. murale</i>	67
2.4.3	Solubilisation du Ni à partir de la cendre lavée d' <i>A. murale</i>	68
2.4.4	Neutralisation du lixiviat de cendres d' <i>A. murale</i> au pH 5 et évaporation	69
2.4.5	Cristallisation du sel de sulfate de Ni et d'ammonium	70
2.4.6	Purification des sels de sulfate doubles de Ni et d'ammonium	71
2.5	Méthodes analytiques	74
2.5.1	pH	74
2.5.2	Solides totaux et matières en suspension	74
2.5.3	Carbone organique dissous	74
2.5.4	Éléments chimiques	75
2.5.5	Test TCLP pour les métaux sur le précipité de fluorure de magnésium issu de la purification des sels doubles de Ni et dosage des fluorures	76
3.	LIXIVIATION CHIMIQUE DU NI À PARTIR DES GRAINES D'A. MURALE	79
3.1	Introduction.....	79
3.2	Caractérisation des graines	79
3.3	Effet de la concentration en solides sur la solubilisation du Ni	80
3.4	Effet de la concentration d'acide sulfurique	82
3.5	Effet du nombre d'étapes de lixiviation et de lavage	85

3.6	Extraction du Ni par un procédé à contre-courant	87
3.7	Conclusion de ce chapitre.....	90
4.	SOLUBILISATION ET VALORISATION SOUS FORME CHIMIQUE OU MÉTALLIQUE DU NI	
	CONTENU DANS LES PARTIES AÉRIENNES ET RÉCOLTABLES D'A. MURALE	91
4.1	Introduction.....	91
4.2	Caractérisation de la plante <i>A. murale</i> et du lixiviat	91
4.3	Préparation du lixiviat.....	92
4.4	Précipitation sélective.....	94
4.5	Électroplaquage	96
4.6	Coagulation/floculation	98
4.7	Extraction liquide-liquide et électrodéposition.....	100
4.7.1	Extraction au C272	100
4.7.2	Contre extraction à l'acide sulfurique	101
4.7.3	Electrodéposition du Ni après extraction liquide-liquide	101
4.7.4	Procédé global combinant extraction liquide-liquide et électrodéposition	103
4.8	Conclusion de ce chapitre.....	106
5.	CRISTALLISATION DU SEL DE SULFATE DOUBLE DE NI À PARTIR DES CENDRES DE LA	
	PLANTE A. MURALE.....	107
5.1	Introduction.....	107
5.2	Préparation de la plante <i>A. murale</i>	107
5.3	Incinération de la plante <i>A. murale</i>	109
5.4	Lavages des cendres d' <i>A. murale</i>	111
5.5	Essais de solubilisation du Ni d' <i>A. murale</i>	111
5.6	Procédé de récupération du Ni par cristallisation du sel de sulfate double de Ni et d'ammonium ($\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	115
5.6.1	Neutralisation du lixiviat de cendres de <i>A. murale</i> au pH 5 et évaporation	116
5.6.2	Cristallisation du sel de sulfate de Ni et d'ammonium	119
5.6.3	Purification du sel de sulfate double de Ni et d'ammonium.....	121
5.7	Test TCLP pour les métaux sur le filtrat issu de la purification du sel double de Ni et dosage des fluorures	127
6.	CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS.....	131
	BIBLIOGRAPHIE.....	133
	Annexe 1.....	143

<i>Annexe 2.....</i>	<i>151</i>
-----------------------------	-------------------

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1	Propriétés générales du nickel (Besson, 1958).....	10
Tableau 1.2	Espèces connues de plantes hyperaccumulatrices et leurs familles respectives ainsi que leur limite connue d'hyperaccumulation (Baker, 1995).....	14
Tableau 1.3	Espèces de plantes hyperaccumulatrices avec leur concentration en métal et leur biomasse	19
Tableau 1.4	Phytoextraction comparée du Ni entre le maïs et <i>A. murale</i> (Chaney et al., 2007).....	20
Tableau 1.5	Exemples de plantes hyperaccumulatrices de Ni avec leur concentration maximale en Ni et leur rendement de biomasse	22
Tableau 1.6	Secteurs d'utilisation du nickel et importances respectives (Kerfoot et al., 1995).....	38
Tableau 1.7	Composition chimique typique des principaux composés de nickel destinés à la métallurgie (Kerfoot et al., 1995)	39
Tableau 1.8	Composés chimiques du nickel couramment utilisés dans l'industrie (Taillard et al., 2006).....	40
Tableau 1.9	Potentiels électrochimiques de déposition.....	45
Tableau 3.1	Composition élémentaire des graines d' <i>A. murale</i>	81
Tableau 3.2	Composition chimique du lixiviat après deux étapes de lixiviation incluant chacune deux étapes de lavage.....	87
Tableau 3.3	Caractéristiques finales du résidu de graines (6.6 g) après lixiviation à contre-courant (CCLP)	88
Tableau 4.1	Distribution du Ni dans les différents organes récoltables de <i>A. murale</i> durant la période de floraison (2007).....	92
Tableau 4.2	Composition du lixiviat aux différentes étapes de lixiviation et lavage.....	93
Tableau 4.3	Composition élémentaire du lixiviat global.....	94
Tableau 4.4	Solubilité du $Ni(OH)_3$, $Fe(OH)_3$, $Fe(OH)_2$ aux pH 3.2 et 8.4	95
Tableau 4.5	Bilan de masse de la récupération du Ni lors de l'utilisation de C272	103
Tableau 5.1	Composition détaillée de la matière sèche, des cendres et des cendres lavées de la plante <i>A. murale</i>	108
Tableau 5.2	Bilan de masse et pourcentages de récupération pour le Ca, K, Mg et Ni lors du traitement de 100 g de cendres brutes de <i>A. murale</i> par deux étapes successives de lavage.....	112
Tableau 5.3	Rendement d'extraction du Ni à partir des cendres de <i>A. murale</i> en fonction de la concentration d'acide, du temps de réaction et de la concentration en solides.....	114
Tableau 5.4	Composition détaillée du lixiviat des cendres de la plante <i>A. murale</i> , du lixiviat de cendres traité par neutralisation à pH 5 et déshydratation de l'eau de cristallisation.....	116
Tableau 5.5	Bilan de masse et pourcentages de récupération pour le Ca, K, Mg, Ni et Fe lors du traitement du lixiviat de 5 g de cendres de <i>A. murale</i> par deux étapes de neutralisation à pH 5 et d'évaporation	117
Tableau 5.6	Composition détaillée du résidu de fer, du sel de sulfate double de Ni et d'ammonium brut et du résidu de MgF_2	119

Tableau 5.7	Bilan de masse et pourcentages de récupération pour le Ca, K, Mg et Ni lors de la cristallisation du sel de sulfate double de Ni et d'ammonium brut à partir du lixiviat traité.....	120
Tableau 5.8	Composition détaillée de la solution de solubilisation du sel de sulfate double de Ni et d'ammonium, de la solution de solubilisation de ce sel purifié par ajout de NaF et de la solution de cristallisation	123
Tableau 5.9	Bilan de masse et pourcentages de récupération pour le Ca, K, Mg et Ni lors de la cristallisation du sel de sulfate double de Ni et d'ammonium purifié à partir de la solution de solubilisation.....	123
Tableau 5.10	Solubilité du MgF_2 et du NiF_2 à 20°C et à 90°C (Linke, 1965).....	124
Tableau 5.11	Composition détaillée du sel de sulfate double de Ni et d'ammonium purifié (NS5).....	126
Tableau 5.12	Concentrations mesurées à partir du test TCLP sur le résidu de filtration (SW3) à partir de la solution de solubilisation du sel de sulfate double de Ni et d'ammonium (L3).....	128

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1	Photo de briquettes de nickel pur	9
Figure 1.2	Plante <i>Alyssum murale</i> dans son environnement naturel en Albanie (Bani, 2009)	23
Figure 1.3	Traitement du minerai sulfuré en matte brute	25
Figure 1.4	Bessemerisation de la matte brute.....	26
Figure 1.5	Préparation de l'alliage Ni-Cu à partir de la matte bessemerisé	27
Figure 1.6	Procédé Orford	28
Figure 1.7	Procédé Sproule et Harcourt	29
Figure 1.8	Procédé Mond.....	30
Figure 1.9	Fusion sulfurante	31
Figure 1.10	Procédé Hybinette.....	33
Figure 1.11	Procédé Moa.....	35
Figure 1.12	Prix de la tonne de nickel entre 1998 et 2010	38
Figure 1.13	Electrodéposition du Ni	44
Figure 2.1	Schéma du procédé de traitement à contre-courant à trois étapes appliqué aux graines d'A. murale	58
Figure 2.2	Schéma simplifié du procédé de traitement du lixiviat de plante d'A. murale par solvant d'extraction et électrodéposition.....	62
Figure 2.3	Schéma du procédé de solubilisation et de cristallisation du sel de sulfate double de Ni et d'ammonium à partir des cendres de la plante A. murale.....	66
Figure 3.1	Effet de la concentration en solides sur la solubilisation du Ni à partir des graine d'A. murale. $[H_2SO_4] = 14\text{ M}$; $T = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$. Symboles: (●) 100 g/L, (○) 150 g/L, (■) 200 g/L, (□) 250 g/L	82
Figure 3.2	Effet de la concentration d'acide sulfurique sur la solubilisation du Ni des graine de A. murale. $t = 120\text{ min}$, $[ST] = 150\text{ g/L}$, $T = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$. Symboles: (●) Sans H_2O_2 , (○) Avec $4\text{ g } H_2O_2/L$	84
Figure 3.3	Extraction du Ni à partir de graines de A. murale par un procédé de lixiviation à contre-courant. $t = 120\text{ min}$, $[ST] = 132\text{ g/L}$, $[H_2SO_4] = 0.5\text{ M}$, $T = 90^{\circ}\text{C}$	89
Figure 4.1	Taux d'enlèvement du Ni en fonction du pH lors de l'ajout d'hydroxyde de sodium au lixiviat global. Conditions initiales: $[pH]_i = 1.36$ et $[Ni]_i = 1\text{ }100\text{ mg/L}$	97
Figure 4.2	Taux d'enlèvement du Ni à partir du lixiviat de A. murale par électrodéposition. Conditions initiales: $[pH]_i = 2$, $[Ni]_i = 938\text{ mg/L}$, $I = 320\text{ A/m}^2$, Voltage = 2.6 V	98
Figure 4.3	Taux d'enlèvement du Ni et du COD en fonction du pH à partir du lixiviat global par coagulation/floculation avec le chlorure ferrique (5.0 g Fe/L). Conditions initiales: $[pH]_i = 1.0$, $[Ni]_i = 1\text{ }226\text{ mg/L}$, $[C]_i = 15\text{ }826\text{ mg/L}$. Symboles: (●) Ni; (○) COD.....	99
Figure 4.4	Taux d'enlèvement du Ni, Mg et Fe du lixiviat de A. murale par extraction au C272 en fonction du pH. Conditions initiales: $[pH]_i = 1.1$; $[Ni]_i = 1\text{ }145\text{ mg/L}$, $[Mg]_i = 710\text{ mg/L}$, $[Fe]_i = 195\text{ mg/L}$, rapport O/A = 6.6. Symboles: (●) Ni; (○) mg; (▲) Fe	100

Figure 4.5	Taux d'enlèvement du Ni et du Mg par extraction au solvant organique C272 en fonction du pH. Conditions initiales: $[pH]_i = 1.7$, $[Ni]_i = 140 \text{ mg/L}$, $[Mg]_i = 85.1 \text{ mg/L}$, $[Fe]_i = 3.31 \text{ mg/L}$, Rapport O/A = 1.0. Symboles: (●) Ni; (○) Mg; (▲) Fe.....	102
Figure 4.6	Électroplaquage du Ni à partir de la solution aqueuse de contre extraction en fonction du temps. Conditions initiales: $[pH]_i = 2$, $[Ni]_i = 131 \pm 3 \text{ mg/L}$, $[Mg]_i = 87.0 \pm 3.2 \text{ mg/L}$, $[Fe]_i = 0.38 \pm 0.23 \text{ mg/L}$, densité de courant = 330 A/m ² , Voltage = 3 V	102
Figure 4.7	Schéma du procédé de traitement du lixiviat d'A. murale combinant extraction au solvant C272, contre extraction à l'acide et électroplaquage.....	105
Figure 5.1	Bilan de masse de l'incinération de 1.0 kg de MS de la plante A. murale	110
Figure 5.2	Diffractogramme d'un échantillon de sel de sulfate double de Ni et d'ammonium brute (NS1).....	121
Figure 5.3	Diffractogramme d'un échantillon de sel de sulfate double de Ni et d'ammonium purifié (NS5).....	127

LISTE DES ÉQUATIONS

Équation 1.1	$Ni + 4 CO \leftrightarrow Ni(CO)_4$	29
Équation 1.2	$NiO + H_2SO_4 \rightarrow NiSO_4 + H_2O$	34
Équation 1.3	$NiSO_4 + H_2S \rightarrow NiS + H_2SO_4$	34
Équation 1.4	$(M^{n+})_a + ((n+x)(RH))_o \rightarrow (MR_n \cdot xRH)_o + (nH^+)_a$	36
Équation 2.1	$NiSO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 6H_2O \rightarrow Ni(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	70
Équation 2.2	$NaF \leftrightarrow Na^+ + F^-$	72
Équation 2.3	$Mg^{2+} + 2F^- \leftrightarrow MgF_2 (s)$	72
Équation 3.1	$H_2O_2 + H_2SO_4 \leftrightarrow H_2SO_5 + H_2O$	83
Équation 5.1	$Fe^{3+} + 3 OH^- \leftrightarrow Fe(OH)_3 (s)$	117
Équation 5.2	$Ni^{2+} + SO_4^{2-} \leftrightarrow NiSO_4 (s)$	118
Équation 5.3	$NiF_2 \leftrightarrow Ni^{2+} + 2F^-$	124

ABRÉVIATIONS ET SYMBOLES

AA1	cendre de la plante
AA2	cendre lavée une fois de la plante
AA3	cendre lavée deux fois de la plante
AP	plante sèche
C272	Cyanex 272
CCLP	procédé de lixiviation à contre-courant
COD	carbone organique dissous
L1	lixiviat primaire
L2	lixiviat secondaire
L3	lixiviat tertiaire
L4	lixiviat quaternaire
MES	matières en suspension
MS	matière sèche
NS1	sels de Ni bruts
NS2	sels lavés primaires
NS3	sels purifiés
NS4	sels purifiés et lavés
NS5	sels purifiés, lavés et séchés
O/A	phase organique/phase aqueuse
PE1	eaux de procédé primaires
PE2	eaux de procédé secondaires
PE3	eaux de procédé tertiaires
PE4	eaux de procédé quaternaires
PE5	eaux de procédé quinquénaires
PE6	eaux de procédé sexténaires
POR	potentiel d'oxydo-réduction
ST	solides totaux
SW1	déchets solides primaires
SW2	déchets solides secondaires

SW3	déchets solides tertiaires
TBP	tributyl-phosphate
TCLP	toxicity characteristics leaching procedure
TST	tonne de semences traitées
W1	Lavage primaire
W2	Lavage secondaire
W3	Lavage tertiaire
W4	Lavage quaternaire

INTRODUCTION

Le nickel est un métal à très haut intérêt industriel qui entre dans la fabrication de nombreux composés (e.g. acier, batteries). Ses caractéristiques lui permettent de se lier à haute température à d'autres métaux pour produire des alliages durs, forts et résistants à la corrosion. L'industrie chimique l'utilise aussi sous la forme d'oxyde, de sulfure ou encore de sulfate. Il est issu de l'exploitation minière généralement réalisée à partir de minerais ayant une très forte concentration en métaux cibles. Ces exploitations exigent des investissements économiques et environnementaux importants. Les sites d'exploitation répondant aux critères d'exploitations traditionnels sont rares et localisés seulement sur certaines zones. Ces gisements ont une capacité limitée et ils sont progressivement épuisés amenant les industries à l'extension des sites et à la recherche de nouvelles sources de nickel.

Il existe aussi des milieux qui présentent des concentrations élevées en nickel mais insuffisantes pour que leur exploitation soit économiquement et techniquement possibles. La plupart de ces milieux nickélifères sont associés à des dépôts ultramafiques qui se sont formés à partir du magma riche en minéraux tels que l'olivine et le pyroxène. L'altération des roches ultramafiques a produit les sols ultramafiques ou de serpentines, caractérisés par un pH de 6-8, un faible rapport Ca/Mg ainsi qu'une faible teneur de matière organique, azote, phosphore, et potassium. Ces sols contiennent des quantités relativement importantes de nickel, de chrome, métaux manganèse, cobalt, titane, fer, magnésium, et autres métaux lourds de valeurs (Chaney et al., 2008; Li et al., 2003). Les sols de serpentine, développés sur roches ultramafiques, sont largement distribués à travers différentes parties du monde (Brooks, 1987; Cannon, 2006; Ghaderian et al., 2007), comme en Albanie dans les Balkans, où ils couvrent 30% de la superficie

(Bani et al., 2007; Shallari et al., 1998), ou en Californie et en Oregon, où plus de 400 000 ha de sols sont représentés par des sols de serpentines (Alexander, 1994; Nicks et Chambers, 1998).

Les teneurs élevées en métaux lourds et en magnésium favorisent l'installation d'une flore spécifique à ces milieux qui a développé des mécanismes de tolérances à ces stress (Bani et al., 2007; Brooks, 1987; Robinson et al., 1999; Shallari et al., 1998). L'une de ces adaptations, appelée hyperaccumulation, est la capacité de ces plantes à extraire du sol des quantités élevées de métaux tels que le cadmium ou le nickel, de les transloquer vers les parties aériennes et de les accumuler dans des cellules sous des formes non ioniques (Baker et al., 1988; Cunningham et Berti, 1993; Jaffré et al., 1976; Khan et al., 2000). L'hyperaccumulation confère aux plantes un avantage de survie sur des sols de serpentine (Brady et al., 2005). Une plante est considérée comme hyperaccumulatrice si elle contient plus de 1 000 mg/kg de l'élément considéré (ex. Cd) ou plus de 10 000 mg/kg (ex. Ni, Zn) dans ses tissus (matière sèche) (Anderson et al., 1999; Baker et Brooks, 1989; Ghaderian et al., 2007; Jaffré et al., 1976, 1980). De nombreuses espèces endémiques aux milieux ultramafiques contiennent 1 à 3% de Ni dans les parties aériennes. En particulier, dans le pourtour méditerranéen, il existe une large gamme d'espèces hyperaccumulatrices de Ni (Shallari, 1997).

Le lien entre présence des métaux dans les sols et les espèces végétales qui peuplent ces milieux a été fait depuis le Moyen-Âge. Mais ce n'est qu'à partir du vingtième siècle et l'évolution des techniques d'analyse que les teneurs en métaux purent être mesurées au sein des tissus. Les hyperaccumulateurs représentent ainsi un agent qui permet l'extraction en conditions naturelles de métaux tels que le nickel à partir de sols de serpentine ou de sols contaminés. Des plantes hyperaccumulatrices ont été testées afin de déterminer leur aptitude à

dépolluer les sols contaminés par les métaux lourds (Blaylock et al., 1997; Kumari et Natarajan, 1995; Schwartz et al., 2003, 2006; Shallari et al., 1997; Van Nevel et Mertens, 2007). Cultivées sur des sols contenant des métaux, récoltées puis séchées, elles constituent aussi un bio-minerai hautement concentré en métaux dont certains présentent une valeur économique certaine (ex. Ni) de valeur (Barbaroux et al., 2009; Li et al., 2003; Nicks et Chambers, 1995; Robinson et al., 1997a, 1997b). Ce phytomining qui combinerait une culture de plante hyperaccumulatrice et la récupération des métaux permettrait de valoriser des sols dont la faible fertilité, voire la toxicité, en réduit le potentiel agronomique. Ainsi, la valorisation de bio-minerai produit à partir de sols de serpentine par des procédés métallurgiques pourrait être envisagée (Barbaroux et al., 2009; Chaney et al., 2000; Li et al., 2003). Ces procédés relevant de la pyrométallurgie et/ou de l'hydrométallurgie pourraient permettre de produire un métal de haute pureté et de haute valeur.

Alyssum murale, plante hyperaccumulatrice de nickel endémique des sols ultramafiques du pourtour méditerranéen (Bani et al., 2007; Shallari, 1997) a été valorisée par Li et al. (2003) pour produire à partir de ces sols du nickel métallique par voie pyrométallurgique. Dans l'objectif de construire une filière d'extraction phytominière du nickel de sols contenant des quantités notables du métal, nous avons engagé ce travail afin de mettre en évidence une possible récupération par voie hydrométallurgique afin de produire un produit de nickel de haute pureté. Cette voie de récupération hydrométallurgique se baserait sur la mise en solution du Ni à partir de la matière sèche ou de cendres de plantes hyperaccumulatrices de Ni. L'extraction sélective du Ni se fera par le biais de techniques traditionnelles utilisées par

l'industrie comme la précipitation sélective, l'électroplaquage ou l'extraction par solvant d'extraction. Le produit final de Ni devra être commercialisable et rentable.

Ce travail se décompose en six chapitres.

Le premier chapitre présente l'étude bibliographique. Il traite respectivement de la définition, de l'origine, des caractéristiques de la phytoextraction et du phytomining en particulier. Il décrit des plantes hyperaccumulatrices sur sols ultramafiques et plus particulièrement la plante *Alyssum murale*. Il aborde également la description des procédés traditionnels de productions du nickel et mettra en avant la possibilité de production du nickel par voie de phytomining avec *Alyssum murale*.

Le deuxième chapitre présente le matériel et les méthodes utilisés dans cette étude. Ce chapitre énumère de manière détaillée, les méthodes d'échantillonnage, les dispositifs et les protocoles expérimentaux, de même que les techniques analytiques employées.

La présentation des résultats de cette recherche doctorale est quant à elle divisée en quatre chapitres: les chapitres 3, 4, 5 et 6.

Le chapitre 3 traite des résultats de la solubilisation du nickel à partir de la matière sèche de la plante hyperaccumulatrice *Alyssum murale*. L'essentiel du travail s'est traduit par la détermination des paramètres optimum de lixiviation permettant une valorisation technique et économique durable à partir de graines concentrées en Ni de la plante.

Le chapitre 4 décrit les résultats des travaux du traitement de la masse sèche des parties aériennes et récoltables d'*Alyssum murale* à l'aide d'un solvant organique d'extraction, le Cyanex 272. Le nickel est extrait de la masse sèche de la plante puis solubilisé dans une solution

aqueuse libre de tout ligand organique. Le nickel est ensuite valorisé sous forme métallique par électroplaquage. Le chapitre 5 traite de l'incinération de la plante *Alyssum murale* en entier ainsi que du traitement des cendres obtenues pour en valoriser le nickel qu'elles contiennent. La valorisation du nickel des cendres se fera par la production d'un sel de sulfate double de Ni et d'ammonium.

Le chapitre 6 aborde une discussion générale sur les résultats obtenus tout au long de la recherche doctorale.

Les conclusions et perspectives de ce travail de thèse seront présentées en dernière partie. Ces travaux ont mené à la rédaction de trois articles scientifiques (Barbaroux et al., 2009) et au dépôt d'une déclaration d'invention et d'une demande de brevet .

PARTIE I: REVUE DE LITTÉRATURE

1. REVUE DE LA LITTERATURE

1.1 Introduction

Le nickel est un métal de transition du huitième groupe du Tableau de Mendeleïev (Tableau 1.1). Son utilisation remonte à 3 500 ans av. J.C. où il était utilisé dans des alliages métalliques. Il a été identifié en 1751 par le Baron Axel Frederik Cronstedt qui lui donna son nom. Ce métal est l'un des quatre éléments ferromagnétiques au même titre que le cobalt, le fer et le gadolinium. C'est un métal blanc argent ductile, qui ne s'oxyde pas à froid et possède une aptitude à se lier à haute température avec d'autres métaux comme le fer ou le cuivre. Cette caractéristique procure à ses alliages des propriétés de force, de dureté et de résistance à la corrosion. La Figure 1.1 montre des briquettes de nickel pur.



Figure 1.1 Photo de briquettes de nickel pur

Le nickel est potentiellement toxique pour les organismes vivants. Il est présent dans tous les compartiments de l'environnement terrestre à l'état de traces, excepté dans les minerais et les sols de serpentine, où il se trouve à des teneurs plus élevées.

Tableau 1.1 Propriétés générales du nickel (Besson, 1958)

Symboles	Caractéristiques
Numéro atomique	28
Masse atomique	58.69 g/mole
Point de fusion	1 455°C
Point d'ébullition	2 913°C
Densité	8.9 g/cm ³
Résistivité électrique	69.3 nΩ·m
Conductivité thermique (300°K)	90.9 W/m/K

Le nickel est un métal relativement répandu au niveau mondial (Kerfoot et al., 1995). Toutefois, les sites d'exploitations de minerai économiquement rentables sont localisés au Canada, en Russie, Australie, Nouvelle-Calédonie et au Brésil.

Le nickel, contenu dans le manteau terrestre, forme avec le fer des inclusions dans les roches éruptives basiques et ultrabasiques profondes, ou des ségrégations sulfurées au cours de leurs différenciations. Ce type de gisement silicaté n'est exploitable que si, à la suite de l'altération superficielle, sa concentration en nickel est devenue suffisante. C'est le cas des gisements que l'on trouve par exemple en Nouvelle-Calédonie ou dans le bassin méditerranéen comme en Albanie. En complément, il existe des minerais primaires formés de minéraux sulfurés ou arséniés dans lesquels le nickel est associé à du cobalt et de l'argent (Besson, 1958).

Au plan industriel, le nickel est principalement produit à partir de minerais par procédés pyro- ou hydrométallurgiques. A côté de ces procédés traditionnels, d'autres voies sont envisageables. En particulier, il pourrait être possible d'extraire le nickel présent dans les sols ultramafiques à l'aide de plantes hyperaccumulatrices puis de traiter la biomasse des plantes pour obtenir du nickel utilisable. Cette filière de production du nickel est appelée **phytomining**.

Dans cette synthèse, nous allons tout d'abord présenter la phytoextraction et le phytomining. Nous verrons ensuite quels sont les procédés traditionnels pour obtenir le nickel à partir de minerais. Nous terminerons par les hypothèses et objectifs de ce travail.

1.2 Sols ultramafiques et plantes hyperaccumulatrices

Une roche ultramafique ou ultrabasique est une roche magmatique ou méta-magmatique contenant en général près de 70 % de minéraux comme le Fe ou le Mg et à plus faible teneur, du Si. Elle contient généralement 18 % d'oxyde de magnésium et du potassium. Il s'agit de péridotites, roches ignées formées de péridots, contenant essentiellement des silicates de Fe et de Mg. Les péridotites qui se forment pendant le refroidissement d'un magma, sont essentiellement constituées d'olivines, de pyroxènes et d'amphiboles. Une péridotite peut se transformer en serpentine par altération hydrothermale (Bani et al., 2007; Ghaderian et al., 2007).

Les sols de serpentines qui découlent de l'altération de roches ultramafiques, sont très largement distribués dans le monde (Brooks, 1987; Ghaderian et al., 2007). Par exemple, en Albanie, ils couvrent près de 30 % de la surface (Bani et al., 2007) et près de 400 000 ha en Californie et Oregon, (Alexander, 1994; Nicks et Chambers, 1998). Ces sols sont caractérisés par un pH de 6 à 8, par des teneurs anormalement fortes en métaux tels que le Ni, le Cr et le Co ainsi que de fortes teneurs en Fe et Mg et une faible teneur en Ca. Les éléments majeurs, K, P et S y sont présents à l'état de traces (Bani et al., 2007; Ghaderian et al., 2007; Proctor, 1999;

Shallari, 1997; Shallari et al., 1998). La concentration du Ni dans ces sols varie de 0,5 à 8 g Ni/kg de sol (Bani et al., 2007).

Ces conditions de substrats, un faible rapport Ca/Mg en solution de sol et les faibles teneurs en éléments majeurs sont très défavorables à l'installation et au développement de la flore évoluant sur sols non serpentiniques. Par conséquent, ces milieux métallifères présentent une flore endémique caractéristique et spécifique (Brooks, 1987; Robinson et al., 1999; Shallari et al., 1998). La flore des sols de serpentines est représentée par de nombreux phénotypes dont certains sont caractérisés par leur capacité d'accumulation ou de tolérance aux fortes teneurs en métaux de leur substrat (Khan et al., 2000; Shallari et al., 1998).

D'une manière générale, les plantes supérieures ont mis en place deux stratégies dominantes pour supporter de fortes concentrations en métaux (Baker, 1981; Chaney et al., 2007; Morel, 1997; Shallari, 1997):

- L'exclusion, largement répandue, limite l'absorption des ions métalliques par la plante. Dans de nombreuses situations, les métaux absorbés restent localisés au niveau des racines et ne sont pas transférés aux tiges et aux feuilles (Chaney et al., 2007; Morel, 1997).
- L'accumulation couplée à la tolérance permet à la plante qui dispose de cette adaptation de croître sur sol fortement chargé en métaux. Les ions métalliques absorbés par les racines puis transloqués vers les parties aériennes sont accumulés au niveau des feuilles et des graines (Baker, 1981; Shallari et al., 1998) où ils sont présents sous des

formes chimiques moins toxiques, e.g. complexes organo-métalliques; (Montargès-Pelletier et al., 2008).

Certaines plantes sont capables d'accumuler plus de 1 000 mg de métal/kg de matière sèche en conditions naturelles. Elles sont alors appelées hyperaccumulatrices (Baker et Brooks, 1989; Brooks, 1998). Les feuilles, fleurs et graines présentent un ratio de concentration métallique avec les racines supérieur à un, tandis que les plantes non-hyperaccumulatrices tendent à concentrer les métaux dans leurs racines (Broadhurst et al., 2004; Shallari et al., 1998; Tappero et al., 2007). Les plantes hyperaccumulatrices qui accumulent le métal dans leurs parties aériennes sont récoltables par des procédés agronomiques classiques.

1.3 Phytoextraction

1.3.1 Description générale

Plus de 400 espèces de plantes, représentées par à peu près 45 familles, ont été répertoriées comme hyperaccumulatrices et les deux-tiers de ces hyperaccumulateurs accumulent le nickel (Baker et Brooks, 1989; Brooks, 1998; Chaney et al., 2007). Il existe aussi des hyperaccumulateurs d'arsenic, cadmium, cobalt, cuivre, manganèse, plomb, sélénium, et zinc (Baker et Walker, 1990; Baker et al., 2000; Ghaderian et al., 2007; Reeves et Brooks, 1983). Le nombre d'espèces connues de plantes hyperaccumulatrices et leurs familles respectives ainsi que leur limite d'hyperaccumulation sont présentées au Tableau 1.2.

La phytoextraction d'éléments très peu solubles, comme Au ou U, pour lesquels aucune espèce hyperaccumulatrice n'est connue, peut être induite par l'homme. Dans ce cas, des plantes non

hyperaccumulatrices, comme le maïs ou la moutarde indienne (*Brassica juncea*), qui ont la capacité de générer de très fortes quantités de biomasse, sont utilisées (Chaney et al., 2007). La phytoextraction est alors induite par l'introduction de composés chélateurs (EDTA, acide citrique) dans le sol, qui déplacent l'équilibre chimique des métaux et augmentent leur disponibilité et, par conséquent, leur prélèvement par les racines des plantes (Anderson et al., 1999; Chang et al., 2005; Huang et al., 1997; Wei et al., 2007). Cependant, les métaux présents sous forme de complexes solubles peuvent être lixiviés et transférés vers les nappes, ce qui représente un risque environnemental majeur (Blaylock et al., 1997).

Tableau 1.2 Espèces connues de plantes hyperaccumulatrices et leurs familles respectives ainsi que leur limite connue d'hyperaccumulation (Baker, 2000)

Éléments	Limite inférieure d'hyperaccumulation (mg/kg)	Nombre d'espèces	Famille d'hyperaccumulateurs
As	1 000	5	<i>Pteridaceae</i>
Cd	100	2	<i>Brassicaceae, Asteraceae, Chenopodiaceae</i>
Co	1 000	30	<i>Lamiaceae, Scrophulariaceae</i>
Cu	1 000	34	<i>Cyperaceae, Lamiaceae, Brassicaceae, Poaceae, Scrophulariaceae</i>
Pb	1 000	14	<i>Compositae, Brassicaceae</i>
Mn	10 000	11	<i>Apocynaceae, Cunoniaceae, Proteaceae</i>
Ni	1 000	320	<i>Brassicaceae, Cunoniaceae, Flacortiaceae, Violaceae, Euphorbiaceae</i>
Se	100	20	<i>Fabaceae, Brassicaceae</i>
Ag (*)	1		<i>Brassicaceae</i>
Tl	100	1	<i>Brassicaceae</i>
U (*)	1000		<i>Brassicaceae</i>
Zn	10 000	16	<i>Brassicaceae, Crassulaceae, Leguminosae</i>
Au (*)	1		<i>Brassicaceae</i>

(*) hyperaccumulation induite.

1.3.2 Mobilité des métaux dans le sol

Les sols dérivés de l'altération de roches ultrabasiques sont bien pourvus en métaux (nickel, chrome, cobalt, cuivre et zinc), dont les teneurs augmentent avec le taux d'argile et d'oxydes et diminuent avec la hausse du pH (Echevarria et al., 1998; Everhart et al., 2006; McNear et al., 2007). On peut classer les sources de nickel dans les sols en deux catégories, les sources naturelles et les sources anthropiques (Shallari, 1997; Wei et al., 2007). Dans les deux cas, les métaux réagissent avec les constituants de ce sol, par dissolution-précipitation, adsorption-désorption, complexation et oxydo-réduction. Ces réactions sont gouvernées par les paramètres climatiques, les conditions hydriques, la température, le pH, le potentiel redox et la composition du sol (oxydes de fer et de manganèse, argiles, matières organiques etc.) et l'activité des microorganismes. Même si la teneur en métal dans le sol est élevée, la fraction présente en solution est, en général, relativement faible (Echevarria et al., 1998, 2006; Morel, 1997). Par rapport à leur aptitude à être transférés aux racines des plantes, les métaux dans le sol sont présents sous deux formes:

- forme biodisponible: il s'agit de la fraction directement utilisable par les organismes vivants, qui est présente sous des états chimiques permettant son passage en solution pendant la vie de l'organisme considéré (*e.g.* la plante). Les ions métalliques biodisponibles sont donc ceux présents en solution et sur la phase solide en équilibre avec la solution du sol (Morel, 1997; Shallari, 1997; Wei et al., 2007)

Une forme non bio-disponible: le métal est présent sous des formes très peu solubles ou très fortement liées à la matrice organo-minérale (adsorbé, précipité ou inclus dans une structure

minérale). La probabilité que ces ions passent en solution durant la vie de l'organisme est très faible.

1.3.3 Mécanismes de la phytoextraction

Dans la rhizosphère, ou environnement immédiat des racines, les propriétés physico-chimiques et biologiques sont différentes de celles du sol non rhizosphérique, affectant l'état chimique des métaux (Morel, 1997; Morel et al., 1986; Römheld, 1991). La variation du pH ou la présence de composés complexants peut modifier l'état chimique du métal et augmenter ou diminuer sa biodisponibilité. La manipulation des propriétés de la rhizosphère constitue une voie pour augmenter la biodisponibilité des métaux en vue de leur phytoextraction pour une filière de phytomining, dans laquelle les métaux prélevés par les racines sont stockés dans les tissus aériens des plantes hyperaccumulatrices.

Le mécanisme de phytoextraction par la plante hyperaccumulatrice est localisé au niveau des racines. La plante agit sur son environnement et influence les populations microbiennes et la faune du sol (Abou-Shanab et al., 2006; Chen et al., 2005; Idris et al., 2005).

- La plante peut acidifier sa rhizosphère afin d'augmenter la solubilité des métaux et accroître leur absorption. Cette acidification est due à une sécrétion de protons par les racines, par l'intermédiaire de pompe à H^+ et de $H^+ATPase$ transmembranaire installé au niveau des racines (Ghosh et Singh, 2005). L'acidification peut aussi résulter de la présence d'éléments nutritifs sous la forme cationique (ex. NH_4^+).

- La plante a tendance à sécréter des composés chélateurs (phyto-chélateurs) qui complexent les cations métalliques (Eapen et D'Souza, 2005; Ebbs et al., 1997; Krämer et Keerkeb, 2003; Krämer et al., 1996, 2007; Morel et al., 1986). Ces phyto-chélateurs seront généralement des petites molécules organiques telles que le malate, le citrate ou l'oxalate, les acides malique, oxalique et des acides aminés comme l'histidine ou des composés macromoléculaires, tels que les mucilages racinaires. Ces composés peuvent accroître la biodisponibilité des métaux pour les plantes (Nascimento et al., 2006) ou quelquefois la réduire (Morel et al., 1986). La formation de tels complexes peut contribuer à l'absorption des ions métalliques qui peuvent ainsi traverser la membrane plasmique des cellules (Römheld, 1991).

La présence de métaux lourds au sein de cellules végétales peut entraîner l'inhibition de certaines fonctions moléculaires (Broadhurst et al., 2004; Hall, 2002; Van Assche et Clijsters, 1990) ou la création de radicaux libres par un stress oxydatif (Dietz et al., 1999). La toxicité des métaux peut diminuer suite à leur complexation avec des molécules, comme le malate ou le citrate (Callahan et al., 2006; Mari et al., 2008; Montargès-Pelletier et al., 2008).

Les métaux transportés dans le xylème sont transloqués vers les cellules des feuilles (Chaney et al., 2008; Krämer et al., 1997; Montargès-Pelletier et al., 2008; Perronnet et al., 2000; Shallari et al., 1998), ils sont alors stockés dans des parties la cellule où les fonctions ne pourraient pas être altérées par la réactivité des métaux (Shah et Nongkynrih, 2007). Le stockage a lieu principalement dans des vacuoles de la paroi épidermique ou du mésophile (Broadhurst et al.,

2004). Les métaux lourds comme le Ni ou le Cu sont alors liés à des ligands de type chaîne peptidique R-SH où le cation métallique est lié par un groupement aminoacide de type cystéine. La formation de ces complexes molécule organique/métal permet la tolérance cellulaire et l'accumulation cellulaire de métal à de fortes teneurs (Asemaneh et al., 2006; Eapen et D'Souza, 2005; Nedelkoska et al., 2000).

1.3.4 Applications de la phytoextraction

La phytoextraction est un procédé agro-écologique utilisant des plantes pour extraire les métaux lourds des sols. Le procédé peut alors permettre de rendre deux types de services, un service environnemental de réduction des impacts de la pollution métallique et un service industriel de production de métaux. Ce dernier est appelé phytomining:

- **La phytoremédiation** a pour objectif d'extraire les métaux lourds contenus dans un sol pollué pour le dépolluer (Baker et al., 2000; Chaney et al., 2007; Li et al., 2003; McGrath et al., 2001, 2002; McNear et al., 2007; Salt et al., 1995; Yang et al., 2005).
- **le phytomining** utilise les plantes accumulatrices comme mineurs pour extraire des métaux ayant une valeur commerciale, ces métaux étant initialement contenus dans des sols minéralisés non exploitables par les procédés miniers traditionnels (Barbaroux et al., 2009; Brooks, 1998; Chaney et al., 2007; Harris et al., 2009; Li et al., 2003; Sheoran et al., 2009).

L'application des principes de la phytoextraction par phytoremédiation ou phytomining met en avant l'utilisation de plantes permettant une accumulation annuelle suffisante en métaux

comme le Ni, Zn, Cd, Se, Co, As ou Ti (Baker et Brooks, 1989). Le Tableau 1.3 présente une série de plantes hyperaccumulatrices pouvant accumuler 1% de leur matière sèche en éléments comme le Ni, le Zn ou le Co.

Les plantes non hyperaccumulatrices tolèrent peu les métaux lourds et sont peu efficaces pour la phytoextraction (Chaney et al., 2007). L'utilisation comparée présentée au Tableau 1.4 entre le maïs et *Alyssum murale* sur un sol nickélique pour l'accumulation du Ni montre qu'une plante non hyperaccumulatrice comme le maïs ne peut accumuler en une seule récolte qu'une infime partie du Ni total. La plante *Alyssum murale* peut, elle, accumuler dans ses tissus des teneurs en Ni 100 fois plus élevées que le maïs et permettre une extraction efficace d'une fraction élevée du Ni total.

Tableau 1.3 Espèces de plantes hyperaccumulatrices avec leur concentration en métal et leur biomasse

Éléments	Espèces de plantes	Concentration (mg/kg MS)	Biomasse (kg/ha)	Références
Cd	<i>Thlaspi caerulescens</i>	3 000	4 000	Perronnet et al. (2000)
Co	<i>Haumaniastrum robertii</i>	10 200	4 000	Robinson et al. (1999)
Pb	<i>Thlaspi rotundifolium</i>	8 200	4 000	Reeves et Brooks (1983)
Mn	<i>Macadamia neurophylla</i>	55 000	30 000	Jaffré (1980)
Ni	<i>Alyssum murale</i>	20 000	10 000	Chaney et al. (2007)
Ni	<i>Alyssum bertolonii</i>	13 400	9 000	Robinson et al. (1997)
Ti	<i>Iberis intermedia</i>	4 055	8 000	Anderson et al. (1999)
U	<i>Atriplex confertifolia</i>	100	10 000	Cannon (1964)
Zn	<i>Thlaspi calaminare</i>	10 000	4 000	Brooks (1997)
Cu	<i>Haumaniastrum katangense</i>	8 356	5 000	Baker et Walker (1990)

Tableau 1.4 Phytoextraction comparée du Ni entre le maïs et *A. murale* (Chaney et al., 2007)

Espèces	Sols	Rendement (t MS/ha)	Teneur en Ni dans la plante		
			mg Ni/kg MS	kg Ni/ha	% Ni total
Maïs	Témoin	20	1	0.02	0.01
Maïs	Nickélifère	10	100	1	0.01
<i>A. murale</i>	Nickélifère	10	20 000	200	2.0
<i>A. murale</i> + amendements	Nickélifère	10	25 000	500	5.0

1.4 Phytomining du nickel

Les sols de serpentines contiennent du Ni à des teneurs comprises entre 1 000 et 7 000 mg/kg. Ces concentrations sont très inférieures à la concentration minimale requise pour l'exploitation minière traditionnelle (30 000 mg/kg), mais suffisantes pour permettre l'extraction et l'accumulation de Ni par des plantes hyperaccumulatrices (Baker et Brooks, 1989; Broadhurst et al., 2004; Shallari et al., 1998; Tappero et al., 2007).

1.4.1 Plantes hyperaccumulatrices pour le phytomining du Ni

Environ 320 espèces de plantes hyperaccumulatrices sont spécialisées dans l'hyperaccumulation du Ni (Bani et al., 2007; Sheoran et al., 2009). Le Tableau 1.5 présente les espèces hyperaccumulatrices de nickel connues et étudiées. Parmi elles, le genre *Alyssum* est très largement représenté avec environ 50 taxons (Brooks, 1998; Reeves et al., 2001) et semble posséder de nombreux avantages:

- De nombreux travaux ont reporté que les hyperaccumulateurs du genre *Alyssum* pouvaient accumuler des teneurs maximales en Ni élevées, de 13.4 mg Ni/g MS pour *A. bertolonii* (Robinson et al., 1997) et jusqu'à 25 mg Ni/g MS pour la plante *A. murale* (Chaney et al., 2007). La Figure 1.2 montre la plante *A. murale* dans son environnement naturel en Albanie.
- Quelques travaux ont porté sur la culture d'hyperaccumulateurs du genre *Alyssum* en conditions optimisées du point de vue agronomique, en utilisant des semences sélectionnées ou des produits phytosanitaires (Bani et al., 2007; Li et al., 2003). Ces conditions permettent d'atteindre des rendements en biomasse comme *A. murale*, qui atteignent 20 000 kg /ha (Chaney et al., 2007) ou *A. bertolonii* avec un rendement de 9 000 kg/ha (Robinson et al., 1997). Ces rendements sont comparables à ceux de cultures alimentaires comme le maïs (Chaney et al., 2007).
- *Alyssum murale* hyperaccumulateurs de Ni peuvent évoluer sous des climats différents comme le climat sec méditerranéen (Bani et al., 2007) ou le climat tempéré (Li et al., 2003) et sur divers types de sols, comme des sols méditerranéens à faible drainage (Bani et al., 2007).

1.4.2 Faisabilité du phytomining

Des nombreux travaux ont démontré que la récupération des métaux par phytomining était une alternative technique et économique aux techniques traditionnelles d'extraction (Harris et al., 2009; Li et al., 2003; Sheoran et al., 2009). Elle se limite toutefois à certains métaux caractéristiques des sols de serpentine auxquels les hyperaccumulateurs sont adaptés (Tableau 1.3). Le phytomining de Au est possible mais nécessite le lessivage des sols par un agent chélateur comme l'EDTA (Li et al., 2003; Harris et al., 2009). La valeur ajoutée dépend des variations du prix des métaux sur le marché (Sheoran et al., 2009).

Tableau 1.5 Exemples de plantes hyperaccumulatrices de Ni avec leur concentration maximale en Ni et leur rendement de biomasse

Espèces de plantes	Conc. max. (mg Ni/kg MS)	Biomasse (kg/ha)	Références
<i>Alyssum murale</i>	25 000	20 000	Chaney et al. (2007)
<i>Alyssum bertolonii</i>	13 400	9 000	Robinson et al. (1997)
<i>Alyssum corsicum</i>	15 000	20 000	Li et al. (2003)
<i>Alyssum pterocarpum</i>	13 500	Moyenne	Li et al. (2003)
<i>Alyssum caricum</i>	12 500	20 000	Li et al. (2003)
<i>Streptanthus polygaloides</i>	10 000	10 000	Nick et Chambers (1998)
<i>Berkheya coddii</i>	17 000	18 000	Li et al. (2003) Morrey et al. (1992)
<i>Stackhousia tryonii</i>	41 300	Très faible	Bhatia et al. (2005)



Figure 1.2 Plante *Alyssum murale* dans son environnement naturel en Albanie (Bani, 2009)

1.4.3 Exemples de valorisation de métaux par phytomining: Nickel et or

Une espèce hyperaccumulatrice de Ni de la famille *Brassicaceae*, *Streptanthus polygaloides*, endémique des sols de serpentine de Californie (Reeves et al., 1981) a été utilisée par l'US Bureau of Mines pour des essais de phytomining de Ni (Chaney et al., 2008; Nick et Chambers, 1998). Le site de culture était un sol naturel de serpentine qui contenait environ 3 500 mg Ni/kg de sol. Le rendement de biomasse obtenu a été de 10 000 kg/ha et la teneur en Ni de la masse sèche de la plante récoltée était de 10 000 mg/kg MS. Les résultats économiques ont montré que 765 \$/ha pouvaient être générés par la vente du Ni (prix du Ni en 2003: 7.65 \$/kg) auxquels pouvaient s'ajouter 131 \$/ha issus de la vente de l'électricité produite grâce à la combustion de la biomasse.

Il n'existe pas d'hyperaccumulateur naturel pour l'or (Baker et al., 1988). Des travaux effectués à la mine Fazenda Brasileiro (Brésil) ont montré la faisabilité technique et économique du phytomining de l'or, en utilisant des agents complexants. La plante *Brassica juncea* a été récoltée sur un sol de mine d'or ayant une teneur de 0.64 mg Au/kg de sol. Une solution d'agent complexant de NaCN 1.4 g/L a été ajoutée au sol. Une masse de 0.15 g NaCN par kg de sol a été introduite dans le champ d'expérimentation. Ce traitement a permis de récolter 10 000 kg/ha de la plante *Brassica juncea* qui avait accumulé 39 mg Au/kg MS et 541 mg Cu/kg MS. (Anderson et al., 1999, 2005). L'étude économique de ces travaux a montré qu'un profit de 26 000 \$/ha/récolte pouvait être réalisé (Harris et al., 2009).

1.5 Procédés traditionnels de production du nickel

1.5.1 Traitement du minerai de nickel par voie pyrométallurgique

Le traitement du minerai tend vers la préparation d'une matte brute constituée de sulfures de Fe, de Cu et de Ni qui sera affinée en une matte bessemerisée qui sera raffinée pour produire un Ni de haute pureté (Besson, 1958).

1.5.1.1 Traitement des minerais sulfurés

Le minerai va subir une série de traitement par triage magnétique et flottation sélective pour éliminer une grande partie du Fe et séparer le reste en deux parties: les concentrés de Cu et les concentrés de Ni. Les concentrés de Ni sont partiellement grillés. La teneur en S passe de 26 à 16%. Ce concentré sera ensuite mis en fusion dans des fours à réverbère avec ajout de quartz.

Le Fe est éliminé dans les scories. La matte brute est alors constituée d'un mélange FeS , Ni_3S_2 et Cu_2S (25% pour le Ni et le Cu) (Besson, 1958). Le traitement du minerai sulfuré en matte brute est montré à la Figure 1.3.

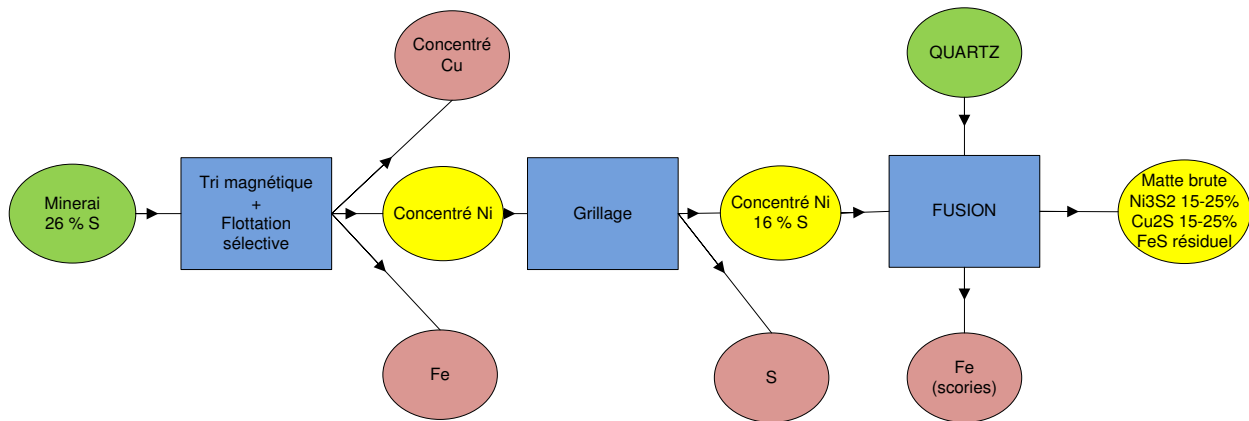


Figure 1.3 **Traitement du minerai sulfuré en matte brute**

La matte brute est ensuite bessemerisée par passage dans des fours à tambour où les sulfures seront oxydés par un courant d'air chaud. Le FeS s'oxydera préférentiellement par rapport aux Ni_3S_2 et Cu_2S et seront éliminés sous forme de scories. La matte bessemerisée contient alors 75-80% de Ni et Cu 20% de S sous forme de Ni_3S_2 et Cu_2S et 0.3-0.5% de Fe sous forme FeS (Besson, 1958). La bessemerisation de la matte brute est montrée à la Figure 1.4.

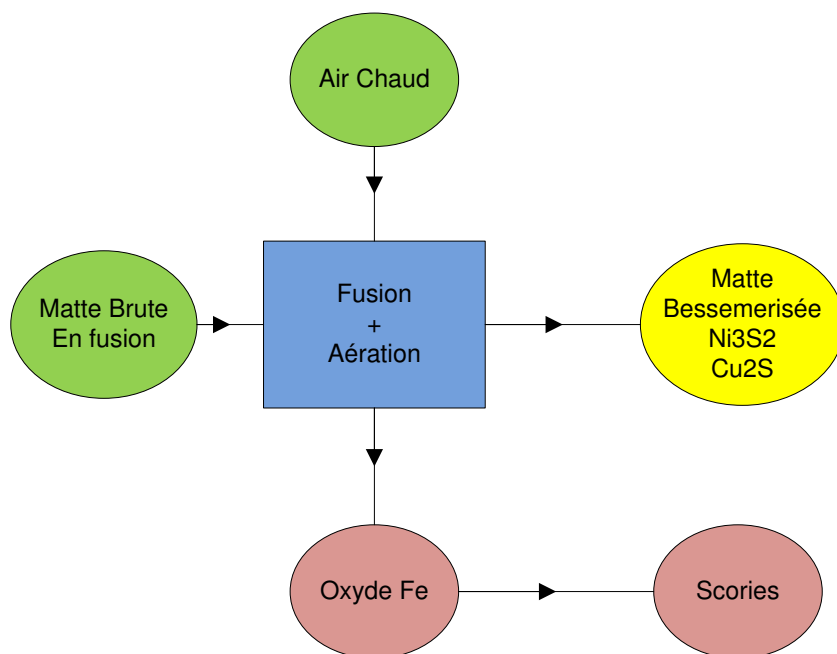


Figure 1.4 Bessemerisation de la matte brute

Le traitement de la matte bessemerisée peut s'effectuer de quatre façons:

Préparation directe d'un alliage Ni-Cu (Monel): La matte bessemerisée est broyée finement puis grillée au four à $1\,100^{\circ}\text{C}$ et réduite par le carbone pour obtenir l'alliage. Ce procédé ne permettant pas la récupération des éléments rares est pratiquement abandonné. Le mélange ainsi produit est porté à fusion et l'alliage est coulé (Besson, 1958). La préparation de l'alliage Ni-Cu est montrée à la Figure 1.5.

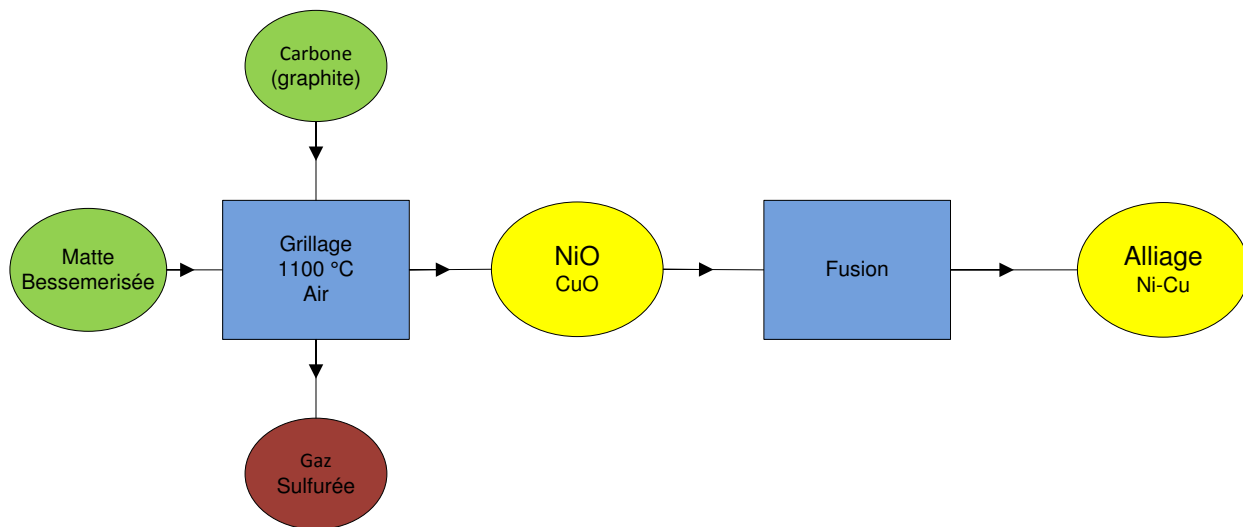


Figure 1.5 Préparation de l'alliage Ni-Cu à partir de la matte bessemerisé

Procédé Orford: La matte est mise en fusion en ajoutant du Na_2SO_4 et du coke. Le refroidissement provoque la séparation de la matte en une couche de sulfure double de Cu et de Fe plus légère (le « top ») et une couche de sulfure de Ni plus lourde (le « bottom »). Les deux couches se séparent facilement après coulage de la matte en fusion. L'opération est répétée jusqu'à ce que la couche en NiS possède une teneur en Ni de 70% et en S de 30%. Le bottom est ensuite grillé à 1100°C avec réduction par ajout de carbone, puis coulé en « planches » de Ni d'une teneur de 95% en Ni. Ces planches de Ni seront affinées par électroplaquage pour obtenir des cathodes de Ni pures à 99.9% (Besson, 1958). Le procédé Orford est montré à la Figure 1.6.

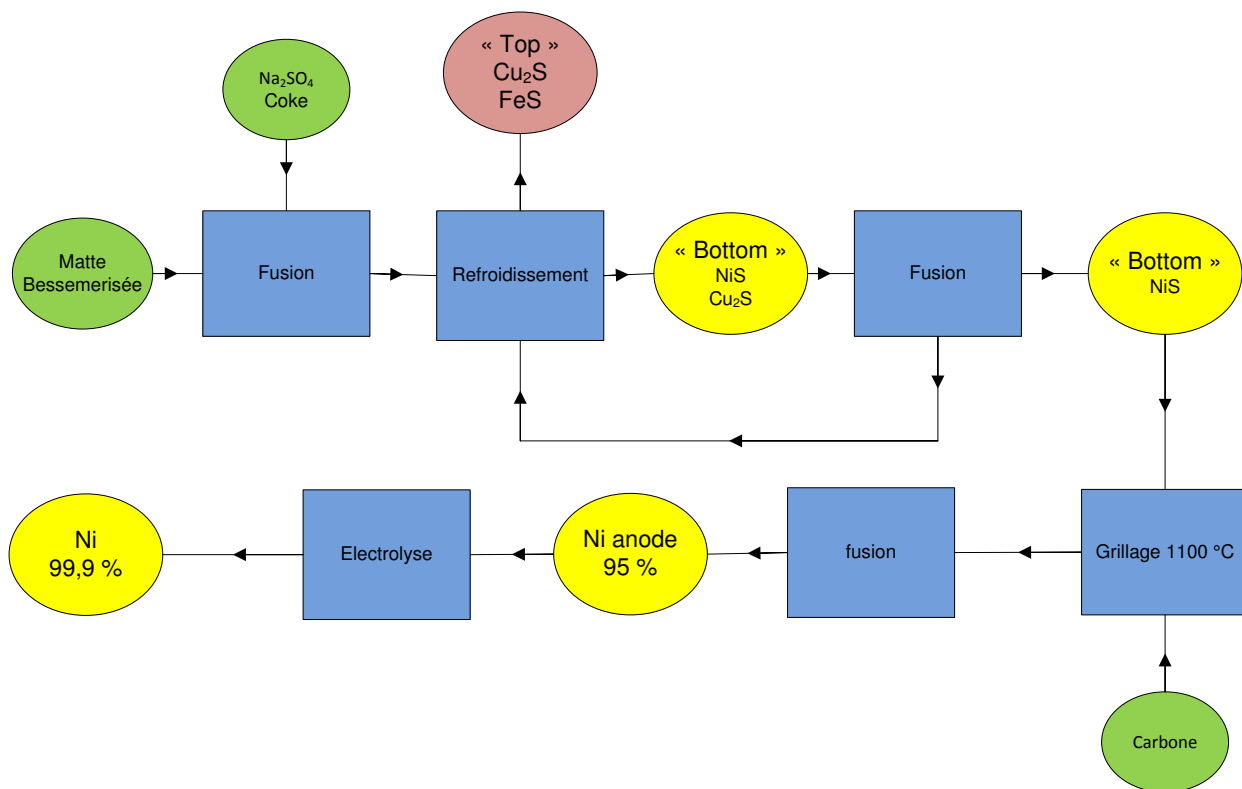


Figure 1.6 Procédé Orford

Procédé Sproule et Harcourt: La matte bessemerisée est mise en fusion, puis refroidie progressivement jusqu'à 500°C. Dans ces conditions, le Cu et le Ni vont se séparer en formant distinctement des gros cristaux de sulfures de Cu et de Ni. Une série de traitement de broyage et de flottation permettra de séparer le Cu du Ni pur. Ces sulfures de Ni seront transformés en Ni métal comme décrit précédemment (Besson, 1958). Le procédé Sproule et Harcourt est montré à la Figure 1.7.

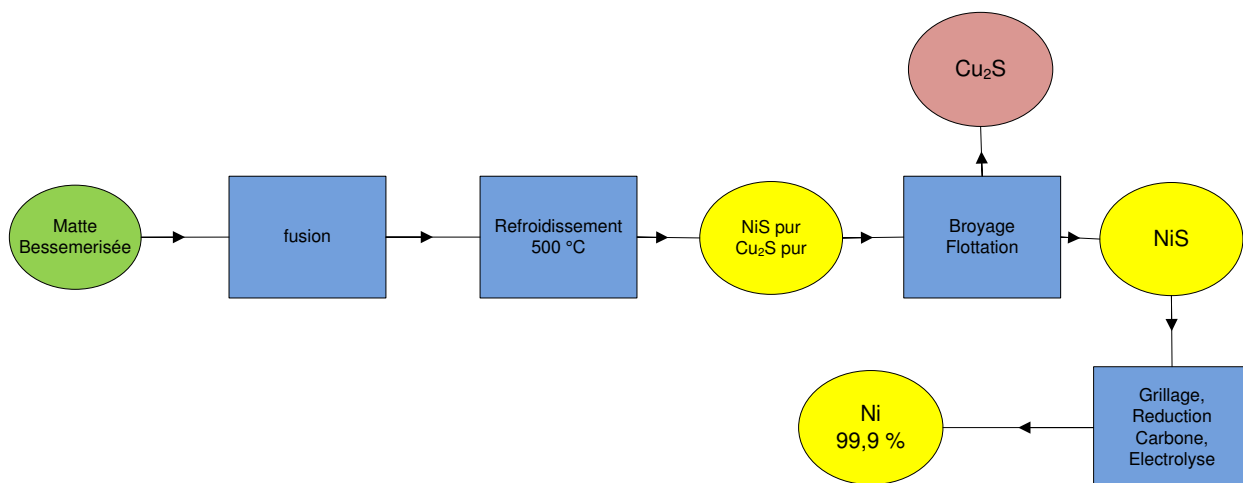
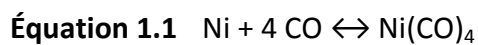


Figure 1.7 Procédé Sproule et Harcourt

Procédé Mond: Ce traitement peut s'appliquer directement à la matte bessemerisée ou au « bottom » obtenu par le procédé Orford. Le « bottom » est lavé à l'acide sulfurique pour en retirer le NaSO_4 , ainsi qu'une partie du Cu. Ce « bottom » est ensuite grillé à $1\,100^\circ\text{C}$ puis réduit par un air chaud à 400°C . Le produit de grillage est envoyé sur des tables vibrantes pour produire une « poussière de Ni ». Cette poussière de Ni est envoyée dans des volatilisateur ou circule un gaz d'oxyde de carbone chaud à $50\text{--}80^\circ\text{C}$ pour former un nickel-tétracarbonyle. Cette réaction chimique peut être réversible à 150°C pour former un Ni pur comme montré à l'Équation 1.1.



Cela se réalise dans des colonnes de fonte remplies de billes de Ni en agitation ou le nickel-tetracarbonyle se déposera en Ni pur (Besson, 1958). Le procédé Mond est montré à la Figure 1.8.

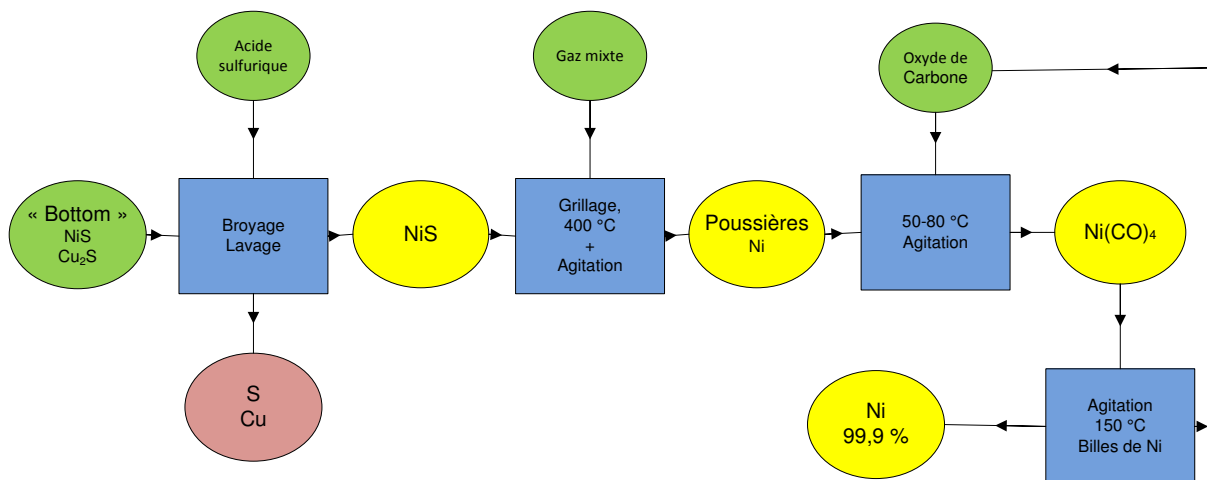


Figure 1.8 Procédé Mond

1.5.1.2 Traitement des minerais silicatés

Ces minerais ne contiennent pas de Cu mais ont des teneurs fortes en Si et Mg ce qui les rend peu fusibles. On utilise donc deux voies de traitement, une voie par fusion sulfurante et une voie par utilisation de fours électriques pour produire un alliage ferro-nickel (Besson, 1958).

Fusion sulfurante: Le minerai silicaté est broyé finement puis briqueté avec du gypse CaSO₄, de la chaux CaO et de la fluorite CaF₂, puis le tout est fondu en four à cuve avec du coke. Les silicates de métaux sont transformés en sulfures, la chaux, l'alumine et la silice sont scorifiées ainsi que la magnésie rendue fusible par la fluorite. La matte brute obtenue contient 30-40% de

Ni, 40-50% de Fe et le reste est du S. Cette matte brute est bessemerisée puis grillée. L'oxyde de Ni obtenu est aggloméré avec du charbon de bois et de la mélasse, puis séché pour être ensuite grillé intensément pour réduire l'oxyde en métal. Les grains de Ni vont alors s'agglomérer par frittage pour obtenir un métal pur à 99.4%. Le schéma de la fusion sulfurante est présenté à la Figure 1.9.

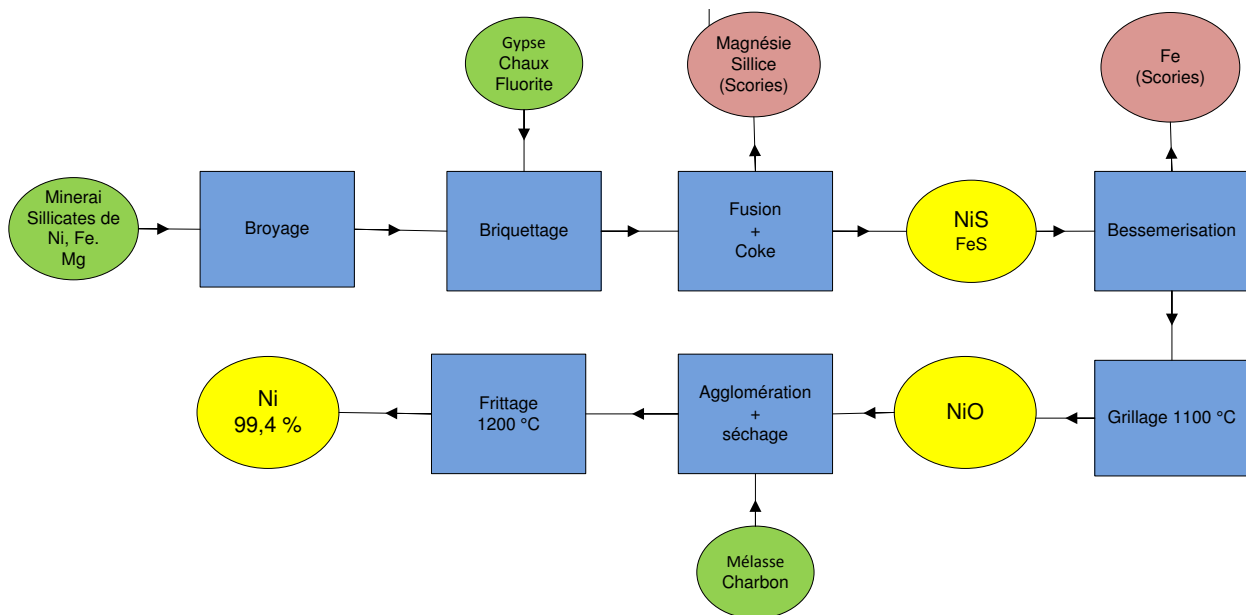


Figure 1.9 Fusion sulfurante

Préparation d'un ferro-nickel: Les oxydes de Ni et de Fe du minerai sont directement réduits par le carbone et cette réduction peut être totale ou sélective en fonction des enthalpies d'oxydation des différents oxydes. La réduction totale s'opère en four électrique ou à cuve et permet d'obtenir un alliage Ni-Fe fortement carburé qui se prêtera mal à une utilisation en aciérie et nécessitera une décarburation en convertisseur. La réduction sélective s'opère en

four électrique en utilisant une quantité limitée de carbone pour réduire la totalité de l'oxyde de Ni, tandis que le Fe(III) est réduit à l'état d'oxyde de Fe(II). Le rendement en Ni de ce traitement dépend de la teneur en Ni du minerai exploité.

1.5.1.3 *Traitement des minerais arséniés*

Le minerai est désargenté par cyanuration puis grillé afin d'éliminer le S et une partie de As. Le tout sera fondu et le Fe sera enlevé sous forme de scories. La matte arsénisée (Ni, Co, As) sera broyée, puis grillée pour en éliminer l'As restant. Le Ni et le Co seront oxydés puis traités par voie humide lors d'une lixiviation à l'acide sulfurique. Ce lixiviat sera traité par précipitation sélective pour précipiter le Cu, Fe, As, et Co sous forme d'hydroxyde et récupérer le Ni par électrolyse ou précipitation chimique (Besson, 1958).

1.5.2 Traitement du minerai de nickel par voie hydrométallurgique

Différents procédés hydrométallurgiques ont été utilisés pour le traitement de mattes de Ni bessemerisées comme le procédé Hybinette (Kerfoot et al., 1995). Mais, depuis les années 1950, on a commencé à traiter directement par hydrométallurgie les minerais silicatés de Cuba (procédé Caron) et les minerais sulfurisés canadiens (procédé Sherrit Gordon) (Besson, 1958).

Procédé Hybinette: Ce procédé s'applique au traitement des mattes cuivreuses canadiennes. La matte cuivreuse bessemerisée est broyée finement, puis grillée pour enlever 99% du S. Elle est ensuite lixiviée par une solution d'acide sulfurique afin que le Cu et un faible pourcentage du Ni total passe en solution. Le résidu de la matte contenant encore une majorité du Ni est fondu

avec du coke et de la chaux pour produire un alliage Cu-Ni qui sera coulé en anode, puis traité par électrolyse pour produire un Ni pur (Besson, 1958). Le schéma du procédé Hybinette est montré à la Figure 1.10.

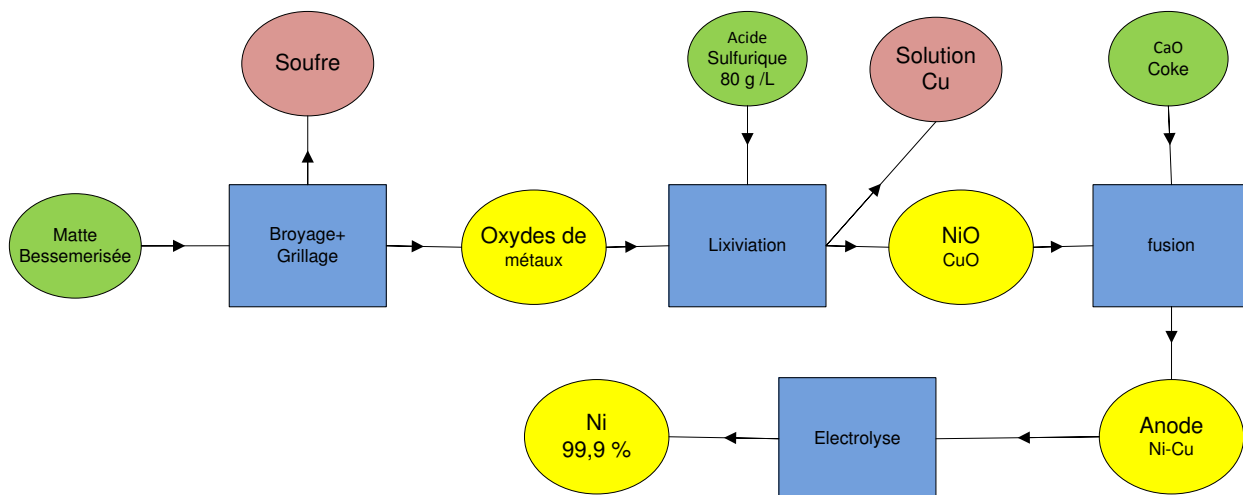


Figure 1.10 Procédé Hybinette

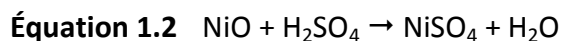
Préparation électrolytique du nickel: Ce procédé permet de préparer du nickel pur à partir d'anode d'un alliage quelconque de Ni comme Ni-Cu, Ni-Fe ou un Ni très impur. L'électrolyse est pratiquée à un pH faiblement acide, à des températures proche de 90°C et des densités de courants de 200 à 400 A/m².

Procédé Caron: Ce procédé a été utilisé dans les années 1940-1950 pour le traitement des latérites fortement ferriques cubaines (0.6% Ni). Le minerai est réduit à 1 000°C par un gaz gazogène afin de faire passer le Ni et le Co sous forme métallique et l'oxyde de Fe à l'état d'oxyde magnétique. Le produit de la réduction est lixivié par de l'ammoniaque et du carbonate

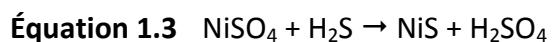
d'ammonium sous un violent courant d'air. Le Ni se dissout en formant des complexes ammoniacaux. Les complexes insolubles en particulier l'hydroxyde de Fe(III) sont filtrés. La solution ammoniacale de Ni est ensuite évaporée et le carbonate basique de Ni précipite, puis il est calciné (77% Ni et 0.58% Co). Différentes méthodes peuvent être ensuite utilisées pour la séparation Ni-Co.

Procédé Sheritt Gordon: Ce procédé est utilisé sur les concentrés de métaux sulfurés canadiens qui sont traités par lixiviation ammoniacale. Le Ni, Co et Cu passent alors en solution, le résidu ferreux est rejeté. Le Cu est précipité par ébullition sous forme de sulfure et le Ni est précipité par l'hydrogène sous pression.

Procédé Moa: Ce procédé utilise une lixiviation par acide sulfurique 98% à 300°C sous 4.3 MPa pour traiter sous agitation un minerai latéritique finement broyé. 94% du nickel est mis en solution sous forme de sulfate (Équation 1.2) tandis qu'à cause de sa faible solubilité dans ces conditions, le fer reste dans le résidu.



On neutralise le lixiviat par CaCO_3 jusqu'à pH 3. Le fer, l'aluminium et le manganèse précipitent. Enfin, le nickel précipite sous forme de NiS grâce à l'ajout d' H_2S sous pression (Équation 1.3).



Le NiS est remis en solution dans une solution d'acide sulfurique avec H_2O_2 puis un nickel de haute pureté est récupéré par électrodéposition ou par extraction par solvant. Le schéma du procédé Moa est présenté à la Figure 1.11.

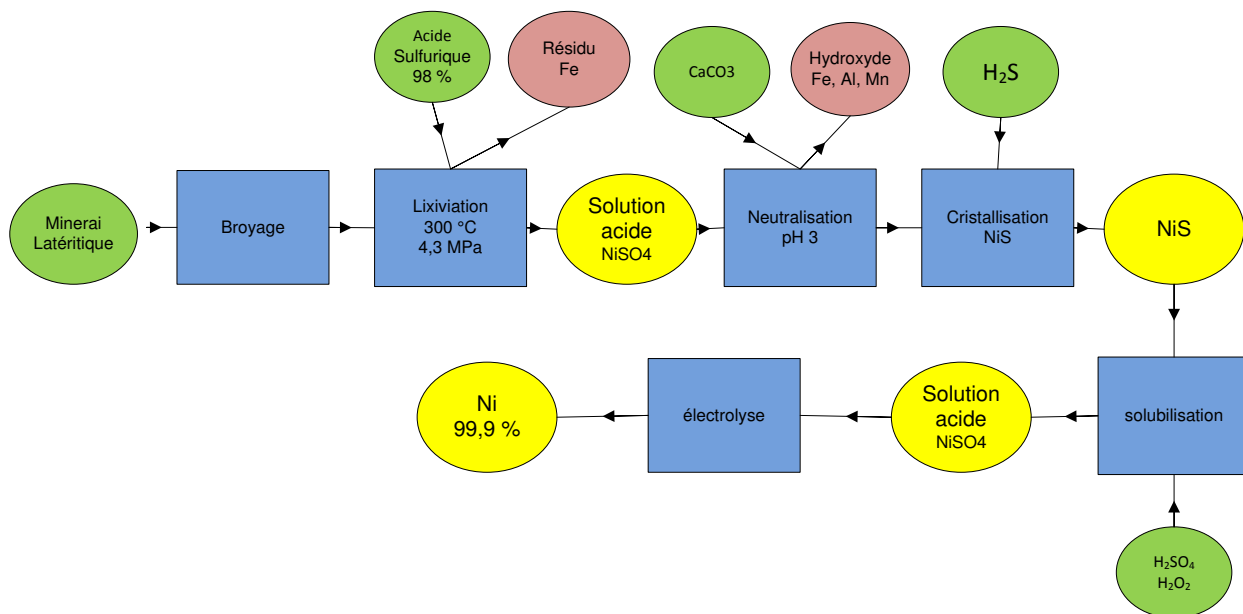
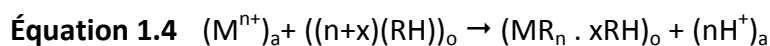


Figure 1.11 Procédé Moa

Procédé « Atmospheric Pressure Sulphuric Acid Leach »: Ce procédé est utilisé sur l'île d'Euboea en Grèce pour traiter du minerai de type latérite. Le minerai est lixivié à pression atmosphérique à 95°C pendant 4 h avec une solution d'acide sulfurique 3 N avec une concentration en solides de 250 g/L. 85% du Ni et 75% du Co sont extraits. Le lixiviat obtenu contient alors 2.7 g Ni/L et 0.16 g Co/L. Une lixiviation à contre-courant en trois étapes à 95°C avec une solution d'acide sulfurique 2 N et 35% de solides a cependant permis de réduire la consommation d'acide pour un taux d'extraction du nickel de 81% (Besson, 1958).

1.5.3 Extraction par solvant

L'extraction par solvants d'extraction (SX) est un procédé de séparation majeur en hydrométallurgie. Les acides phosphoniques sont majoritairement utilisés pour la séparation cobalt-nickel (Donegan, 2006; Flett, 1987, 2005). L'acide di-alkyl phosphonique Cyanex 272 (C272) (Cytec, 2008) permet l'extraction sélective du nickel et du cobalt par rapport aux autres métaux contenus dans des lixiviats d'acide sulfurique (Ramachandra Reddy et al., 2006). Le principe de l'extraction est un échange de cations entre une phase aqueuse et une phase organique:



M^{n+} est un cation métallique n-valent. RH est un acide phosphonique (ici le C272) et les phases aqueuses et organiques sont représentées par « a » et « o ».

Le C272 possède une aptitude pour former des complexes avec certains métaux en fonction du pH. La chélation des métaux peut être sélective ou non (Cox et Flett, 1987; Flett, 2005; Preston, 1982). Le transfert des métaux de la phase organique vers la phase aqueuse se fait par contact sous agitation avec une solution acide (Tsakiridis et Agatzini, 2004a, 2004b). Ce solvant a été mis en place à l'origine pour séparer le nickel des autres métaux de valeurs comme le cobalt.

L'utilisation d'un solvant d'extraction comme le C272 permet une extraction sélective de métaux de forte valeur comme le nickel à partir de solution aqueuse concentrée avec plusieurs autres métaux indésirables.

1.6 Produits à base de nickel

1.6.1 Marché du nickel

Le nickel est un métal relativement répandu au niveau mondial. Toutefois, cette abondance est relative car le minerai exploitable dans des conditions économiquement acceptables reste très localisé. La demande de nickel est très forte, elle est passée de 1×10^6 t/an en 2000 à près de 1.6×10^6 t/an en 2007. Vingt pays l'exploitent et vingt-cinq le raffinent et le fondent. Le recyclage prend une part importante dans la production de nickel (Keerfoot et al., 1995).

Le nickel est destiné à plus de 85% à l'industrie métallurgique qui l'utilise sous forme d'alliages. Ces alliages, essentiellement l'acier inoxydable, servent pour la fabrication de produits de consommation courante telle que des éviers (25% de la demande mondiale par an). Les aciers inoxydables sont également utilisés dans de nombreux autres secteurs comme l'industrie automobile (11% de la demande par an) ou la fabrication de machinerie (13% de la demande par an). Une part non négligeable est destinée à la production de composés chimique de nickel (11% de la demande par an). Le Tableau 1.6 montre la distribution du nickel par secteur d'utilisation. Le prix du nickel varie selon les fluctuations du marché. Il était en 2007 de l'ordre de 45 000 \$/t de nickel, il est aujourd'hui de l'ordre de 20 000 \$/t de nickel (Figure 1.12).

Tableau 1.6 Secteurs d'utilisation du nickel et importances respectives (Kerfoot et al., 1995)

Secteurs	Distribution (%)
Produits de consommation	25
Machinerie et construction	13
Industrie automobile	11
Industrie chimique	9
Bâtiments	6
Industrie des procédés	6
Électronique	6
Industrie énergétique	5
Pétrochimie	5
Aérospatiale	3
Chimie du nickel	2
Applications marines	2
Monnaie	2
Autres	5

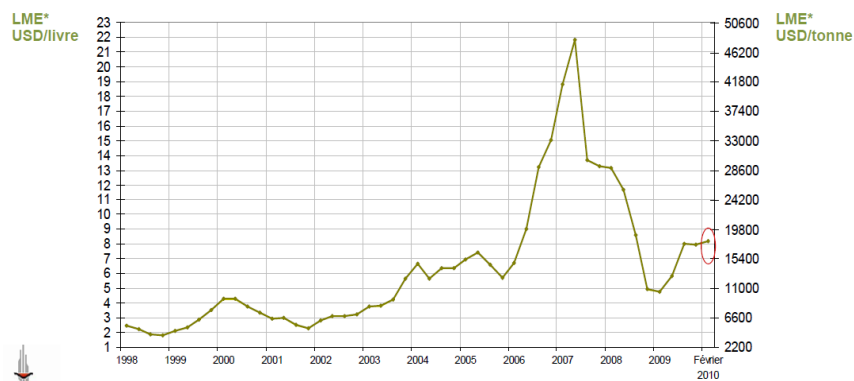


Figure 1.12 Prix de la tonne de nickel entre 1998 et 2010

1.6.2 Composés du nickel pour l'industrie métallurgique

On divise la production de nickel destinée à l'industrie métallurgique selon le degré de pureté (Tableau 1.7): la classe I comprend les produits de pureté supérieure à 99% (pour les super alliages destinés à l'aérospatiale par exemple) et la classe II comprend les produits de pureté comprise entre 25 et 75%, à savoir les différentes classes de ferronickel, d'oxydes de nickel, d'oxydes de nickel métallisés principalement pour l'élaboration d'aciers inoxydables (USGC, 2005).

Tableau 1.7 Composition (%) chimique typique des principaux composés de nickel destinés à la métallurgie (Kerfoot et al., 1995)

Types		Composition					
		Ni	Co	Cu	Fe	C	S
Classe I	Cathodes	>99.90		0.005	0.002	0.01	0.001
	Pastilles	>99.97		0.001	0.0015	<0.10	0.0003
	Poudre	99.74			<0.10	<0.10	<0.001
	Briquettes	99.9	0.03	0.001	0.01	0.01	0.0035
	Rondelles	99.25	0.37	0.046	0.022	0.022	0.004
Classe II	Ferronickel	20-50			Reste	1.5-	<0.3
	Oxyde de nickel	76	1	0.75	0.3	1.8	0.006

1.6.3 Composés du nickel pour l'industrie chimique

Si l'industrie métallurgique reste de loin la première consommatrice de nickel, l'industrie chimique arrive au second rang. Les composés chimiques du nickel sont utilisés pour le plaquage électrolytique, la fabrication de batteries (l'hydroxyde de nickel est utilisé comme

masse dans les batteries nickel-cadmium), la fabrication de pigments pour les peintures et comme catalyseur dans de nombreuses réactions chimiques (Kerfoot et al., 1995).

Le nickel étant un métal de transition, ses composés sont nombreux et ne présentent pas tous de l'intérêt. Certains possèdent néanmoins une valeur économique plus élevée que le nickel destiné à la production d'alliage. Les principaux composés chimiques du nickel couramment utilisés dans l'industrie sont présentés au Tableau 1.8.

Tableau 1.8 Composés chimiques du nickel couramment utilisés dans l'industrie (Taillard et al., 2006)

Composés	Formule chimique	Synthèse	Applications
Sulfate d'ammonium de nickel	$\text{NiSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$	Cristallisation depuis une solution contenant du sulfate de nickel et de l'ammonium de nickel	Dépôt électrolytique
Oxyde de nickel	NiO	Calcination de nitrates, d'oxalates, d'hydroxyde de nickel à l'air	Production de sels de nickel, catalyseur, pigments, frittage, colorants pour verres
Sulfate de nickel hexahydraté	$\text{NiSO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$	Dissolution des mattes dans de l'acide sulfurique, puis cristallisation	Électrolyte dans les bains de dépôt électrolytique
Nitrate de nickel en cristaux	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}$	Dissolution de nickel ou d'oxyde de nickel dans de l'acide nitrique	Catalyseur, production d'hydroxyde de nickel
Chlorure de nickel en cristaux	$\text{NiCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$	Dissolution de nickel dans des solutions d'acide chlorhydrique, puis cristallisation	Dépôt électrolytique, utilisé avec du sulfate de nickel dans des bains électrolytiques
Hydroxyde de nickel	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	Traitement d'une solution de sel de nickel par une solution d'hydroxyde de métal alcalin, précipitation puis filtration.	Catalyseur, masse active dans les batteries nickel cadmium
Hydroxycarbonate de nickel	$\text{NiCO}_3, 2\text{Ni}(\text{OH})_2, 4\text{H}_2\text{O}$	Précipitation du sulfate de nickel par du carbonate de sodium	Catalyseur, pigment, ajustement de pH dans les bains de dépôt de nickel électrolytique

1.7 Procédés de production du nickel à partir de la plante *A. murale*

1.7.1 Phytomining avec *A. murale*

A. murale a tendance à accumuler et à concentrer le nickel au sein de ces tissus jusqu'à 20 000 mg Ni/kg MS en conditions naturelles (Chaney et al., 2007; McGrath et al., 2001). L'étude approfondie des différentes parties d'*Alyssum murale* montre que le nickel est essentiellement stocké dans les parties aériennes et récoltables de la plante c'est-à-dire dans les graines, les fleurs et les feuilles de la plante (Broadhurst et al., 2004, Tappero et al., 2007).

Chaney et al. (2000, 2005, 2007) et Li et al. (2003) ont montré que les plantes hyperaccumulatrices *Alyssum murale* et *Alyssum corsicum* pourraient s'accumuler plus de 20 000 mg Ni/kg MS sans aucun signe de phytotoxicité, lorsqu'elles sont cultivées sur des sols de serpentine, avec un ajout minime d'engrais. En outre, avec l'utilisation moderne des herbicides et d'autres pratiques de gestion agricole, on peut augmenter la biomasse jusqu'à 500 kg Ni/ha, avec les coûts de production de 250 \$ à 500 \$/ha. Le métal Ni était négocié sur le London Metal Exchange à plus de 24 \$/kg (13 octobre 2010). Le phytomining du Ni est devenu alors une source financière potentielle très profitable (estimé autour de 12 000 \$/ha de sols minéralisés ou contaminés). Li et al. (2003) ont montré la très forte récupération de Ni en utilisant l'hyperaccumulateur de Ni *Alyssum murale*.

1.7.2 Filière par fonderie

La récupération de métaux à partir d'un bio-minerai (issu de la récolte sèche de plantes hyperaccumulatrices concentrées en métaux) peut être effectuée par voie pyrométallurgique. Koppolu et al. (2004) ont montré que l'incinération d'une plante hyperaccumulatrice concentrée en Ni, Cu et Zn à 873⁰K permettait de récupérer 99% des métaux totaux sous forme d'une cendre concentrée. Les concentrations en métaux avaient augmenté dans un rapport de 3.2 à 6 par rapport aux concentrations dans la matière sèche. Cette approche apparaît comme la voie la plus faisable d'un point de vue économique et environnemental (Harris et al., 2009; Sas-Nowosielska et al., 2004). Durant l'incinération, les métaux comme le Ni, Cr ou le Cu sont concentrés dans les cendres (Belevi et Moench, 2000; Keller et al., 2005). Les cendres de plantes issues de l'incinération de bio-minerai seraient alors traitées en fonderie pour en récupérer un métal de haute pureté. Li et al. (2003) ont montré que la récupération de Ni métal à partir d'un bio-minerai pouvait être effectuée par incinération de la récolte suivie du traitement en fonderie des cendres. La majeure partie des cendres de la plante sont des éléments nutritifs qui n'interfèrent pas avec la récupération de Ni. Les cendres de la biomasse *Alyssum murale* sont les plus riches des minerais connus de Ni. Compte tenu de la faible productivité des sols de serpentine pour les cultures agricoles et la valeur élevée du nickel pouvant être annuellement récupérée par phytomining avec des apports d'engrais normal, le phytomining de Ni devrait apparaître comme une production agricole profitable (Chaney et al., 2005; Li et al., 2003). Il est aussi possible d'utiliser l'énergie produite durant l'incinération du bio-minerai pour produire de l'électricité (Koppolu et al., 2003a, 2003b, 2004; Li et al., 2003).

1.7.3 Extraction par lixiviation et usage direct

De nombreux travaux ont proposé d'incinérer la biomasse pour obtenir une cendre riche en nickel pouvant être affinée (Belevi et Moench, 2000; Keller et al., 2005; Li et al., 2003; Sas-Nowolsielska et al., 2004). Chaney et al. (2007) ont pu récupérer du Ni métallique à partir de cendres d'*Alyssum murale* à l'aide de four à arc électrique en fonderie. L'incinération présente des avantages, comme la possibilité de production d'électricité qui rend le processus économiquement viable (Li et al., 2003), mais aussi des inconvénients comme l'exigence de contrôle de la pollution atmosphérique. Ljung et Nordin (1997) ont montré la faible volatilité de Ni au cours de la combustion de biomasse concentrée en métaux. Ainsi, les vapeurs de Ni peuvent être capturées par des procédés conventionnels de traitement de l'air.

La lixiviation chimique a été proposée comme alternative à l'incinération afin de produire une solution aqueuse concentrée en métaux (Salt et Krämer, 2000). Wood et al. (2006) ont mis en solution 632 mg Ni/L à partir d'*A. murale* en utilisant de l'eau légèrement acidifiée à 100°C pendant 24 h.

Suite à cette étape, il faut envisager la récupération sélective des métaux de valeur. La précipitation sélective est une méthode conventionnelle pour extraire les métaux sous forme hydroxyde à partir d'une solution concentrée en métaux et de les séparer, en fonction de la solubilité des hydroxydes métalliques (Blais et al., 2008; Couillard et Mercier, 1992). Les hydroxydes métalliques sont précipités par ajout d'une solution alcaline, comme l'hydroxyde de sodium. Théoriquement, il devrait être possible de séparer le nickel du fer et du magnésium, car le pH de précipitation est de 3.2 pour Fe^{3+} , 8.4 pour Ni^{2+} et 10 pour Mg^{2+} . Cette pratique exige toutefois que le nickel ne soit pas complexé par des ligands organiques.

La récupération sélective peut être menée par électrodéposition (Bai et Hu, 2002; Drogui et al., 2007; Fornari et Abbruzzese, 1999; Lupi et Pasquelli, 2001; Moskalyk et Alfantazi, 2002). Dans ce processus, l'eau est oxydée à l'anode et les cations solubles de Ni^{2+} réduits à la cathode en un dépôt de nickel métallique. Pour obtenir un dépôt de Ni, le pH doit être assez faible (Moskalyk et Alfantazi, 2002). À l'échelle industrielle, l'électrodéposition sélective de Ni est pratiquée à un pH compris entre 2 et 5 (Lupi et Pasquelli, 2003; Lupi et al., 2006). Le schéma de l'électrodéposition d'une solution de sulfate de nickel est montré à la Figure 1.13.

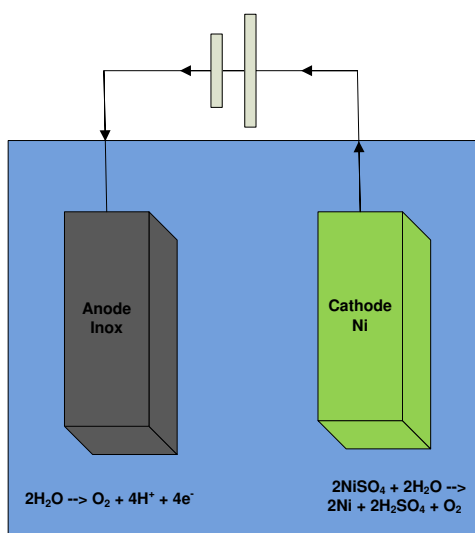


Figure 1.13 Electrodeposition du Ni

Le potentiel redox à 25°C dans la solution 1 N est présenté pour divers métaux (Blais et al., 1999). Les potentiels électrochimiques de déposition pour les couples redox du Mg, Zn, Fe et Ni sont présentés au Tableau 1.9.

Tableau 1.9 Potentiels électrochimiques de déposition

Couples redox	E° (V) 25°C par rapport à ENH
Mg/Mg ²⁺	+ 2.37 V
Zn/Zn ²⁺	+ 0.76 V
Fe/Fe ³⁺	+ 0.36 V
Ni/Ni ²⁺	+ 0.25 V

Ainsi, il n'y a aucune difficulté pour récupérer sélectivement du Ni à partir de solutions aqueuses riches en Ni et en Fe. Les densités de courant utilisées pour le plaquage de Ni sont comprises entre 100 et 330 A/m².

La lixiviation chimique permettrait de produire une solution aqueuse concentrée en Ni à partir de la masse sèche d'*Alyssum murale*. Une extraction puis une valorisation du Ni par précipitation sélective, ou par électrodéposition, permettrait de produire des produits chimiques ou métalliques de Ni valorisables sur le marché.

Néanmoins, l'hydrolyse de la matière sèche de la plante peut avoir une influence sur la solubilisation de composés organiques altérés ou non par la lixiviation. La présence de ces composés organiques lors des étapes de récupération pourrait avoir une influence (Ghorbani et al., 2002). Une étape de coagulation-floculation par l'utilisation de Fe(III) comme agent coagulant peut être envisagée pour permettre l'enlèvement de ces composés organiques du lixiviat (Lefebvre et Legube, 1993; Valentin, 2000).

1.7.4 Avenir industriel du phytomining avec *Alyssum murale*

De nombreux travaux affirment que l'extraction du Ni de sols de serpentine peut être possible au moyen d'*Alyssum murale* (Li et al., 2003). Cette plante sèche, une fois récoltée, peut être traitée par voie pyrométallurgique en fonderie (Chaney et al., 2007) pour produire un Ni métal ou par lixiviation de la masse sèche pour produire un lixiviat concentré en Ni (Wood et al., 2006). Le Ni pourra être récupéré sous une forme pure par des voies traditionnelles de traitement comme l'électrodéposition (Lupi et Pasquelli, 2003; Lupi et al., 2006) ou précipitation sélective (Blais et al., 2008; Couillard et Mercier, 1992). Il semble donc envisageable de produire un Ni pur et commercialisable à partir de la récolte de la plante *Alyssum murale* sur sols de serpentine, puis par traitement chimique de cette plante.

1.8 Hypothèses et objectifs

1.8.1 Hypothèses

- Hyp. 1: Production de Ni par lixiviation de plantes *A. murale*

Les organes de la plante *A. murale* peuvent être traités directement par hydrométallurgie. La récupération du Ni peut être réalisée à partir d'une solution aqueuse concentrée en Ni obtenue par lixiviation des organes d'*A. murale* (Salt et Kramër, 2000). En effet, il existe de nombreuses techniques hydrométallurgiques de récupération de métaux basées sur la lixiviation chimique à partir de solutions concentrées (Angle et al., 2001; Mulligan et al., 2001; Robinson et al., 2003). Wood et al. (2006) ont solubilisé 632 mg Ni/L en utilisant une lixiviation acide à partir de masse sèche d'*A. murale*.

- Hyp. 2: Production de Ni par lixiviation des cendres d'*A. murale*

La question de la récupération de métaux à partir des plantes produites par phytomining a été traitée par de nombreux auteurs. La voie la plus communément suggérée est l'incinération de la biomasse de plantes hyperaccumulatrices et le traitement des cendres en fonderie pour en récupérer un Ni métal (Belevi et Moench, 2000; Brooks, 1998; Keller et al., 2005; Li et al., 2003; Miller et al., 2002; Rio et al., 2007; Sas-Nowolsielska et al., 2004). Chaney et al. (2007) traitent la biomasse de la plante *Alyssum murale* en fonderie pour récupérer le Ni sous forme métal.

- Hyp. 3: Production de Ni par précipitation sélective ou par électrodéposition

De nombreuses voies hydrométallurgiques existent pour obtenir du Ni à partir de solutions aqueuses concentrées. La précipitation sélective est une méthode conventionnelle pour récupérer le Ni sous forme hydroxyde (Blais et al., 2008; Couillard et Mercier, 1992). Les hydroxydes de Ni sont précipités par addition de solution alcaline comme la soude et il est théoriquement possible de séparer des métaux comme le Fe, le Mg ou le Ni car les pH de précipitation respectifs de ces métaux (3.2 pour Fe^{3+} , 8.4 pour Ni^{2+} et 10 pour Mg^{2+}) sont éloignés.

L'électrodéposition est une autre voie de récupération sélective du Ni à partir de solution de sulfate concentrée en métaux Ni (Bai et Hu, 2002; Drogui et al., 2007; Lupi et Pasqualli, 2001; Moskalyk et Alfantazi, 2002). Le plaquage industriel du Ni se fait à un pH compris entre 2 et 5 et un plaquage sélectif du Ni par rapport à d'autres métaux comme le Fe est possible (Lupi et Pasqualli, 2003; Lupi et al., 2006).

Ces deux voies de récupération nécessitent la présence du Ni en solution aqueuse sous sa forme cationique Ni^{2+} .

- Hyp. 4: Production de Ni par extraction par solvant

La seconde voie d'extraction du Ni à partir de plante hyperaccumulatrice doit prendre en compte l'hypothèse d'un Ni lié à la matière organique (Ma et al., 2001; Montargès-Pelletier et al., 2008). Le Ni pourra être extrait par un solvant organique d'extraction tel que l'acide phosphonique C272 (Ramachandra Reddy et al., 2006; Tsakiridis et al., 2004a, 2004b). L'extraction par solvant permettrait la solubilisation du Ni dans une solution aqueuse libre de tous ligands organiques (Donegan, 2006; Flett, 1987, 2005).

- Hyp. 5: Production d'un sel de sulfate double de Ni et d'ammonium

La valorisation du Ni contenue dans la masse sèche d'*Alyssum murale* peut se faire par la production d'un composé chimique de Ni. Le sel de sulfate double de Ni et d'ammonium peut être une voie de récupération sélective efficace à partir de solutions aqueuses issus de la solubilisation du Ni extrait par les plantes hyperaccumulatrices. La précipitation de sel de sulfate double de Ni et d'ammonium est possible par addition de sulfate d'ammonium à une solution minérale de sulfate concentré en Ni (Tavare et al., 1985). Les propriétés physiques du sulfate de Ni et d'ammonium en solution aqueuse ont été étudiées et mesurées (Linke, 1965; Mullin et Osman, 1967, 1976).

1.8.2 Objectifs

Le principal objectif visé au cours de la présente thèse peut être décrit de la manière suivante. Il s'agit de développer un procédé hydrométallurgique pour valoriser le nickel présent dans la masse sèche de la plante hyperaccumulatrice *Alyssum murale* pour ainsi valoriser le Ni contenu dans des sols de serpentine, sols de peu de valeur économique. Pour ce faire, il faut atteindre un degré élevé d'extraction du Ni à partir de la masse sèche ou des cendres d'*Alyssum murale* et valoriser ce Ni extrait sous une forme de haute pureté et de haute valeur économique. Cet objectif principal nécessite d'atteindre des objectifs spécifiques qui consistent à :

- Produire une solution aqueuse concentrée en Ni à partir de la masse sèche ou des cendres d'*Alyssum murale* avec un rendement d'extraction supérieur à 95%;
- Raffiner le Ni partir de cette solution aqueuse pour en extraire un Ni commercialisable sur le marché;
- Estimer la meilleure voie de valorisation possible pour une production viable de Ni à partir d'*Alyssum murale*.

PARTIE II: MATÉRIELS ET MÉTHODES

2. MATÉRIELS ET MÉTHODES

2.1 Échantillonnage et préparation des plantes

Les échantillons d'*Alyssum murale* ont été récoltés à Pojske dans la région de Pogradec en Albanie (latitude: 40°59'55.28''N et longitude: 20°38'0.92''E). Les sols de cette région sont ultramafiques avec des teneurs en Ni de l'ordre de 3.0 g Ni/kg de sol. La teneur en Ni de la couche superficielle du sol de Pojke (0 à 25 cm de profondeur) a été mesurée à 3.44 mg Ni/kg. Les plantes ont été récoltées à la main, séchées au soleil, puis conservées à température ambiante ($20 \pm 2^{\circ}\text{C}$) dans l'attente de l'expérimentation. Trois campagnes d'échantillonnage ont été effectuées sur une période de trois ans.

La première récolte a été conduite en août 2007. Cette période de l'année correspond à la maturation des graines. Ainsi, les organes présents sur les tiges étaient majoritairement des graines, fleurs et les feuilles étant en grande partie déjà tombées. Les analyses des différents organes de la plante à cette période ont montré des teneurs respectives en Ni de 1.17 g Ni/kg pour les tiges, de 1.26 g Ni/kg pour les racines et de 11.4 g Ni/kg pour les graines (Barbaroux et al., 2009). Étant donné leur teneur élevée en Ni, les graines ont été choisies comme matériel pour les expériences d'extraction et de récupération du Ni. La période de récolte correspondait à une forte teneur en Ni dans les graines, mais on a fait l'hypothèse que la méthode développée pourrait facilement être adaptée pour valoriser les autres organes de la plante. Dans ce cas, la période de récolte pourrait être choisie différemment. En effet, il serait plus approprié de récolter les plantes au stade de la floraison. À cette période, des feuilles et fleurs

concentrées en Ni sont présentes sur les tiges et représentent une plus grande biomasse que les graines (Bani et al., 2007; Chaney et al., 2007).

Les plantes ont donc été récoltées à la main. Une biomasse totale de 5 kg a été récoltée, puis séchée dans un endroit sec durant 1 mois. Les semences ont été séparées de la tige et rincées à l'eau déminéralisée pour éliminer toutes les particules de terre adhérentes riches en Fe, Mg et Mn. Les semences ont été ensuite broyées finement à l'aide d'un broyeur à lame (Kika-Werke, modèle M20.S3, Staufen, Allemagne) et séparées à travers un tamis de 3.18 mm.

Le deuxième échantillonnage a été effectué au début août 2008. Les plantes ont été récoltées durant la période de début de maturation. Les feuilles n'étaient plus attachées aux tiges mais les fleurs étaient encore largement présentes. On trouvait également des graines à maturité. Les fleurs et les graines présentaient les plus fortes concentrations en Ni: 6 100 mg Ni/kg pour les tiges, 2 200 mg Ni/kg pour les racines, 16 000 mg Ni/kg pour les fleurs et 13 100 mg Ni/kg pour les graines (Barbaroux et al., 2009). Par conséquent, il a été décidé d'utiliser un mélange fleurs-graines comme matériel végétal pour tester la faisabilité du procédé de solubilisation et de récupération du Ni. Ce mélange a été rincé à l'eau déminéralisée et broyé finement. La concentration était de 15 000 mg Ni/kg.

La troisième campagne d'échantillonnage a été menée en juillet 2009, durant la période de floraison sur le site de Pojske dans la région de Pogradec en Albanie. Les feuilles n'étaient plus attachées aux tiges et les fleurs étaient largement présentes. Il y avait aussi des graines dès cette période. Une forte teneur en Ni dans les parties hautes de la plante a été mise en évidence lors de l'échantillonnage précédent. Il a été montré cette fois-ci que les tiges, qui représentent 65.4% de la biomasse totale, étaient aussi riches en Ni. Les tiges avaient une

teneur en Ni de 6 100 mg Ni/kg MS ce qui représentait 51.8% du Ni total. L'intégralité des parties aériennes de la plante a donc été utilisée comme bio-minéral. Les racines n'ont pas été utilisées car elles restent difficiles à récolter et faiblement concentrées en Ni. Les plantes ont été broyées finement à l'aide d'un broyeur Kika-Werke, modèle M20.S3. La granulométrie a été déterminée à l'aide de tamis successifs et il a été montré que 39% des particules avaient une taille comprise entre 250 et 425 μm . Les concentrations en métaux dans les graines de la masse sèche *A. murale* ont été déterminées.

2.2 Solubilisation du Ni contenu dans la matière sèche des graines de la plante *A. murale*

2.2.1 Tests de faisabilité de la solubilisation en réacteur fermé

Une première série de tests de solubilisation de Ni a été menée sur les graines issues du premier échantillonnage. Ces tests ont consisté à ajouter une masse spécifique de graines broyées dans un bécher de 100 mL contenant 50 mL d'une solution aqueuse d' H_2SO_4 de concentration préalablement définie (Fisher Scientific, réactif ACS). Un bécher de 100 mL a été introduit dans un bain-marie constitué d'un bécher de 1 000 mL partiellement rempli d'eau chaude dont la température a été maintenue à 90°C pendant une période préalablement déterminée. La suspension était agitée (agitation magnétique) et la température était maintenue à l'aide d'une plaque chauffante contrôlée par un thermostat. En fin de réaction, le surnageant a été séparé du résidu de lixiviation à l'aide d'une pompe à vide placée sur un système de filtration magnétique.

L'effet de la concentration en solides a été étudiée avec différentes concentrations de graines: 100, 150, 200 et 250 g/L et 50 mL de H_2SO_4 14 M. La durée de lixiviation a été fixée à 150 min. Des échantillons de 5 mL ont été recueillis après 30, 60, 90, 120 et 150 min, filtrés et conservés pour l'analyse du Ni.

L'effet de la concentration en acide sulfurique a été étudié avec 50 mL d'acide à 0, 0.50, 0.75, 1.00, 1.25, 1.75, 2.00, 4.00, 6.00, 8.00, 10.0 et 14.0 M H_2SO_4 en présence de 150 g/L de graines d'*A. murale*. La durée de lixiviation a été fixée à 120 min. À la fin de la période de lixiviation, des échantillons de 5 mL ont été collectés, filtrés et la concentration de Ni a été mesurée. D'autres tests ont été effectués avec la même quantité de graines et en présence de 50 mL de H_2SO_4 à 0.50, 0.75, 1.00, 1.25, 1.75 et 2.00 M, mais dans ces cas-là, un volume de 3 mL de H_2O_2 à 30% v/v (Fisher Scientific, réactif ACS) a été ajouté après 110 min de réaction en vue d'augmenter la solubilisation du Ni.

Enfin, deux étapes de lixiviation ont été effectuées sur le même lot de graines d'*A. murale*, toujours dans l'objectif de solubiliser le maximum de Ni. De même, chaque étape de lixiviation a été suivie par une étape de lavage à l'eau déminéralisée du gâteau issu de la lixiviation. Les tests de lixiviation ont été effectués selon la procédure décrite ci-dessus avec les paramètres suivants: $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.5 \text{ M}$; $t = 120 \text{ min}$; teneur en solides $[\text{ST}] = 150 \text{ g/L}$; $T = 90^\circ\text{C}$. À la fin de cette première étape, le lixiviat primaire (L1) a été récupéré après filtration avec une pompe à vide. Après la filtration, les gâteaux ont été lavés à l'aide de 25 mL d'eau désionisée. La suspension a ensuite été filtrée à l'aide d'une pompe à vide. Le second lixiviat a été appelé lixiviat secondaire (L2). Un deuxième lavage a été fait selon le même schéma et ce dernier lixiviat a été appelé lixiviat tertiaire (L3). Le gâteau issu de la lixiviation acide et des deux étapes

de lavage successives a ensuite été séché à 100°C à l'étuve pendant au moins 12 h, puis le gâteau a été broyé en fines particules dans un mortier. Un test de lixiviation a été réalisé une seconde fois dans les mêmes conditions que le premier en incluant aussi deux étapes du lavage des gâteaux de graines. Ces lixiviats ont été appelés respectivement quatrième (L4), cinquième (L5) et sixième (L6) lixiviats.

2.2.2 Extraction du Ni par lixiviation à contre-courant

L'extraction de Ni à partir des graines a également été testée par lixiviation à contre-courant (CCLP) en trois étapes de lixiviation. La technique de contre-courant est basée sur le fait de réutiliser certains réactifs du procédé sur des échantillons successifs. Cette technique permettrait ainsi, soit d'économiser des réactifs, soit d'améliorer le rendement du procédé global en ajoutant des étapes de traitement. L'un des intérêts principaux est de réduire la teneur en acide du lixiviat final pour faciliter la récupération du nickel. En effet, dans le cas de la récupération par précipitation, le pH de la solution doit être environ de 9, donc l'acide du lixiviat a besoin d'être neutralisé. Dans ce contexte, on suppose que si le lixiviat est réutilisé successivement sur plusieurs échantillons, sa teneur en acide diminuera du fait d'une plus grande consommation au profit d'une extraction plus grande. Par ailleurs, il faut également vérifier l'influence du procédé sur le rendement, les volumes de lixiviat obtenus et les pertes en masse des échantillons de graines.

Les étapes de lixiviation ont été effectuées avec 7 lots de 6.6 g de graines (G1 à G7) placées dans des béchers de 100 mL contenant 50 mL de solution de lixiviation et maintenus à 90°C

pendant 120 min. Après chaque étape, les graines ont été déshydratées par centrifugation à $3\,000 \times g$ pendant 15 min. Chaque lot de graines a été d'abord traité par un surnageant provenant de deux étapes de lixiviation. Le lixiviat obtenu sera le lixiviat final à traiter pour la récupération du nickel. Le résidu de graine (résidu 1) a été traité en utilisant le surnageant provenant d'une étape de lixiviation. La dernière étape de traitement des graines inclut la lixiviation du résidu 2 par une solution H_2SO_4 0.5 M. Le résidu final sera traité comme déchet. Le schéma du procédé de traitement des graines par contre-courant est présenté à la Figure 2.1.

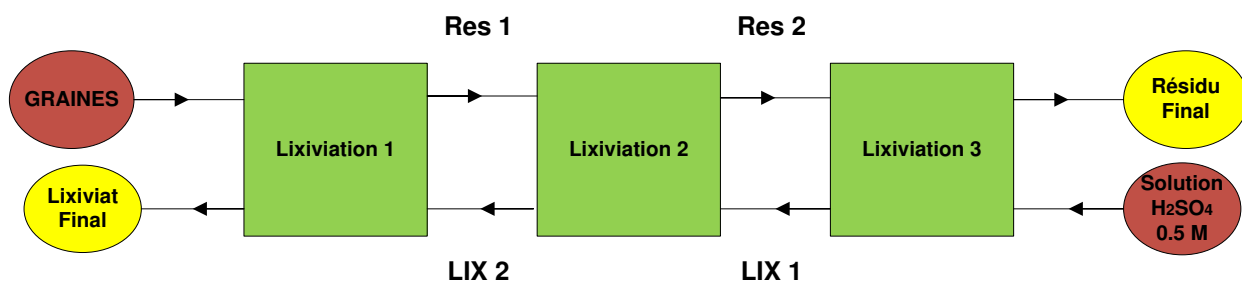


Figure 2.1 Schéma du procédé de traitement à contre-courant à trois étapes appliqué aux graines d'*A. murale*

Après chacune des trois étapes de lixiviation, les résidus de graines ont été lavés deux fois selon le protocole décrit précédemment et les eaux de lavage ont été ajoutées aux lixiviats. Les teneurs en Ni de chaque lixiviat ont été mesurées.

2.3 Solubilisation du Ni contenu dans les organes aériens d'*A. murale* et récupération et valorisation du Ni sous forme chimique ou métallique

2.3.1 Préparation du lixiviat de la plante *A. murale*

Les plantes utilisées provenaient du second échantillonnage. Les échantillons issus des différents organes ont été séparés, pesés, et la distribution de Ni a été déterminée. Les semences et fleurs ont été séparées des tiges, mélangées, rincées à l'eau déminéralisée, séchées à 100°C pendant 24 h et finement broyées à l'aide d'un broyeur, puis séparées à travers un tamis de 3.18 mm. L'analyse granulométrique a montré que 39% des particules avaient une taille comprise entre 250 et 425 µm. Un échantillon de 6.6 g a été ajouté dans un bécher de 100 mL contenant une solution de lixiviation de 50 mL de H₂SO₄ 0.5 M. Ce bécher a été introduit dans un bécher de 1 000 mL partiellement rempli d'eau à 90°C pendant 120 min (Barbaroux et al., 2009) comme décrit à la section 2.2. La concentration en solides était de 150 g/L (15% ST), le surnageant a ensuite été séparé du résidu de lixiviation (cf. section 2.2). Le lixiviat (L1) a été récupéré. Le résidu solide a été lavé deux fois dans un bécher de 50 mL avec 25 mL d'eau déminéralisée à 22°C sous agitation pendant 1 min. Le mélange a ensuite été filtré à l'aide d'une pompe à vide placée sur un entonnoir magnétique de filtration et les eaux de lavage (W2 et W3) ont été récupérées. Le résidu a été considéré comme un déchet. Le lixiviat et les eaux de lavage ont été mélangés pour obtenir un produit de lixiviation.

2.3.2 Tests de récupération et de valorisation du Ni à partir du lixiviat d'*A. murale*

Pour récupérer le Ni à partir du lixiviat, deux procédés d'extraction sélectifs ont été testés. Le premier, basé sur la précipitation sélective suivie d'électrodéposition, permet d'obtenir du Ni métal (cathode de Ni). Le second permet d'arriver à l'hydroxyde de Ni.

2.3.2.1 *Précipitation d'hydroxydes de Ni à partir du lixiviat de la plante A. murale*

Une précipitation sélective du lixiviat a été effectuée pour récupérer le Ni sous forme d'hydroxyde. Un volume de 50 mL de lixiviat a été introduit dans un bécher de 100 mL, sous agitation magnétique à température ambiante. Le pH a été progressivement porté à 11 par ajout goutte à goutte d'une solution de NaOH 10 M (JT Baker, réactif ACS). Après chaque augmentation de 0.5 unité de pH, l'ajout était interrompu pendant 2 min pour permettre la précipitation. Un échantillon de 2 mL a ensuite été récupéré, filtré et la concentration en Ni a été mesurée. À la fin de cette opération, le surnageant a été séparé du résidu par filtration à l'aide d'une pompe à vide placée sur un système de filtration magnétique et les produits formés ont été identifiés.

2.3.2.2 *Électroplaquage du Ni*

Une récupération sélective du Ni à partir du lixiviat a été menée (Fornari et Abbruzzese, 1999). L'électroplaquage de Ni a été mené dans une cuve d'électrodéposition de 1 000 mL. Trois cathodes de 100 cm² chacune ont été placées en alternance avec trois anodes de la cellule électrolytique. Les cathodes étaient en acier inoxydable et les anodes en titane recouvertes

d'oxyde d'iridium (Ti/RuO₂). Les électrodes étaient connectées à une alimentation DC XFR40 Xantrex-70 (Aca TMETRIX inc. Mississauga, Canada). La cellule d'électroplaquage et les électrodes ont été préalablement nettoyées avec une solution de HNO₃ 5% et rincées à l'eau déminéralisée. Le pH d'un volume de 900 mL de lixiviat de plante a été augmenté de pH 2 à pH 7 par ajout de solution d'hydroxyde de sodium 5 M. Cette solution a alors été injectée dans la cellule électrolytique sous agitation magnétique. La densité de courant entre les cathodes et les anodes a été portée à 330 A/m² et la tension à 2.6 V durant 90 min, à température ambiante. La densité de courant a ensuite été augmentée et portée à 1 000 A/m² pendant 30 min. Des échantillons de 2 mL ont été prélevés après 0, 10, 20, 40, 60, 90 et 120 min. Ils ont été filtrés et stockés dans des flacons conservés à 2°C. La teneur en Ni a été ensuite analysée.

2.3.2.3 Coagulation – flocculation

Une solution de 50 mL de lixiviat a été introduite dans un bécher de 100 mL et agitée. Une masse prédéterminée de sel de chlorure ferrique (FeCl₃, 6H₂O, Laboratoire MAT, réactif ACS) a été ajoutée à cette solution pour atteindre 5 000 mg/L de fer dans le lixiviat. La solution a été ensuite agitée pendant 15 min, puis filtrée à l'aide d'une pompe à vide placée sur un appareil de filtration muni d'un entonnoir magnétique. Le filtrat a ensuite été introduit dans un bécher de 100 mL et agité. Le pH a été porté progressivement à pH 12.5 par ajout goutte à goutte d'une solution d'hydroxyde de sodium 10 M (JT Baker, réactif ACS). Chaque augmentation de 0.5 unité de pH a été suivie d'un arrêt de 2 min. Un échantillon de 2 mL a ensuite été recueilli, filtré et conservé. Les concentrations de Ni et de COD de ces échantillons ont été mesurées.

2.3.2.4 Extraction par le solvant C272

L'extraction et la séparation sélective de Ni ont été effectuées à l'aide du solvant C272 (C272) (Cytec Canada Inc., Niagara Falls, Ontario, Canada) Le schéma général du procédé de traitement du lixiviat de plante de *A. murale* est présenté à la Figure 2.2.

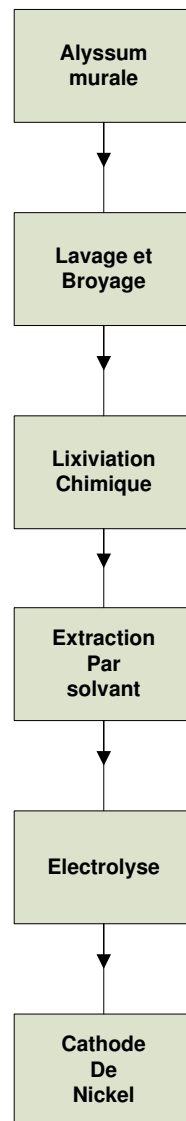


Figure 2.2 Schéma simplifié du procédé de traitement du lixiviat de plante d'A. murale par solvant d'extraction et électrodéposition

La solution d'extraction organique était composée de 20% (v/v) de C272, 5% (v/v) de tributylphosphate (TBP) dilué dans du kérosène. L'agent de saponification était NaOH 5 M. Le TBP, de pureté supérieure à 97%, a été acheté chez Sigma-Aldrich (Oakville, Ontario, Canada). Les deux extractants ont été utilisés sans purification supplémentaire et dissous dans du kérosène.

Les conditions d'extraction optimales du Ni par un solvant organique C272 à partir du lixiviat de *A. murale* ont été déterminées. Des volumes de 50 mL de lixiviat et 330 mL de solution organique ont été introduits et mélangés dans un bécher de 500 mL à 25°C. Le rapport du volume de la phase organique sur la phase aqueuse (O/A) était de 6.6 (Preston, 1982). Les deux solutions ont été mélangées sous agitation magnétique. Le pH a été augmenté jusqu'au pH 11 par ajout progressif d'une solution d'hydroxyde de sodium 5 M. Après chaque augmentation d'une unité de pH, le mélange a été agité pendant 15 min. Les solutions aqueuses et organiques ont ensuite été séparées par gravité et un échantillon (1 mL) a été prélevé dans la phase aqueuse. Les concentrations en Ni, Fe et Mg de ces échantillons de la solution aqueuse ont été analysées. Les concentrations en Ni, Fe et Mg dans la solution chargée d'extraction organique ont été calculées par différence avec la teneur en métaux de la solution aqueuse traitée et la solution aqueuse d'origine. L'évolution de l'extraction par solvant C272 avec un rapport O/A de 6.6 du Ni, Mg et Fe en fonction du pH a été mesurée. La solution organique chargée des métaux extraits à partir du lixiviat et la solution aqueuse du lixiviat ont été séparées par gravité. Les concentrations respectives en Ni, Mg et Fe du lixiviat traité ont été mesurées. Le lixiviat traité est ensuite considéré comme un déchet.

La récupération sélective du Ni à partir de la solution organique chargée a été étudiée en fonction de la molarité de la solution aqueuse de récupération. La solution organique chargée a

été introduite dans un bécher de 500 mL et mise en contact avec une solution d'H₂SO₄ de récupération à différentes concentrations (2.0, 1.0, 0.5, 0.25, 0.125 et 0.0313 M) à pH 0.1, 0.3, 0.6, 0.9, 1.2 et 1.8. Le rapport de volume O/A était de 1 (Preston, 1982). Le mélange a été agité pendant 15 min à 25°C. Les solutions aqueuses et organiques ont ensuite été séparées par gravité. Les concentrations en Ni, Fe et Mg dans la solution aqueuse de récupération en fonction de la molarité de la solution de H₂SO₄ ont été analysées. Le pH de la phase aqueuse a été mesuré à l'aide d'une électrode de pH calibrée (Cole Parmer Instrument, Anjou, Québec, Canada).

Le Ni contenu dans la solution aqueuse de récupération a été récupéré par électrodéposition dans la cellule de 1 000 mL. Un volume de 330 mL de solution aqueuse de récupération a été introduit dans la cellule et agité. La densité de courant a été fixée à 330 A/m² et la tension à 5 V pendant 180 min. Les échantillons ont été recueillis à t = 0, 10, 20, 40, 60, 90, 120, 150 et 180 min. Les échantillons ont été filtrés et stockés à 2°C. Les concentrations des ces échantillons en Ni, Mg, Fe en fonction des périodes d'électrodéposition ont ensuite été analysées.

2.4 Production du sel de sulfate double de Ni et d'ammonium à partir des cendres d'*A. murale*

La Figure 2.3 montre le schéma du procédé d'extraction et de purification du Ni sous forme du sel de sulfate double de Ni et d'ammonium à partir de la masse sèche de la plante hyperaccumulatrice *A. murale*.

La plante sèche *A. murale* (AP) a été incinérée dans un four à 550°C. La cendre (AA1) où s'est concentré le Ni a été récupérée, puis lavée deux fois à l'eau déminéralisée. La cendre lavée (AA3) a ensuite été lixiviée dans une solution d'acide sulfurique de molarité 1.9 M à 85°C durant 4 h. Le lixiviat surnageant a été récupéré par filtration, le résidu a été lavé puis traité en tant que déchet (SW1). Ce lixiviat brut (L1) a ensuite été porté à pH 5 par ajout de NaOH 5 M, puis évaporé dans un bécher par chauffage à 100°C en utilisant une plaque chauffante. Le lixiviat traité a été récupéré, le résidu lavé puis traité en tant que déchet (SW2). Une masse spécifique de sulfate d'ammonium a été dissoute dans le lixiviat traité (L2) dont la température a ensuite été portée à 0°C durant 6 h. Le surnageant (PE3) a ensuite été séparé du sel qui a cristallisé (NS1) par filtration. Le sel a ensuite été lavé, puis séché à 25°C (NS2). Le surnageant (PE3) et les eaux de lavage (PE4), qui contiennent encore du Ni seront recyclés dans le procédé ultérieurement. Les sels sont ensuite re-solubilisés dans de l'eau déminéralisée (L3). Une quantité spécifique de fluorure de sodium solide a ensuite été ajoutée et dissoute dans cette solution de re-solubilisation. Le surnageant a été séparé par filtration du résidu de MgF_2 (SW3) qui s'est formé durant cette étape. Une quantité spécifique de sulfate d'ammonium a été ajoutée et dissoute dans la solution de solubilisation purifiée (L4). La température de cette solution a ensuite été portée à 0°C pendant 6 h. Le surnageant (PE5) a ensuite été séparé par filtration des sels cristallisés. Ces sels ont été lavés, séchés et conservés à 25°C (NS3). Le surnageant (PE5), qui contient encore du Ni sera recyclé dans le procédé ultérieurement.

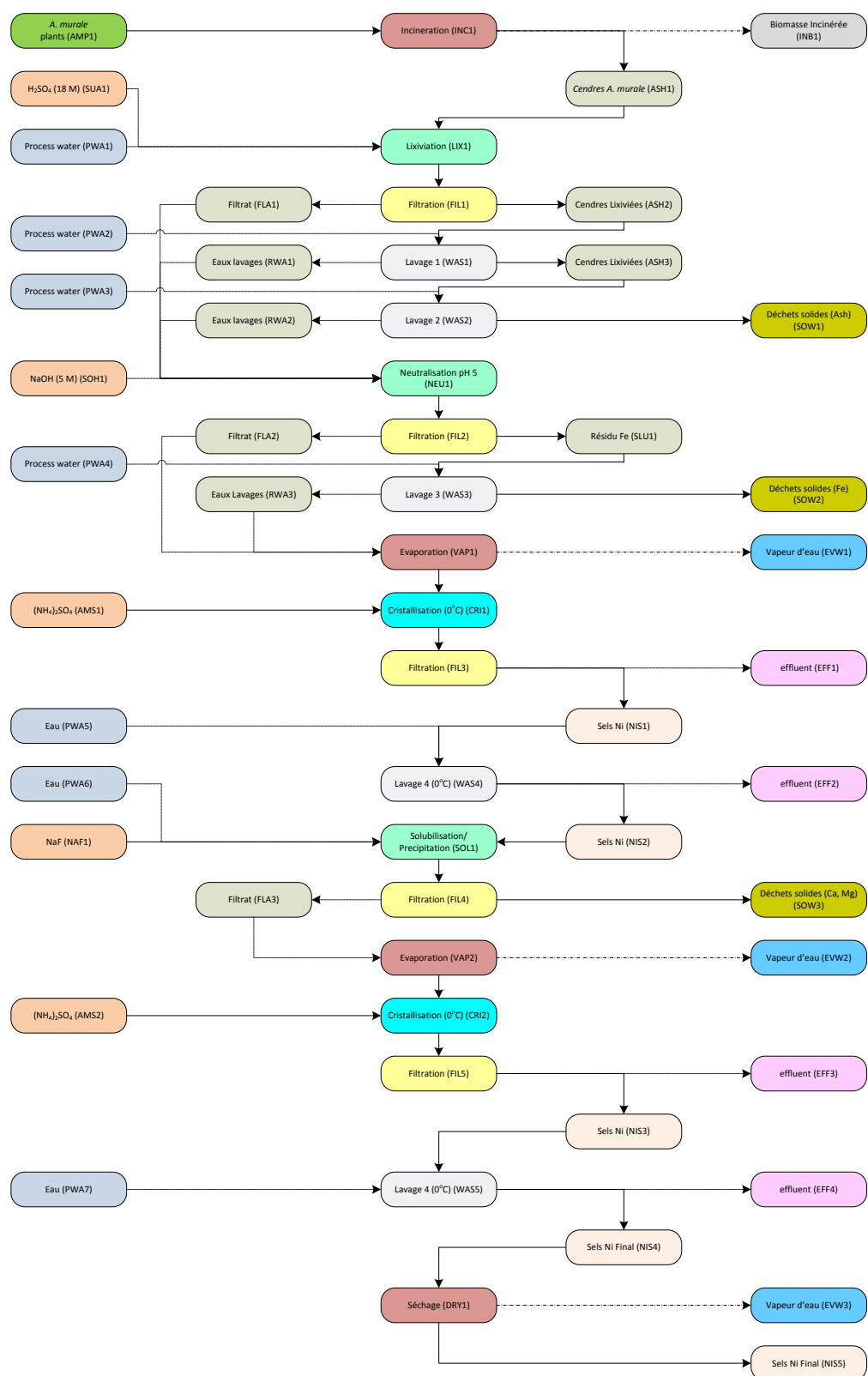


Figure 2.3 Schéma du procédé de solubilisation et de cristallisation du sel de sulfate double de Ni et d’ammonium à partir des cendres de la plante *A. murale*

2.4.1 Incinération de la plante *A. murale* et production de cendres

Cette troisième série de tests a été pratiquée sur les plantes issues du troisième échantillonnage. Les essais d'incinération de *A. murale* ont été effectués en déposant 25 g de plante *A. murale* finement broyées dans un creuset en porcelaine de 150 mL. Le creuset a alors été introduit dans un four (1400 furnace, Barnstead Thermolyne, Dudaque, Iowa, États-Unis) dont la température fut portée à 550°C pendant 2 h. Durant l'incinération, les plantes ont été régulièrement mélangées à l'aide d'une tige en inox afin d'éviter la formation de charbon. Après 2 h, la fin de la combustion des plantes a été constatée, le creuset a été retiré du four et les cendres ont été récupérées, pesées et conservées au sec à 25°C. Une masse totale de 1 000 g de plante *A. murale* broyées finement a été ainsi traitée de la sorte. La concentration en métaux dans les cendres a été déterminée.

2.4.2 Lavage des cendres d'*A. murale*

La cendre a concentré les éléments majeurs Ca, K, P, Mg et Ni qui se sont retrouvés essentiellement sous forme de carbonates pour le K et sous forme d'oxyde pour le Mg et le Ni. Le Ca s'est retrouvé soit sous forme $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, soit sous forme de carbonate (Miller et al., 2002; Rio et al., 2007). La forte solubilité du K_2CO_3 , de l'ordre de 112 g/100 mL eau (20°C), a permis d'éliminer une grande partie du K contenu dans les cendres par un simple lavage à l'eau. Des cendres ont été mises en suspension dans l'eau déminéralisée (20% de solides) dans un bécher de 100 mL. La suspension a été agitée pendant 15 min. Le surnageant a ensuite été séparé du résidu solide (AA2) à l'aide d'un système de filtration sous vide. Le résidu solide a été placé à

l'étuve à 100°C durant 2 h. Les teneurs en éléments majeurs et mineurs de l'eau de lavage ont été mesurées. Cette eau de lavage a été ensuite traitée en tant que déchet (PE1). En vue d'optimiser l'élimination du K des cendres, le lavage a été effectué deux fois (PE2). La concentration en métaux dans la masse des cendres lavées (AA3) a été déterminée. Les bilans de masse pour le Ca, K, Mg et Ni de ces étapes de lavage de la cendre ont été réalisés.

2.4.3 Solubilisation du Ni à partir de la cendre lavée d'*A. murale*

Des essais de solubilisation du nickel à partir des cendres lavées ont été réalisés afin d'optimiser les paramètres de la lixiviation, la molarité de la solution acide, le pourcentage de masse, la période et la température de lixiviation. Tous les essais ont été réalisés en ajoutant une masse spécifique de cendres dans un bécher de 100 mL contenant 50 mL d'une solution de H₂SO₄ de molarité spécifique. Le bécher a ensuite été placé dans un système de bain-marie afin que la réaction se déroule à la température de 100°C. Une première série de lixiviation a été réalisée en utilisant une solution acide à 0.25, 0.5 et 1.0 M en présence de 10 g/L de cendres. Des échantillons (1 mL) ont été prélevés après 120 et 240 min, filtrés et analysés. Dans un second temps, deux séries de lixiviation ont été réalisées avec des concentrations en solides de 100 et 150 g/L de cendres. La période de lixiviation a été fixée à 240 min. Une première série de lixiviation a été réalisée en utilisant une solution acide à 0.5, 1.0 et 1.125 M en présence de 100 g/L de cendres. La seconde série de lixiviation a été réalisée en utilisant une solution acide à 0.5, 1.0 et 1.125 M en présence de 150 g/L de cendres. Les teneurs en Ni des lixiviats obtenus ont été mesurées et les rendements d'extraction ont été déterminés.

Après avoir déterminé les conditions optimales de la lixiviation des cendres lavées, la récupération du Ni à partir de ce lixiviat de cendres lavées a été testée en utilisant un procédé de cristallisation sélectif d'un sel de sulfate double de Ni et d'ammonium. Les tests de cristallisation ont été menés à partir de solutions aqueuses concentrées en Ni obtenues par la solubilisation du Ni contenu dans les cendres. Les paramètres optimaux utilisés lors de la lixiviation du Ni des cendres déterminés précédemment consistent en une concentration de cendres de 150 g/L, une molarité en H_2SO_4 de 1.9 M et une période de réaction de 240 min.

2.4.4 Neutralisation du lixiviat de cendres d'*A. murale* au pH 5 et évaporation

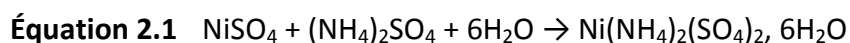
La neutralisation du lixiviat a été conduite en introduisant 60 mL dans un bécher de 100 mL sous agitation magnétique. Le lixiviat a été neutralisé jusqu'au pH 5 par l'addition goutte à goutte d'une solution NaOH 5 M.

L'étape de neutralisation a été suivie d'une évaporation. Le bécher de 100 mL a été placé sur une plaque chauffante équipée d'un système d'agitation magnétique. Le contrôle de la température a été assuré par l'utilisation d'une plaque chauffante munie d'un thermostat. Le volume de la solution est contrôlé par l'utilisation d'un bécher gradué. La température du lixiviat a été portée à 100°C. L'évaporation s'est poursuivie jusqu'à ce que le volume du lixiviat ait été réduit par un facteur 3. Le surnageant a alors été séparé du résidu par filtration à l'aide d'une pompe à vide placée sur un système de filtration magnétique. La filtration a été suivie par un lavage du résidu (4 mL) produit par cette étape de neutralisation et d'évaporation du lixiviat. Le lixiviat ainsi traité et la solution de lavage ont été ensuite mélangés. Les teneurs en éléments

majeurs et en métaux de ce lixiviat traité (L2) ont été déterminées. Le bilan de masse pour le Ca, K, Mg, Fe et Ni de cette étape de neutralisation et d'évaporation du lixiviat a été réalisé. Les teneurs en éléments majeurs et en métaux du résidu filtré (SW2) ont été mesurées.

2.4.5 Cristallisation du sel de sulfate de Ni et d'ammonium

Le principe de récupération sélective du Ni à partir du lixiviat traité de cendres de la plante *A. murale* a été basé sur la cristallisation du sel de sulfate double de Ni et d'ammonium à partir du lixiviat de cendre de *A. murale*. La caractéristique physique exploitée lors de cette cristallisation fut la faible solubilité du sel double de Ni à 0°C qui est de 1.6 g/100 mL. La formation du sel de sulfate double de Ni et d'ammonium à partir du sulfate de Ni et de sulfate d'ammonium est présentée à l'Équation 2.1.



Le lixiviat traité (L2) a été introduit dans un bécher de 100 mL. Une quantité de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ égale à la quantité stœchiométrique en Ni contenu dans le lixiviat avec un excès de 20% a été ajoutée dans le bécher de 100 mL. La dissolution du sulfate d'ammonium a été assurée par l'utilisation d'une plaque chauffante munie d'un système d'agitation magnétique. La température du lixiviat a alors été portée à 60°C. Après dissolution du sulfate d'ammonium dans le lixiviat, le bécher a été porté à température ambiante (25°C). Il a été placé dans une boîte de polystyrène contenant de la glace durant une période de 6 h. La température du lixiviat a été contrôlée et

mesurée à 2°C. Après 6 h, le lixiviat a été retiré de la glace. Le surnageant a alors été séparé des sels cristallisés (NS1) par filtration à l'aide d'une pompe à vide placée sur un système de filtration magnétique. La filtration a été suivie par un lavage du résidu (2 mL) avec de l'eau déminéralisée dont la température était de 0°C. Les eaux de filtration (PE4) ont été ajoutées au surnageant (PE3) et la solution obtenue (PE4) a été analysée. Les sels de Ni ont été séchés à 25°C, puis conservés au sec à température ambiante. La concentration en métaux de ces sels de Ni a été mesurée. Le bilan de masse pour le Ca, K, Mg et Ni de cette étape de cristallisation des sels bruts de Ni a été réalisé. Une analyse par DRX des sels produits par cette phase de cristallisation à partir du lixiviat a été effectuée. Cette analyse a eu pour but d'identifier la ou les formes cristallines présentes dans ces sels, afin de pouvoir identifier les sels produits en tant que sulfates doubles de Ni et d'ammonium.

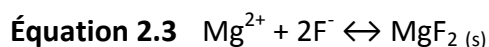
2.4.6 Purification des sels de sulfate doubles de Ni et d'ammonium

Afin de produire un sel de Ni de haute pureté, une étape de purification et d'élimination du magnésium des sels de Ni produits a été réalisée. Cette étape a été basée sur la très faible solubilité du fluorure de magnésium qui est de 0.076 g/100 mL. La solubilité de NiF_2 est bien plus élevée soit 40 g/L. Les sels de sulfates doubles de Ni et d'ammonium (NS2) qui ont été produits sont introduits dans un bécher de 100 mL et solubilisés dans un volume de 40 mL d'eau déminéralisée. Cette solution (L3) a été analysée. Cette solution de solubilisation des sels de Ni (L3) a été ensuite neutralisée jusqu'à pH 7 par addition goutte à goutte d'une solution NaOH 5 M. Une quantité en défaut de NaF égale à 95% de la quantité stœchiométrique en Mg

contenu dans la solution de re-solubilisation a été ajoutée dans le bécher de 100 mL. La dissolution du NaF est décrite par l'Équation 2.2:



La dissolution du NaF a été suivie d'une évaporation. Le bécher de 100 mL a été placé sur une plaque chauffante équipée d'un système d'agitation magnétique. Le volume de la solution est contrôlé par l'utilisation d'un bécher gradué. La température de la solution de re-solubilisation a été portée à 100°C (à ébullition). L'évaporation s'est poursuivie jusqu'à ce que le volume du lixiviat ait été diminué par un facteur 2. La formation du résidu de MgF_2 est décrite par l'Équation 2.3:



Le surnageant a alors été séparé du résidu de MgF_2 (SW3) par filtration à l'aide d'une pompe à vide placée sur un système de filtration magnétique. Le lixiviat ainsi traité (L4) fut introduit dans un bécher de 100 mL. Des prélèvements (1 mL) ont été effectués à partir du lixiviat ainsi traité (L4) et la concentration en métaux a été mesurée. Les concentrations en métaux dans cette solution purifiée de solubilisation des sels ont été mesurées. Le résidu de filtration obtenu a été récupéré, séché à 100°C puis conservé à température ambiante. Les teneurs en métaux et

éléments majeurs de ce résidu de MgF_2 ont été déterminées. Le bilan de masse pour le Ca, K, Mg et Ni de cette étape de purification de cette solution (L4) a été effectué.

Le bécher contenant la solution de solubilisation purifiée (L4) du Mg par ajout de NaF fut mis dans une boîte de polystyrène contenant de la glace durant une période de 6 h. La température du lixiviat qui fut contrôlée régulièrement a été mesurée à 2°C. Le contrôle de la température a été assuré par l'utilisation d'un thermomètre. Après la période de 6 h, le lixiviat a été retiré de la glace. Le surnageant fut alors séparé des sels produits (NS3) par filtration à l'aide d'une pompe à vide placée sur un système de filtration magnétique. La filtration a été suivie par un lavage des sels de Ni avec de l'eau déminéralisée (2 mL) dont la température était de 0°C. L'eau de lavage (PE6) a été mélangée dans la solution du surnageant (PE5) dont les teneurs en métaux et éléments majeurs ont ensuite été déterminées par analyse ICP-AES. Les sels de Ni (NS5) furent alors séchés à la température ambiante puis ils furent conservés au sec à une température de 25°C. Les concentrations en métaux dans ces sels (NS5) ont été mesurées par analyse ICP-AES. Une analyse par DRX des sels produits par cette phase de purification a été effectuée. Cette analyse a eu pour but d'identifier la ou les espèces cristallines présentes dans ces sels afin de pouvoir identifier les sels produits en tant que sulfates doubles de Ni et d'ammonium.

2.5 Méthodes analytiques

2.5.1 pH

Le pH a été mesuré à l'aide d'un pH/mV-mètre (Fisher Scientific, modèle Accumet AR25, Nepean, Ontario, Canada) équipé d'une double jonction Cole-Parmer (Cole Parmer Instrument, Anjou, Québec, Canada) avec une électrode de pH Ag/AgCl calibrée chaque jour (pH 2, pH 7 et pH 10).

2.5.2 Solides totaux et matières en suspension

Les solides totaux (ST) ont été déterminés par la méthode EPA 2540A qui décrit une méthode de séchage à 105°C et de pesée à poids constant (APHA et al., 1999). Les matières en suspension (MES) ont été mesurées suivant la méthode EPA 2540D (APHA et al., 1999) avec des membranes Whatman 934-AH de 1.5 µm de porosité.

2.5.3 Carbone organique dissous

Le carbone organique dissous (COD) a été analysé avec un COT mètre, modèle TOC-VCPH (Shimadzu Scientific Instruments, Columbia, Maryland, États-Unis), avec un contrôle certifié (lot: 123157, Demand AGplus Qc Standard, Carbone organique dissous, ERA, Belpre, Ohio, États-Unis).

2.5.4 Éléments chimiques

Les teneurs en éléments ont été déterminées par Spectrophotométrie à Emission de Plasma Induit (ICP-AES) (Méthode EPA 6010B) à l'aide d'un spectrophotomètre Varian (Vista AX CCO Simultaneous ICP-AES, Palo Alto, Californie, États-Unis). Les éléments contenus dans les résidus solides ont été mesurés par ICP-AES après digestion acide selon la méthode EPA 3030I de l'APHA (1999). Des contrôles de qualité ont été effectués en analysant des échantillons liquides certifiés (lot SC0019251, no. catalogue 900-Q30-002, multi-éléments standard, SCP Science, Lasalle, Québec, Canada).

L'analyse des fluorures en solution a été réalisée par la méthode EPA 9214 grâce à un pH/mV-mètre (Fisher Scientific, modèle Accumet AR25) couplé à une électrode sélective spécifique au fluorure (modèle Orion 96-09). Un volume donné d'une solution de TISAB IV (HCl, TRIS, tartrate de sodium) a été ajouté à l'échantillon afin de réduire les interférences associées à la présence de métaux, tels que le fer et l'aluminium.

2.5.5 Test TCLP pour les métaux sur le précipité de fluorure de magnésium issu de la purification des sels doubles de Ni et dosage des fluorures

La dangerosité en tant que déchet toxique du résidu de filtration issu de la phase de purification de la solution de re-solubilisation des sels bruts a été évaluée par le test TCLP. Le test TCLP développé par l'USEPA permet d'évaluer le caractère dangereux ou non des déchets solides destinés à l'enfouissement sanitaire (méthode EPA 1311) (USEPA, 1992). Ce test a été effectué sur le précipité de fluorure de magnésium obtenu lors de la phase de purification des sels doubles de Ni. Une masse de 0.2 g de ce résidu a été placée dans un contenant étanche en plastique (HDPE) en présence d'un fluide d'extraction (4 mL) composé d'une solution d'acide acétique à pH 4.93. La solution d'acide acétique à pH 4.93 est utilisée pour les déchets peu alcalins. Les contenants ont été soumis à une rotation de 30 tours par minute pendant une période variant entre 18 ± 2 h. Subséquemment, la suspension a été filtrée sur une membrane Whatman GF/F (porosité $0.7 \mu\text{m}$) et le filtrat a été recueilli et acidifié avec HNO_3 concentré à $\text{pH} \leq 1$ pour les mesures de concentrations résiduelles des métaux toxiques et d'ions fluorures dans le lixiviat issu du test TCLP. Les concentrations en métaux toxiques et fluorures totaux mesurées dans le liquide d'extraction du test TCLP ont ensuite été comparées avec les concentrations maximales autorisées au Québec.

PARTIE III: RÉSULTATS ET DISCUSSION

3. LIXIVIATION CHIMIQUE DU NI À PARTIR DES GRAINES D'A. MURALE

3.1 Introduction

Ce chapitre présente la récupération du Ni présent dans les graines de la plante *Alyssum murale* par lixiviation à l'acide en vue de développer un procédé hydrométallurgique à partir d'un lixiviat concentré en Ni.

3.2 Caractérisation des graines

Le Tableau 3.1 présente la composition des graines d'*A. murale*. Leur teneur en Ni, 1.14% de leur masse sèche, est dix fois plus élevée que celles des racines et des tiges (0.13 et 0.12% respectivement). Ces résultats sont en accord avec ceux de la bibliographie qui indiquent que les parties aériennes des plantes ont une teneur plus élevée que les racines (Bani et al., 2007; Broadhurst et al., 2004; Shalari et al., 1998). La plante *A. murale* peut contenir aussi une grande quantité de Ni dans les feuilles au stade de la floraison (Bani et al., 2007; Chaney et al., 2007). Par conséquent, il aurait été préférable de la récolter à ce stade précis. Dans le cas présent, la plupart des graines avaient atteint leur maturité et les plantes avaient perdu leurs feuilles. Les graines constituaient le matériau le plus approprié pour tester le processus de solubilisation.

3.3 Effet de la concentration en solides sur la solubilisation du Ni

La Figure 3.1 présente l'effet de la concentration en solides totaux (ST) sur la solubilisation du Ni à partir des graines. Les résultats ont montré que pour une concentration en ST de 250 g/L, la récupération de Ni était beaucoup plus faible (9.8%) que pour les autres concentrations (100, 150 et 200 g/L) avec respectivement 93.9, 80.2 et 74.9% après 120 min de réaction. De plus, les mélanges obtenus à 200 et 250 g/L étaient très visqueux, ce qui a rendu l'homogénéisation du mélange très difficile. Pour toutes ces raisons, la concentration en ST de 150 g/L pour les expériences ultérieures a été choisie.

Comme le fonctionnement à 200 et 250 g/L était problématique et que le gain relativement au temps n'est pas très important après 120 min, une période de 120 min de réaction semblait suffisant pour induire une récupération correcte du Ni.

Tableau 3.1 Composition élémentaire des graines d'*A. murale*

Éléments	Concentration (mg/kg MS)
Al	1 020
B	8
Ba	16
Ca	11 200
Cd	0.1
Co	4
Cr	45
Cu	4
Fe	2 720
K	6 200
Mg	5 500
Mn	84
Mo	1
Na	123
Ni	11 400
P	2 880
Pb	3
S	1 710
Se	4
Zn	30

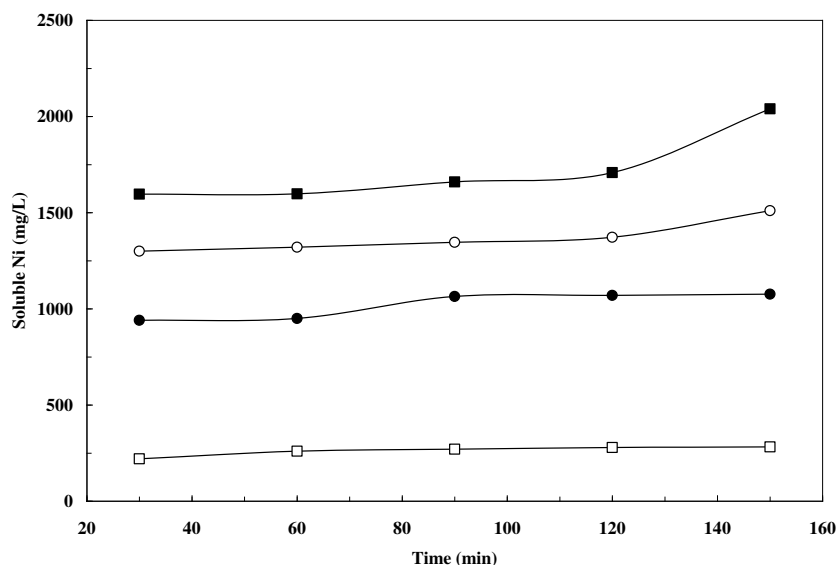


Figure 3.1 Effet de la concentration en solides sur la solubilisation du Ni à partir des graine d'*A. murale*. $[H_2SO_4] = 14\text{ M}$; $T = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$. Symboles: (●) 100 g/L, (○) 150 g/L, (■) 200 g/L, (□) 250 g/L

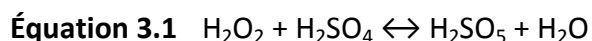
3.4 Effet de la concentration d'acide sulfurique

Les essais précédents ont été menés en utilisant du H_2SO_4 14 M comme agent de lixiviation. Même si cet acide est plus économique que d'autres (acide chlorhydrique, nitrique, etc.), son coût reste élevé (prix moyen des dix dernière années au Québec de 100 \$US/t H_2SO_4). Pour une lixiviation avec une concentration en solides totaux de 150 g/L, le coût d'acide a été estimé à 1 030 \$US/t de semences traitées (TST). Dans ces conditions, la récupération du Ni ne pouvait pas être viable économique.

Pour ces raisons, l'effet de la concentration en acide sulfurique sur la solubilisation du Ni à partir des graines a été étudié. Les résultats (Figure 3.2) ont montré qu'il n'était pas nécessaire

d'utiliser une forte concentration d'acide sulfurique. En effet, avec une concentration de H_2SO_4 de 0.5 M, 1 290 mg Ni/L ont été extraits alors que la plus grande concentration de H_2SO_4 utilisée (14 M) a permis d'extraire une concentration de Ni de 1 370 mg/L. La différence absolue est 5.8%. Les coûts associés à l'utilisation de H_2SO_4 0.5 M ont été estimés à 40 \$US/TST. De plus, l'utilisation d'une faible concentration en H_2SO_4 a permis une filtration facile et rapide de la pulpe des graines. Avec une concentration élevée, au contraire, la matière organique était plus altérée, ce qui tendait à transformer la pulpe des graines en une substance gélatineuse très difficile à filtrer.

D'autres expériences ont été menées avec de l'acide peu concentré (0.50; 0.75; 1.00; 1.25; 1.75 et 2.00 M) et du peroxyde d'hydrogène 33% (4 g/L). Cet oxydant a été utilisé pour améliorer la solubilisation du Ni qui était encore emprisonné dans la matière organique des graines. Le H_2O_2 se décompose rapidement en présence d'ions métalliques, pour former un acide de Caro (acide peroxomonosulfurique) en présence d'acide sulfurique selon la réaction suivante (Équation 3.1).



L'acide de Caro est utilisé par exemple en métallurgie pour oxyder U^{+IV} insoluble en U^{+VI} soluble, lors des opérations d'extraction de l'uranium de son minerai. Il est considéré comme un acide fort et un oxydant puissant.

La Figure 3.2 montre que le peroxyde d'hydrogène a légèrement augmenté le rendement de l'extraction de Ni de 5 à 7%. Cette augmentation est peu significative. De plus, l'utilisation de ce réactif tend aussi à augmenter les coûts des produits chimiques de 30.4 \$US/TPT (H_2O_2 = 1 600 \$US/T à 100%). Il a donc été décidé de ne pas poursuivre dans cette voie.

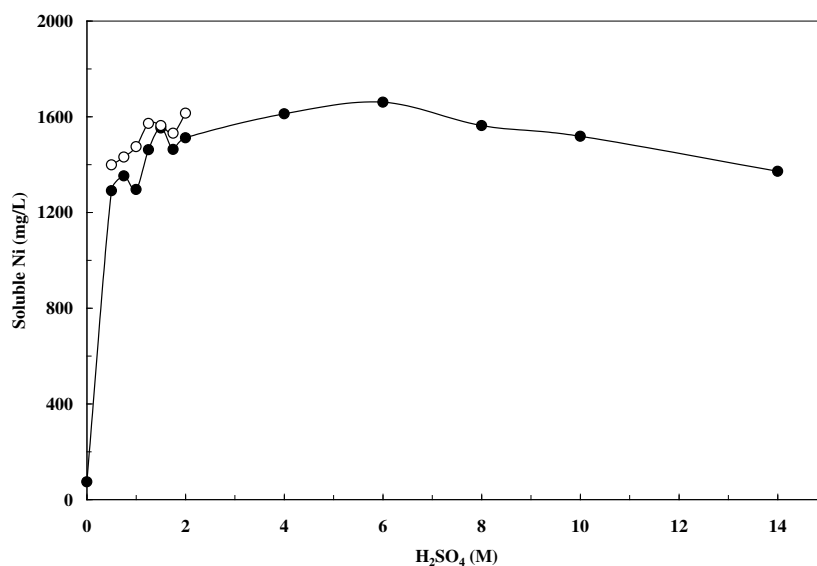


Figure 3.2 Effet de la concentration d'acide sulfurique sur la solubilisation du Ni des graine de *A. murale*. $t = 120$ min, $[\text{ST}] = 150$ g/L, $T = 90$ °C. Symboles: (●) Sans H_2O_2 , (○) Avec 4 g H_2O_2 /L

3.5 Effet du nombre d'étapes de lixiviation et de lavage

La lixiviation des graines finement broyées dans une solution d' H_2SO_4 0.5 M à 95°C pour une concentration en ST de 15% pendant 120 min permettait d'extraire environ 76% du Ni disponible (Figure 3.2). Le taux d'extraction a été optimisé en procédant à plusieurs lavages du gâteau obtenu au cours de la filtration. Le Tableau 3.2 présente les résultats de la lixiviation en deux étapes de graines. Chaque étape de lixiviation fut suivie de deux étapes de lavage du résidu (décrit dans le paragraphe 2.2.1.).

Les résultats montrent que ces étapes conduisent à une augmentation de la masse de nickel récupéré dans l'étape de lixiviation, puisque 2.6 kg Ni/TST a été récupéré à la première étape de lavage (W1) avec une extraction de 17.2% du Ni disponible et 0.8 kg Ni/TST à la deuxième (W2) avec une extraction de 5.40% du Ni disponible. Pour augmenter encore le rendement global, une seconde étape de lixiviation (L2) a été mise en œuvre à partir du gâteau de graines et suivie de deux étapes de lavage (W3 et W4). La seconde étape de lixiviation a permis de récupérer 6.9% du Ni disponible. Les deux étapes de lavage W3 et W4 récupèrent 0.99% et 0.35% du Ni disponible. Les résultats ont montré que la totalité du Ni initialement présent dans les graines pouvait être récupérée ainsi (Tableau 3.2). Sur le plan économique, les étapes de lavage ne sont pas coûteuses car elles ont été effectuées avec de l'eau qui pourrait être réutilisée dans un procédé à contre-courant par exemple. Par contre, une seconde étape de lixiviation augmente la consommation d'acide sulfurique et donc les coûts. Le traitement des graines par la première étape de lixiviation (L1) suivie de deux étapes de lavage (W1 et W2) permet de dégager un résultat économique positif si seul le coût de l'acide et le revenu en Ni sont considérés. Le coût en consommation d'acide a été estimé à 75 \$US/TST et le revenu par la

vente de Ni produit à 364 \$US/TST, Le résultat économique de l'extraction est de 288 \$US/TST (364-75). Mais le traitement du résidu de graines par une seconde étape de lixiviation (L2) suivie de deux étapes de lavage (W3 et W4) permet de dégager un résultat économique négatif de -44 \$US/TST (la deuxième lixiviation coûte 75 \$/TST de plus en acide et ne rapporte que 31 \$/TST en nickel). Donc le traitement des graines se limitera à une étape de lixiviation suivie de deux étapes de lavage. Les tests de lixiviation de Ni à partir de graines d'*A. murale* ont été répétés quatre fois dans les conditions considérées comme optimales ($[H_2SO_4] = 0.5 \text{ M}$; $t = 120 \text{ min}$, $[ST] = 150 \text{ g/L}$, $T = 90^\circ\text{C}$) afin de démontrer la validité et la répétabilité des résultats avant lavage. Une concentration moyenne de $1\,660 \pm 120 \text{ mg Ni/L}$ a été mesurée dans les lixiviats obtenus en fin de procédé ce qui correspond à une récupération moyenne de $97.0 \pm 6.8\%$.

L'analyse économique a montré que la consommation d'acide sulfurique correspondait à 400 kg H_2SO_4 /TST. Considérant un prix moyen de 100 \$US/t H_2SO_4 , le coût d'acide pour le fonctionnement de ce processus a été estimé à environ 40 \$US/TST. Par ailleurs, en tenant compte d'une valeur de marché moyenne en Ni de 24 \$US/kg et d'une concentration moyenne de 11.4 kg Ni/TST, la valeur totale du Ni dans les graines de *A. murale* a été estimée à environ 274 \$US/TST. En supposant un rendement d'extraction moyenne de 94%, la valeur récupérée Ni serait de 257 \$US/TST.

Tableau 3.2 Composition chimique du lixiviat après deux étapes de lixiviation incluant chacune deux étapes de lavage

Lixiviats	Étapes de lixiviation	Étapes de lavage	Concentration en métaux (mg/L)				
			Ni	Al	Fe	Ca	Mg
L1	1		1 730	18.1	113	978	667
W1		1	773	8.2	51.2	651	299
W2		2	243	2.7	15.4	214	92.0
L4	2		165	12.2	19.4	141	67.5
W3		3	45.5	3.2	5.3	34.1	18.2
W4		4	15.2	1.0	1.7	7.6	5.8

3.6 Extraction du Ni par un procédé à contre-courant

Le Tableau 3.3 et la Figure 3.3 donnent les quantités de Ni extraits de chaque lot de graines pour chaque étape de lixiviation et de lavage. Les moyennes de Ni extraites pour les lots G3 à G7 sont respectivement 67.0 ± 7.9 mg pour le total des trois étapes de lixiviation, et de 3.7 ± 1.5 mg pour les deux étapes de lavage. En comparaison, 61.0 mg Ni a été extrait par une étape de lixiviation unique. Le Tableau 3.3 montre la masse de graines recueillie en fin de procédé ainsi que la perte de masse provoquée par les manipulations du contre courant ainsi que par les lavages. Ces résultats montrent une perte de masse de graines au cours du contre courant est de 54.8 ± 6.7 mg bien supérieur à la perte de masse lors d'une extraction normale. Cette perte de masse importante lors du contre courant est compensée par un meilleur rendement d'extraction du Ni de $99 \pm 0.3\%$ par rapport à l'extraction normale. La masse de Ni restante dans le résidu de graine n'est que de 0.83 ± 0.23 g. Une diminution de l'extraction de Ni à l'étape 1 de lixiviation a été observée entre les lots G3 et le G7 (Figure 3.3). Le procédé de

contre courant peut causer une augmentation des sulfates en solution qui peut impliquer une moindre solubilisation du Ni à un même pH car le NiSO_4 a aussi un Kps et si la concentration de SO_4 est augmenté pour un même pH, diminuant ainsi nécessairement la solubilisation en solution du NiSO_4 . L'adsorption du Ni sur des particules organiques qui serait en teneur plus élevée avec le contre-courant pourrait aussi provoquer une diminution de la solubilisation. Toutefois, cette diminution a été compensée par une augmentation du Ni solubilisé au cours des étapes de lixiviation.

Tableau 3.3 Caractéristiques finales du résidu de graines (6.6 g) après lixiviation à contre-courant (CCLP)

Graines	Masse sèche (g)	Perte de masse (%)	Teneur en Ni (mg/kg)	Masse en Ni (mg)	Extraction (%)
Normal	4.0	39.4	1 425	5.70	93.3
G1	3.9	40.9	547	2.13	97.5
G2	3.2	51.5	362	1.16	98.6
G3	2.9	56.1	179	0.52	99.4
G4	3.7	43.9	298	1.10	98.7
G5	3.0	54.5	219	0.66	99.2
G6	2.8	57.6	338	0.95	98.9
G7	2.5	62.1	363	0.91	98.9
Moyenne *	3.0	54.8	279	0.83	99.0
Écart type *	0.4	6.7	78	0.23	0.3

(*) Valeurs de moyennes et d'écart type pour les essais G3 à G7.

Une diminution significative de la masse de graines a été mesurée au cours du CCLP ($54.8 \pm 6.7\%$), supérieure à la perte de masse mesurée lors d'une lixiviation unique (39.4%). L'utilisation du CCLP, diminue la concentration finale de Ni dans les résidus d'*A. murale* avec une valeur moyenne de 279 ± 79 mg Ni/kg pour le CCLP, alors qu'une valeur de 1 425 mg Ni/kg a été mesurée pour le processus de lixiviation conventionnelle. Enfin, un rendement d'élimination globale de $99.0 \pm 0.3\%$ a été obtenu avec le CCLP, contre 93.3% avec le procédé usuel.

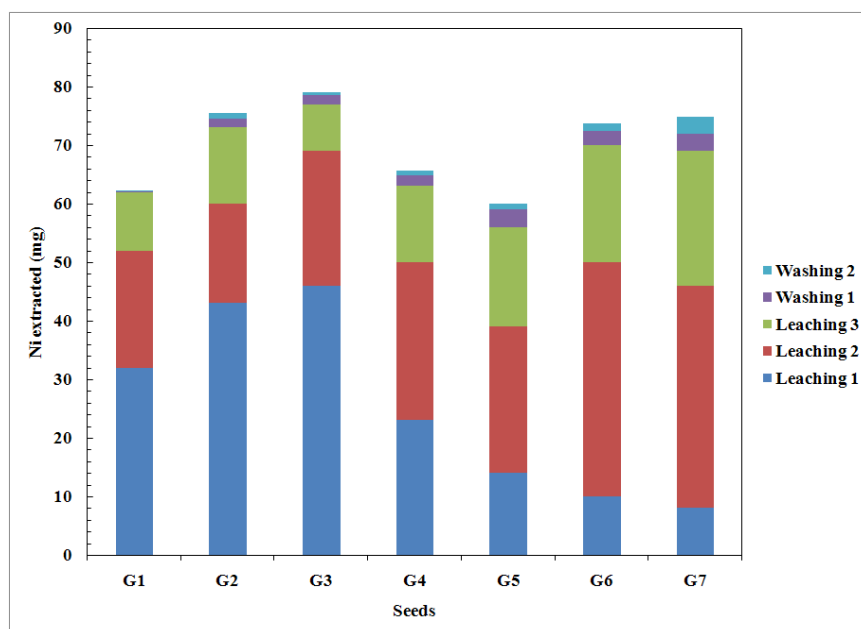


Figure 3.3 Extraction du Ni à partir de graines de *A. murale* par un procédé de lixiviation à contre-courant. $t = 120$ min, $[ST] = 132$ g/L, $[H_2SO_4] = 0.5$ M, $T = 90^\circ C$

3.7 Conclusion de ce chapitre

On a montré que la lixiviation de graines d'*Alyssum murale* dans l'acide sulfurique 0.5 M à 90°C avec une fraction de solide de 15% durant 120 min suivie de deux étapes de lavage du résidu permettait d'extraire $97.0 \pm 6.8\%$ du Ni disponible. Un procédé à contre-courant en trois étapes permet d'extraire 100% du nickel disponible. L'analyse économique a montré qu'une application industrielle rentable était envisageable. Wood (2006) avait déjà produit une solution concentrée en Ni à partir de la masse sèche de plante hyperaccumulatrice. Mais le procédé utilisé, une lixiviation de biomasse concentré en Ni par une solution légèrement acide de pH 5 durant 24 h à 90°C ne permettait pas d'application industrielle rentable.

4. SOLUBILISATION ET VALORISATION SOUS FORME CHIMIQUE OU MÉTALLIQUE DU NI CONTENU DANS LES PARTIES AÉRIENNES ET RÉCOLTABLES D'A. MURALE

4.1 Introduction

Dans ce travail, le raffinage du nickel contenu dans le lixiviat de la plante *Alyssum murale* afin d'extraire le Ni sous une forme commercialisable est étudié. La lixiviation sera réalisée dans les conditions définies dans le chapitre 3 c'est-à-dire une lixiviation d'*Alyssum murale* dans l'acide sulfurique 0.5 M à 90°C avec un pourcentage en solide de 15% durant 120 min et deux étapes de lavage du résidu. Le matériel utilisé pour la lixiviation ne sera pas seulement les graines de la plante mais tous les organes aériens et récoltables de la plante.

4.2 Caractérisation de la plante *A. murale* et du lixiviat

Sachant que la plante contient une forte masse de Ni dans ses feuilles à la floraison (cf. partie II), elles ont été récoltées à cette période durant la seconde campagne d'échantillonnage d'*Alyssum murale*. La distribution du Ni dans les différentes parties de *A. murale* est donnée dans le Tableau 4.1. Les parties aériennes des plantes (graines et fleurs) étaient plus concentrées en Ni que les racines et les tiges. Les graines et fleurs contenaient respectivement 1.31 et 1.60% de Ni, contre 0.60 et 0.22% pour les tiges et racines. Le mélange des parties aériennes des plantes représentaient 22.5% de la MS totale et contenait 44.5% du Ni total bio-accumulé par *A. murale*. Ces résultats sont en accord avec la littérature (Bani et al., 2007; Broadhurst et al.,

2004; Shalari et al., 1998). Dans cette étude, les parties aériennes ont été séparées des plantes récoltées puis mélangées. Ce mélange a été considéré comme le meilleur matériau pour la phase de lixiviation afin de tester le procédé de récupération de Ni.

Tableau 4.1 Distribution du Ni dans les différents organes récoltables de *A. murale* durant la période de floraison (2007)

Plante			Ni		
Organes	Masse (g)	Fraction massique (%)	Concentration (mg/g MS)	Masse (g)	Fraction massique (%)
Racines	55	12.1	2.20 ± 0.0	0.12 ± 0.00	3.4
Tiges	298	65.4	6.10 ± 0.2	1.80 ± 0.05	51.8
Graines	32	7.0	13.1 ± 0.2	0.42 ± 0.01	12.2
Fleurs	71	15.5	16.0 ± 0.5	1.14 ± 0.03	32.6
Mélange*	103	22.5	15.0 ± 0.5	1.55 ± 0.05	44.5

(*) Mélange de graines et fleurs d' *A. murale*.

4.3 Préparation du lixiviat

Les conditions optimales de lixiviation préalablement déterminées ont été appliquées: 15% ST, H₂SO₄ 0.5 M, 90°C, 120 min (Barbaroux et al., 2009). Cette lixiviation a été suivie par deux étapes de lavage du gâteau de lixiviation. Les concentrations en COD et en métaux ont été mesurées dans les lixiviats (L1), les eaux de lavage (W2 et W3) et le lixiviat global (Tableau 4.2). Le lixiviat L1 contenait 69.6% du Ni initialement dans la plante. Les deux lavages ont permis de récupérer 17.5% (W1) puis 6% (W2) du Ni total.

Tableau 4.2 Composition du lixiviat aux différentes étapes de lixiviation et lavage

Lixiviats	Étapes de lixiviation	Étapes de lavage	Concentration (mg/L)						
			C	Co	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni
L1	1		24 800	1.2	0.15	193	901	4.6	1 840
W1		1	8 600	0.5	0.21	135	340	1.7	696
W2		1	4 100	0.2	0.17	116	152	0.8	307
Global	1	2	15 800	0.8	0.27	172	597	3.1	1 230

Une concentration de 1 230 mg Ni/L a été mesurée dans le lixiviat global. Le rendement d'extraction en Ni moyen était de $94.7 \pm 3.3\%$. Cette valeur est proche de celle déjà obtenue de $97.0 \pm 6.8\%$ (Barbaroux et al., 2009) et prouve la reproductibilité de la récupération du Ni à l'étape de lixiviation.

Toutefois, l'extraction acide n'est pas sélective pour le Ni et le lixiviat global contenait d'autres éléments, certains à concentration élevée (Tableau 4.3). La teneur en carbone, particulièrement élevée, correspondait à l'hydrolyse de la matière organique. La concentration en Mg était d'environ la moitié de celle en Ni. Le Fe ainsi que de nombreux éléments étaient également présents: les métaux alcalino-terreux et alcalins (Na, K, Ba, Ca, Mg), les métaux (dans l'ordre décroissant des concentrations en masse: Fe, Al, Mn, Zn, Co, Cr, Pb, Cd), les métalloïdes (As) et d'autres éléments (C, P). La présence de tous ces éléments dans le lixiviat global rendent difficile la récupération sélective du Ni pur. Plusieurs techniques d'extraction sélective et de purification ont été testées à partir du lixiviat global.

Tableau 4.3 Composition élémentaire du lixiviat global

Éléments	Concentration (mg/L)
Al	52.9 ± 5.1
As	0.28 ± 0.1
Ba	0.55 ± 0.1
C	14 642 ± 591
Ca	577 ± 38
Cd	0.02 ± 0.001
Co	0.73 ± 0.04
Cr	0.31 ± 0.08
Cu	0.1 ± 0.03
Fe	203 ± 36
K	474 ± 35
Mg	574 ± 40
Mn	2.8 ± 0.5
Na	3.5 ± 0.6
Ni	1 166 ± 79
P	227 ± 36
Pb	0.19 ± 0.1
Zn	2.7 ± 0.2

4.4 Précipitation sélective

Une précipitation sélective a été exécutée sur le lixiviat global afin de pouvoir extraire le Ni sous forme d'hydroxyde. La précipitation d'hydroxyde ferrique était prévue aux alentours de pH 3.2 et la précipitation d'hydroxydes de Ni autour de pH 8.4 (Couillard et Mercier, 1992). Les solubilités des hydroxydes de Ni, Fe(II) et Fe(III) sont données au Tableau 4.4.

Tableau 4.4 Solubilité du Ni(OH)₃, Fe(OH)₃, Fe(OH)₂ aux pH 3.2 et 8.4

Composés chimiques	K _{ps}	Solubilité du cation selon divers K _{ps} (g/L)		
		pH 3.2	pH 5	pH 8.4
Ni(OH) ₂	5.48.10 ⁻¹⁶	1.281.10 ⁺⁰⁸	3.217.10 ⁺⁰⁴	5.098.10 ⁻⁰³
Fe(OH) ₃	2.79.10 ⁻³⁹	3.911.10 ⁻⁰⁵	1.557.10 ⁻¹⁰	9.823.10 ⁻²¹
Fe(OH) ₂	4.87.10 ⁻¹⁷	1.082.10 ⁺⁰⁷	2.717.10 ⁺⁰³	4.307.10 ⁻⁰⁴

Au cours de l'ajout de la solution d'hydroxyde de sodium jusqu'à pH 12.3, aucun changement de couleur n'a été observé dans le lixiviat global mais on a remarqué un début de floculation. À l'issue de cette étape, les boues ont été filtrées. La présence d'hydroxyde de Fe ou d'hydroxyde de Ni dans la boue extraite n'a pu être mise en évidence par un enlèvement significatif de Ni à partir du lixiviat. La Figure 4.1 montre la disparition du nickel de la solution en fonction du pH. A pH 12.3, une fraction de 11.9% du Ni initialement présent dans le lixiviat global a été perdue. La précipitation de l'hydroxyde de Ni n'a pas eu lieu comme prévu. Le Ni a été séparé lors de la formation de boues provoquée par la coagulation/floculation de la matière organique lors de l'augmentation du pH.

La littérature a montré que le Ni était lié à des molécules organiques au sein des tissus de la plante (Ma et al., 2001; Montargès-Pelletier et al., 2008). La présence du Ni sous une forme chélatée autre que Ni²⁺ pourrait expliquer l'absence de la précipitation du Ni sous forme d'hydroxyde de Ni. Le Ni pourrait être donc lié à des chélateurs organiques présents dans le lixiviat mis en solution par l'hydrolyse de la plante. Deux hypothèses peuvent être faites sur la provenance de ces molécules.

- Ces molécules, de faible masse molaire, sont produites par la plante elle-même tels que le malate, le citrate, l'histidine auxquels le Ni est lié au sein des tissus des plantes hyperaccumulatrices. La présence de ces acides organiques a été mise en évidence dans les tissus d'*A. murale* (Krämer et al., 1996, 2003; Montargès-Pelletier et al., 2008).
- Ces molécules sont beaucoup plus grosses que des composés tels que le malate ou l'histidine et peuvent avoir été produites par la dégradation des tissus de la plante et mises en solution par l'hydrolyse.

Le choix entre ces deux hypothèses demanderait une étude approfondie sur les composés organiques présents en solution dans le lixiviat.

Ainsi, le Ni ne peut pas être séparé à partir du lixiviat global de *A. murale* par précipitation sélective sans une destruction de ces liaisons chimiques.

4.5 Électroplaquage

La récupération du Ni par électrodéposition a été testée à partir du lixiviat global en vue de produire des cathodes de Ni métallique pur en suivant les méthodes décrites précédemment (Lupi et Pasquelli, 2001; Bai et Hu, 2002). Au cours de l'électrodéposition, la formation d'une épaisse couche de mousse a été observée à la surface du liquide dans la cellule d'électrodéposition. La formation de cette mousse a été expliquée par la présence de matière organique dans le lixiviat global. La Figure 4.2 montre que le taux d'élimination du Ni par galvanoplastie était de 3.48% après 120 min de réaction. A ce stade, aucun dépôt visible n'a été

déecté sur la cathode. Il a été conclu que la présence de matière organique et des liaisons entre le Ni et la matière organique empêchait le dépôt électrolytique du Ni sur la cathode à partir du lixiviat global.

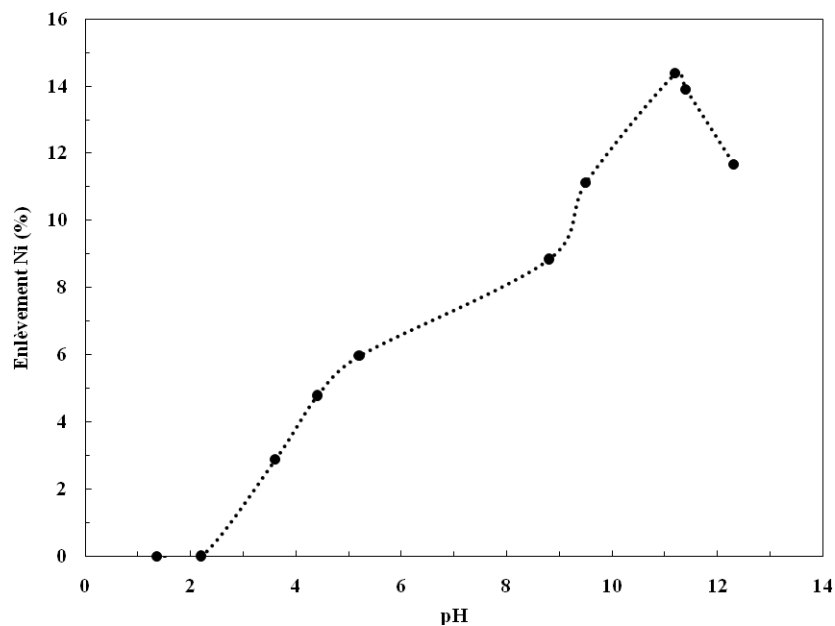


Figure 4.1 Taux d'enlèvement du Ni en fonction du pH lors de l'ajout d'hydroxyde de sodium au lixiviat global. Conditions initiales: $[pH]_i = 1.36$ et $[Ni]_i = 1\,100\text{ mg/L}$

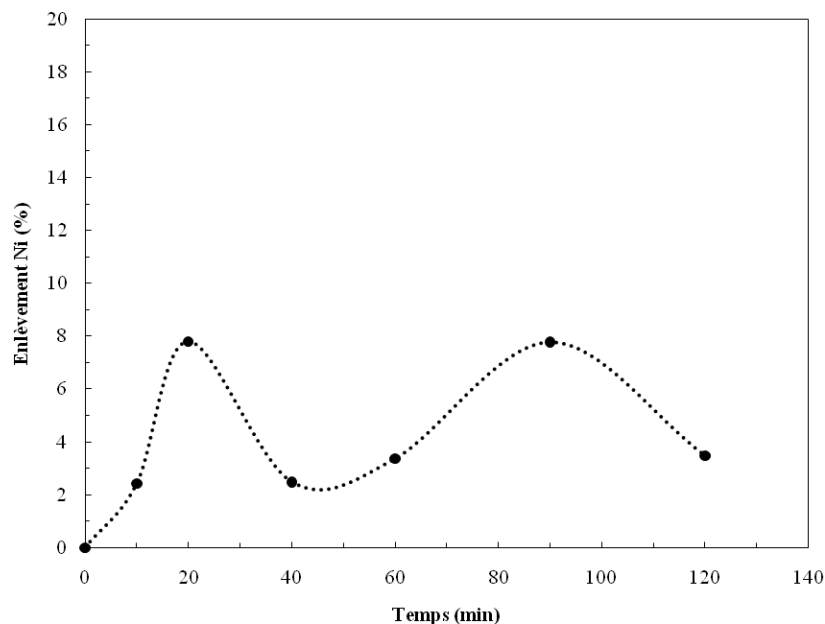


Figure 4.2 Taux d'enlèvement du Ni à partir du lixiviat de *A. murale* par électrodéposition.
Conditions initiales: $[pH]_i = 2$, $[Ni]_i = 938 \text{ mg/L}$, $I = 320 \text{ A/m}^2$, Voltage = 2.6 V.

4.6 Coagulation/floculation

Compte tenu de la concentration élevée en carbone dissous dans le lixiviat global, de l'ordre de 15 000 mg/L (Tableau 4.3), la séparation de la matière organique dissoute par une technique de coagulation/floculation à l'aide de chlorure ferrique à différents pH a été réalisée par ajout de chlorure ferrique pour obtenir une teneur finale en Fe de 5.0 g Fe/L. L'objectif était de séparer la matière organique dissoute afin d'obtenir une solution à partir de laquelle nous pourrions purifier le nickel.

Les résultats sont présentés sur la Figure 4.3. A pH 2, 61.8% du carbone organique dissous et 58.4% du Ni ont été retirés du lixiviat. Par la suite, l'augmentation du pH n'a eu que peu d'effet jusqu'à environ pH 10. Au-delà, le taux d'élimination a considérablement augmenté pour

atteindre plus de 80% pour le carbone dissous et plus de 85% pour le Ni. Les courbes représentant le taux d'élimination du carbone dissous et du Ni en fonction du pH avaient la même allure (Figure 4.3). Cette observation nous indique que la majeure partie du Ni contenu dans le lixiviat était lié à la matière organique comme dans la plante. Les complexes acides organiques/Ni ne se sont pas dissociés lors de la lixiviation à l'acide sulfurique.

Ainsi, la coagulation/floculation a entraîné la séparation simultanée du Ni et du carbone organique dissous, ce qui n'était pas l'objectif visé. Elle a donc été jugée inadéquate.

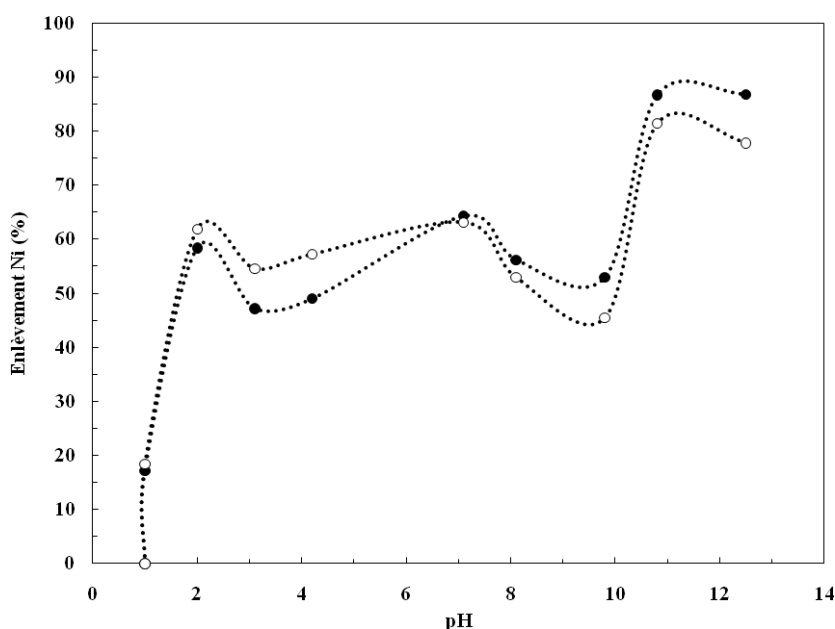


Figure 4.3 Taux d'enlèvement du Ni et du COD en fonction du pH à partir du lixiviat global par coagulation/floculation avec le chlorure ferrique (5.0 g Fe/L). Conditions initiales: $[pH]_i = 1.0$, $[Ni]_i = 1\,226\text{ mg/L}$, $[C]_i = 15\,826\text{ mg/L}$. Symboles: (●) Ni; (○) COD

4.7 Extraction liquide-liquide et électrodéposition

4.7.1 Extraction au C272

Les résultats de l'extraction de Ni à partir du lixiviat de *A. murale* en fonction du pH par extraction avec le C272 sont présentés sur la Figure 4.4. Elle montre que 86.8% de la teneur en Ni a été extrait de la phase aqueuse à pH 6.5. Simultanément, 88.8% du Fe et 99.2% du Mg ont également été extraits du lixiviat. De ce fait, le transfert des métaux à partir du lixiviat global vers la solution organique d'extraction n'était pas sélectif.

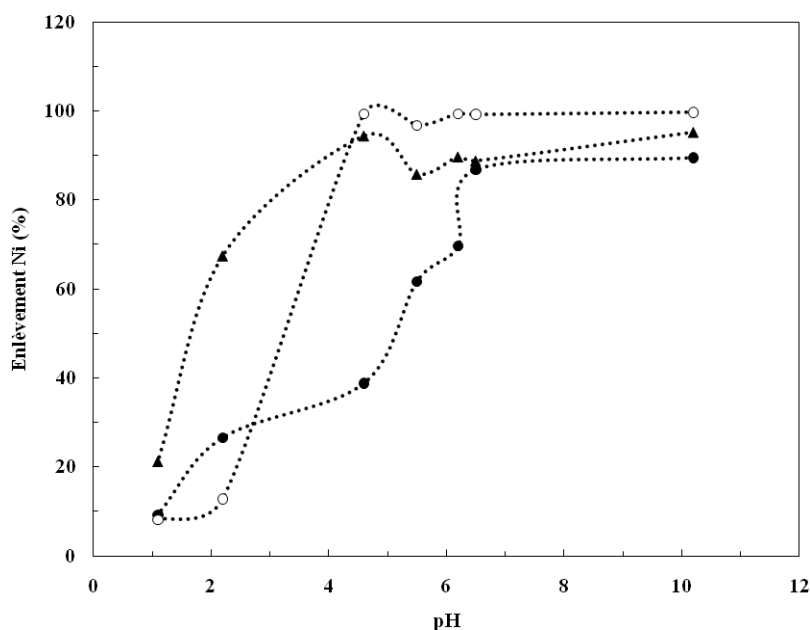


Figure 4.4 Taux d'enlèvement du Ni, Mg et Fe du lixiviat de *A. murale* par extraction au C272 en fonction du pH. Conditions initiales: $[pH]_i = 1.1$; $[Ni]_i = 1\,145\text{ mg/L}$, $[Mg]_i = 710\text{ mg/L}$, $[Fe]_i = 195\text{ mg/L}$, rapport O/A = 6.6. Symboles: (●) Ni; (○) mg; (▲) Fe

4.7.2 Contre extraction à l'acide sulfurique

Les métaux extraits par la solution organique doivent être récupérés par une solution aqueuse de récupération: le transfert du Ni à partir du solvant organique chargé en métaux vers une solution de récupération d'acide sulfurique a été étudié. Le pH de cette solution aqueuse de récupération et donc la concentration en acide sulfurique a particulièrement été étudié afin que le contact entre la solution organique chargée en métaux et la solution acide permette une récupération sélective du Ni. Les résultats (Figure 4.5) ont montré que 94% du Ni et 98.5% du Mg pouvaient être transférés du solvant organique vers la phase aqueuse à pH 1.7 (0.0313 M). Dans ces conditions de pH, le fer n'a pas été extrait du solvant organique vers la solution aqueuse de récupération, il n'est pas décroché et reste dans la phase organique Cette solution organique sera ensuite traitée et recyclée par contact et mélange avec une solution de H₂SO₄ 2 M (O/A = 1) afin d'en décrocher le Fe. Après cette phase de contre-extraction, le pH de la solution de récupération a été mesuré à un pH 2.

4.7.3 Electrodeposition du Ni après extraction liquide-liquide

L'électrodeposition à partir de cette solution aqueuse acide a été testée. La Figure 4.6 montre que le nickel métal pouvait être récupéré à la cathode à partir de cette solution acide riche en Ni et en Mg.

La récupération du nickel par précipitation sélective à partir de cette solution aurait pu être une solution pour une valorisation en produisant un produit chimique de Ni, mais cette voie n'a pas été explorée.

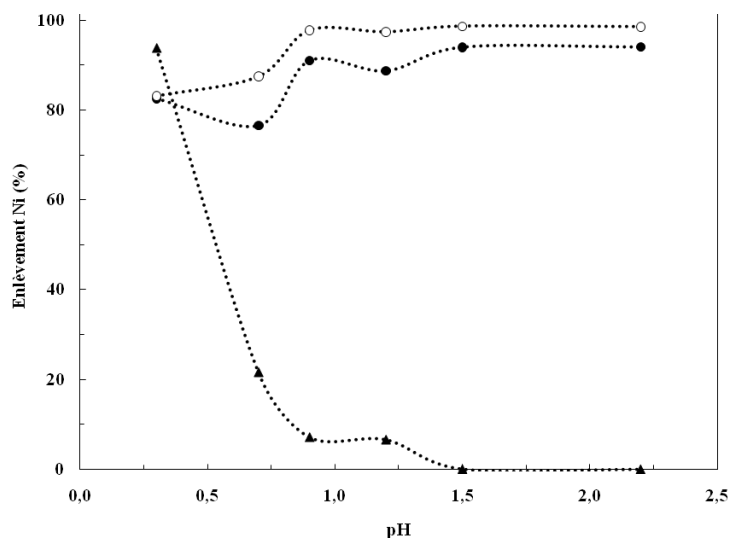


Figure 4.5 Taux d'enlèvement du Ni et du Mg par extraction au solvant organique C272 en fonction du pH. Conditions initiales: $[pH]_i = 1.7$, $[Ni]_i = 140 \text{ mg/L}$, $[Mg]_i = 85.1 \text{ mg/L}$, $[Fe]_i = 3.31 \text{ mg/L}$, Rapport O/A = 1.0. Symboles: (●) Ni; (○) Mg; (▲) Fe

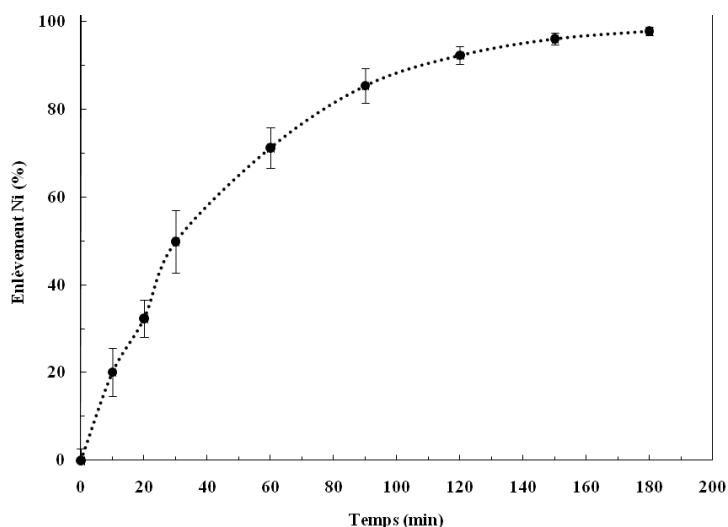


Figure 4.6 Électroplaquage du Ni à partir de la solution aqueuse de contre extraction en fonction du temps. Conditions initiales: $[pH]_i = 2$, $[Ni]_i = 131 \pm 3 \text{ mg/L}$, $[Mg]_i = 87.0 \pm 3.2 \text{ mg/L}$, $[Fe]_i = 0.38 \pm 0.23 \text{ mg/L}$, densité de courant = 330 A/m^2 , Voltage = 3 V

4.7.4 Procédé global combinant extraction liquide-liquide et électrodéposition

La Figure 4.7 présente un schéma de projet détaillé du procédé combinant extraction liquide-liquide et électrodéposition. Les résultats ont montré que $97.8 \pm 1.0\%$ de la teneur en Ni de la solution de récupération a été récupéré au cours du processus d'électroplaquage sous forme de cathode de Ni. Un dépôt métallique de Ni a été observé sur les cathodes en inox. Le bilan de masse de la récupération du Ni à partir du lixiviat global par le C272 est présenté dans le Tableau 4.4. 20.6% du Ni contenu dans le lixiviat global n'ont pas récupéré lors de l'extraction par contact avec la phase organique (C272). Pour cette raison, il n'y a que 47.4 mg dans la phase organique. De là, 43.1 mg de Ni sont extraits par la phase aqueuse ce qui représente $72.4 \pm 6.4\%$ de la teneur totale Ni du lixiviat global de *A. murale*. Ce Ni a été totalement récupéré sur la cathode lors de l'électroplaquage de la solution de récupération.

Tableau 4.5 Bilan de masse de la récupération du Ni lors de l'utilisation de C272

Solutions	Volume (L)	Ni (mg/L)	Masse Ni (mg)	Récupération Ni (%)
Lixiviat	0.05	$1\,200 \pm 80$	59.8 ± 4.0	100.0 ± 0.0
Lixiviat traité	0.05	248 ± 53	12.4 ± 2.7	20.6 ± 3.2
Solvant chargé	0.33	144 ± 4	47.4 ± 1.4	79.4 ± 3.2
Solution de récupération	0.33	131 ± 3	43.1 ± 0.9	72.4 ± 6.4

La Figure 4.7 présente l'extraction du Ni contenu dans le lixiviat par la solution organique d'extraction C272 et la récupération de Ni sous la forme de cathode de Ni ainsi que le recyclage de la solution organique C272. Le lixiviat global concentré en Ni, Fe et Mg est mélangé avec la solution organique d'extraction C272 (SX) avec un rapport volumique O/A de 6.6. Le pH est porté à 6.5. Le lixiviat traité et la solution d'extraction désormais chargée en Ni, Fe et Mg sont séparés. Le lixiviat traité est rejeté. La solution organique d'extraction SX, chargée de Ni, Fe et Mg est mélangée avec une solution de récupération à pH 1.7 (O/A = 1). Ni et Mg sont extraits sélectivement de la solution organique d'extraction SX vers la solution de récupération, une solution aqueuse d'acide sulfurique. La solution organique d'extraction SX, toujours chargée en Fe a été mélangée avec une solution 2 M d'acide sulfurique afin d'éliminer le Fe. Ainsi, la solution organique SX peut être recyclée. La solution de récupération, chargée en Ni et en Mg a été traitée par électroplaquage. Le Ni est récupéré sous forme de cathode de Ni pure. La solution de récupération est recyclée dans le processus après ajustement du pH.

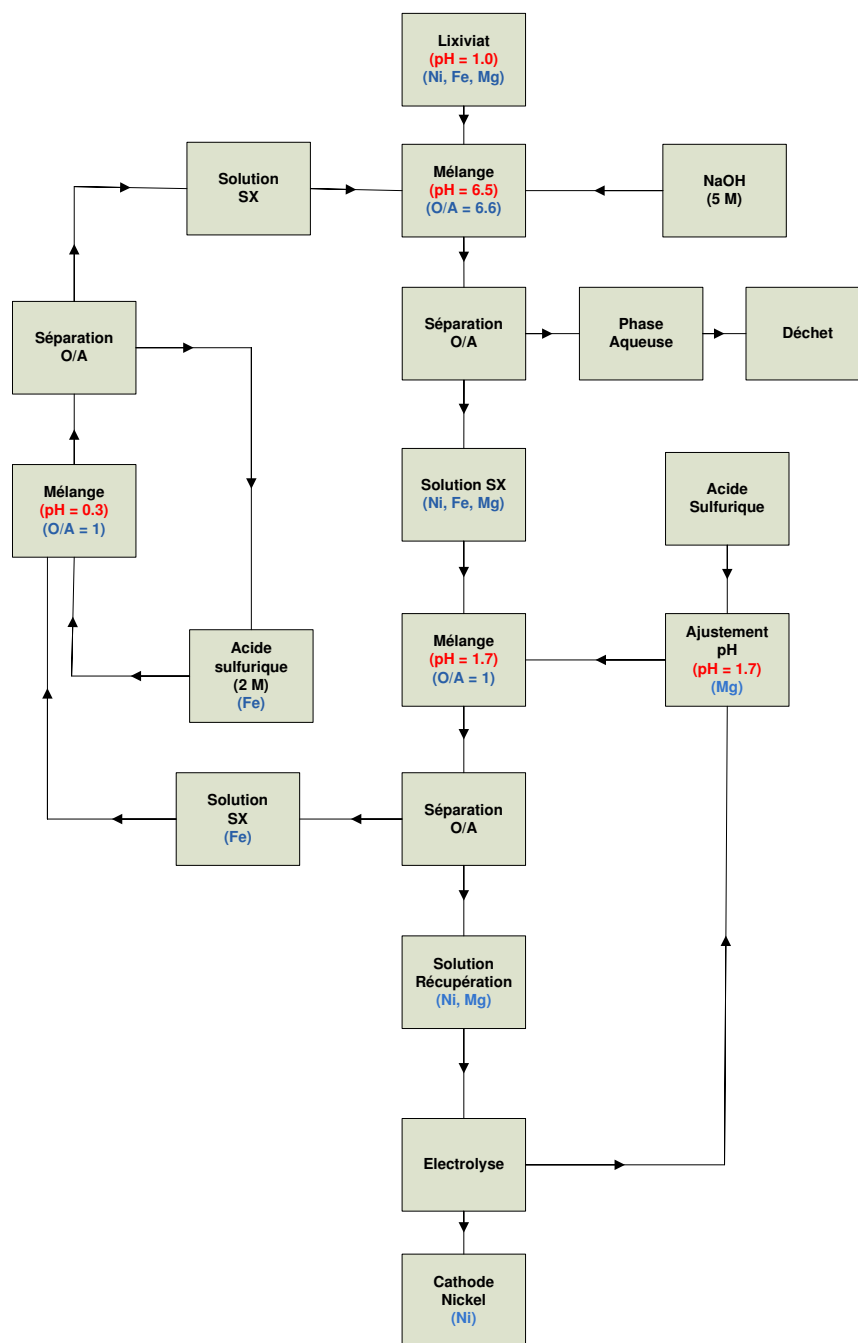


Figure 4.7 Schéma du procédé de traitement du lixiviat d'*A. murale* combinant extraction au solvant C272, contre extraction à l'acide et électroplaquage

4.8 Conclusion de ce chapitre

Couillard et Mercier (1992) ont utilisé la précipitation sélective pour extraire sélectivement de métaux à partir de solutions aqueuses. De même, l'électrodéposition sélective de métaux comme le Ni a été menée par Fornari et Abbruzzese (1999) à partir de solutions aqueuses. L'extraction sélective de métaux comme le Ni par ces méthodes, précipitation sélective et électrodéposition sur le lixiviat d'*Alyssum murale* n'a pas été possible. Ghorbani et al. (2002) avaient montré l'influence des complexes organiques lors de l'électrolyse des métaux. L'absence de réduction du Ni à la cathode lors de l'électrodéposition à partir du lixiviat montre que le Ni est sous une forme complexée. L'enlèvement du nickel par la précipitation de la matière organique du lixiviat par un traitement au chlorure ferrique valide l'hypothèse d'un Ni complexé avec des ligands organiques. Seule une extraction par le solvant organique C272 a permis d'extraire le Ni pour le décrocher sélectivement vers une solution aqueuse. La valorisation du Ni sous forme de cathode a été faite par électrodéposition. Lupi et Pasquali (2003) avaient extrait sélectivement le Ni à partir de solutions aqueuses concentrées en métaux puis produit des cathodes de Ni par électrodéposition. Malgré la sélectivité et le rendement élevé de l'extraction sélective par solvant d'extraction, le prix prohibitif du Cyanex 272 empêche toute application industrielle sans faire une recherche exhaustive demandant de très nombreux efforts et de très importantes innovations en ce sens.

5. CRISTALLISATION DU SEL DE SULFATE DOUBLE DE NI À PARTIR DES CENDRES DE LA PLANTE *A. MURALE*

5.1 Introduction

Afin de pouvoir traiter la masse sèche de la plante *Alyssum murale*, sans que les interactions entre le Ni et les ligands organiques gênent la récupération sélective du Ni, l'incinération de la plante a été choisie afin de produire une cendre libre de tout composé organique. Cette cendre sera alors traitée lors d'un procédé hydrométallurgique utilisant un acide à faible coût, l'acide sulfurique comme agent de lixiviation des cendres. La voie originale de la cristallisation d'un sel de sulfate double de Ni et d'ammonium a été choisie pour la récupération du Ni à partir du lixiviat de cendres.

5.2 Préparation de la plante *A. murale*

La distribution en métaux au sein des tissus de la plante *A. murale* est donnée au Tableau 5.1. Les résultats montrent une forte concentration en Ni, de 9.7 g Ni/kg MS. Ce résultat est en accord avec la littérature où des teneurs en Ni, entre 8.4 et 9.1 g Ni/kg MS dans la plante *A. murale* ont été observées (Bani et al., 2007; Shallari et al., 1998). De nombreuses études avaient déjà mis l'accent sur les fortes teneurs en Ni dans les parties hautes et récoltables de *A. murale* (Bani et al., 2007; Broadhurst et al., 2004; Chaney et al., 2007; Shalari et al., 1998). Certaines de ces études avaient testé la récupération du Ni de *A. murale* en utilisant ces parties hautes comme « Bio-minerai » tout en négligeant l'utilisation des tiges et racines. Les tiges ont

des teneurs en Ni, de l'ordre de 6 g Ni/kg MS plus faible que les teneurs en Ni observées dans les parties hautes. Mais les tiges représentent un fort pourcentage de la biomasse totale de la plante, de l'ordre de 65%. La présente étude a tenté d'utiliser l'ensemble de la plante *A. murale*, tiges et parties hautes, comme matière première pour tester la solubilisation et la récupération du Ni.

Tableau 5.1 Composition détaillée de la matière sèche, des cendres et des cendres lavées de la plante *A. murale*

Éléments	Concentration (g/kg MS)		
	<i>A. murale</i> (AP)	Cendres <i>A. murale</i> (AA1)	Cendres lavées (AA3)
Al	0.17 ± 0.03	2.62 ± 0.16	3.82 ± 0.08
As	0.00 ± 0.01	0.01 ± 0.01	0.01 ± 0.01
Ca	8.42 ± 1.10	131 ± 2.00	168 ± 3.14
Cd	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00
Co	0.01 ± 0.00	0.09 ± 0.01	0.08 ± 0.01
Cr	0.00 ± 0.00	0.06 ± 0.00	0.10 ± 0.00
Cu	0.03 ± 0.03	0.11 ± 0.07	0.10 ± 0.03
Fe	0.41 ± 0.03	10.91 ± 0.43	15.5 ± 0.31
K	7.63 ± 1.00	121 ± 1.28	17.2 ± 0.70
Mg	3.93 ± 0.49	71.1 ± 2.54	90.6 ± 1.63
Mn	0.01 ± 0.00	0.33 ± 0.01	0.48 ± 0.07
Mo	0.00 ± 0.01	0.03 ± 0.02	0.01 ± 0.00
Ni	9.73 ± 1.22	126 ± 0.09	158 ± 1.78
P	0.80 ± 0.07	16.8 ± 0.11	21.1 ± 0.27
Pb	0.02 ± 0.00	0.04 ± 0.01	0.04 ± 0.01
Se	0.00 ± 0.05	0.00 ± 0.00	0.04 ± 0.01
Zn	0.03 ± 0.01	0.35 ± 0.05	0.35 ± 0.02

Les résultats du Tableau 5.1 ont aussi montrés de fortes concentrations en Mg (4 g/kg MS), en Ca (8.4 g/kg MS) et en K (7.6 g/kg MS). Ces résultats sont en accord avec la littérature sur les plantes évoluant sur sols à base de serpentine. La forte teneur en Mg est caractéristique des plantes hyperaccumulatrices comme *A. murale* qui sont adaptées aux sols à bases de serpentine propre à la région de Pogradec en Albanie. Ces sols sont en effet caractérisés par un ratio mg/Ca supérieur à 1 (Brooks et Yang, 1984; Shallari, 1997).

5.3 Incinération de la plante *A. murale*

Une masse de 1 000 g de plante *A. murale* (AP) broyées finement a été incinérée et 76.3 g de cendres brutes (AA1) ont été récupérés. Les résultats de l'analyse des métaux dans ces cendres donnés au dans le Tableau 5.1. Ces résultats montrent une forte teneur de 126 g Ni/kg ainsi que de fortes concentrations en éléments majeurs primaires K et P avec des teneurs de 121 g/kg et 16.8 g/kg et en élément majeur secondaire Ca avec une teneur de 131 g/kg. Le Fe se retrouve avec des teneurs non négligeables de 10.9 g/kg. On remarque la présence de traces des métaux d'As, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Pb et Se. Ces résultats s'expliquent par le comportement des métaux lors de l'incinération (Koppolu et al., 2004; Ljung et Nordin, 1997; Miller et al., 2002). Un bilan de masse a été effectué pour les métaux et éléments majeurs contenus dans la matière sèche de la plante *A. murale* et ceux contenus dans les cendres (Figure 5.1). Ce bilan montre que les éléments majeurs primaires K et P et secondaire Mg ont tendance à rester dans les cendres, les taux de récupération sont proches de 100%. Le taux de récupération du Ni après l'incinération de la plante *A. murale* est de $98.9 \pm 0.1\%$. Les résultats concernant As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Pb, Se

et Zn montrent la forte volatilité de l'As, Cd et Se pendant l'incinération avec des taux de récupération proches de 2.7%, 0% et 3.5%. La volatilité de ces métaux démontre bien qu'il faut veiller à faire un traitement des gaz de combustion. Enfin, les résultats montrent que le Ca, Co, Cr, Fe et Zn restent dans les cendres pendant l'incinération avec des taux de récupération de 118%, 96.6%, 119%, 205% , et 92.8%. Le taux de récupération du Fe erroné est sans doute dû à la méthode d'analyse ICP.

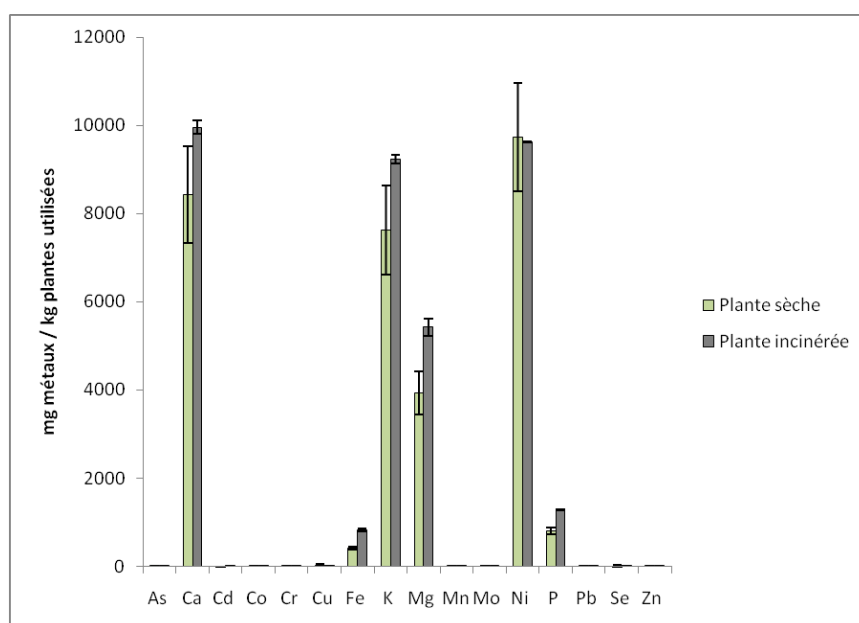


Figure 5.1 Bilan de masse de l'incinération de 1.0 kg de MS de la plante *A. murale*

5.4 Lavages des cendres d'*A. murale*

Le lavage des cendres brutes d'*A. murale* en deux étapes provoque une diminution de 23.6% de la masse de cendres. L'analyse des métaux et éléments majeurs des deux eaux de lavage PE1 et PE2 montre que ces solutions sont fortement concentrées en K avec des teneurs de 9 090 mg/L pour PE1 et de 346 mg/L pour PE 2. Les autres métaux et éléments majeurs comme le Ni ou le Mg ne sont présents dans ces eaux de lavage qu'à l'état de trace. Le bilan de masse présenté au Tableau 5.2 donne les taux de récupération pour le K, le Ca, le Mg et le Ni: 10.9% du K, 98.3% pour le Ca, 97.3% du Mg et 96.1% du Ni. Ces résultats montrent que les deux lavages des cendres brutes permettent d'enlever 89.1% du K présent sous forme de carbonates dans les cendres tout en concentrant la teneur des autres métaux comme le Ni. Une analyse des métaux dans les cendres lavées (AA3) a été effectuée (Tableau 5.1). Ces résultats montrent une forte teneur en Ni de 159 g/kg, ainsi que de fortes concentrations en éléments majeurs Ca, Mg et P avec des teneurs de 168 g/kg, 90.6g/kg et 21 g/kg. L'élément majeur secondaire K n'a plus qu'une teneur de 17.2 g/kg. Le Fe se retrouve dans les cendres avec des teneurs non négligeables de 15.5 g/kg.

5.5 Essais de solubilisation du Ni d'*A. murale*

Le Tableau 5.3 présente l'effet de la concentration en acide H_2SO_4 sur la solubilisation du Ni à partir de la cendre de *A. murale*. Les résultats montrent que pour une concentration en ST de 10 g/L, les taux de récupération du Ni pour des concentrations en acide H_2SO_4 de 0.25, 0.5 et

1 M ont été mesurés respectivement à 91.2, 94.7 et 96.6% après une durée de réaction de 120 min et à 98.9, 100 et 100% pour une durée de réaction de 240 min.

Tableau 5.2 Bilan de masse et pourcentages de récupération pour le Ca, K, Mg et Ni lors du traitement de 100 g de cendres brutes de *A. murale* par deux étapes successives de lavage

	Masse (mg)				Récupération (%)			
	Ca	K	Mg	Ni	Ca	K	Mg	Ni
Cendres brutes (AA1)	13 051	12 107	7 113	12 612	100	100	100	100
PE1	38.1	10 454	2.8	0.1	0.3	86.3	0.0	0.0
PE2	22.3	467	1.2	0.1	0.2	3.9	0.0	0.0
Cendres lavées (AA3)	12 833	1 316	6 921	12 117	98.3	10.9	97.3	96.1

La durée de réaction semble être un paramètre important pour la mise en solution du Ni. Une durée de 120 min entraîne un taux de récupération variable et croissant en fonction de la concentration en acide. Une durée de 240 min permet une faible variabilité de la solubilisation de Ni en fonction de la concentration en acide dont le taux de récupération reste proche de 100%. Une durée de 240 min a donc été choisie pour les expérimentations suivantes. Mais, la concentration en solide de 10 g/L ne semble pas adaptée à une valorisation industrielle des cendres d'*A. murale*. Des concentrations en solide supérieures ont donc été testées.

Des concentrations en solide de 100 g/L et de 150 g/L ont été testées pour la solubilisation du Ni à partir des cendres de *A. murale*. Un dosage de la basicité totale des cendres de la plante *A.*

murale a été réalisé (résultats non présentés) et a permis de mieux estimer la quantité d'acide H_2SO_4 à utiliser pour la mise en solution du Ni contenu dans ces cendres.

Le Tableau 5.3 présente l'effet de la concentration en acide H_2SO_4 sur la solubilisation du Ni à partir des cendres de *A. murale* avec une concentration en ST de 100 g/L. les taux de récupération du Ni pour des concentrations en acide H_2SO_4 de 0.5, 1.0, 1.125 et 1.5 M ont été mesurés respectivement à 0, 93.2, 96.2 et 100% après une période de réaction de 240 min.

Le Tableau 5.3 présente aussi l'effet de la concentration en acide H_2SO_4 sur la solubilisation du Ni à partir des cendres de *A. murale* avec une concentration en ST de 150 g/L. les taux de récupération du Ni pour des concentrations en acide H_2SO_4 de 1.7, 1.8, 1.9 et 2.0 M ont été mesurés respectivement à 75, 93.3, 96.2 et 100% après 240 min.

Ces expérimentations ont été conduites dans le but de solubiliser un minimum de 95% du Ni contenu dans la masse sèche de *A. murale* avec une quantité minimum d'acide sulfurique. Le coût d'utilisation de l'acide sulfurique n'est pas prohibitif (avec un prix moyen de 100 \$/t H_2SO_4). Mais il est important d'en limiter la quantité utilisée car le procédé utilisé présentement pour la récupération nécessite la neutralisation du lixiviat des cendres de *A. murale* et donc l'utilisation de NaOH concentré dont le prix est bien supérieur à celui de l'acide sulfurique (avec un coût moyen de 500 \$/t NaOH à 100% au Québec).

L'étude économique qui a suivi la série d'expérimentation a montré que la lixiviation des cendres de la plante *A. murale* avec un pourcentage en ST de 15% avec une solution d'acide 1.9 M pendant 240 min à 90°C permettait une solubilisation optimale du Ni dans le but d'une

valorisation commerciale. Ces conditions de lixiviation de la cendre d'*A. murale* seront désormais utilisées pour la suite de cette étude.

Tableau 5.3 Rendement d'extraction du Ni à partir des cendres de *A. murale* en fonction de la concentration d'acide, du temps de réaction et de la concentration en solides

Test	Molarité (M)	Temps (h)	ST (%)	Rendement (% Ni)
1	0.25	2	1	91.2
2	0.25	4	1	98.9
3	0.5	2	1	94.7
4	0.5	4	1	100
5	1.0	2	1	96.6
6	1.0	4	1	100
7	1.0	4	10	93.2
8	0.5	4	10	0.00
9	1.13	4	10	96.2
10	1.5	4	10	100
11	2.0	4	15	100
12	1.7	4	15	75.0
13	1.8	4	15	93.3
14	1.9	4	15	96.2

5.6 Procédé de récupération du Ni par cristallisation du sel de sulfate double de Ni et d'ammonium ($\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

D'après les expériences précédentes, la lixiviation des cendres par une solution 1.9 M H_2SO_4 avec un pourcentage en ST de 15% à 95°C pendant 240 min a permis la mise en solution de 96.2% du Ni disponible. L'analyse des éléments majeurs et métaux contenus dans le lixiviat de cendres (L1) est présentée au Tableau 5.4. Les résultats montrent que L1 est très concentré en Ni avec une concentration de 10 160 mg Ni/L ainsi qu'en éléments majeurs primaires comme le K et le P avec des concentrations de 1 162 mg K/L et 1 418 mg P/L, en éléments majeurs secondaires comme le Mg et la Ca avec des concentrations respectives de 5 984 mg mg/L et 583 mg Ca/L. Le Fe est présent dans le lixiviat à une concentration non négligeable de 611 mg/L. Des concentrations en métaux traces comme Al, Co et Fe ont été mesurées avec des valeurs respectives de 195 mg Al/L, 7.51 mg Co/L, 611 mg Fe/L.

Tableau 5.4 Composition détaillée du lixiviat des cendres de la plante *A. murale*, du lixiviat de cendres traité par neutralisation à pH 5 et déshydratation de l'eau de cristallisation

Éléments	Lixiviat (L1) (mg/L)	Lixiviat traité (L2) (mg/L)	Eau cristallisation(PE3) (mg/L)
Al	195	8.07	0.03
As	0.65	1.67	1.03
Ca	583	1 086	927
Cd	0.06	0.23	0.00
Co	7.51	14.6	1.27
Cr	3.91	1.92	0.09
Cu	3.09	1.97	0.36
Fe	611	71.5	13.7
K	1 162	3 228	1 301
Mg	5 984	13 680	3 486
Mn	26.8	45.2	17.2
Mo	0.29	1.21	0.18
Ni	10 160	21 280	828
P	1 418	1 558	106
Pb	2.63	2.88	0.12
Se	12.4	0.33	0.00
Zn	24.4	10.1	0.40

5.6.1 Neutralisation du lixiviat de cendres de *A. murale* au pH 5 et évaporation

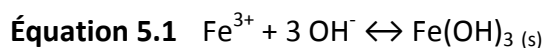
Les teneurs en métaux et éléments majeurs du lixiviat traité (L2) obtenu par neutralisation et évaporation du lixiviat brut sont présentés dans le Tableau 5.4. Les résultats montrent de fortes teneurs en Ni, Ca, Mg et K avec des concentrations respectives de 21 280 mg/L, 927 mg/L, 13 680 mg/L et 3 228 mg/L ainsi qu'une faible teneur en Fe de 13.7 mg/L. Le bilan de masse et les rendements de récupération (Tableau 5.5) montrent que les étapes de neutralisation et d'évaporation permettent de récupérer 91.7% du Ni et 95.8% du Mg contenu dans le lixiviat brut, alors que seulement que 4.9% du Fe et 83.4% du Ca sont récupérés lors de cette étape.

Tableau 5.5 Bilan de masse et pourcentages de récupération pour le Ca, K, Mg, Ni et Fe lors du traitement du lixiviat de 5 g de cendres de *A. murale* par deux étapes de neutralisation à pH 5 et d'évaporation

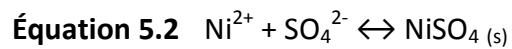
	Masse (mg)					Récupération (%)				
	Ca	K	Mg	Ni	Fe	Ca	K	Mg	Ni	Fe
Lixiviat Brut (L1)	41.7	85.1	441	743	44.4	100	100	100	100	100
Lixiviat traité (L2))	34.7	104	422	682	2.19	83.4	121	95.8	91.7	4.93
Résidu Fe	27.8	8.91	8.66	70.8	52.8	27.8	10.5	1.96	9.52	118

La teneur élevée en Ni dans le lixiviat traité (L2) sera optimale pour la phase de cristallisation du sel de sulfate double de Ni et d'ammonium (Mullin et Osman, 1967, 1976; Tavaré et al., 1985). Une forte concentration en K a aussi été mesurée avec une valeur de 3 228 mg K/L ainsi que de fortes teneurs en éléments majeurs secondaires, Mg et Ca respectivement de 13 680 mg Mg/L et 1 086 mg Ca/L. D'autres métaux comme Co, Mn ou Zn se trouvent en concentrations plus faibles de l'ordre de 14.6 mg Co/L, 45.2 mg Mn/L et 10.1 mg Zn/L. Les autres métaux comme As, Cd ou Cu sont présents mais restent dans des gammes de concentrations proches de 1 mg/L.

L'analyse des métaux et éléments majeurs du résidu de Fe (SW2) montre de fortes teneurs en Fe de l'ordre de 97 g/kg et en Ni de l'ordre de 108 g/kg (Tableau 5.6). La forte teneur en Fe est expliquée par la précipitation du Fe sous forme d'hydroxyde de Fe lors de la neutralisation du lixiviat à pH 5 selon la réaction décrite par l'Équation 5.1.



La forte teneur en Ni du résidu de Fe ne peut s'expliquer par la précipitation du Ni sous forme d'hydroxyde. En effet, à pH 5, la solubilité de l'hydroxyde de Ni est très élevée lors de la phase d'évaporation. De plus, malgré la forte teneur en sulfate du lixiviat, le sulfate de Ni possède une forte solubilité, 630 g/L à 80°C (Linke, 1965) et ne précipiterait pas selon la réaction décrite par l'Équation 5.2.



Il se peut toutefois qu'il y ait une adsorption du Ni sur l'hydroxyde ferrique lors de sa précipitation ce qui pourrait expliquer la perte de Ni dans ce résidu (Julien et al., 1994). Enfin, il se peut qu'un lavage peu efficace soit à l'origine de la forte concentration en Ni du résidu.

Tableau 5.6 Composition détaillée du résidu de fer, du sel de sulfate double de Ni et d'ammonium brut et du résidu de MgF_2

Éléments	Résidu de fer (SW2) (g/kg)	Sel brut (NS2) (g/kg)	Résidu de mgF_2 (SW3) (g/kg)
Al	30.9 ± 14.1	0.11 ± 0.16	2.19 ± 0.24
As	0.02 ± 0.01	0.00 ± 0.00	0.01 ± 0.01
Ca	14.3 ± 6.93	0.56 ± 0.23	11.9 ± 12.1
Cd	0.01 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00
Co	0.20 ± 0.07	0.07 ± 0.05	0.17 ± 0.02
Cr	0.53 ± 0.25	0.00 ± 0.00	0.01 ± 0.01
Cu	0.25 ± 0.10	0.00 ± 0.00	0.03 ± 0.02
Fe	97.8 ± 44.4	0.80 ± 0.13	1.61 ± 1.52
K	9.14 ± 4.02	8.23 ± 0.91	2.80 ± 0.66
Mg	14.6 ± 8.5	25.1 ± 4.9	189 ± 49
Mn	1.19 ± 0.42	0.16 ± 0.08	0.64 ± 0.51
Mo	0.01 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.01 ± 0.00
Ni	108 ± 61	60.2 ± 7.7	78.0 ± 68.4
P	124 ± 23	0.38 ± 0.03	6.59 ± 4.45
Pb	0.2 ± 0.2	0.01 ± 0.00	0.01 ± 0.01
Se	0.00 ± 0.02	0.00 ± 0.01	0.00 ± 0.00
Zn	2.48 ± 0.97	0.02 ± 0.01	0.12 ± 0.02

5.6.2 Cristallisation du sel de sulfate de Ni et d'ammonium

Les concentrations en métaux et éléments majeurs primaires et secondaires dans les sels (NS2) recueillies après la cristallisation sont présentées dans le Tableau 5.6. Les résultats ont montré que ces sels avaient une forte concentration en Ni et Mg avec des valeurs respectives de 60.2 g/kg de, 25.1 g/kg de sels. Le K est encore présent dans le sel mais à une concentration de 8.23 g/kg. Les autres métaux sont présents uniquement à l'état de traces. Le Tableau 5.7 présente le bilan de masse et le taux de récupération de la phase de cristallisation à partir du lixiviat traité. Ces résultats montrent un taux de récupération lors de la cristallisation de 64.7% pour le Ni,

41.3% pour le Mg et 72% pour le K. Les résultats ont aussi mis en évidence la très faible récupération du Ca (16.9%).

Tableau 5.7 Bilan de masse et pourcentages de récupération pour le Ca, K, Mg et Ni lors de la cristallisation du sel de sulfate double de Ni et d’ammonium brut à partir du lixiviat traité

	Masse (mg)				Récupération (%)			
	Ca	K	Mg	Ni	Ca	K	Mg	Ni
Lixiviat traité (L2)	34.8	104	423	682	100	100	100	100
Sel brut (NS2)	5.9	74.5	174	442	41.3	72	41.3	64.7
Eau de procédé (PE4)	29.2	42	110	184	84.1	40.6	26.0	26.9

Ces résultats ont mis en évidence que la cristallisation ne récupérait pas spécifiquement le Ni et que le Mg et de K avaient été inclus dans la structure cristalline des sels formés à des taux non négligeables. Le pourcentage élevé de récupération du Mg lors de la cristallisation ne permettra pas une purification rentable du sel de sulfate double de Ni et d’ammonium. Une étape d’enlèvement spécifique du Mg est donc nécessaire pour d’obtenir un sel de Ni de pureté élevée. La présence d’une seule forme cristalline, celle du sel de sulfate double de Ni et d’ammonium dans les échantillons de sels brutes filtrés lors de cette étape a été mise en évidence par diffraction des rayons X (Figure 5.2).

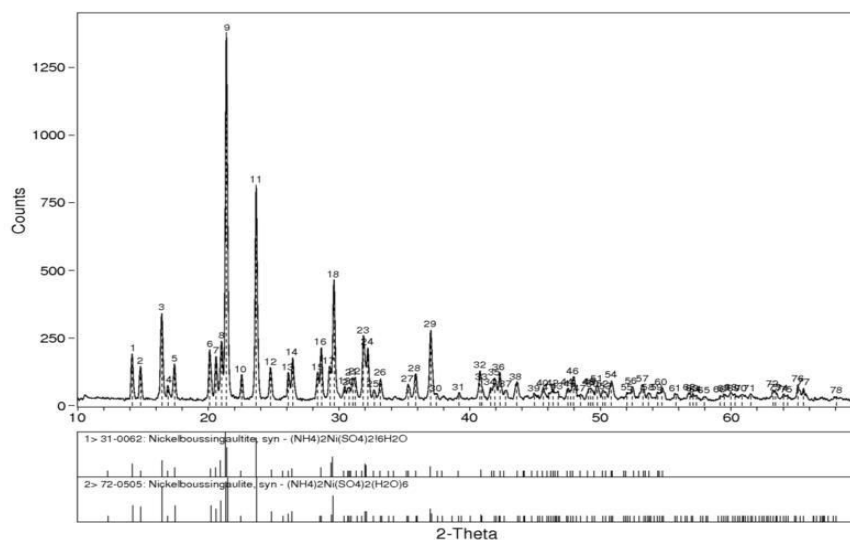


Figure 5.2 **Diffractogramme d'un échantillon de sel de sulfate double de Ni et d'ammonium brute (NS1)**

Le Tableau 5.7 donne les teneurs en métaux et éléments majeurs de la solution de cristallisation (PE3). Ces résultats montrent des teneurs en K, Mg et Ni non négligeables avec des valeurs mesurées de 1 301 mg/L, 3 486 mg/L et 828 mg/L. Cette solution de cristallisation pourra être recyclée dans le procédé.

5.6.3 Purification du sel de sulfate double de Ni et d'ammonium

L'enlèvement du Mg contenu dans les sels de sulfates doubles de Ni et d'ammonium a été réalisé grâce à une étape de purification. Cette étape comportait la solubilisation des sels produits dans une solution aqueuse d'eau déminéralisée. Les concentrations en métaux pour les éléments Ni, K et Mg dans cette solution de solubilisation (L3) sont présentées au Tableau 5.8. Ces résultats ont montré que la solution de solubilisation des sels bruts de Ni avait

une teneur élevée en Ni avec une concentration mesurée de 9 604 mg Ni/L. En revanche, la concentration mesurée en Mg dans la solution à purifier était de 4 187 mg Mg/L. Cette forte teneur en Mg pose un problème de pureté lors de la cristallisation du sel double. Une neutralisation de cette solution jusqu'à pH 7 et l'ajout à chaud à cette solution d'une quantité spécifique de NaF solide ont été effectués. La solution aqueuse a été évaporée puis le résidu de MgF_2 a été séparé du surnageant par filtration. Les concentrations en métaux et éléments majeurs contenus dans la solution de purification (L4) sont présentées au dans le Tableau 5.8. Ces résultats ont montré que la solution de purification (L4) avait une teneur élevée en Ni avec une concentration mesurée de 9 116 mg Ni/L. En revanche, la concentration mesurée en Mg dans la solution de purification n'était que de 38.9 mg Mg/L.

Les pourcentages d'enlèvements pour le Ni, le K et le Mg durant l'étape de purification sont présentés dans le Tableau 5.9. Ces résultats ont montré des pourcentages de 0.75% pour le K, de 88.8% pour le Mg et de 0.47% pour le Ni. Ainsi, la purification n'a que peu modifié les concentrations en Ni et en K. La teneur en Mg a fortement diminué, avec un pourcentage d'enlèvement de près de 90%. Ces résultats tendent à expliquer que le Mg contenu dans la solution de solubilisation des sels de sulfates doubles de Ni et d'ammonium a été précipité sous la forme de fluorure de Mg peu soluble et donc solide et enlevé par filtration.

Tableau 5.8 Composition détaillée de la solution de solubilisation du sel de sulfate double de Ni et d’ammonium, de la solution de solubilisation de ce sel purifié par ajout de NaF et de la solution de cristallisation

Éléments	Sel solubilisé (L3) (mg/L)	Sel solubilisé et purifié (L4) (mg/L)	Sol. de cristallisation (PE5) (mg/L)
Al	0.00	0.00	0.00
As	0.00	0.00	0.00
Ca	58.2	139	11.1
Cd	0.00	0.00	0.00
Co	15.5	12.6	2.40
Cr	0.81	0.70	0.14
Cu	0.65	1.58	0.51
Fe	44.6	1.23	0.00
K	1 110	1 365	1 126
Mg	4 187	38.9	31.1
Mn	32.2	15.8	6.80
Mo	0.23	0.20	0.19
Ni	9 604	9 116	1 498
P	43.6	6.64	8.77
Pb	0.69	0.93	0.05
Se	0.00	0.00	0.00
Zn	0.00	0.00	0.00

Tableau 5.9 Bilan de masse et pourcentages de récupération pour le Ca, K, Mg et Ni lors de la cristallisation du sel de sulfate double de Ni et d’ammonium purifié à partir de la solution de solubilisation

	Masse (mg)				Récupération (%)			
	Ca	K	Mg	Ni	Ca	K	Mg	Ni
Sol. solub. (L3)	5.9	74.5	174	442	100	100	100	100
MgF ₂ (SW3)	0.51	0.56	155	2.07	8.71	0.75	88.8	0.47
Eau de procédé (PE4)	1.42	38.5	7.07	49.7	24.2	51.7	4.05	11.3
Sel purifié (NS3)	7.12	8.52	2.42	427	121	11.4	1.39	97.0

L'analyse des métaux et éléments majeurs du résidu de fluorure de magnésium (SW3) filtrés lors de la purification de la solution de solubilisation des sels a été menée et les résultats sont présentés au Tableau 5.6. Ils montrent de fortes teneurs en Mg et en Ni avec des concentrations de 189 g Mg/kg et de 78.0 g Ni/kg. La forte teneur en Mg s'explique par la précipitation de 90% du Mg présent en solution sous forme de MgF_2 , composé fortement insoluble comme prévu par la solubilité du MgF_2 (Tableau 5.10).

Tableau 5.10 Solubilité du MgF_2 et du NiF_2 à 20°C et à 90°C (Linke, 1965)

Composés chimiques	Solubilité (g/L)	
	20°C	90°C
MgF_2	0.075	Insoluble
NiF_2	25.6	25.9

La présence du Ni ne peut s'expliquer par la précipitation sous forme d'hydroxyde de Ni soluble à pH neutre. De plus, une précipitation sous forme de NiF_2 soluble à pH neutre à 90 °C n'est non plus envisageable. La formation de NiF_2 est décrite par l'Équation 5.3.



La quantité de F^- nécessaire pour précipiter le Ni présent dans la solution de re-solubilisation des sels bruts (L3) sous forme de NiF_2 devrait être 40 fois supérieure à la quantité effectivement introduite dans le protocole.

La co-précipitation et l'adsorption du Ni lors de la précipitation du MgF_2 à pH 7 peut être l'explication de la présence du Ni dans ce résidu. Cette co-précipitation peut être due à l'introduction trop brutale de la quantité spécifique de NaF sous forme solide dans la solution L3. L'introduction d'une même quantité de NaF sous forme liquide goutte à goutte permettrait sans doute une meilleure spécificité de la précipitation du MgF_2 sans piégeage du Ni.

Afin de produire un sel de sulfate double de Ni et d'ammonium purifié du Mg et du K, une recristallisation a été effectuée à partir de la solution de purification. Les sels (NS5) qui ont été cristallisés durant cette phase ont été récupérés par filtration. Les concentrations en métaux et en éléments majeurs au sein de la structure cristalline de ces sels (NS5) ont été mesurées et les résultats sont présentés dans le Tableau 5.11. Ces résultats ont montré des teneurs en Ni, K et Mg mesurés à 132 ± 3.13 g Ni/kg de sels, 2.35 ± 0.10 g K/kg et 0.70 ± 0.02 g Mg/kg sels. Les autres métaux ou éléments majeurs tels que le Ca, le Fe ou le Cu ne sont présents qu'à l'état de traces à des concentrations inférieures à 1 g/kg de sels.

La cristallisation à partir de la solution de solubilisation a permis l'augmentation de la teneur en Ni dans le sel purifié. Elle a été provoquée par la recristallisation de ce sel double à 0°C où 97% du Ni, 11.4% du K et seulement 1.4% du Mg ont été inclus dans la structure cristalline du sel double. Le Tableau 5.8 donne les teneurs en métaux et éléments majeurs de la solution de cristallisation (PE5). Ces résultats montrent des teneurs en K et Ni non négligeables avec des valeurs mesurées de 1 126 mg/L et 1 498 mg/L. Le Ni de cette eau de cristallisation pourra être recyclé dans le processus de production de Ni à partir de la plante *A. murale*.

Tableau 5.11 Composition détaillée du sel de sulfate double de Ni et d'ammonium purifié (NS5)

Éléments	Concentration (g/kg)
Al	0.00 ± 0.00
As	0.00 ± 0.00
Ca	2.24 ± 0.31
Cd	0.00 ± 0.00
Co	0.10 ± 0.11
Cr	0.00 ± 0.00
Cu	0.04 ± 0.01
Fe	0.00 ± 0.01
K	2.35 ± 0.10
Mg	0.70 ± 0.02
Mn	0.09 ± 0.10
Mo	0.01 ± 0.00
Ni	132 ± 3.13
P	0.17 ± 0.16
Pb	0.02 ± 0.00
Se	0.00 ± 0.00
Zn	0.00 ± 0.00

La présence du sel de sulfate double de Ni et d'ammonium dans les sels purifiés (NS5) qui ont été filtrés lors de cette étape a été mise en évidence par DRX (Figure 5.3). Ces résultats sont quasiment identiques à ceux observés à la Figure 5.2.

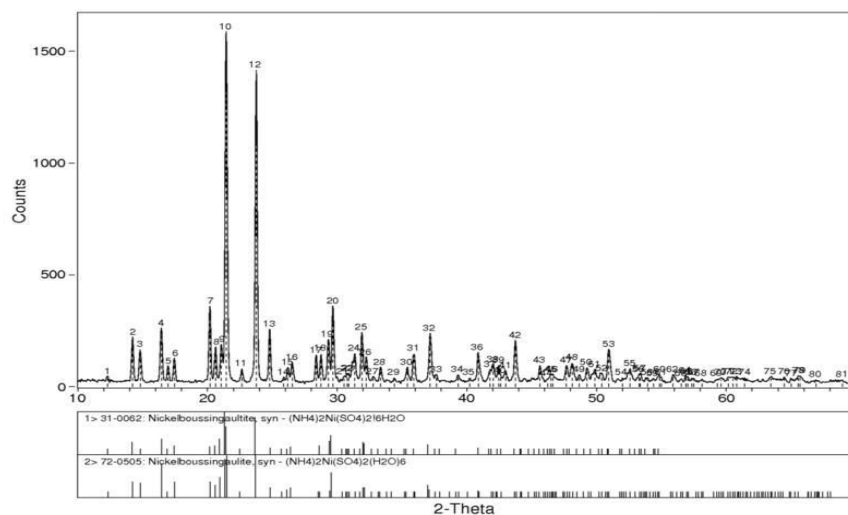


Figure 5.3 Diffractogramme d'un échantillon de sel de sulfate double de Ni et d'ammonium purifié (NS5)

5.7 Test TCLP pour les métaux sur le filtrat issu de la purification du sel double de Ni et dosage des fluorures

Les mesures de concentrations en contaminants, métaux toxiques et fluorures totaux dans le liquide d'extraction du test TCLP à partir du résidu de précipitation du magnésium lors de la purification du sel double ont été effectuées et comparées avec les concentrations maximales autorisées au Québec (Tableau 5.12). Les résultats montrent que les concentrations mesurées pour les métaux toxiques tels que l'As, le Cd ou le Pb sont inférieures aux normes en vigueur au Québec avec des valeurs mesurées de 0.2 ± 0.02 mg As/L, 0.03 ± 0.001 mg Cd/L et 0.42 mg Pb/L. De plus, la concentration en fluorure total est de 72.3 ± 10.9 mg F/L, inférieure à la valeur de la norme en vigueur au Québec qui est de 150 mg F/L.

Tableau 5.12 Concentrations mesurées à partir du test TCLP sur le résidu de filtration (SW3) à partir de la solution de solubilisation du sel de sulfate double de Ni et d'ammonium (L3)

Contaminants	Normes (mg L ⁻¹ de matière liquide ou de lixiviat de matière solide)	Concentration mesurées à partir du test TCLP sur l'échantillon de résidu de filtration (mg L ⁻¹)
Arsenic	5.0	0.20 ± 0.02
Cadmium	0.5	0.01 ± 0.00
Chrome	0.5	0.08 ± 0.01
Fluorures totaux	150	72.3 ± 10.9
Plomb	5.0	0.42 ± 0.05
Sélénium	1.0	0.36 ± 0.05

5.8 Évaluation technico-économique sommaire du procédé de production du sel de sulfate double de nickel

Le Tableau 5.13 présente une évaluation technico-économique d'implantation du procédé de production du sel de sulfate double de nickel en Albanie. Cette évaluation du coût considère tous les facteurs et paramètres économiques normalement requis pour évaluer de façon relativement juste un tel coût. L'investissement, le financement, l'opération (25 \$US/h) et l'entretien, le coût payé aux agriculteurs pour produire les plantes, l'incinération des plantes, le coût des produits chimiques, les dépenses en énergie, le prix de vente du sel, la gestion des déchets générés, et l'impôt sur les corporations dans le contexte canadien, etc.

Le procédé est donc profitable et la mise à l'échelle du procédé devrait permettre de préciser davantage le coût du procédé dans le futur.

Tableau 5.13 Évaluation technico-économique sommaire pour la production de 2 082 t de sel par an (scénario basé sur une période d'opération de 180 jours par an)

Coûts directs d'opération			
Produits chimiques			953 172 \$
Opération			1 186 920 \$
Entretien et réparation			474 768 \$
Électricité			854 280 \$
Eau de procédé			41 229 \$
Transport et disposition de déchets			212 313 \$
Entretien et réparation			210 683 \$
Matériaux courants			79 006 \$
Frais de laboratoire			71 215 \$
	Sous-total		4 083 586 \$
Coûts indirects et généraux			
Salaires personnel administratif			664 675 \$
Frais généraux et administratifs			1 395 818 \$
Assurances et taxes			158 012 \$
Redevances			97 200 \$
Sous-total			2 315 705 \$
Coûts en capitaux			
Financement (intérêt sur le capital)			632 048 \$
Amortissement			1 053 413 \$
Sous-total			1 685 461 \$
Total des coûts d'exploitation			
			8 084 752 \$
Revenus d'exploitation			
Revenus unitaires	8000		\$US/t sel de Ni
Capacité annuelle	19 440		t plante/an
Production annuelle	2 082		t sel de Ni/an
Productivité	1,000		t sel de Ni/t plante
Surface récoltée	4 164		hectares
Total des revenus d'exploitation			
			16 656 198 \$
	Bénéfice potentiel		8 571 446 \$

6. CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

Les travaux présentés dans cette thèse ont permis de présenter une alternative intéressante autant sur le plan environnemental qu'économique pour l'extraction du nickel de sols de serpentine, puis leur valorisation sous forme de produit chimique industriel.

Ainsi, les graines de la plante hyperaccumulatrice *Alyssum murale* récoltées sur le sol de serpentine d'Albanie et concentrées en Ni peuvent être traitées à faible coût par lixiviation à l'acide sulfurique. Une lixiviation avec un acide de faible molarité peut ainsi solubiliser un fort pourcentage du Ni accumulé par les graines de la plante. Cette étape de lixiviation peut également être accomplie dans un processus à contre-courant afin d'accroître la performance du procédé, réduire la consommation d'acide et réduire les volumes de lixiviats générés. Ces travaux sur la solubilisation du Ni des graines d'*A. murale* ont fait l'objet d'un article paru dans la revue *Hydrometallurgy* (annexe 1).

Le lixiviat obtenu est fortement chargé en nickel mais contient également d'autres métaux comme le fer et le magnésium. Cette recherche s'est donc portée sur la mise en place d'un procédé sélectif de récupération du nickel.

Une série de traitements hydrométallurgiques a été menée sur le lixiviat pour en extraire le nickel par électrodéposition cathodique. Différentes options technologiques ont été testées. Ni la précipitation sélective utilisée dans le but de purifier le lixiviat, ni l'électrodéposition n'ont pu briser les liaisons qui existent entre le nickel et certaines molécules organiques présentes dans ce lixiviat. Le traitement du lixiviat par coagulation-floculation, qui visait à éliminer la matière organique, a mis en évidence le caractère fort des liaisons entre le nickel et les molécules

organiques. Ainsi, le problème du nickel complexé aux molécules organiques n'a pu être résolu que par l'utilisation d'un solvant organique (Cyanex 272). Ce solvant organique est utilisé dans l'industrie pour les extractions sélectives du nickel à partir de solution de sulfate concentrée. L'utilisation de Cyanex 272 a permis d'extraire près de 90% du nickel total et de le concentrer dans une solution aqueuse libre de tout ligand organique. Un traitement par électrodéposition de cette solution a permis de récupérer le nickel sous une forme cathodique de grande pureté. Néanmoins, une étude technico-économique de la filière de récupération du nickel par la Cyanex 272 et sa valorisation sous forme de cathode a révélé que celle-ci n'est pas envisageable à l'échelle commerciale. Ces travaux sur le raffinage du Ni du lixiviat d'A. *murale* ont fait l'objet d'un article scientifique soumis à la revue *Separation et Purification Technology* (annexe 2).

Une autre voie d'extraction et de récupération du nickel a été explorée, soit l'incinération des parties aériennes des plantes complètes. Les cendres constituent un excellent matériel que l'on peut considérer comme le minerai le plus concentré en nickel existant. En effet, libéré de toutes molécules organiques, les cendres concentrent fortement le nickel sous forme de carbonate. La lixiviation de ces cendres provoque la solubilisation des métaux qu'elles contiennent et génère une solution de sulfate fortement concentrée en nickel.

Une voie originale de récupération sélective du nickel a été démontrée par la cristallisation sélective du sel de sulfates doubles de nickel et d'ammonium. Ce sel possède une forte valeur ajoutée et une étude technico-économique montre un potentiel prometteur de développement d'un procédé rentable. Une demande de brevet est en préparation pour ce procédé.

BIBLIOGRAPHIE

- Abou-Shanab R.A.I., Angle J.S., Chaney R.L. (2006) Bacterial inoculants affecting nickel uptake by *Alyssum murale* from low, moderate and high Ni soils. *Soil Biol. Biochem.* **38**, 2882–2889.
- Alexander E.B. (1994) Serpentine soils mapped in California and Southwestern Oregon. *Soil Survey Horizons* **35**, 61-69.
- American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA), Water Environment Federation (WEF) (1999) *Standard methods for the examination of water and wastewater, 20th Edition*. APHA, AWWA et WEF, Washington, DC, États-Unis.
- Anderson C., Moreno F., Meech J. (2005) A field demonstration of gold phytoextraction technology. *Min. Eng.* **18**, 385–392.
- Anderson C.W.N., Brooks R.R., Chiarucci A., Lacoste C.J., Leblanc M., Robinson B.H., Simcock R., Stewart R.B. (1999) Phytomining for nickel, tellurium and gold. *J. Geochem.* **67**, 407-415.
- Angle J.S., Chaney R.L., Baker A.J.M., Li Y., Reeves R., Volk V., Roseberg R., Brewer E., Burke S., Nelkin J. (2001) Developing commercial phytoextraction technologies: practical considerations. *South Afr. J. Sci.* **97 (11-12)**, 619-623.
- Asemaneh T., Ghaderian S.M., Crawford S.A., Marshall A.T., Baker A.J.M. (2006) Cellular and subcellular compartmentation of Ni in the Eurasian serpentine plants *Alyssum bracteatum*, *Alyssum murale* (*Brassicaceae*) and *Cleome heratensis* (*Capparaceae*). *Planta* **225 (1)**, 193-202.
- Bai A., Hu C. (2002) Effects of electroplating variables on the composition and morphology of nickel-cobalt deposits plated through means of cyclic voltammetry. *Electrochim. Acta* **47**, 3447-3456.
- Baker A.J.M., Brooks R.R., Reeves R. (1988) Growing for gold and copper and zinc. *New Scientist* **116 (1603)**, 44-48.
- Baker A.J.M. (1981) Accumulators and excluders- strategies in the response of plants to heavy metals. *J. Plant Nutr.* **3**, 643-654.
- Baker A.J.M., Brooks R.R. (1989) Terrestrial higher plants which hyperaccumulate metal elements - A review of their distribution, ecology, and phytochemistry. *Biorecovery* **1**, 81-126.
- Baker A.J.M., McGrath S.P., Reeves R.D., Smith J.A.C. (2000) Metal hyperaccumulator plants: a review of the ecology and physiology of a biological resource for phytoremediation of metal-polluted soils. Dans: Terry N., Banuelos G. (Éds.), *Phytoremediation of contaminated soil and water*. Lewis Publishers, Boca Raton, Floride, États-Unis, pp. 85–107.

- Baker A.J.M., Walker P.L. (1990) Ecophysiology of metal uptake by tolerant plants. Dans: Shaw A.J. (Éd.), *Heavy metal tolerance in plants: Evolutionary aspects*. CRC Press, Boca Raton, Floride, États-Unis, pp. 155–177.
- Bani A. (2009) *Phytoextraction dans les sols ultramafiques d’Albanie*. Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, France, 185 p.
- Bani A., Echevarria G., Sulçe S., Morel J.M., Mullai A. (2007) *In-situ* phytoextraction of Ni by a native population of *Alyssum murale* on an ultramafic site (Albania). *Plant Soil* **293**, 79-89.
- Barbaroux R., Meunier N., Mercier G., Taillard V., Morel J.L., Simonnot M.O., Blais J.F. (2009) Chemical leaching of nickel from the seeds of the metal hyperaccumulator plant *Alyssum murale*. *Hydrometallurgy* **100**, 10-14.
- Belevi H., Moench H. (2000) Factors determining the element behaviour in municipal solid waste incinerators. 1. Fields studies. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 2501-2506.
- Besson J. (1958) Nickel. Dans: *Traité de chimie minérale*. Masson co. Paris, France, pp. 537-878.
- Bhatia N.P., Nkang A.E., Walsh K.B., Baker A.J.M., Ashwath N., Midmore D.J. (2005) Successful seed germination of the nickel hyperaccumulator *Stackhousia tryonii*. *Ann. Botany* **96** (1), 159-163.
- Blais J.F., Djedidi Z., Ben Cheikh R., Tyagi R.D., Mercier G. (2008) Metals precipitation from effluents – A review. *Pract. Period. Toxic Hazard. Radioactive Waste Manag.* **12** (3), 135-149.
- Blais J.F., Dufresne S., Mercier G. (1999) État du développement technologique en matière d’enlèvement des métaux des effluents industriels. *Revue Sciences Eau* **12** (4), 689-713.
- Blaylock M.J., Salt D.E., Dushenkov S., Zakharova O., Gussman C., Kapulnik Y., Ensley B.D., Raskin I. (1997) Enhanced accumulation of Pb in Indian mustard by soil-applied chelating agents. *Environ. Sci. Technol.* **31**, 860-865.
- Brady K.U., Kruckeberg A.R., Bradshaw H.D. (2005) Evolutionary ecology of plant adaptation to serpentine soils. *Ann. Rev. Ecol. Evol. Syst.* **36**, 243-266.
- Broadhurst C.L., Chaney R.L., Angle J.C., Erbe E. (2004) Nickel localization and response to increasing Ni soil levels in leaves of the Ni hyperaccumulator *Alyssum murale*. *Plant Soil* **265**, 225–242.
- Brooks R.R. (1987) *Serpentine and its vegetation*. Dioscorides Press, Portland, Oregon, États-Unis, 454 p.
- Brooks R.R. (1998) *Plants that hyperaccumulate heavy metals*. CAB International, Wallingford, Angleterre, 380 p.
- Brooks R.R., Yang X.H. (1984) Element levels and relationships in the endemic serpentine flora of the Great Dyke, Zimbabwe and their significance as controlling factors for this taxon. *Taxon* **33**, 392-399.

- Callahan D.L., Baker A.J.M., Kolev S.D. (2006) Metal ion ligands in hyperaccumulating plants. *J. Biol. Inorg. Chem.* **11**, 2–12.
- Cannon H.L. (1964) Geochemistry of rocks and related soils and vegetation in the Yellow Cat area. *US Geol. Survey Bull.* **1176**, 1–127.
- Chaney R.L., Angle J.S., Broadhurst C.L., Peters C.A., Tappero R.V., Sparks D.L. (2007) Improved understanding of hyperaccumulation yields commercial phytoextraction and phytomining technologies. *J. Environ. Qual.* **36**, 1429-1443.
- Chaney R.L., Angle J.S., McIntosh M.S., Reeves R.D., Li Y.M., Brewer E.P., Chen K.Y., Bakers A.J.M. (2005) Using hyperaccumulator plants to phytoextract soil Ni and Cd. *J. Biosci.* **60** (3-4), 190-198.
- Chaney R.L., Chen K.Y., Li Y.M., Angle J.S., Baker A.J.M. (2008) Effects of calcium on nickel tolerance and accumulation in *Alyssum* species and cabbage grown nutrient solution. *Plant Soil* **311**, 131–140.
- Chaney R.L., Li Y.M., Brown S.L., Homer F.A., Malik M., Angle J.S., Baker A.J.M., Reeves R.D., Chin M. (2000) Improving metal hyperaccumulator wild plants to develop commercial phytoextraction systems: approaches and progress. Dans: Terry N., Banuelos G. (Éds.), *Phytoremediation of contaminated soil and water*. Lewis Publishers, Boca Raton, Floride, États-Unis, pp. 129–158.
- Chang P., Kim K.W., Yoshida S., Kim S.Y. (2005) Uranium accumulation of crop plants enhanced by citric acid. *Environ. Geochem. Health* **27**, 529-538.
- Chen B.D., Jakobsen I., Roos P., Borggaard O.K., Zhu Y.G. (2005) Mycorrhiza and root hairs enhance acquisition of phosphorus and uranium from phosphate rock but mycorrhiza decreases root to shoot uranium transfer. *New Phytol.* **165**, 591–598.
- Couillard D., Mercier G. (1992) Précipitation sélectives des métaux solubilisés biologiquement de boues aérobies d'épuration. *Can. J. Chem. Eng.* **70**, 1021-1029.
- Cox M., Flett D. (1987) Modern extractants for copper, cobalt and nickel. *Chem. Ind.* **16**, 188-193.
- Cunningham S.D., Berti W.R. (1993) Remediation of contaminated soils with green plants: an overview. *In Vitro Cellular Developmental Biol.* **29P**, 207-212.
- Cytec (2008) *Cyanex® 272 extractant*. SPT-014-G, Cytec Industries Inc., Woodland Park, New Jersey, États-Unis.
- Dietz K.J., Baier M., . (1999) Free radicals and reactive oxygen species as mediators of heavy metal toxicity in plants. Dans: *Heavy metal stress in plants: from molecules to ecosystems*. Prasad M.N.V., Hagemeyer J. (Éds.), Springer-Verlag, Heidelberg, Allemagne, pp. 73-97.
- Donegan S. (2006) Direct solvent extraction of nickel at Bulong operations. *Min. Eng.* **19**, 1234-1245.

- Drogué P., Blais J.F., Mercier G. (2007) Review of electrochemical technologies for environmental applications. *Recent Patent Eng.* **1**, 257-272.
- Eapen S., D'Souza S.F. (2005) Prospects of genetic engineering of plants for phytoremediation of toxic metals. *Biotechnol. Adv.* **23**, 97–114.
- Ebbs D.S., Lasat M.M., Brady D.J., Cornish J., Gordon R., Kochian L.V. (1997) Phytoextraction of cadmium and zinc from a contaminated site. *J. Environ. Qual.* **26**, 1424–1430.
- Echevarria G., Massoura T., Sterckeman T., Morel J.L. (2006) Assessment and control of the bioavailability of nickel in soils. *Environ. Toxicol. Chem.* **25**, 643–651.
- Echevarria G., Leclerc-Cessac E., Fardeau J.C., Morel J.L. (1998) Assessment of phytoavailability of Ni in soils. *J. Environ. Qual.* **27**, 1064–1070.
- Everhart J.L., McNear D., Peltier E., Van der Lelie D., Chaney R.L., Sparks D.L. (2006) Assessing nickel bioavailability in smelter-contaminated soils. *Sci. Total Environment* **367**, 732–744.
- Flett D.S. (1987) Chemistry of nickel-cobalt separation. Dans: Burkin A.R. (Éd.), *Extractive metallurgy of nickel*. Society of Chemical Industry, Wiley, New York, NY, États-Unis, pp. 76-97.
- Flett D.S. (2005) Solvent extraction in hydrometallurgy: the role of organophosphorus extractants. *J. Organometal. Chem.* **690**, 2426-2438.
- Fornari P., Abbruzzese C. (1999) Copper and nickel selective recovery by electrowinning from electronic and galvanic industrial solutions. *Hydrometal.* **52**, 209–222.
- Ghaderian S.M., Mohtadi A., Rahiminejad R., Reeves R.D., Baker A.J.M. (2007) Hyperaccumulation of nickel by two *Alyssum* species from the serpentine soils of Iran. *Plant Soil* **293**, 91-97.
- Ghorbani M., Dolati A.G., Afshar A. (2002) Electroplating of Ni-Fe alloys in the presence of complexing agents. *Russian J. Electrochem.* **38**, 1173-1177.
- Ghosh M., Singh S.P. (2005) A review on phytoremediation of heavy metals and utilization of its by product. *Appl. Ecol. Environ. Res.* **3**, 1–18.
- Hall J.L. (2002) Cellular mechanisms for heavy metal detoxification and tolerance. *J. Experim. Botany* **53**, 1–11.
- Harris A.T., Naidoo K., Nokes J., Walker T., Orton F. (2009) Indicative assessment of the feasibility of Ni and Au phytomining in Australia. *J. Cleaner Product.* **17**, 194-200.
- Huang J.W., Chen J., Berti W.B., Cunningham S.D. (1997) Phytoremediation of lead-contaminated soils: Role of synthetic chelates in lead phytoextraction. *Environment Sci. Technol.* **31**, 800-805.
- Idris R., Trifonova R., Puschenreiter M., Wenzel W.W., Sessitsch A. (2004) Bacterial communities associated with flowering plants of Ni hyperaccumulator *Thlaspi goesingense*. *Appl. Environ. Microbiol.* **70**, 2667–2677.

- Jaffré T. (1980) *Étude écologique du peuplement végétal des sols dérivés de roches ultrabasiques en Nouvelle-Calédonie*. Coll. Travaux et Documents no 124, ORSTOM, Paris, France, 274 p.
- Jaffré T., Brooks R.R., Lee J., Reeves R.D. (1976) *Sedertia acuminata*: a hyperaccumulator of nickel from New Caledonia. *Science* **193**, 579-580.
- Julien F., Güeroux B., Mazet M. (1994) Comparison of organic compounds removal by coagulation-flocculation and by adsorption onto preformed hydroxide flocs. *Water Res.* **28**, 2567-2574.
- Keller C., Ludwig C., Davoli F. (2005) Thermal treatment of metal-enriched biomass produced from heavy metal phytoextraction. *Environ. Sci. Technol.* **39**, 3359-3367.
- Kerfoot D., Strassburg F., Lascelles K. (1995) Dans: Habashi F. (Éd.), *Handbook of extractive metallurgy*. Wiley-VCH, Weinheim, Allemagne, pp. 714-786.
- Khan A.G., Keuk C., Chaudhry T.M., Khoo C.S., Hayes W.J. (2000) Role of plants, mycorrhizae and phytochelators in heavy metal contaminated land remediation. *Chemosphere* **41**, 197–207.
- Koppolu L., Agblevor F., Clements L.D. (2003a) Pyrolysis as a technique for separation heavy metals from hyperaccumulators. Part I: Preparation of synthetic hyperaccumulator biomass. *Biomass Bioenergy* **24**, 69-79.
- Koppolu L., Agblevor F.A., Clements L.D. (2003b). Pyrolysis as a technique for separating heavy metals from hyperaccumulators. Part II: lab-scale pyrolysis of synthetic hyperaccumulator biomass. *Biomass Bioenergy* **25**, 651–663.
- Koppolu L., Prasad R., Clements L.D. (2004) Pyrolysis as a technique for separating heavy metals from hyperaccumulators. Part III: pilot-scale pyrolysis of synthetic hyperaccumulator biomass. *Biomass Bioenergy* **26**, 463-472.
- Krämer U., Cotter-Howells J.D., Charnock J.M., Baker A.J.M. (1996) Free histidine as a metal chelator in plants that accumulate nickel. *Nature* **379**, 635-638.
- Krämer U., Grime G.W., Smith J.A.C., Baker A.J.M. (1997) Micro-PIXE as a technique for studying nickel localization in leave of the hyperaccumulator plant *Alyssum lesbiacum*. *Plant Physiol.* **130**, 346-350.
- Krämer U., Keerkeb L. (2003) The role of free histidine in xylem loading of nickel in *Alyssum lesbiacum* and *Brassica juncea*. *Plant Physiol.* **131**, 716-724.
- Krämer U., Talke I.N., Hanikenne M. (2007) Transition metal transport. *FEBS Lett.* **581**, 2263–2272.
- Kumari A., Natarajan K.A. (1995) The use of plant to remove heavy metal from soils. *Environ. Sci. Technol.* **29**, 1232-1238.
- Lefebvre E., Legube B. (1993) Coagulation-flocculation by ferric chloride of some organic compounds in aqueous solution. *Water Res.* **27**, 433-447.

- Li Y.M., Chaney R., Brewer W., Roseberg R., Angle J.S., Baker A., Reeves R., Nelkin J. (2003) Development of a technology for commercial phytoextraction of nickel: economic and technical considerations. *Plant Soil* **249**, 107-115.
- Linke W.F. (1965) *Solubilities of inorganic and metal organic compounds, Volume 2, 4th Edition*. American chemical society, Washington, DC, États-Unis, 763 p.
- Ljung A., Nordin A. (1997) Theoretical feasibility for ecological biomass ash recirculation: chemical equilibrium behavior of nutrient elements and heavy metals during combustion. *Environ. Sci. Technol.* **31**, 2499-2503.
- Lupi C., Pasquali M. (2001) Electrodeposition of Ni-Co alloys: the effect of process parameters on energy consumption. *Min. Eng.* **14**, 1403-1410.
- Lupi C., Pasquali M. (2003) Electrolytic nickel recovery from lithium-ion batteries. *Min. Eng.* **16**, 537-542.
- Lupi C., Pasquali M., Dell'Era A. (2006) Studies concerning nickel electrowinning from acidic and alkaline electrolytes. *Min. Eng.* **19**, 1246-1250.
- Ma J.F., Ryan P.R., Delhaize E. (2001) Aluminium tolerance in plants and the complexing role of organic acids. *Trends Plant Sci.* **6**, 273-278.
- Mari S., Gendre D., Pianelli K., Querdane L., Lobinski R., Briat J.F., Lebrun M., Czernic P. (2006) Root-to-shoot long distance circulation of nicotianamine and nicotianamine-nickel chelates in the metal hyperaccumulator *Thlaspi caerulescens*. *J. Experim. Botany* **57**, 4111-4122.
- McGrath S.P., Zhao F.J., Lombi E. (2001) Plant and rhizosphere processes involved in phytoremediation of metal-contaminated soils. *Plant Soil* **232**, 207-214.
- McGrath S.P., Zhao J., Lombi E. (2002) Phytoremediation of metals, metalloids, and radionuclides. *Adv. Agron.* **75**, 1-56.
- McNear D.L., Chaney R.L., Spark D.L. (2007) The effects of soil type and chemical treatment on nickel speciation in refinery enriched soils: A multi-technique investigation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 2190-2208.
- Miller B.B., Dugwell D.R., Kandiyoti R. (2002) Partitioning of trace elements during the combustion of coal and biomass in a suspension-firing reactor **81**, 159-171.
- Montargès-Pelletier E., Chardot V., Echevarria G., Michot L.J., Baer A., Morel J.L. (2008) Identification of nickel chelators in three hyperaccumulating plants: an X-ray spectroscopic study. *Phytochem.* **69**, 1695-1709.
- Morel J.L. (1997). *Bioavailability of trace elements to terrestrial plants*. - Chapter 6, In: pp 141-176, J. Tarradellas, G. Bittton and D. Rossel (eds.), Soil Ecotoxicology, Lewis Publishers, CRC Press, Boca Raton, FL.
- Morel J.L., Mench M, Guckert A. (1996) Measurement of Pb²⁺, Cu²⁺ and Cd²⁺ binding with mucilage exudates from Maize (*Zea may* L.) root. *Biology and Fertility of soil* **2**, 29-34.

- Morrey D.R., Balkwill K., Balkwill M.J., Williamson S. (1992) A review of some studies of serpentine flora of Southern Africa. Dans: Baker, A.J.M. Proctor, J. Reeves, R.D. (Éds.), *The vegetation of ultramafic (serpentine) soils*. Intercept Ltd., Andover, Angleterre, pp. 253–272.
- Moskalyk R.P., Alfantazi A.M. (2002) Nickel laterite processing and electrowinning practice. *Min. Eng.* **15**, 593-605.
- Mulligan C.N., Yong R.N., Gibbs B.F. (2001) Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation. *Eng. Geol.* **60**, 193-207.
- Mullin J.W., Osman M.M. (1967) Diffusivity, density, viscosity and refractive index of nickel ammonium sulfate aqueous solutions. *J. Chem. Eng.* **12** (4), 516-517.
- Mullin J.W., Osman M.M. (1976) Nickel ammonium sulfate crystal growth rates in aqueous solution. *J. Chem. Eng. Data* **18** (4), 353-355.
- Nascimento C.W.A., Amarasiriwardena D., Xing B. (2006) Comparison of natural organic acids and synthetics chelates at enhancing phytoextraction of metals from a multi-metal contaminated soil. *Environ. Pollut.* **140**, 114–123.
- Nedelkoska, T.V., Doran, P.M. (2000) Characteristics of heavy metal uptake by plant species with potential for phytoremediation and phytomining. *Min. Eng.* **13** (5), 549-561.
- Nicks L.J., Chambers M.F. (1998) A pioneering study of the potential of phytomining for nickel. Dans: Brooks R.R. (Éd.), *Plants that hyperaccumulate heavy metals their role in phytoremediation, microbiology, archaeology, mineral exploration and phytomining*. CAB International, Wallingford, Oxon, Angleterre, pp. 313-325.
- Perronnet K., Schwartz C., Gérard E., Morel J.L. (2000) Availability of cadmium and zinc accumulated in the leaves of *Thlaspi caerulescens* incorporated into soil. *Plant Soil* **227**, 257-263.
- Preston J.S. (1982) Solvent extraction of cobalt and nickel by organo-phosphorus acids. *Hydrometal.* **9**, 115-133.
- Proctor J. (1999) Toxins, nutrient shortages and droughts: the serpentine challenge. *Trends Ecol. Evol.* **14**, 334-335.
- Ramachandra Reddy B., Neela Priya D., Park K.H. (2006) Separation and recovery of cadmium (II), cobalt (II) and nickel (II) from leach liquors of spent Ni-Cd batteries using phosphorus based extractants. *Sep. Purif. Technol.* **50**, 161-166.
- Reeves R.D., Brooks R. (1983) Hyperaccumulation of lead and zinc by two metallophytes from a mining area in Central Europe. *Environ. Pollut.* **31**, 277–287.
- Reeves R.D., Kruckeberg A., Adigüzel N., Krämer U. (2001) Studies on the flora of serpentine and other metalliferous areas of western Turkey. *South Afr. J. Sci.* **91**, 513-517.
- Reeves R.D., Brooks R.R., MacFarlane R.M. (1981) Nickel uptake by Californian *Streptanthus* and *Caulanthus* with particular reference to the hyperaccumulator *S. polygaloides* Gray (*Brassicaceae*). *Am. J. Bot.* **68**, 708–712.

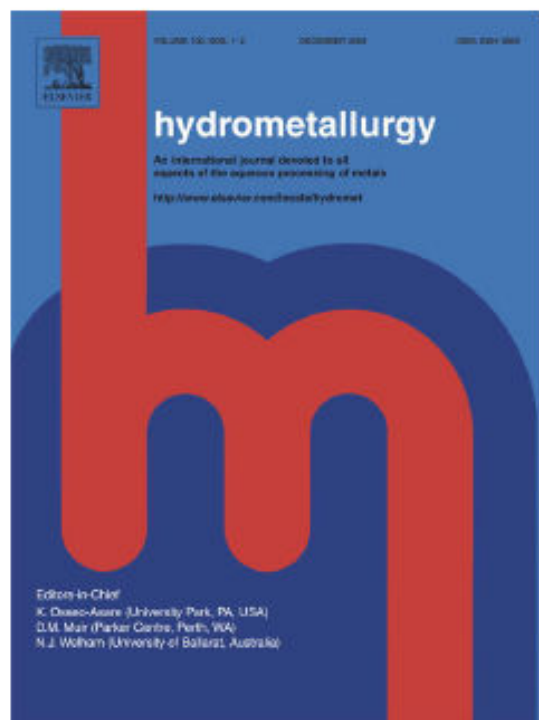
- Rio S., Verwilghen C., Ramaroson J., Nzihou A., Sharrock P. (2007) Heavy metal vaporization and abatement during thermal treatment of modified wastes. *J. Hazard. Mater.* **148**, 521–528.
- Robinson B.H., Fernandez J.E., Madejon P., Maranon T., Murillo J.M., Green S., Clothier B. (2003) Phytoextraction: an assessment of biogeochemical and economic viability. *Plant Soil* **249** (1), 117-125.
- Robinson B.H., Brooks R.R., Gregg P.E.H., Kirkman J.H. (1999) The nickel phytoextraction potential of some ultramafic soils as determined by sequential extraction. *Geoderma* **87** (3-4), 293-304.
- Robinson, B.H., Brooks, R.R., Howes, A.W., Kirkman, J.H., Gregg, P.E.H. (1997a) The potential of the high-biomass nickel hyperaccumulator *Berkheya coddii* for phytoremediation and phytomining. *Journal Geochemistry Exploration* 6, 115–126
- Robinson B.H., Chiarucci A., Brooks R.R., Petit D., Kirkman J.H., Gregg P.E.H., De Dominicis V. (1997b) The nickel hyperaccumulator plant *Alyssum bertolonii* as a potential agent for phytoremediation and phytomining of nickel. *J. Geochem. Exploration* **59** (2), 75-86.
- Romheld V. (1991) The role of phytosiderophores in acquisition of iron and other micronutrients in graminaceous species: an ecological approach. *Plant Soil* **130**, 127–134.
- Salt E.D., Blaylock M., Kumar P.B.A.N., Dushenkov V., Ensley B.D., Chet I., Raskin I. (1995) Phytoremediation: a novel strategy for the removal of toxic metals from the environment using plants. *Biotechnol.* **13**, 468–475.
- Salt E.D., Krämer U. (2000) Mechanism for metal hyperaccumulation in plants. Dans: Raskin I., Ensley D.D. (Éds), *Phytoremediation of toxic metals: using plants to clean up the environment*. John Wiley and Sons, New York, NY, États-Unis, pp. 231-246.
- Sas-Nowosielska A., Kucharski R., Malkowski E., Pogrzeba M., Kuperberg J.M. (2004) Phytoextraction crop disposal — an unsolved problem. *Environ. Pollut.* **128**, 373–379.
- Schwartz, C., Echevarria, G., Morel, J.L. (2003) Phytoextraction of cadmium with *Thlaspi caerulescens*. *Plant Soil* **249** (1), 27-35
- Schwartz, C., Sirguey, C., Peronny, S., Reeves, R.D., Bourgaud, F., Morel, J.L.. (2006) Testing of outstanding individuals of *Thlaspi caerulescens* for cadmium phytoextraction. *International Journal of Phytoremediation* **8** (4), 339-357
- Shah K., Nongkynrih J.M. (2007) Metal hyperaccumulation and bioremediation. *Biologia Plantarum* **51** (4), 618-634.
- Shallari S. (1997) *Disponibilité du nickel du sol pour l'hyperaccumulateur Alyssum murale*. Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, France, 98 p.
- Shallari S., Scharztz C., Hasko A, Morel J.L. (1998) Heavy metal in soils and plants of serpentine and industrial sites of Albania. *Sci. Total Environment* **209**, 133-142.
- Sheoran V., Sheoran A.S., Poonia P. (2009) Phytomining: A review. *Min. Eng.* **22**, 1007–1019.

- Taillard V., Mercier G., Blais J.F., Morel J.L., Simonnot M.L. (2006) *Élaboration d'un procédé hydrométallurgique industriel en vue de la récupération du nickel présent dans la plante Alyssum murale*. Rapport de recherche R-894, INRS-ETE, Université du Québec, Québec, QC, Canada, 157 p.
- Tappero R., Peltier E., Grafe K., Heidel K., Ginder-Vogel M., Livi K.J.T., River M.L., Marcus M.A. Chaney R., Sparks D.L. (2007) Hyperaccumulators *Alyssum murale* relies on a different metal storage mechanism for cobalt than for nickel. *New Phytologist* **175**, 641-654.
- Tavare N.S., Shah M.B., Garside J. (1985) Crystallization and agglomeration kinetics of nickel ammonium sulfate in an MSMPR crystallizer. *Powder Technol.* **44**, 13-18.
- Tsakiridis P.E., Agatzini S.L. (2004a) Process for the recovery of cobalt and nickel in the presence of magnesium from sulfate solutions by Cyanex 272 and Cyanex 302. *Min. Eng.* **17**, 913-923.
- Tsakiridis P.E., Agatzini S.L. (2004b) Process for the recovery of cobalt and nickel in the presence of magnesium and calcium from sulfate solutions by Versatic 10 and Cyanex 272. *Min. Eng.* **17**, 535-543.
- USEPA (1992) *Toxicity characteristic leaching procedure. EPA, method 1311*. United States Environment Protection Agency, Washington, DC, États-Unis, 35 p.
- USGC (2005) *Minerals Yearbook*. US geological survey minerals years book 1-25.
- Valentin N. (2000) *Construction d'un capteur logiciel pour le contrôle automatique du procédé de coagulation en traitement d'eau potable*. Thèse de doctorat, Université de Compiègne, Compiègne, France, 155 p.
- Van Assche F., Clijsters H. (1990) A biological test system for the evaluation of the phytotoxicity of metal-contaminated soils. *Environ. Pollut.* **66 (2)**, 157-172.
- Van Nevel L., Mertens J. (2007) Phytoextraction of metals from soils: how far from practice ? *Environ. Pollut.* **150**, 34-40.
- Wei S., Teixeira Da Silva J.A., Zhou Q. (2007) Agro-improving method of phytoextracting heavy metal contaminated soil. *J. Hazard. Mater.* **150**, 662-668.
- Wood B.W., Chaney R.L., Crawford. M. (2006) Correcting micronutrient deficiency using metal hyper accumulators: *Alyssum* biomass as a natural product for nickel deficiency correction. *HortScience* **41**, 1231-1234.
- Yang X., Feng Y., He Z., Stoffella P.J. (2005) Molecular mechanisms of heavy metal hyperaccumulation and phytoremediation. *J. Trace Elements Medicine Biol.* **18**, 339-353.

ANNEXE 1

Article publié dans Hydrometallurgy

Provided for non-commercial research and education use.
Not for reproduction, distribution or commercial use.



This article appeared in a journal published by Elsevier. The attached copy is furnished to the author for internal non-commercial research and education use, including for instruction at the authors institution and sharing with colleagues.

Other uses, including reproduction and distribution, or selling or licensing copies, or posting to personal, institutional or third party websites are prohibited.

In most cases authors are permitted to post their version of the article (e.g. in Word or Tex form) to their personal website or institutional repository. Authors requiring further information regarding Elsevier's archiving and manuscript policies are encouraged to visit:

<http://www.elsevier.com/copyright>



Chemical leaching of nickel from the seeds of the metal hyperaccumulator plant *Alyssum murale*

R. Barbaroux^{a,b}, N. Meunier^a, G. Mercier^a, V. Taillard^a, J.L. Morel^c, M.O. Simonnot^b, J.F. Blais^{a,*}

^a Institut national de la recherche scientifique, IRS-Environnement, 490, rue de la Couronne, (Québec), Canada G1K 9A9

^b Laboratoire des Sciences du Génie Chimique, Nancy Université (INPL-CNB), 1 rue Grandville, BP 20451, 54001 Nancy Cedex, France

^c Laboratoire Sol et Environnement, Nancy Université (INPL-INRA), 2 avenue de la Forêt de Haye, BP 172, 54505 Vandœuvre-lès-Nancy Cedex, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 31 March 2008

Received in revised form 10 September 2009

Accepted 14 September 2009

Available online 24 September 2009

Keywords:

Alyssum murale

Nickel

Leaching

Phytomining

Metal hyperaccumulator

Sulphuric acid leaching

ABSTRACT

Ultramafic rocks contain Ni at high concentrations that cannot be mined by traditional technologies. The Ni hyperaccumulator *Alyssum murale* widely present in ultramafic regions could be used to extract the metal from the soil. This study presents a process to recover Ni from the seeds of *A. murale* by chemical leaching. Experimental assays demonstrated that the leaching of crushed *A. murale* seeds in a 0.5 M H₂SO₄ solution at a 90 °C with a 15% solids concentration, for a 120 min duration will extract 97.0 ± 6.8% of the Ni. The use of a three-step counter-current extraction process removes almost completely (99.0 ± 0.3%) the Ni from the *A. murale* seeds. Further Ni recovery will be performed by using a separation route and electrochemical deposition process in order to produce Ni cathodes.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Serpentine soils, developed on ultramafic rocks, are widely distributed in different parts of the world (Brooks, 1987; Chaderian et al., 2007), such as in Albania (Balkans) where they cover 30% of the land area (Shallari et al., 1998; Bani et al., 2007), or in California and Oregon where over 400,000 ha of serpentine soils are present (Alexander, 1994; Nicks and Chambers, 1998). Serpentine soils often contain high Ni concentrations in the range of 0.5 to 8 g/kg as well as high concentrations of Mg and Fe, and relatively high amounts of Cr and Co (Proctor, 1999; Chaderian et al., 2007). Unfortunately, traditional mining technology cannot be economically applied to those ores. In the case of Ni, a content of at least 30 g/kg is required to proceed which is never the case in the ultramafic rocks (Li et al., 2003).

Ultramafic outcrops host a large diversity of vegetation (Shallari et al., 1998), some of which, aside from being metal tolerant, has the ability to hyperaccumulate metals in the above-ground tissues. Some of these wild plant species exhibit spectacular metal-uptake capacities (Cunningham and Berti, 1993), like a specific tropical tree, *Sesuvium accuminatum*, growing in New Caledonia, that has been reported to secrete a sap with concentrations of Ni in excess of 25% dry weight (Jaffré et al., 1976; Baker et al., 1988). Hyperaccumulation is a mechanism that is believed to give plants an advantage in survival on serpentine soils

(Brady et al., 2005). The term hyperaccumulation has been applied to plants which can contain more than 1000 mg/kg of elements such as Ni, Co and Cr or more than 10,000 mg/kg dry weight of Zn, or Mn in above-ground tissue when growing in their natural habitat (Baker and Brooks, 1989; Chaderian et al., 2007).

Over the past years, progress has been made in developing technologies using hyperaccumulator plant species to extract Ni from contaminated and/or Ni-rich soils (Robinson et al., 1999; Nedelkoska and Doran, 2000; Chaney et al., 2007). In the case of serpentine soils, phytomining (use of biomass plant species to extract metals from low-grade ores that cannot be economically enriched by traditional mining technology) depends on the economic value of the recovered metal (Li et al., 2003).

Furthermore, the ability to accumulate metals varies between species and between ecotypes within a given species. Many studies have focused on identifying or creating ideal phytoextraction plants and optimising soil and crop management practices (Li et al., 2003). While there are at least 400 known Ni hyperaccumulators (Bani et al., 2007), the largest number of Ni hyperaccumulators belong to the genus *Alyssum* (more than 50 taxa) (Brooks, 1988; Reeves et al., 2001). The Ni hyperaccumulator *Alyssum murale* is widely present in ultramafic regions and industrial areas of the Mediterranean region, e.g. Albania (Shallari et al., 1998; Bani et al., 2007).

Successful phytomining, and more generally phytoextraction, i.e. the use of plants to remediate soil metals, will generate large quantities of highly contaminated plant material. Although this problem seems to be very important, it has not been addressed extensively (Andersen et al.,

* Corresponding author. Tel.: +1 418 654 25 41; fax: +1 418 654 2900.
E-mail address: blais@nrc.ca (J.F. Blais).

1999; Angle et al., 2001; Sas-Nowosielska et al., 2004). Indeed, few researchers have developed innovative methods for biomass processing and Ni extraction (Cunningham and Berti, 1993), except by harvesting and incinerating the biomass to produce a commercial "bio-ore" (Brooks, 1998; Li et al., 2003; Chaney et al., 2007), which is also presented as the most feasible, economically acceptable, and environmentally sound approach (Sas-Nowosielska et al., 2004). During incineration, non-volatile metals like Ni, Cr and Cu are mostly concentrated in the bottom ash (Belevi and Moench, 2000; Keller et al., 2005) and could be refined by conventional smelting processes. It is also possible to benefit from the combustion of the bio-ore to generate electricity that could be sold and then offset some of the production costs (Li et al., 2003). However, this approach could also increase greenhouse gas emission which is also considered less environmentally friendly by the world community. Therefore, alternative post-treatment methods such as liquid extraction must be investigated. Incineration and smelting have proved to be feasible (Li et al., 2003; Chaney et al., 2007) but the use of chemical leaching as was previously suggested by Salt and Krämer (2000) could be an alternative method.

Several technologies exist which can remove metals from solutions, but a production scale process based on chemical leaching for this type of metal recovery and recycling has yet to be demonstrated (Angle et al., 2001; Mulligan et al., 2001; Robinson et al., 2008). Therefore, this work was undertaken to develop a chemical leaching method to recover Ni from organs of *A. murale*.

2. Materials and methods

2.1. Preparation of *A. murale* seeds

A. murale plants have been collected from an ultramafic soil near Pogradec in Albania. Soils from this particular region usually contain 3000 mg Ni/kg of soil. Plants were sun-dried and preserved at 20 °C prior to any experiments. Harvest was conducted at seed maturity, and leaves were no longer attached to the stems. Among the available plant organs, seeds presented the highest Ni concentration (stems: 1170 mg/kg roots: 1260 mg/kg and seeds: 11,400 mg/kg). Therefore seeds were chosen as the plant material on which to test the feasibility of the solubilisation process. The hypothesis was made that this process would be also suitable for other plant organs, i.e. stems and roots, which would be more appropriate for a recovery process of Ni from *A. murale* harvested at the flowering stage (Bani et al., 2007; Chaney et al., 2007). Seeds were stripped from the stem and rinsed in deionised water to remove any adhering soil particles. Seeds were also crushed and separated through a 3.18 mm sieve. Granulometric analysis has shown that 39% of the particles were between 250 and 425 µm.

2.2. Experimental assays

All assays were performed by adding a specific amount of *A. murale* seeds into a 100 mL beaker containing 50 mL of a designated concentration of H_2SO_4 (Fisher Scientific, ACS reagent). The 50 mL beaker was then introduced into a 1000 mL beaker partly filled with hot water ($T = 90^\circ C$). Proper mixing and temperature control were ensured by a stirring and heating plate. After 120 min of reaction, the slurry was allowed to settle and then filtered by a vacuum pump placed on a magnetic filtration funnel.

The effect of solids concentration was studied by the use of various amounts of seeds (100, 150, 200 and 250 g/L) and 50 mL of 14 M H_2SO_4 . The leaching period was fixed at 150 min for those assays. Samples (each of 5 mL) were collected after 30, 60, 90, 120 and 150 min, filtered, and kept for nickel analysis.

The effect of sulphuric acid concentration was studied by using 50 mL of H_2SO_4 at concentrations of 0, 0.5, 0.75, 1.0, 1.25, 1.75, 2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10 and 14 M in the presence of 150 g/L of *A. murale* seeds. The

leaching period was fixed at 120 min for those assays. After this period, samples (each of 5 mL) were collected, filtered and the nickel concentration was evaluated. Other assays were conducted with the same amount of *A. murale* seeds in the presence of 50 mL of H_2SO_4 0.5, 0.75, 1.0, 1.25, 1.75 and 2.0 M but with, 3 mL of 30% H_2O_2 (Fisher Scientific, ACS reagent) were added after 110 min in an attempt to increase the solubilisation of nickel.

In order to recover more of the nickel still present in the seeds, two steps of leaching were performed on the same batch of *A. murale* seeds. Here each leaching step was followed by two steps of seed cake washing. The first leaching assay was conducted according to the same procedure described in the above sections (H_2SO_4 concentration = 0.5 M; leaching period = 120 min; solids concentration = 150 g/L; $T = 90^\circ C$). At the end of this first step, the primary leachate (L1) was obtained by filtration through a vacuum pump. When the vacuum pump was stopped, the seed cake was washed for the first time by introducing 25 mL of deionised water into the filtration funnel. The pump was then restarted for another 40 s. The liquid was called washing 1 (W1). A second wash was done according to the same pattern and this liquid was called washing two (W2). Seed cake was then dried at 100 °C in an air oven for at least 12 h and also crushed into a pestle. The second leaching assay was conducted similarly to the first one and also included two steps of seed cake washing. The leachate and washing liquids were respectively called (L2), (W3) and W4.

2.3. Counter-current Ni extraction process

Nickel extraction from *A. murale* seeds has also been tested using a three-step counter-current leaching process (CCLP). Leaching tests were carried out using seven (G1 to G7) batches of 6.6 g of seeds placed into 100 mL beakers containing 50 mL of leaching solution and maintained at 90 °C during a 120 min period. After each leaching step, seeds were dewatered by centrifugation at 3000g for 15 min. Each batch of seeds was firstly treated using supernatant coming from two leaching steps. After this, the seeds were treated using supernatant coming from one leaching step. The last treatment step of the seeds included the use of a 0.5 M H_2SO_4 solution. After three consecutive leaching steps, seeds were washed twice according to the protocol previously described.

2.4. Analytical

Calibrated electrodes were used to measure pH. Total solids were measured according to the APHA method 1603 (APHA et al., 1999). Metals in solution were measured by plasma emission spectroscopy with a simultaneous ICP-AES (inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy, Vista Ax CCO simultaneous ICP-AES from Varian, Mississauga, Canada). Before analysis, liquid samples were filtered on a Whatman 934-AH membrane (1.5 µm pore size). They were then diluted (2% v/v dilution) with a 5% HNO_3 solution. Quality controls were performed with certified liquid samples (multi-elements standard, catalogue number 900-Q30-100 and 900-Q30-101, SCP Science, Lasalle, Canada) and with 1 mg/L yttrium solution as an internal standard. HNO_3 , HF and $HClO_4$ were used for the digestion of 0.5 g of dry samples (method 3031 I; APHA et al., 1999). A control (tomato leaves, standard reference material 1573a, Gaithersburg, MD 20899) was also digested in parallel.

3. Results and discussion

3.1. *A. murale* seed characterization

Table 1 presents the chemical composition of *A. murale* seeds. The results show that the seeds contained 1.14% Ni which was more than ten times the Ni found in the roots and stems with 0.13 and 0.12% Ni

Table 1
Chemical composition of the *A. murale* seeds.

Elements	Concentration (mg/kg of dry weight)
N	1020
B	8
Ba	16
Ca	11,200
Cd	0.1
Co	4
Cr	45
Cu	4
Fe	2720
K	6200
Mg	5900
Mn	84
Mo	1
Na	123
Ni*	11,400
P	2890
Pb	3
S	1710
Se	4
Zn	30

* Ni content in roots and stems were respectively 1260 and 1170 mg/kg.

respectively. This was consistent with the literature where higher concentration of Ni was found in the above-ground parts of plants rather than in the roots (Bani et al., 2007; Broadhurst et al., 2004; Shalari et al., 1998). Also, *A. murale* has been proven to contain a high amount of Ni in the leaves at the flowering stage (Chaney et al., 2007; Bani et al., 2007); hence, the phytomining process would be more efficient with a harvest at this specific stage. In our study, most of the seeds were mature and the collected plants had lost their leaves. With their high content of Ni, seeds appeared for this leaching study, to be the most appropriate material to test the solubilisation process even if authors know that earlier harvest would be better and will be performed this way in future studies.

3.2. Effect of total solid concentration

Fig. 1 presents the effect of total solid concentration on nickel solubilisation from *A. murale* seeds. The results show that for a total solid concentration of 250 g/L, the recovery of Ni was much lower (9.8%) (279/2850) than for the other total solid concentrations (100, 150 and 200 g/L) with 93.9% (1070/1140), 80.2% (1372/1710) and 74.9% (1708/2280) respectively after 120 min. Likewise, at the 250 g/L

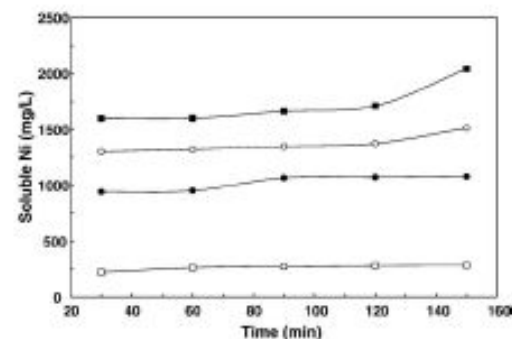


Fig. 1. Effect of total solid concentration on nickel solubilisation from *A. murale* seeds. H_2SO_4 concentration = 14 M; temperature = 90 °C. Symbols: (●) 100 g/L, (○) 150 g/L, (■) 200 g/L, (□) 250 g/L.

solids concentration, the viscosity of the mixture was very high and mixing was very difficult to achieve as was also the case for the 200 g/L total solids concentration. As such problems were not encountered for lower solid concentrations, 150 g/L total solids concentration was selected for the further experiments. Moreover, as there was no significant change in solubilisation over time, a 120 min period of reaction seemed enough to induce adequate recovery of Ni.

3.3. Effect of sulphuric acid concentration

Initial assays were conducted with 14 M sulphuric acid as the leaching agent. Even if this acid is more economic than others (hydrochloric, nitric, etc.), the cost associated with its use is prohibitive (average price of \$US 100/t H_2SO_4). As an example, for the previous assay with 150 g/L of *A. murale* seeds, the acid cost was estimated at \$US 1030/ton of seeds treated (tst). Under those conditions, specific recovery of Ni in *A. murale* seeds by the proposed scheme could not be economically viable. For those reasons, the effect of sulphuric acid concentration on nickel solubilisation from *A. murale* seeds has been investigated (Fig. 2). The results showed that it was not necessary to use high concentration of sulphuric acid to extract the Ni from the *A. murale* seeds. Indeed with only 0.5 M sulphuric acid, 1290 mg/L of Ni was extracted while it was 1370 mg/L with the highest sulphuric concentration (14 M) which gave a 5.8% difference in extraction yield. The costs associated with the use of sulphuric acid 0.5 M were estimated to be only \$US 40/tst. In addition, at low sulphuric acid concentration the seeds pulp was easily and rapidly filtered. Conversely, at high sulphuric acid concentration, the organic matter was more destroyed which tended to transform the seed pulp into a gelatinous substance, which was very difficult to filter.

Other assays were conducted with the addition of hydrogen peroxide and low concentrations of sulphuric acid (0.5, 0.75, 1.0, 1.25, 1.75 and 2.0 M). Hydrogen peroxide was used to enhance the solubilisation of the Ni that was still trapped in the organic matter of the seeds. Fig. 2 shows that hydrogen peroxide only slightly increased Ni extraction by 5 to 7% but its use also tended to increase the chemical costs (H_2O_2 = \$US 1600/tst) of the process to a level which cannot be balanced by the eventual Ni sale.

3.4. Effect of two steps of leaching including two steps of washing

Previous experiments determined that the leaching of crusher *A. murale*'s seeds in a 0.5 M sulphuric acid solution at 90 °C with a 15% solids concentration and for a duration of 120 min, made it possible to extract approximately 76% of the nickel available. This extraction rate could be increased by applying several washing stages to the cake

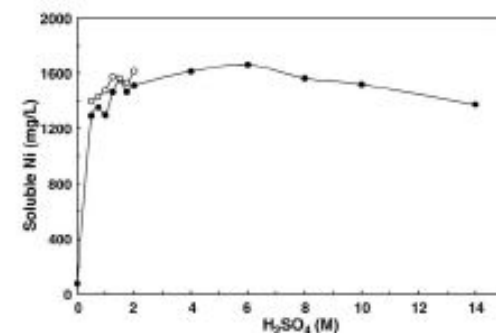


Fig. 2. Effect of sulphuric acid concentration on nickel solubilisation from *A. murale* seeds. leaching period = 120 min; solids concentration = 150 g/L; temperature = 90 °C. Symbols: (●) without H_2O_2 , (○) with 4 g H_2O_2 /L.

Table 2
Chemical composition of the leachates after two steps of leaching including two steps of washing.

Name	Leaching steps	Washing steps	Metal concentration (mg/L)				
			Ni	Al	Fe	Ca	Mg
L1	1		1730	18.1	113	978	667
W1		1	773	8.2	51.2	651	290
W2		2	243	2.7	15.4	214	920
L2	2		165	12.2	19.4	141	675
W3		3	455	3.2	5.3	34.1	182
W4		4	152	1.0	1.7	7.6	58

obtained during the filtration phase. Table 2 presents results from two steps of leaching including two steps of washing. It can be noted that the amount of Ni present in the wash solutions was not negligible. Indeed, 2.6 kg Ni/tst was recovered from the first washing step (W1) and 0.8 kg Ni/tst from the second washing step (W2). However, as the Ni recovery from the seeds was not absolute, a second leaching (L2) step was performed on the seed cake and two washing steps (W3 and W4) of the remaining cake were applied. Results showed that the entirety of the Ni initially present in the *A. murale* seeds could be recovered with the two leaching steps including two washing phases for each leaching operation (Table 2). Economically, the washing steps were not costly because they were performed only with water that could also be reused in a counter-current process. Conversely adding a second leaching step would automatically increase sulphuric acid consumption and, consequently, considerably reduce the profitability of the overall process.

Finally, leaching assays of Ni from *A. murale* seeds have been repeated four times under optimum conditions (0.5 M H_2SO_4 ; leaching period = 120 min; solid concentration = 150 g/L; $T = 90^\circ C$) in order to demonstrate the validity of the results prior to any washing steps. An average concentration of 1660 ± 120 mg Ni/L was measured in the leachates of the process which corresponded to a mean recovery of $97.0 \pm 6.8\%$. With those results, an economic analysis showed that sulphuric acid consumption induced by the optimal leaching conditions (0.5 M H_2SO_4) corresponded to 400 kg/ton of seeds treated (tst). Considering an average price of \$US 100/t H_2SO_4 , the acid cost for the operation of this process will be approximately \$US 40/tst. On the other hand, taking into consideration an average Ni market value of \$US 15/kg and a mean concentration of 11.4 kg Ni/tst, total Ni value in the *A. murale* seeds could be estimated to approximately \$US 171/tst. Assuming a mean extraction efficiency of 94%, the recovered Ni value would be \$US 161/tst. Wood et al. (2006) has solubilised 632 mg Ni/L from ground plant using slightly acidified water at $100^\circ C$ with a reaction time of 24 h. Those results are difficult to compare to the present one as a complex cost process estimate would be required to evaluate which one is performing

better from an economical point of view. The actual process requires some acid but heat is generated partly by the chemical reaction. It also has a short reaction time compared to the process of Wood et al. (2006). On the other side, the process using smaller quantity of acid can save money on this side but heating water for 24 h is costly.

3.5. Nickel extraction by a counter-current process

Table 3 and Fig. 3 show the nickel extracted from each batch of seeds for each leaching and washing step. The averages of nickel extraction values for batches G3 to G7 are 67.0 ± 7.9 mg for the total of the three leaching steps, and 3.7 ± 1.5 mg for both washing steps. In comparison, 61.0 mg Ni was extracted by a single conventional leaching step. A decrease of the nickel extracted in leaching step 1 has been observed between batches G3 and G7. However, this decrease was compensated by an increase in the nickel solubilised during leaching steps 2 and 3.

A significant decrease ($54.8 \pm 6.7\%$) in the weight of seeds has been measured during the CCLP. This decrease was greater than the weight loss of the seeds (39.4%) measured in the single leaching step process.

The use of the CCLP diminishes the final concentration of nickel in the *A. murale* residue with an average value of 279 ± 79 mg Ni/kg for the CCLP, whereas a value of 1425 mg Ni/kg has been measured for the conventional leaching process.

Finally, an excellent overall recovery of $99.0 \pm 0.3\%$ has been obtained with the CCLP, whereas 93.3% of recovery was measured with the conventional process.

4. Conclusions

Experiments presented in this study demonstrated that the leaching of crushed *A. murale* seeds in a 0.5 M sulphuric acid solution at $90^\circ C$ with a 15% solids concentration and a duration of 120 min made it possible to extract $97.0 \pm 6.8\%$ of the nickel present. The extraction rate could be increased by exposing the cake obtained during the filtration phase to several washing stages. A counter-current nickel extraction process can also be used to increase the nickel recovery from *A. murale* seeds, with almost 100% recovery.

The recovery of a valuable form of Ni from the leachates will be investigated in a further contribution. Different methods are possible, e.g. electrochemical deposition to produce Ni cathodes (Fomari and Abbruzzese, 1999) or selective precipitation (Mercier and Couillard, 1992).

Even though further experiments are still required to validate each step of the process, a simple process scheme including: 1) harvesting the plant concentrated in nickel, 2) drying and crushing of the plants Ni-rich organs, 3) leaching in a sulphuric acid solution, 4) solid-liquid separation, 5) solid residue treatment, 6) acid leachate purification by selective precipitation, 7) electrodeposition, and 8) production of nickel cathodes, should be considered as a simple and easy way to recover the nickel present in ultramafic soils.

Acknowledgements

Sincere thanks are extended to the Ministère du Développement Économique, de l'Innovation et de l'Exportation (MDEIE), the National Sciences and Engineering Research Council of Canada, the Canada Research Chairs, and the Institut National Polytechnique de Lorraine for their financial contributions.

References

- Alexander, E.B., 1984. Serpentine soils mapped in California and Southwestern Oregon. Soil Surv. Horiz. 35, 61–68.
- American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA), Water Environment Federation (WEF), 1998. Standard Methods for the

Table 3
Characteristics of final residue of *A. murale* seeds after the counter-current leaching process.

Seeds	Dry weight (g)	Weight decrease (%)	Ni content (mg/kg)	Ni quantity (mg)	Overall Ni extraction yield (%)
Normal	4.0	39.4	1425	5.70	93.3
G1	3.9	40.9	547	2.13	97.5
G2	3.2	51.5	362	1.16	98.6
G3	2.9	56.1	179	0.52	98.4
G4	3.7	43.9	298	1.10	98.7
G5	3.0	54.5	219	0.66	98.2
G6	2.8	57.6	338	0.95	98.9
G7	2.5	62.1	363	0.91	98.9
Average ^a	3.0	54.8	279	0.83	99.0
Std Dev ^a	0.4	6.7	78	0.23	0.3

^a Average and standard deviation values for assays G3 to G7.

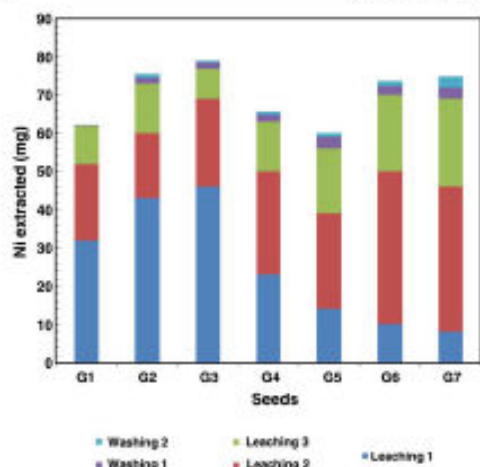


Fig. 3. Nickel extraction from *A. murale* seeds during the counter-current leaching process. Leaching period = 120 min; solids concentration = 132 g/L; H_2SO_4 concentration = 0.5 M; temperature = 90 °C.

- Examination of Water and Wastewater, 20th Edition, 1015 Fifteenth Street, NW, Washington, DC.
- Andersen, C.W.N., Brooks, R.R., Chianucci, A., LaCoste, C.J., Leblanc, M., Robinson, B.H., Simcock, R., Stewart, R.B., 1999. Phytomining for nickel, lithium and gold. *J. Geochem. Explor.* 67, 407–415.
- Angie, J.S., Chaney, R.L., Balon, A.J.M., Li, Y., Reeves, R., Volk, V., Roseberg, R., Brewer, R., Barlow, S., Nelson, J., 2001. Developing commercial phytoextraction technologies: practical considerations. *S. Afr. J. Sci.* 97 (11–12), 619–623.
- Balon, A.J.M., Brooks, R.R., 1989. Terrestrial higher plants which hyperaccumulate metallic elements – a review of their distribution, ecology and phytochemistry. *Biorescovery* 1, 81–126.
- Balon, A., Brooks, R.R., Reeves, R., 1988. Growing for gold and copper and zinc. *New Sci.* 116 (1603), 44–48.
- Bani, A., Scherwaga, G., Salpe, S., Morel, J.L., Mulik, A., 2007. In-situ phytoextraction of Ni by a native population of *A. murale* on an ultramafic site (Albania). *Plant Soil* 253, 79–89.
- Belevi, H., Moench, H., 2000. Factors determining the element behaviour in municipal solid waste incinerators. 1. Field studies. *Environ. Sci. Technol.* 34, 2901–2906.
- Brady, K.U., Knudsen, A.B., Bradshaw, H.D., 2005. Evolutionary ecology of plant adaptation to serpentine soils. *Ann. Rev. Ecol. Syst.* 36, 243–266.
- Broadhurst, C.L., Chaney, R.L., Angie, J.S., Ebe, E.F., Muegel, T.K., 2004. Nickel localization and response to increasing Ni soil levels in leaves of the Ni hyperaccumulator *A. murale*. *Plant Soil* 265, 225–242.
- Brooks, R.R., 1987. *Serpentine and its Vegetation*. Dioscorides Press, Portland, Oregon, 454 pp.
- Brooks, R.R., 1998. Plants that Hyperaccumulate Heavy Metals: Their Role in Phytoextraction, Microbiology, Archaeology, Mineral Exploration and Phytomining. CABI International, Wallingford, Oxon, UK, 380 pp.
- Chaney, R.L., Angie, J.S., Broadhurst, C.L., Peters, C.A., Tappero, R.V., Sparks, D.L., 2007. Improved understanding of hyperaccumulator yields commercial phytoextraction and phytomining technologies. *J. Environ. Qual.* 36 (5), 1429–1443.

- Cunningham, S.D., Berti, W.R., 1993. Remediation of contaminated soils with green plants: an overview. *In Vitro Cell. Dev. Biol.* 29, 207–212.
- Fornari, P., Abbaudene, C., 1998. Copper and nickel selective recovery by electrowinning from electrolytic and galvanic industrial solutions. *Hydrometallurgy* 52, 209–222.
- Ghadarian, S.M., Mohadi, A., Rahmizadeh, R., Reeves, R.D., Balon, A.J.M., 2007. Hyperaccumulation of nickel by two *Alysicarpus* species from the serpentine soils of Iran. *Plant Soil* 253, 91–97.
- Jaffré, T., Brooks, R.R., Lee, J., Reeves, R.D., 1976. *Sedaria acauminata*: a hyperaccumulator of nickel from New Caledonia. *Science* 193, 579–580.
- Keller, C., Ludwig, C., Duval, P., Wochatz, J., 2005. Thermal treatment of metal-enriched biomass produced from heavy metal phytoextraction. *Environ. Sci. Technol.* 39, 3359–3367.
- Li, Y.M., Chaney, R., Brewer, W., Roseberg, R., Angie, J.S., Balon, A., Reeves, R., Nelson, J., 2003. Development of a technology for commercial phytoextraction of nickel: economic and technical considerations. *Plant Soil* 248, 107–115.
- Mercier, G., Guillard, D., 1992. Précipitation sélective des métaux solubles biologiquement de boues alcalines d'épuration. *Can. J. Chem. Eng.* 70, 1021–1028.
- Mulligan, C.N., Yong, R.N., Gibbs, B.F., 2001. Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation. *Eng. Geol.* 60, 193–207.
- Nedelkoska, T.V., Doran, P.M., 2001. Characteristics of heavy metal uptake by plant species with potential for phytoextraction and phytomining. *Min. Eng.* 13 (5), 549–561.
- Nicks, L.J., Chambers, M.F., 1998. A pioneering study of the potential of phytomining for Nickel. In: Brooks, R.R. (Ed.), *Plants that Hyperaccumulate Heavy Metals: Their Role in Phytoextraction, Microbiology, Archaeology, Mineral Exploration and Phytomining*. CABI International, Wallingford, Oxon, UK, pp. 313–325.
- Proctor, J., 1993. Toxicity, nutrient shortages and droughts: the serpentine challenge. *Trends Ecol. Evol.* 14, 334–335.
- Reeves, R.D., Knudsen, A., Adiguzel, N., Klerner, U., 2001. Studies on the flora of serpentine and other metaliferous areas of western Turkey. *S. Afr. J. Sci.* 97, 513–517.
- Robinson, B.H., Brooks, R.R., Gregg, P.J.H., Kirkman, J.H., 1999. The nickel phytoextraction potential of some ultramafic soils as determined by sequential extraction. *Geoderma* 87 (3–4), 283–304.
- Robinson, B., Fernandez, J.L., Madhyan, P., Marcano, T., Murrillo, J.M., Green, S., Clithier, B., 2003. Phytoextraction: an assessment of biogeochemical and economic viability. *Plant Soil* 249 (1), 117–125.
- Salt, D.E., Klerner, U., 2003. Mechanism for metal hyperaccumulation in plants. In: Raskin, I., Eide, D.D. (Eds.), *Phytoextraction of Toxic Metals: Using Plants to Clean up the Environment*. John Wiley and Sons, New York, NY, pp. 231–246.
- Sas-Nowosadzka, A., Kucharski, R., Milkowski, E., Pogrzeba, M., Kuperberg, J.M., 2004. Phytoextraction crop disposal – an unsolved problem. *Environ. Pollut.* 120, 373–379.
- Shaller, S., Schwartz, C., Hasko, A., Morel, J.L., 1993. Heavy metals in soils and plants of serpentine and industrial sites of Albania. *Sci. Total Environ.* 208, 133–142.
- Wood, B.W., Chaney, R.L., Crawford, M., 2006. Correcting micronutrient deficiency using metal hyper accumulators: *Alysicarpus* biomass as a natural product for nickel deficiency correction. *Hort Science* 41, 1231–1234.

Glossary

- USD: United States dollar
 CCLP: counter-current leaching process
 ICP-AES: inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy
 L1: primary leachate
 L2: secondary leachate
 W1: first washing solution after primary leachate
 W2: second washing solution after primary leachate
 W3: first washing solution after secondary leachate
 W4: second washing solution after secondary leachate
 e: metric ton
 Ni: ton of seeds treated
 v/v: volume by volume

Annexe 2

Article soumis dans Separation and Purification Technology

Manuscript Number:

Title: A new method for obtaining nickel metal from the hyperaccumulator plant *Alyssum murale*

Article Type: Regular Paper

Keywords: *Alyssum murale*; Nickel; Leaching; Phytomining; Electroplating; Selective precipitation; Solvent extraction; Hyperaccumulator

Corresponding Author: Prof. Jean-François Blais, Ph.D.

Corresponding Author's Institution: Institut national de la recherche scientifique

First Author: Romain Barbaroux, M.Sc.

Order of Authors: Romain Barbaroux, M.Sc.; Guy Mercier, Ph.D.; Jean-François Blais, Ph.D.; Jean-Louis Morel, Ph.D.; Marie-Odile Simonnot, Ph.D.

Quebec, September 29, 2010

Dr. Guohua Chen

Dear Dr Chen,

Please find enclosed an electronic copy of the manuscript entitled « A NEW METHOD FOR OBTAINING NICKEL METAL FROM THE HYPERACCUMULATOR PLANT *ALYSSUM MURALE* » by R. Barbaroux, G. Mercier, J.F. Blais¹, J.L. Morel, and M.O. Simonnot. We would like to have this manuscript reviewed by Separation and Purification Technology.

Should you need to contact me, please use the above address or call me at (418) 654-2541. You may also contact me by fax at (418) 654-2600 or via e-mail at blaisjf@ete.inrs.ca.

Sincerely,

Jean-François Blais, Ph.D.
Professor, INRS-ETE
Canada Research Chair
in Environmental Decontamination

Research Highlights

- Acid leachate produces from Ni-hyperaccumulating plant *Alyssum murale* was treated in order to recover Ni.
- Ni recovery from the leachate has been achieved by solvent extraction with Cyanex.
- The strip solution was treated by electroplating process to produce Ni cathode.

**A new method for obtaining nickel metal
from the hyperaccumulator plant *Alyssum murale***

**R. Barbaroux^{1,2}, G. Mercier¹,
J.F. Blais^{1,*}, J.L. Morel³, M.O. Simonnot²**

¹ Institut national de la recherche scientifique, INRS-Eau, Terre et Environnement
490, rue de la couronne, (Québec), Canada, G1K 9A9, Phone: (418) 654-2541,
Fax: (418) 654-2600, email: blaisjf@ete.inrs.ca

² Laboratoire Réactions et Génie des Procédés, Nancy Université INPL-CNRS
1 rue Grandville, BP 20451, 54001 Nancy Cedex, France

³ Laboratoire Sols et Environnement, Nancy Université INPL-INRA
2, avenue de la Forêt de Haye, BP172, 54505 Vandoeuvre-les-Nancy Cedex,
France

* Corresponding author

September, 2010

1 **Abstract**

2 Soils based serpentines have high levels of Ni difficult to value economically by current
3 mining technologies. The Ni-hyperaccumulating plant *Alyssum murale*, naturally present
4 in soil-based serpentines, can extract and store Ni from these soils by phytoextraction.
5 Some parts of plants can accumulate up to 16.9 g Ni/kg dry matter. Leaching in 0.5 M
6 H₂SO₄ solution at a 90°C with a 15% solids concentration during 120 min of a crushed
7 mixture of flowers and seeds of *A. murale* can produce leachate concentrated in Ni. This
8 work has proposed to process *A. murale* leachate for Ni recovery. Processing techniques
9 like selective precipitation or electroplating has not allowed a selective recovery of Ni
10 from *A. murale* leachate. Flocculation of dissolved organic matter in *A. murale* leachate
11 has revealed that both Ni and organic acids like malate, citrate or histidine were bonded
12 into complexes. Selective recovery of Ni from *A. murale* leachate was processed by
13 solvent extraction with bis(2,4,4-trimethylpentyl) phosphonic acid (Cyanex 272). There
14 results has showed that $72.4 \pm 6.4\%$ of the total Ni content from the *A. murale* leachate
15 was recovered. Nickel was recovered as nickel cathode.

16

17 **Keywords**

18 *Alyssum murale*; Nickel; Leaching; Phytomining; Electroplating; Selective precipitation;
19 Solvent extraction; Hyperaccumulator.

20

1. Introduction

Serpentine soils cover huge areas in many countries [1-2] and more particularly in Albania (Balkans) [3-4]. These soils are derived from the hydro-thermal alteration of ultrabasic rocks. They are characterized by high levels of Ni (0.5 to 8 g/kg), of Mg and Fe, and high contents of Cr and Co as well [2-3,5]. It could be economically interesting to recover nickel from these soils. Despite fluctuations, nickel has a relative high trading value, given by trading centers, e.g. London Metal Exchange. Its price in March 2010 was 22,625 USD/t. But unfortunately, conventional mining technologies cannot be used to recover nickel from these soils since a content of at least 30 g/kg is required [5].

Because of the high metal levels, serpentine soils should be toxic to plants, but these environments fostered the evolution and development of endemic flora represented by various species tolerant to heavy metals and magnesium [6]. Some plants, called hyperaccumulators have developed the ability to tolerate high amounts of metals in the above-ground tissues: more than 1,000 mg/kg of elements such as Ni, Co or Cr (or in other cases, more than 10,000 mg/kg of Zn or Mn [2,6]. About 400 nickel hyperaccumulators have been identified [4], majorly belonging to the genus *Alyssum* [1,7]. The present work focuses on the hyperaccumulator *Alyssum murale* [3-4], growing in the Mediterranean region (e.g. in Albania).

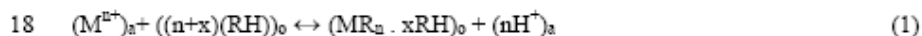
Nickel phytomining generates huge quantities of highly enriched Ni biomass and the question is how to recover nickel from plant material. Few contributions have dealt with the question of biomass processing and nickel extraction. Some authors have proposed to incinerate biomass to obtain nickel-rich ashes that could be refined by conventional smelting processes [1,5,8]. In particular, Chaney et al. [9] have recovered Ni metal from

1 *A. murale* ash by using electric arc furnace. Incineration presents advantages, e.g.
2 possibility of electricity generation that make the process economically feasible [5], but it
3 also has drawbacks such as air pollution control requirement. Ljung and Nordin [10]
4 demonstrated the low volatility of Ni during the incineration of biomass concentrated
5 metals. So, Ni vapor can be captured with established air pollution control equipment.
6 The use of chemical leaching was proposed as an alternative solution. Wood et al. [11]
7 have solubilised 632 mg Ni/l from *A. murale* grounded plant by using slightly acidified
8 water at 100°C with a 24-h reaction period. Chemical leaching of nickel from the
9 hyperaccumulator plant *Alyssum murale* has been investigated [12], and optimal
10 conditions were found. Given the harvest period, seed was the most concentrated nickel
11 organ of *A. murale* biomass. Nickel was extracted from the crushed seeds with a 0.5 M
12 sulfuric acid solution at 90°C during 120 min with a 15% solids concentration. These
13 conditions allowed the transfer of 97% of the nickel into the solution. Solid washing
14 increased this rate up to 100%.

15 In the present contribution, a new method has been developed to obtain nickel in its
16 metallic form from this leachate. Different routes were investigated. Firstly, selective
17 precipitation was tested. Selective precipitation is a conventional method to extract
18 metals in their hydroxide form from a solution and to separate them, depending on metal
19 hydroxide solubilities [13-14]. Metal hydroxides are precipitated by adding an alkaline
20 solution, e.g. sodium hydroxide. Theoretically, it should be possible to separate nickel
21 from iron and magnesium, since the pHs at which precipitation occurs are 3.2 for Fe^{3+} ,
22 8.4 for Ni^{2+} and 10 for Mg^{2+} . But the condition is that nickel is present in the Ni^{2+} form in
23 the solution.

1 It has been suspected that selective precipitation could not give the expected results,
 2 because of the high contents of organic matter in the acid solution, which could prevent
 3 selective precipitation. Moreover, it has been shown that nickel was linked to organic
 4 ligands in *Alyssum murale* tissues [15-17]. Then, if nickel was still bound to these ligands
 5 in solution and if chemical bonding was strong, nickel could not precipitate as hydroxide.

6 The second route consisted in extracting nickel from the organic matter by solvent
 7 extraction after organic matter coagulation-flocculation. The conventional technique of
 8 coagulation-flocculation was run by adding ferric chloride into the solution [18-20].
 9 Precipitates were removed by filtration. Then, assuming that the major part of nickel was
 10 bound to the organic matter, it has been tested to extract it by solvent extraction. A
 11 phosphonic acid, Cyanex 272, known for its ability to separate nickel from other metals
 12 such as Co has been chosen in this study [21-23]. The solubilization of Ni may possibly
 13 be followed by a solvent extraction to produce an aqueous phase concentrated in Ni and
 14 free of all organic molecules [24-26]. The principle of extraction is a cation exchange
 15 between an aqueous phase and organic phase. The principle can be represented by the
 16 following equation [27-28].



19

20 Cation M^{n+} is n-valent metal. RH is a phosphonic acid (here the Cyanex 272) and the
 21 aqueous and organic phases are represented by 'a' and 'o'. The solvent extraction
 22 Cyanex 272 is a phosphonic acid bis (2,4,4-trimethylpentyl). The strong affinity of

1 Cyanex 272 to form complexes with certain metals is determined by the pH. Nickel is
 2 recuperated from the organic fraction by a reaction at an adjusted pH with sulfuric acid.
 3 Finally, it has been tested to recover nickel from the sulfate solution by electrodeposition
 4 [29-32]. In this process, water is oxidized at the anode and Ni^{2+} reduced in Ni at the
 5 cathode. Nickel deposition can only be achieved if the concentration of H^+ is not too high
 6 [31]. At the industrial scale, electrodeposition is run at a pH between 2 and 5 [33-34].

7 The electrical potential at 25°C in 1 N solution is presented for various metals [35]:

8 $\text{Mg}/\text{Mg}^{2+} \quad +2.37\text{V}$

9 $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+} \quad +0.76\text{V}$

10 $\text{Fe}/\text{Fe}^{3+} \quad +0.36\text{V}$

11 $\text{Ni}/\text{Ni}^{2+} \quad +0.25\text{V}$

12 There is no difficulty to plate only Ni without plating Fe. The current densities used for
 13 the Ni plating will be between 100 and 330 A/m^2 .

14 **2. Experimental**

15 **2.1. Preparation of *A. murale* leachate**

16 *A. murale* plants were collected in Pogradec (Albania) [12]. They were harvested during
 17 the flowering stage in August 2007. Leaves were no longer attached to the stems but
 18 harvested plants had flowers and mature seeds. Plants were sun-dried and preserved at
 19 20°C. The mass distribution of the different organs and the distribution of Ni are given in
 20 [Table 1](#). Seeds and flower were separated from stems, mixed, rinsed in deionised water,
 21 dried at 100°C for 24 h and finely crushed with a grinder (KIKA-Werke M20.S3). The

1 size analysis of finely ground seeds and flowers was determined by using successive
2 sieves. Results of size analysis have been presented in Taillard et al. [36]. The solid
3 (6.6 g) was mixed with 50 ml of 0.5 M H_2SO_4 in a 100 ml beaker. This beaker was
4 introduced to a 1 L beaker partly filled with water at 90°C for 2 h [12]. The solids
5 concentration was 131 g/l. Proper mixing and temperature control were ensured by a
6 stirring hot plate. After 120 min, the slurry was filtered by a vacuum pump placed on a
7 magnetic filtration funnel and the leachate (L1) was recovered. The solid residue was
8 washed twice in a 50 ml beaker with 25 ml of deionised water at 22°C under stirring for
9 1 min. Slurries were filtered by a vacuum pump placed on a magnetic filtration funnel
10 and the washing waters (W2 and W3) were recovered. The leachate and washing waters
11 were then mixed to obtain a global leachate. This procedure was repeated four times.

12 2.2. Selective precipitation of nickel hydroxide

13 Selective precipitation was performed to recover nickel as nickel hydroxide from the
14 global leachate. An aliquot of 50 ml of the global leachate was introduced into a 100 ml
15 beaker and stirred with a Teflon-covered magnetic stir bar. A 10 M sodium hydroxide
16 solution (JT Baker, ACS reagent) was gradually added to reach pH 11. The pH was
17 measured and monitored by calibrated electrodes. After each increase of 0.5 pH unit,
18 addition was stopped for 2 min and 2 ml of this solution was taken, filtered and the nickel
19 concentration was measured. At pH 11, the precipitate was separated from the
20 supernatant by filtration with a vacuum pump placed on a magnetic filtration funnel
21 filtered.

2.3. Electroplating

Nickel electroplating was conducted in a 1 L electroplating cell. Three cathodes were placed alternately with three anodes in the electroplating cell. Stainless steel plates were used as cathodes, titanium coated with iridium oxide plates (Ti/RuO₂) as anodes. The electrodes were connected to a DC power supply Xantrex XFR40-70 (Aca Tmetrix inc., Mississauga, ON, Canada). Electroplating cell and plates were previously cleaned with a 5% HNO₃ solution and rinsed with deionised water. A volume of 900 ml of the original global acid leachate was neutralized to pH 2 by gradual addition of a 10 M sodium hydroxide solution, injected into the electroplating cell and mixed by a Teflon-covered magnetic stir bar. Current density was set to 330 A/m² and voltage to 2.6 V for 90 min. Current density was then increased to 1,000 A/m² for 30 min. Samples were taken at t = 0, 10, 20, 40, 60, 90 and 120 min, filtered with a vacuum pump placed on a magnetic filtration funnel and the supernatants were stored at 2°C. Ni in the supernatant was then analysed by ICP-AES.

2.4. Coagulation-flocculation

Fifty ml of the global leachate were introduced into a 100 ml beaker and mixed by a Teflon-covered magnetic stir bar. Ferric chloride (FeCl₃·6H₂O, Laboratoire MAT, ACS reagent) was added to reach 5.0 g/l of iron. The solution was stirred for 15 min then filtered by a vacuum pump placed on a magnetic filtration funnel. The filtrate was then introduced in a 100 ml beaker and stirred. pH was increased to 12.5 by gradual adding of a 10 M sodium hydroxide solution. Each increase of 0.5 pH unit was followed by a waiting period of 2 min. After this period, a sample was collected, filtered and the nickel concentration and DOC (Dissolved organic carbon) were measured. An analysis by ICP-

1 AES to determine the evolution of Ni and carbon as a function of pH was performed. The
2 DOC values obtained on ICP-AES were compared to the standard methods [37] and were
3 found similar.

4 **2.5. Solvent extraction**

5 Extraction and selective separation of Ni was achieved by adding a Cyanex 272 (C272)
6 solvent extraction solution (Cytec Canada Inc., Woodland Park, New Jersey). Tributyl-
7 phosphate (TBP) with purity greater than 97% was purchased from Sigma-Aldrich. Both
8 extractants were used without further purification and dissolved in kerosene. The organic
9 extraction solution was composed of 20% (v/v) C272, 5% (v/v) TBP diluted in kerosene.
10 Fifty ml of the global leachate and 330 ml of the organic solution were introduced into a
11 500 ml beaker ($T = 25^{\circ}\text{C}$). The volume ratio organic phase/aqueous phase (O/A) was 6.6
12 [27]. Both solutions were contacted and stirred. pH was increased by gradually adding a
13 5 M sodium hydroxide solution. After each increase of 1 unit of pH, the mixture was
14 stirred for a period of 15 min. Then, agitation was stopped during 5 min for the separation
15 of the aqueous and organic phases. A sample was then performed in the aqueous phase
16 and the Ni, Fe and Mg concentration were analysed. The concentration of the loaded
17 organic extraction solution was calculated by difference with the metal content of the
18 aqueous solution processed.

19 The organic loaded solution was introduced into a 500 ml beaker and contacted with a
20 H_2SO_4 strip solution at different concentrations (2.0, 1.0, 0.5, 0.25, 0.125 and 0.03125 M)
21 at pH 0.1, 0.3, 0.6, 0.9, 1.2 and 1.8. The volume ratio of organic phase/aqueous phase
22 (O/A) equaled unity [27]. The mixture was stirred for 15 min at 25°C . Aqueous and
23 organic solutions were then separated by gravity. Organic solution was then regenerated

1 and recycled by contacting and mixing with a 2 M H₂SO₄ aqueous solution. Ni, Fe and
2 Mg were analyzed in the aqueous solution and pH was measured.

3 The electroplating of Ni from purified aqueous strip solution was conducted in the 1 L
4 electroplating cell. A 330 ml aqueous strip solution was injected into the cell and stirred.
5 Current density was set to 330 A/m² and voltage to 5 V for 180 min. Samples were
6 collected at t = 0, 10, 20, 40, 60, 90, 120, 150 and 180 min, filtered and stored. Ni, Mg
7 and Fe concentrations were then analyzed using ICP-AES.

8 2.6. Analytical

9 The same methods have been used as in our previous contribution [12]. The pH was
10 determined using a pH-meter (Fisher Accumet model 915) equipped with a double-
11 junction Cole-Palmer electrode with a Ag/AgCl reference cell, total solids according to
12 the APHA method 1603 [37]. Metals in solution and DOC were measured with a
13 simultaneous ICP-AES (inductively coupled plasma - atomic emission spectroscopy,
14 Vista Ax CCO simultaneous ICP-AES from Varian, Mississauga, Canada) after filtration
15 (Whatman 934-AH membrane, 1.5 µm pore size) and dilution (2% v/v dilution) with a
16 5% HNO₃ solution. Quality controls were performed with certified liquid samples (multi-
17 elements standard, catalogue number 900-Q30-100 and 900-Q30-101, SCP Science,
18 Lasalle, Canada) and with 1 mg/l yttrium solution as an internal standard. HNO₃, HF and
19 HClO₄ were used for the digestion of 0.5 g of dry samples (method 3031 I; [37]). A
20 control (tomato leaves, standard reference material 1573 a, Gaithersburg, MD 20899) was
21 also digested in parallel.

3. Results and discussion

3.1. Characterization of *A. murale* plant and leachate

Nickel distribution in the different parts of *A. murale* is given in Table 1. The above-ground parts of plants (seeds and flowers) were more concentrated in Ni than the roots and stems: seeds and flowers contained 1.31% and 1.60% Ni respectively, while stems and roots contained 0.60 and 0.22% Ni respectively. The mixture of above ground parts of plants represented only 22.5% of the dry matter but contained 44.5% of the total Ni bio-accumulated by *A. murale*. These results were in agreement with the literature [4,38-39]. *A. murale* contains a large amount of Ni in its leaves at the flowering stage [4,9,12]. Hence, this stage was chosen for harvest. In this study, the above-ground parts were separated from the harvested plants and mixed. This mixture was considered as the best material for the leaching stage in order to test the Ni recovery process.

3.2. Preparation of *A. murale* leachate

The optimal leaching conditions previously determined [12] have been applied : leaching was run with a 15% solids concentration, a 0.5 M H₂SO₄ solution at 90°C for 120 min; it was followed by two stages of washing. The concentrations of carbon and metals measured in the leachate (L1), the washing waters (W2 and W3) and the globale leachate are presented in Table 2. Leachate L1 contained 69.6% of the Ni present in *A. murale*. This extraction rate was increased by two stages of washing. Indeed, 17.5% of the Ni content of the *A. murale* mixture was recovered from the first washing step (W1) and 6% from the second washing step (W2). A concentration of 1,230 mg Ni/l was measured in the global leachate which corresponded to a mean recovery of $94.7 \pm 3.3\%$. This value

1 was close to the one previously obtained of $97.0 \pm 6.8\%$ [12] and attested the
2 reproducibility of Ni recovery at the leaching stage.

3 Acid extraction is not selective to nickel and the global leachate contained other element
4 at high concentration (Table 3). Carbon content was particularly high, it corresponded to
5 the organic matter hydrolysis. Mg mass concentration was approximately the half of
6 nickel concentration. Fe and many elements were present as well: alkaline and alkaline
7 earth metals (Na, K, Ba, Ca, Mg), metals (in the decreasing order of mass concentrations:
8 Fe, Al, Mn, Zn, Co, Cr, Pb, Cd), metalloids (As) and other elements (C, P). All these
9 elements made it difficult to recover pure nickel, then several purification techniques
10 were tested.

11 3.3. Selective precipitation

12 Selective precipitation was run with the global leachate to separate nickel in the
13 hydroxide form. Precipitation of ferric hydroxides was expected at around pH 3.2 and
14 precipitation of nickel hydroxides around pH 8.4 [13]. During pH increase to 12.3, no
15 color change was observed but sludge formation was observed while the sodium
16 hydroxide was added from the pH 2 to pH 12.3. Sludge was filtered, neither Fe hydroxide
17 nor Ni hydroxide were detected. Fig. 1 shows the gradual removal of Ni during pH
18 increase. Only 11.9% of the Ni content of the global leachate was removed at pH 12.3.
19 Precipitation of nickel hydroxide did not occur as expected. Ni was removed with the
20 formation of a slight quantity of sludge of organic matter principally. This sludge formed
21 because of the coagulation/flocculation of organic matter when increasing pH.

22 It has been assumed that nickel was partly bound to organic matter, preventing the
23 precipitation of nickel hydroxide and by only raising pH it was not possible to precipitate

1 Ni and important quantity of organic matter Nickel could be bound to chelators e.g. low
2 molecular weight organic acids such as malate, citrate, histidine as it was in *A. murale*
3 tissues [17,40-41]. Then selective precipitation did not enable us to separate nickel from
4 the global leachate.

5 3.4. Electroplating

6 Nickel recovery by electroplating has been tested on the global original acid leachate. It
7 has been expected the production of pure metallic nickel on the cathode, following the
8 methods previously described [29-30]. During electroplating, the formation of a large
9 thick foam layer has been observed at the surface of the liquid. This foam was explained
10 by the presence of organic matter. Fig. 2 shows that the rate of Ni removal by
11 electroplating was only 3.5% after 120 min. At this stage, no visible deposit was detected
12 on the cathode. It has been concluded that the presence of organic matter and the bound
13 between nickel and organic matter inhibited nickel electroplating from the global
14 leachate.

15 3.5. Coagulation/flocculation

16 Given the high soluble carbon (C) (Table 3), it has been tried to remove dissolved organic
17 matter by coagulation/flocculation using ferric chloride at different pHs. Results are
18 shown in Fig. 3. At pH 2, 61.8% of DOC and 58.4% of Ni were removed from the
19 original global acid leachate. Increasing pH had little effect up to ca pH 10. From this
20 pH, removal rates drastically increased to reach more than 80% of DOC removal and
21 more than 85% of Ni removal. The removal rates of Ni and DOC against pH had the
22 same shape (Fig. 3). It has been assumed that the major part of Ni in the leachate was

1 bound to organic matter as in the plant. The complexes were not broken by acid
2 extraction. Coagulation/flocculation caused the simultaneous removal of Ni and DOC
3 which was not the desired effect. As a matter of fact, our objective was to remove DOC
4 to purify the global leachate in order to separate nickel in a distinct stage.

5 3.6. Solvent extraction followed by the electroplating from the purified extract

6 The solvent extraction was applied on the original global acid leachate. The results of Ni
7 extraction from *A. murale* leachate against pH by solvent extraction are presented in
8 Fig. 4. This figure shows that 86.8% of the Ni content was extracted from the aqueous
9 phase at pH 6.5. Fig. 4 also revealed that 88.8% of the Fe content and 99.2% of the Mg
10 content were also extracted from the leachate. Then, the transfer of metals from the
11 global leachate to the organic solution was not selective.

12 The recovery of nickel from the organic solvent to a strip solution (sulfuric acid solution)
13 was investigated. The effect of pH on Ni recovery was studied (Fig. 5). The results
14 showed that 94% of Ni and 98.5% of Mg content were recovered from the organic
15 solvent with a strip solution at pH 1.8 (0.031 M). In these conditions, Fe was not
16 extracted from the organic solvent. Fe remained in the organic solution to be treated and
17 recycled by contacting and mixing with a 2 M H₂SO₄ solution (O/A=1).

18 After separation from the organic extraction phase, the strip solution contained Ni and
19 Mg and had a final pH of 2. Electroplating of this solution was performed. Fig. 6 shows
20 that the concentrated aqueous solution of Ni produced by solvent extraction from the
21 plant can be recovered by electroplating to produce nickel cathode. Another untested
22 process could use selective precipitation to produce hydroxides of Ni after solvent
23 extraction. Fig. 7 presents a proposed detailed flowsheet of the process using solvent

1 extraction. The results showed that $97.8 \pm 0.95\%$ of the Ni content of the strip solution
 2 was recovered during the electroplating process and plated on the stainless cathode. A
 3 nickel metal deposition was observed. The mass balance of the Ni recovery using the
 4 C272 solvent extraction was presented in Table 4. On this table, one can see that 20.6% is
 5 lost in the process leachate after contact with the organic phase (Cyanex 272). Due to
 6 this, there is only 47.4 mg in the organic phase. From this, the process recover 43.1 mg in
 7 this strip solution which represents $72.4 \pm 6.4\%$ of the total Ni content from the *A. murale*
 8 leachate. Finally, this Ni was recovered onto the cathode. From this study, a recovery rate
 9 of 12.24 kg Ni/t of plant has been measured. Taking into account a unitary price of 21 \$
 10 Ni/kg Ni, potential revenues of 257 \$ per ton of plant treated (tpt) are estimated.

11 In Fig. 7, a flow sheet was presented and described the extraction of the Ni content of *A.*
 12 *murale* leachate by Cyanex 272 organic solution and the recovery of Ni as Ni cathode
 13 and the recycling of processed Cyanex 272 organic solution. The leachate with high Ni,
 14 Fe and Mg concentration is mixed with the solution SX (O / A = 6.6). The pH is raised to
 15 6.5. The sulfuric acid and caustic soda consumptions for the preparation of the leachate
 16 are evaluated to 398 kg H₂SO₄/tpt and 242 kg NaOH/tpt. Consequently, the costs for
 17 sulfuric acid and caustic soda can be roughly estimated to 32 \$/tpt and 110 \$/tpt,
 18 respectively, using unitary prices of 80 \$/t H₂SO₄ and 450 \$/t NaOH.

19 The treated leachate and the solution SX now charged with Ni, Fe and Mg are separated.
 20 The aqueous leachate is discarded. The organic solution SX, charged with Ni, Fe and Mg
 21 is mixed with a pH 1.7 strip solution (O / A = 1). Ni and Mg are extracted selectively
 22 from the SX organic solution to the strip solution (aqueous sulfuric acid solution). The
 23 SX solution, always concentrate with Fe was mixed with a 2 M solution of sulfuric acid

1 in order to removing Fe and the SX organic solution has been recycled in the process.
2 The strip solution, charged with Ni and Mg has been treated by electroplating. Ni is
3 recovered as cathode Ni plated. The strip solution is recycled into the process after
4 undergoing an adjustment of its pH.

5 **4. Conclusion**

6 This study on the recovery of Ni from *A. murale* leachate in order to producing Ni
7 cathode reveals the bounds between organics molecule and Ni into the leachate. Some
8 recovery technologies have been tested and selective precipitation and direct
9 electroplating have proved ineffective to break the complexes between Ni and organic
10 matter. The recovery of Ni from the total leachate has been achieved by solvent
11 extraction with a Cyanex 272 solution. A strip solution with Ni content was produced and
12 treated by electroplating process to produced Ni cathode with a recovery rate of $72.4 \pm$
13 6.4% . Complementary studies should focus on the treatment of the treated leachate and
14 the recycling of the used organic solvent solution.

15 **Acknowledgements**

16 This research was made possible through the financial participation of the following
17 government agencies; Ministère du Développement Économique de l'Innovation et de
18 l'Exportation du Gouvernement du Quebec, Natural Science and Engineering Research
19 Council of Canada (NSERC), the INPL (Nancy, France) and the Region Lorraine
20 (France). Technical help from Myriam Chartier, Margot Touvenin and Michelle
21 Bordeleau have been highly appreciated.

22

Références

- [1] R.R. Brooks, Plants that hyperaccumulate heavy metals, CAB International, Wallingford, England, 380 p., 1998.
- [2] S.M. Ghaderian, A. Mohtadi, R. Rahiminejad, R.D. Reeves, A.J.M. Baker, Hyperaccumulation of nickel by two *Alyssum* species from the serpentine soils of Iran, Plant Soil 293 (2007) 91-97.
- [3] S. Shallari, C. Scharz, A. Hasko, J.L. Morel, Heavy metal in soils and plants of serpentine and industrial sites of Albania, Sci. Total Environment 209 (1998) 133-142.
- [4] A. Bani, G. Echevarria, S. Sulçe, J.L. Morel, A. Mullai, *In-situ* phytoextraction of Ni by a native population of *Alyssum murale* on an ultramafic site (Albania), Plant Soil 293 (2007) 79-89.
- [5] Y.M. Li, R. Chaney, W. Brewer, R. Roseberg, J.S. Angle, A. Baker, R. Reeves, J. Nelkin, Development of a technology for commercial phytoextraction of nickel: economic and technical considerations, Plant Soil 249 (2003) 107-115.
- [6] A.J.M. Baker, R.R. Brooks, Terrestrial higher plants which hyperaccumulate metal elements ? A review of their distribution, ecology, and phytochemistry, Biorecovery 1 (1989) 81-126.
- [7] R.D. Reeves, A. Kruckeberg, N. Adigüzel, U. Krämer, Studies on the flora of serpentine and other metalliferous areas of western Turkey, South Afr. J. Sci. 91 (2001) 513-517.

- [8] C. Keller, C. Ludwig, F. Davoli, Thermal treatment of metal-enriched biomass produced from heavy metal phytoextraction, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 3359-3367.
- [9] R.L. Chaney, J.S. Angle, C.L. Blackhurst, C. Peters, Improved understanding of hyperaccumulation yields commercial phytoextraction and phytomining technologies, *J. Environ. Qual.* 36 (2007) 1429-1443.
- [10] A. Ljung, A. Nordin, Theoretical feasibility for ecological biomass ash recirculation: Chemical equilibrium behavior of nutrient elements and heavy metals during combustion, *Environ. Sci. Technol.* 31 (1997) 2499-2503.
- [11] B.W. Wood, R.L. Chaney, M. Crawford, Correcting micronutrient deficiency using metal hyper accumulators: *Alyssum* biomass as a natural product for nickel deficiency correction, *HortScience* 41 (2006) 1231-1234.
- [12] R. Barbaroux, N. Meunier, G. Mercier, V. Taillard, J.L. Morel, M.O. Simmonot, J.F. Blais, Chemical leaching of nickel from the seeds of the metal hyperaccumulator plant *Alyssum murale*, *Hydrometallurgy* 100 (2009) 10-14.
- [13] D. Couillard, G. Mercier, Précipitation sélectives des métaux solubilisés biologiquement de boues aérobies d'épuration, *Can. J. Chem. Eng.* 70 (1992) 1021-1029 (in French).
- [14] J.F. Blais, Z. Djedidi, R. Ben Cheikh, R.D. Tyagi, G. Mercier, Metals precipitation from effluents – A review, *Pract. Period. Toxic Hazard. Radioactive Waste Manag.* 12 (3) (2008) 135-149.

- [15] U. Krämer, G.W. Grime, J.A.C. Smith, A.J.M. Baker, Micro-PIXE as a technique for studying nickel localization in leave of the hyperaccumulator plant *Alyssum lesbiacum*, *Plant Physiol.* 130 (1997) 346-350.
- [16] U. Krämer, I.N. Talke, M. Hanikenne, Transition metal transport, *FEBS Lett.* 581 (2007) 2263–2272.
- [17] E. Montargès-Pelletier, V. Chardot, G. Echevarria, L.J. Michot, A. Baer, J.L. Morel, Identification of nickel chelators in three hyperaccumulating plants: an X-ray spectroscopic study, *Phytochem.* 69 (2008) 1695-1709.
- [18] E. Lefebvre, B. Legube, Coagulation-flocculation by ferric chloride of some organic compounds in aqueous solution, *Water Res.* 27 (1993) 433-447.
- [19] F. Julien, B. Güeroux, M. Mazet, Comparison of organic compounds removal by coagulation-flocculation and by adsorption onto preformed hydroxide flocs, *Water Res.* 28 (1994) 2567-2574.
- [20] N. Valentin, Construction d'un capteur logiciel pour le contrôle automatique du procédé de coagulation en traitement d'eau potable, Ph.D. thesis, Université de Compiègne, Compiègne, France, 155 p., 2000 (in French).
- [21] P.E. Tsakiridis, S.L. Agatzini, Process for the recovery of cobalt and nickel in the presence of magnesium from sulfate solutions by Cyanex 272 and Cyanex 302, *Min. Eng.* 17 (2004) 913-923.
- [22] P.E. Tsakiridis, S.L. Agatzini, Process for the recovery of cobalt and nickel in the presence of magnesium and calcium from sulfate solutions by Versatic 10 and Cyanex 272, *Min. Eng.* 17 (2004) 535-543.

- [23] B. Ramachandra Reddy, D. Neela Priya, K.H. Park, Separation and recovery of cadmium (II), cobalt (II) and nickel (II) from leach liquors of spent Ni-Cd batteries using phosphorus based extractants, *Sep. Purif. Technol.* 50 (2006) 161-166.
- [24] D.S. Flett, Chemistry of nickel-cobalt separation, *Extractive metallurgy of nickel*, Soc. Chem. Ind. (1987) 76-97.
- [25] D.S. Flett, Solvent extraction in hydrometallurgy: the role of organophosphorus extractants, *J. Organometal. Chem.* 690 (2005) 2426-2438.
- [26] S. Donegan, Direct solvent extraction of nickel at Bulong operations, *Min. Eng.* 19 (2006) 1234-1245.
- [27] J.S. Preston, Solvent extraction of cobalt and nickel by organo-phosphorus acids, *Hydrometallurgy* 9 (1982) 115-133.
- [28] M. Cox, D. Flett, Modern extractants for copper, cobalt and nickel, *Chem. Ind.* 16 (1987) 188-193.
- [29] C. Lupi, M. Pasqueli, Electrodeposition of Ni-Co alloys: the effect of process parameters on energy consumption, *Min. Eng.* 14 (2001) 1403-1410.
- [30] A. Bai, C. Hu, Effects of electroplating variables on the composition and morphology of nickel-cobalt deposits plated through means of cyclic voltammetry, *Electrochimica Acta* 47 (2002) 3447-3456.
- [31] R.P. Moskalyk, A.M. Alfantazi, Nickel laterite processing and electrowinning practice, *Min. Eng.* 15 (2002) 593-605.

- [32] P. Drogui, J.F. Blais, G. Mercier, Review of electrochemical technologies for environmental applications, *Recent Patent Eng.* 1 (2007) 257-272.
- [33] C. Lupi, M. Pasqueli, Electrolytic nickel recovery from lithium-ion batteries, *Min. Eng.* 16 (2003) 537-542.
- [34] C. Lupi, M. Pasqueli, A. Dell'Era, Studies concerning nickel electrowinning from acidic and alkaline electrolytes, *Min. Eng.* 19 (2006) 1246-1250.
- [35] J.F. Blais, S. Dufresne, G. Mercier, Procédés de récupération suite à la lixiviation des métaux, *Revue Sci. Eau* 12 (4) (1999) 689-713 (in French).
- [36] V. Taillard, G. Mercier, J.F. Blais, J.L. Morel, M.O. Simonnot, Élaboration d'un procédé hydrométallurgique industriel en vue de la récupération du nickel présent dans la plante *Alyssum murale*, Research report no. R-894, INRS-ETE, Université du Québec, Québec, QC, Canada, 157 p., 2006 (in French).
- [37] American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA), Water Environment Federation (WEF), Standard methods for the examination of water and wastewater, 20th Edition, 1015 Fifteenth Street, NW, Washington, DC, 1999.
- [38] S. Shallari, Disponibilité du nickel du sol pour l'hyperaccumulateur *Alyssum murale*, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, France, 98 p., 1997 (in French).
- [39] C.L. Broadhurst, R.L. Chaney, J.C. Angle, E. Erbe, Nickel localization and response to increasing Ni soil levels in leaves of the Ni hyperaccumulator *Alyssum murale*, *Plant Soil* 265 (2004) 225-242.

- [40] U. Krämer, J.D. Cotter-Howells, J.M. Charnock, A.J.M. Baker, Free histidine as a metal chelator in plants that accumulate nickel, *Nature* 379 (1996) 635-638.
- [41] U. Krämer, L. Keerke, The role of free histidine in xylem loading of nickel in *Alyssum lesbiacum* and *Brassica juncea*, *Plant Physiol.* 131 (2003) 716-724.

Figure list

- Fig. 1. Rate of nickel removal against pH as a response of sodium hydroxide addition to precipitate nickel hydroxide from the global leachate of *Alyssum murale*. Initial conditions: $[pH]_i = 1.36$ and $[Ni]_i = 1,100$ mg/l.
- Fig. 2. Rate of nickel removal from the global leachate of *Alyssum murale* by electroplating. Initial conditions: $[pH]_i = 2$; $[Ni]_i = 938$ mg/l; $[Mg]_i = 463$ mg/l; $I = 320$ A/m²; voltage = 2,6 V. Symbols: (●) Ni.
- Fig. 3. Rate of nickel and DOC removal from the global leachate of *Alyssum murale* by coagulation/flocculation with ferric chloride as a function of pH. Initial conditions: $[pH]_i = 1.0$; $[Ni]_i = 1226$ mg/l; $[C]_i = 15,826$ mg/l. Symbols: (●) Ni; (○) DOC.
- Fig. 4. Rate of nickel, iron and magnesium removal from the global leachate of *Alyssum murale* by solvent extraction using Cyanex 272 as a function of pH. Initial conditions: $[pH]_i = 1.1$; $[Ni]_i = 1,145$ mg/l; $[Mg]_i = 710$ mg/l; $[Fe]_i = 195$ mg/l. O/A ratio = 6.6. Symbols: (●) Ni; (○) Mg; (▲) Fe.
- Fig. 5. Nickel and magnesium removal by solvent extraction using the Cyanex 272 solution against pH. $[pH]_i = 2$; $[Ni]_i = 140$ mg/l; $[Mg]_i = 85.1$ mg/l; $[Fe]_i = 3.31$ mg/l. O/A ratio = 1.0. Symbols: (●) Ni; (○) Mg; (▲) Fe.
- Fig. 6. Nickel electroplating from the final aqueous phase. Initial conditions: $[pH]_i = 2$; $[Ni]_i = 131 \pm 3$ mg/l; $[Mg]_i = 87.0 \pm 3.2$ mg/l; $[Fe]_i = 0.38 \pm 0.23$ mg/l; Current density = 330 A/m²; voltage = 3 V.
- Fig. 7. Complete process flowsheet of the *Alyssum murale* leachate treatment by solvent extraction and nickel electrowinning.

Table 1

Table 1 Distribution of nickel in the different parts of *Alyssum murale* harvested at the flowering stage (2007)

Plant			Nickel		
Parts	Mass (g)	Mass fraction (%)	Concentration (mg/g of dry weight)	Mass (g)	Mass fraction (%)
Roots	55	12.1	2.20 ± 0.0	0.12 ± 0.00	3.4
Stems	298	65.4	6.1 ± 0.2	1.80 ± 0.05	51.8
Seeds	32	7.0	13.1 ± 0.2	0.42 ± 0.01	12.2
Flowers	71	15.5	16.0 ± 0.5	1.14 ± 0.03	32.6
Mixture ^a	103	22.5	15.0 ± 0.5	1.55 ± 0.05	44.5

^a Mixture of seeds and flowers of *A. murale*.

Table 2

Table 2 **Composition of the leachate produced from *Alyssum murale***

Leachate	Leaching steps	Washing steps	Concentration (mg/l)						
			C	Co	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni
L1	1		24,800	1.2	0.15	193	901	4.6	1,840
W1		1	8,600	0.5	0.21	135	340	1.7	696
W2		1	4,100	0.2	0.17	116	152	0.8	307
Global	1	2	15,800	0.8	0.27	172	597	3.1	1,230

Table 3

Table 3 Detailed composition of the global leachate produced from *Alyssum murale*

Elements	Concentration (mg/l)
Al	52.9 ± 5.1
As	0.28 ± 0.1
Ba	0.55 ± 0.1
C	$14,642 \pm 591$
Ca	577 ± 38
Cd	0.02 ± 0.001
Co	0.73 ± 0.04
Cr	0.31 ± 0.08
Cu	0.1 ± 0.03
Fe	203 ± 36
K	474 ± 35
Mg	574 ± 40
Mn	2.8 ± 0.5
Na	3.5 ± 0.6
Ni	$1,166 \pm 79$
P	227 ± 36
Pb	0.19 ± 0.1
Zn	2.7 ± 0.2

Table 4

Table 4 Mass balance of nickel recovery using Cyanex 272

Solutions	Volume (l)	Ni conc. (mg/l)	Ni mass (mg)	Ni recovery (%)
Leachate	0.05	1,200 $\pm$ 80	59.8 $\pm$ 4.0	100.0 $\pm$ 0.0
Process leachate	0.05	248 $\pm$ 53	12.4 $\pm$ 2.7	20.6 $\pm$ 3.2
Load solvent	0.33	144 $\pm$ 4	47.4 $\pm$ 1.4	79.4 $\pm$ 3.2
Strip solution	0.33	131 $\pm$ 3	43.1 $\pm$ 0.9	72.4 $\pm$ 6.4

Figure 1

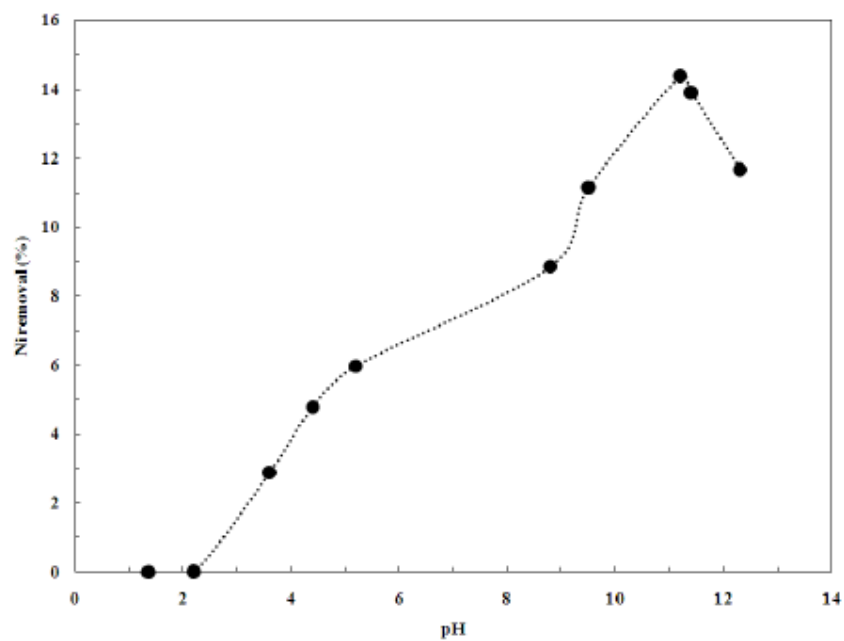


Figure 2

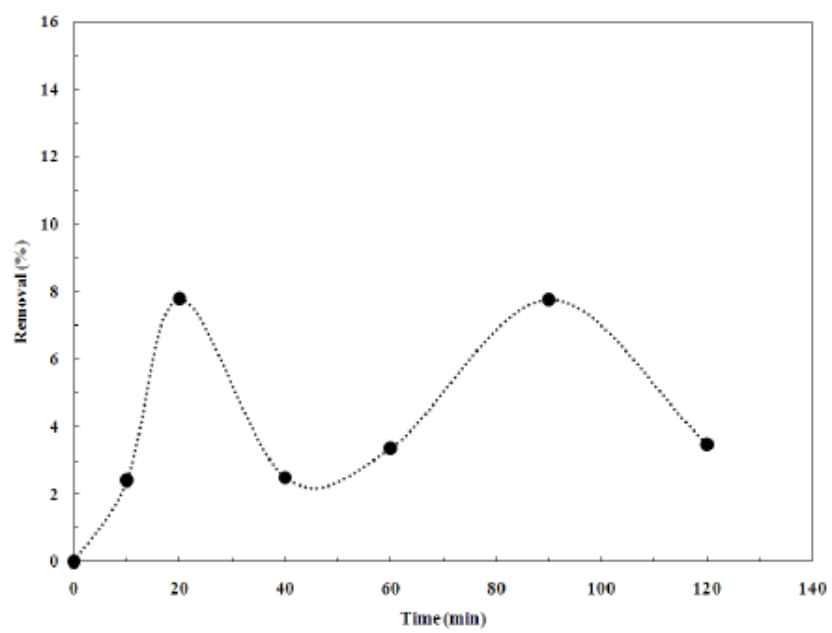


Figure 3

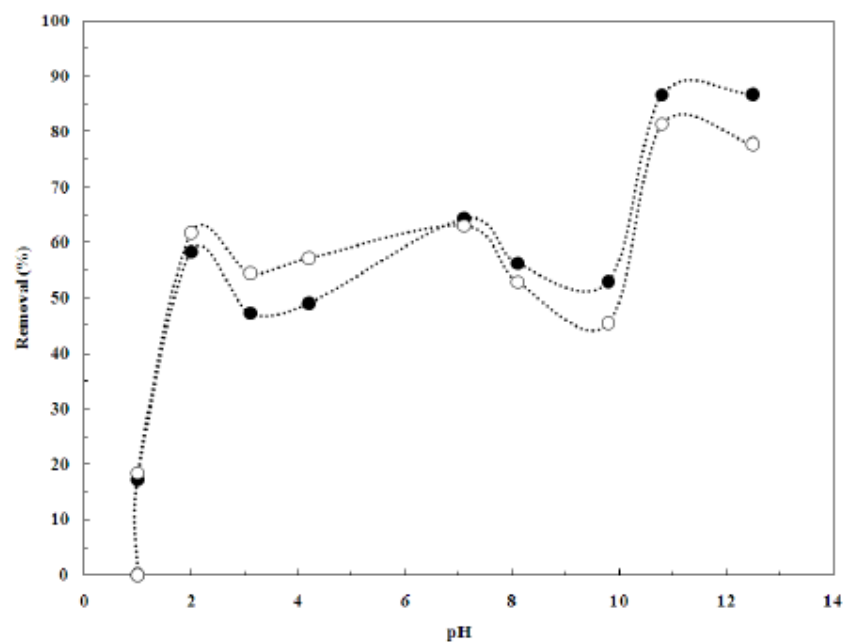


Figure 4

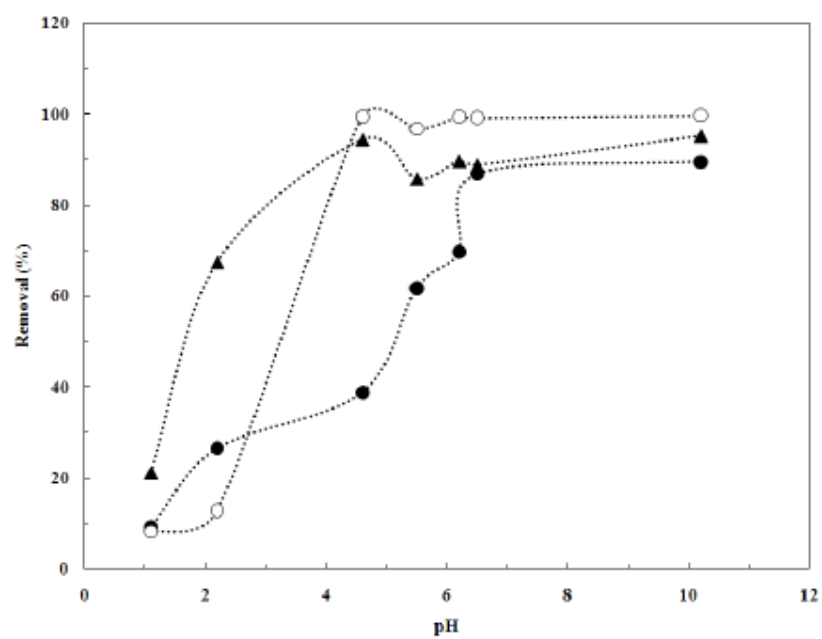


Figure 5

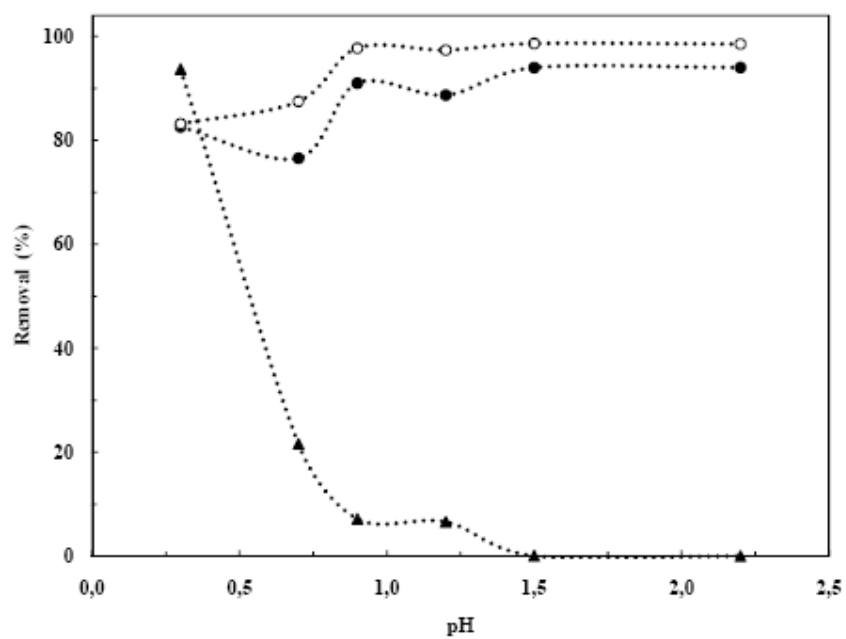


Figure 6

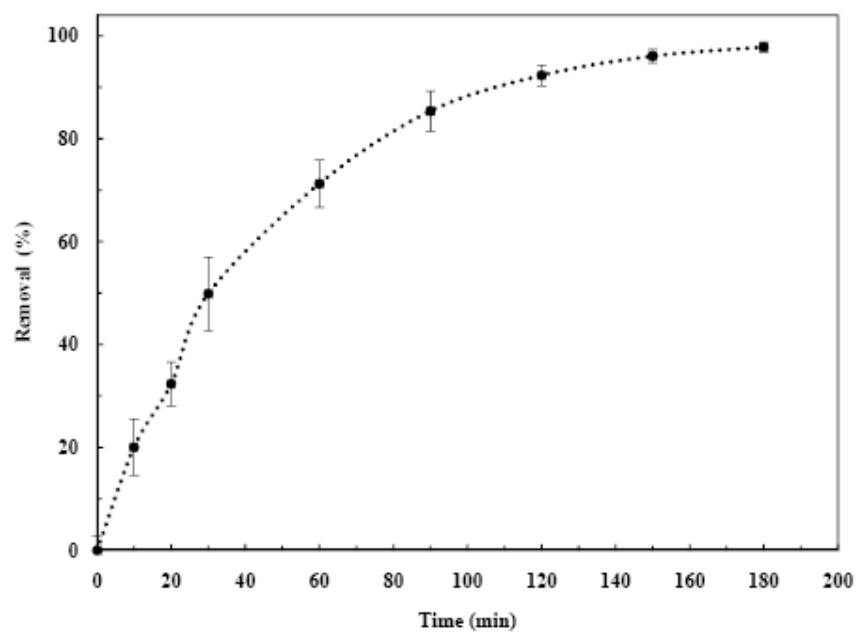
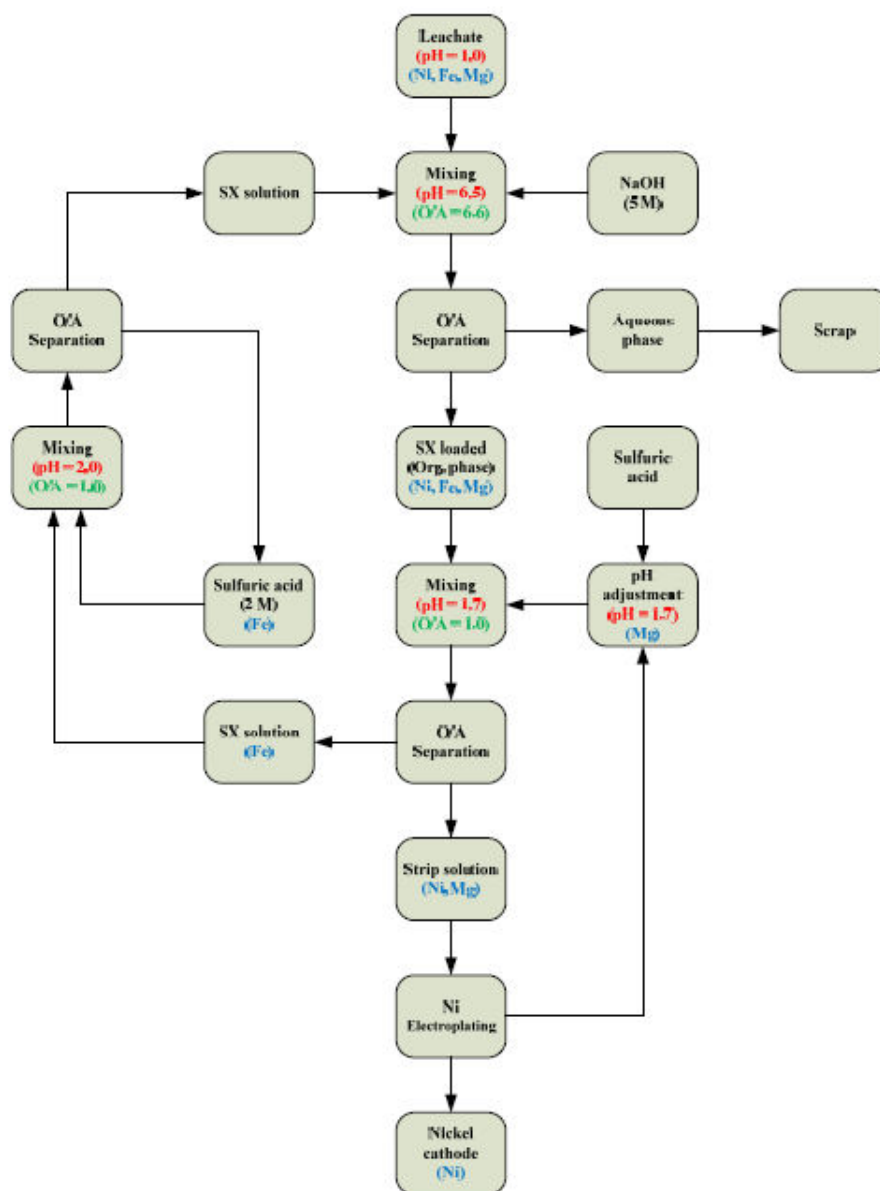


Figure 7



**AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur Pierre LE CLOIREC, Professeur, ENSC, Rennes

Monsieur Roland LEDUC, Professeur, Université de Sherbrooke, Canada

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur BARBAROUX Romain

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

**"Développement d'un procédé hydrométallurgique de récupération du nickel à partir de
la plante hyperaccumulatrice *Alyssum murale*"**

en vue de l'obtention du titre de :

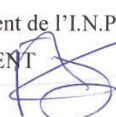
DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « Génie des procédés et des produits »

Fait à Vandoeuvre, le 29 novembre 2010

Le Président de l'I.N.P.L.,

F. LAURENT



NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANDOEUVRE CEDEX

Résumé : Cette recherche s'inscrit dans le contexte de la conception d'une filière originale comprenant la phytoextraction du nickel par la plante hyperaccumulatrice *Alyssum murale*, endémique des sols de serpentine d'Albanie et de sa valorisation de ce nickel, l'objectif étant d'arriver à un produit à haute valeur ajoutée. Les sols de serpentine peuvent être considérés comme une ressource secondaire. Ils contiennent des concentrations élevées en nickel mais à des teneurs insuffisantes pour être exploités par l'industrie minière. La plante *Alyssum murale* peut extraire et concentrer le nickel dans ses tissus. Le nickel présent dans la biomasse a pu être solubilisé quasiment totalement à l'acide sulfurique, en réacteur fermé puis à contre-courant en trois étapes. Cette lixiviation a produit une solution contenant du nickel lié à des molécules organiques ainsi que d'autres métaux et composés organiques. Les procédés de raffinage directs comme la précipitation sélective ou l'électroplaquage n'ont pas permis d'isoler le nickel. Deux voies ont été explorées : (i) l'extraction par un solvant organique sélectif du nickel (Cyanex 272) suivie d'une contre extraction par une solution aqueuse et électrodéposition et (ii) la cristallisation d'un sel double à partir du lixiviat préparé après incinération de la biomasse. La première voie a permis d'obtenir le nickel métal sous forme de cathode, la seconde a conduit au sel double sulfate de nickel et d'ammonium. Les produits ont été caractérisés par différentes techniques. Une étude technico-économique a montré le fort potentiel économique de la production de sel double.

Mots clés : phytoextraction, *Alyssum murale*, nickel, lixiviation, électrodéposition, cristallisation, sel de sulfate double de nickel et d'ammonium

Abstract: This research has been done in the context of the design of an original method aiming at obtaining high added value products of nickel, combining phytoextraction and valorization. Phytoextraction is conducted with the hyperaccumulating plant *Alyssum murale*, endemic species of serpentine soils in Albania. Serpentine soils can be considered as secondary resources: they contain high concentrations of nickel, which are not high enough for conventional mining techniques. The plant *Alyssum murale* can extract and concentrate nickel in its tissues. Nickel present in the biomass could be almost totally solubilized in batch reactor and with a 3 step countercurrent process. This leaching produced a solution containing nickel bound to organic molecules and other metals and organic compounds as well. Direct separation processes (e.g. selective precipitation and electrowinning) did not enable us to obtain nickel. Two methods have been investigated: (i) extraction by an organic nickel –selective solvent (Cyanex 272), extraction by an aqueous solution and electrowinning and (ii) crystallization of a double salt, nickel ammonium sulfate, from a leaching solution obtained from biomass ashes. Nickel products were characterized by different techniques. A technico-economical study showed the high commercial potential of the double salt production.

Keywords: Phytomining, *Alyssum murale*, nickel, leaching, electrowinning, crystallization, double salt nickel ammonium sulfate