

Exploitation du diagramme de phases $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ - HNO_3 - H_2O : cristallisation de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

R. Metz, R. Tenu, M. Elkhatib, H. Delalu et J.J. Counioux

Laboratoire Hydrazines et Procédés, UMR 5179 UCB Lyon 1-CNRS-ISOCHEM (SNPE), bâtiment Berthollet (731) 3ème étage, 43 Boulevard du 11 novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex, France
e-mail : metz@univ-lyon1.fr

Abstract. From solubility measurements, we have determined two invariants at 25 and 40°C. The study of the $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ - HNO_3 - H_2O phase diagram shows that from a small composition difference there are three ways to lead to nickel hexahydrate crystals.

Résumé. A partir de mesures de solubilité, nous avons déterminé les deux invariants isothermes à 25 et 40°C. L'étude du diagramme de phases $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ - HNO_3 - H_2O montre ainsi trois cheminements indépendants de cristallisation de l'hexahydrate de nickel à partir d'un faible écart de composition.

1 INTRODUCTION

Le nitrate de nickel, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, est produit industriellement en attaquant à chaud par des solutions concentrées d'acide nitrique des briquettes de nickel métallique pur. Lorsque le métal est entièrement oxydé, les solutions sont refroidies de façon à provoquer la cristallisation et la précipitation du sel. Ce dernier est alors séparé de ses eaux mères par différentes techniques comme l'essorage ou la filtration sur filtre presse.

Une telle description du procédé est relativement simple. Mais elle masque la complexité induite par la manipulation annuelle de plusieurs dizaines de milliers de tonnes. Ainsi selon les qualités des matières premières utilisées, les conditions de précipitation sont légèrement modifiées et peuvent aboutir à des états de cristallisation différents. Or ces derniers conditionnent le transport et l'utilisation ultérieure des produits commercialisés.

Nous avons donc étudié les différents processus de précipitation susceptibles de se manifester lorsque les compositions des solutions mères sont légèrement modifiées au gré des aléas de production. Nous montrons, à partir de l'exploitation du diagramme de phases relatif au ternaire $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ - HNO_3 - H_2O , que plusieurs cheminements de cristallisation coexistent et doivent être maîtrisés afin de contrôler la production industrielle de ces sels.

2 RÉSULTATS ET DISCUSSION

Nous avons réalisé plusieurs solutions composées de 100g d'hexa-hydrate de nitrate de nickel (6) et d'acide nitrique concentré. Les mélanges sont maintenus dans des conditions pratiquement isothermes et les écarts de température, de l'ordre de quelques centièmes de degrés, sont représentés en fonction de la composition globale du système. On étudie ainsi les effets thermiques associés aux transformations du système lorsque sa composition est modifiée grâce à des additions contrôlées d'eau. Pour certaines quantités critiques, nous avons observé une évolution de quelques centièmes de degré des mélanges. Ces discontinuités traduisent l'apparition ou la disparition d'une phase dans la solution et sont une mesure directe des enthalpies de dilution ou de dissolution (Analyse Thermique Isopléthique [1][2]). Ces mesures ont permis de préciser les courbes de solubilités de l'hexahydrate et du tétrahydrate de nitrate de nickel et de déterminer les coordonnées de deux invariants isothermes à 25 et 40°C. (Figure 1 et tableau 1)

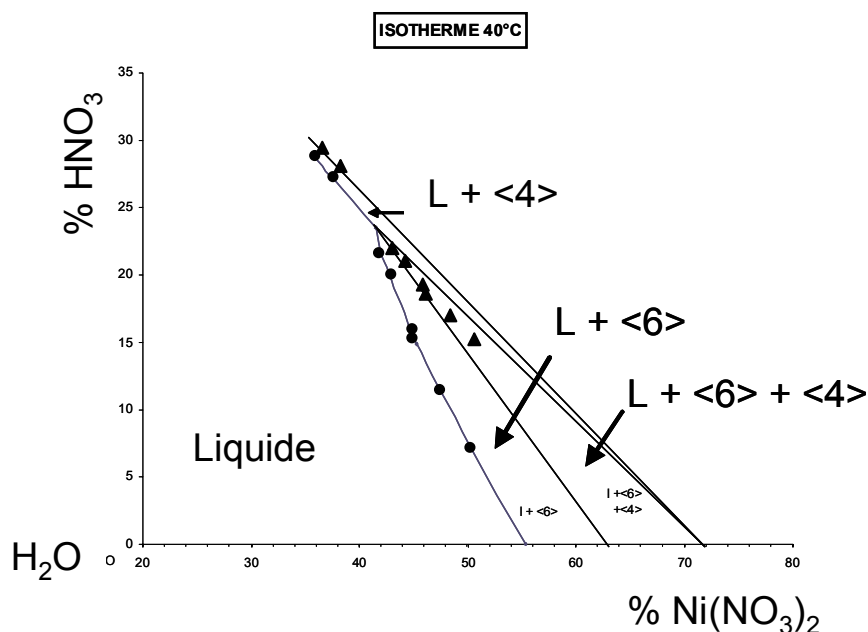


Figure 1. Coupe isotherme expérimentale à 40°C du système ternaire $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$. (les points expérimentaux apparaissent sous la forme de points ou de triangles).

Tableau 1. Coordonnées de trois points caractéristiques de la ligne monovariante 6/4. (L'invariant A provient du diagramme binaire [3-5]) {6 et 4 désignent respectivement l'hexahydrate et le tétrahydrate de nickel}.

Points	T (°C)	%wt. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	%wt. HNO_3
A	55	60.5	0
B	40	41.5	23.5
C	25	16.0	52.5

La connaissance de ces points permet d'estimer l'invariant à 20°C, température moyenne d'un atelier de production (figure 2).

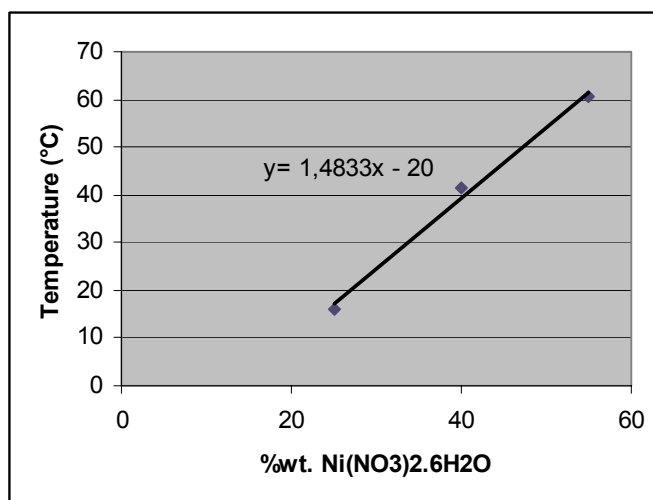


Figure 2. Détermination de la courbe monovariante délimitant l'équilibre 4/6.

L'obtention de cette série de points relatifs à l'intersection des courbes monovariantes délimitant l'équilibre 6/4 du diagramme polythermique avec les isothermes 55, 40, 25 et 20°C permet de tracer le digramme polythermique par une projection du diagramme polythermique sur le plan des compositions en ne faisant intervenir que la courbe monovariante qui traduit l'équilibre du nitrate de nickel hexahydraté et tétrahydraté.

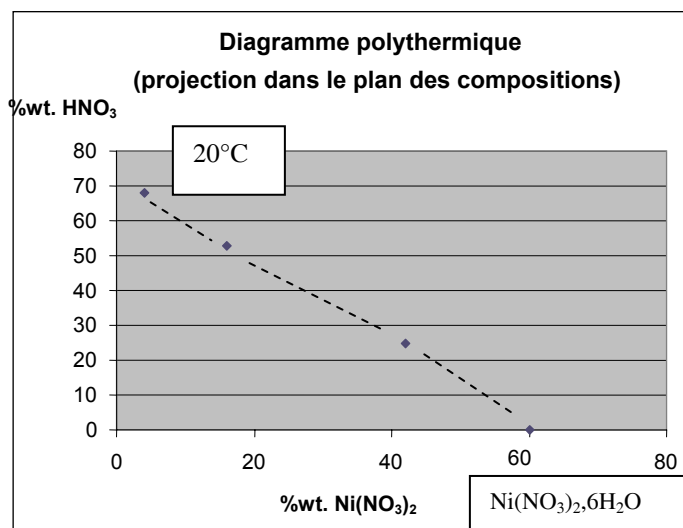


Figure 3. Courbe monovariante relative à l'équilibre des nitrate de nickel hexahydraté et tétrahydraté avec le liquide saturée. Le digramme polythermique est observé de telle manière que l'axe des températures est perpendiculaire au plan de la feuille.

La figure 3 permet de distinguer trois régions distinctes de précipitation : x, y et z. Elles ont été schématisées sur la figure 4. (x se localise dans le domaine d'équilibre Liquide + <6> tandis que y et z se situent dans le domaine d'existence Liquide + <6> + <4>).

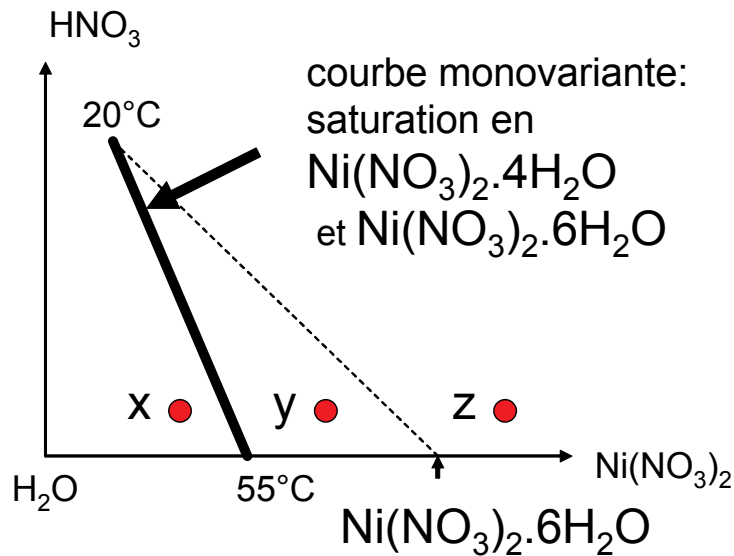


Figure 4. Schéma précisant les trois zones de précipitation.

A partir d'un liquide dont la composition se situe dans la zone x nous prévoyons la précipitation d'hexahydrate de nickel et un enrichissement concomitant du liquide en acide nitrique conformément au cheminement reporté sur la figure 5.

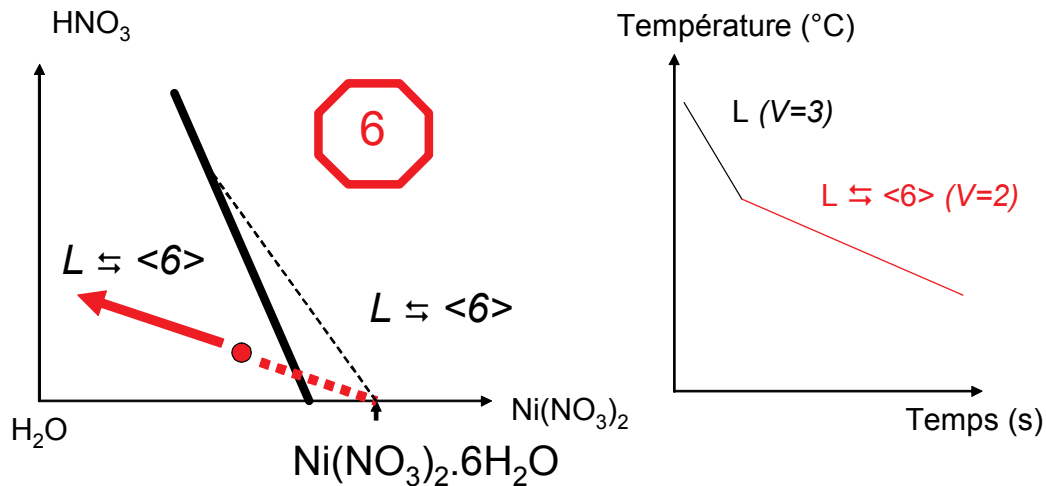


Figure 5. Schéma de l'évolution de la composition d'un liquide dont la composition initiale (matérialisé par un rond plein) se situe dans la zone x (voir Figure 4).

Un liquide dont la composition se situe dans la cristallisation du tétrahydrate de nickel, présentera une évolution bien différente de sa composition durant la précipitation. Les premiers cristaux sont tétrahydratés et la composition du liquide évolue jusqu'à la courbe monovariante où il y a cristallisation simultanée de tétrahydrate et d'hexahydrate (Figure 6).

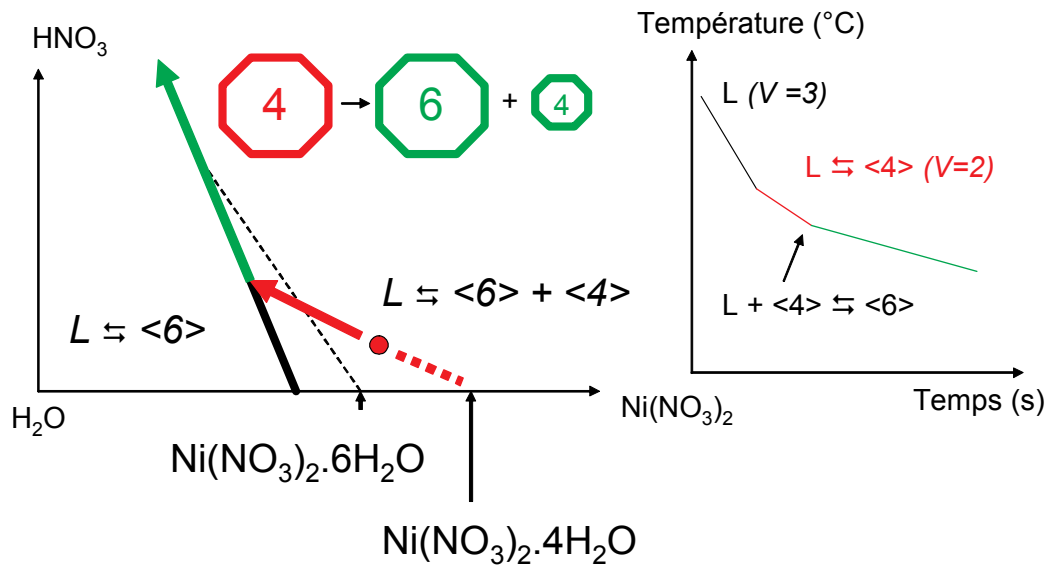


Figure 6. Schéma de l'évolution de la composition d'un liquide dont la composition initiale (matérialisé par un rond plein) se situe dans la zone z (Figure 4).

Enfin un mélange liquide situé dans la zone z précipite d'abord des cristaux de tétrahydrates, puis simultanément de l'hexahydrate et enfin uniquement de l'hexahydrate (Figure 7). Dans ce dernier cheminement, il y a disparition du tétrahydrate formé.

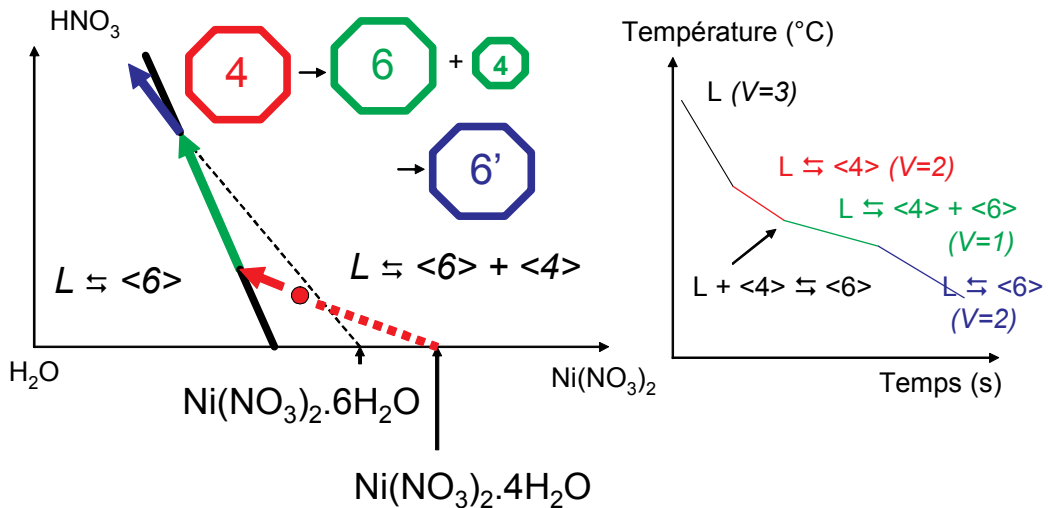


Figure 7. Schéma de l'évolution de la composition d'un liquide dont la composition initiale (matérialisé par un rond plein) se situe dans la zone y (Figure 4).

3 CONCLUSION

L'étude de la suite des transformations chimiques induites par le refroidissement de solutions homogènes dont la composition oscille autour de l'hexahydrate de nitrate de nickel a permis de définir trois cheminements caractéristiques. Ces cheminements caractérisent des histoires de cristallisation différentes. Elles sont déterminées par des modulations de la composition initiale de la solution à refroidir. En effet, un faible écart de composition entraîne soit la précipitation directe de la phase recherchée : le nitrate de nickel hexahydraté, soit une cristallisation intermédiaire de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ suivie de celle de la phase recherchée, soit enfin, un début de cristallisation de tétrahydrate suivie de l'apparition simultanée de tétrahydrate et d'hexahydrate.

Remerciements

Nos remerciements vont à J. Bigotte, S. Pontevichi et S. Blanc étudiants en maîtrise et en DEA de chimie à l'Université Claude Bernard-Lyon1 ainsi qu'à Jacques Berthet, Ingénieur CNRS, pour sa grande expérience de l'A.T.I. et au temps qu'il a consacré à former les étudiants à la technique.

Références

- [1] Berthet J., Saïd J. et Counioux J.-J., "Etude des Equilibres Solide-Liquide par Thermométrie Quasi-isotherme", XVII^{èmes} Journées d'Etudes des Equilibres entre Phases, Utrecht (NL), April 1991, Ed: H.A.J. Oonk (University of Utrecht, 1991) pp. 195-198
- [2] Berthet J. et Counioux J.-J., French Patent B.F. n° 9 313 492, UCBL, 4 Novembre 1993
- [3] Pouillen P. et Saurel J., *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* **256** (1963) 1740-3
- [4] Weigel D., Thèse, Université Paris Jouve, « Contributions à la décomposition du nitrate de nickel hexahydraté », 1960