

### 111. Note sur l'obtention, par voie électrolytique, d'un nickel très pur à partir d'alliages

par G. G. Monselise.

(28. V. 39.)

Au cours de recherches visant à la récupération, par voie électrolytique, de nickel très pur à partir des déchets de fabrication, nous avons fait quelques observations d'ordre scientifique, que nous communiquons ci-après.

Il est bien connu que le raffinage électrolytique du nickel présente un certain nombre de difficultés. Celles-ci augmentent encore lorsque, au lieu de partir d'un nickel brut à composition assez constante, on met en oeuvre des matériaux métalliques à composition variable: déchets d'alliages riches en nickel, déchets d'anodes, etc.

Si l'on était en présence de cas limites, où l'on aurait à tenir compte seulement d'impuretés métalliques plus nobles ou moins nobles que le nickel (selon la série des tensions), la séparation pourrait être relativement aisée. Il ne serait cependant pas possible de négliger complètement ces impuretés, car elles agissent toujours par leur masse, quand elles sont insolubles, sur la désagrégation des anodes, et, quand elles sont solubles, sur la qualité du dépôt cathodique. Il importe de rappeler en outre que les phénomènes de passivation (ennoblissement du matériel anodique) peuvent réduire considérablement le rendement du courant.

Après une série d'études préliminaires, nous avons pu mettre au point les conditions qu'il convient d'adopter pour obtenir un nickel très pur en partant de matériaux métalliques, il est vrai assez riches en nickel (teneur en nickel supérieure à 60%). Voici, très sommairement relatées, quelques indications sur le procédé mis en oeuvre et les résultats qu'il a donnés.

Le procédé comporte des opérations qui peuvent être groupées en trois phases essentielles:

- I) Dissolution anodique complète du matériel nickelifère;
- II) Elimination des ions de fer et de cuivre;
- III) Dépôt d'un nickel très pur.

#### I.

On effectue l'attaque dans une cellule dont le fond est constitué par une anode en graphite. Sur l'anode, on dispose le matériel à attaquer. La cathode est une plaque en plomb, percée de nombreux trous et placée à 5 cm. au-dessus de l'anode. Au centre de la cathode passe un agitateur en verre, dont la tâche est de renouveler continuellement la couche d'électrolyte en contact avec le matériel anodique.

Au début, l'électrolyte est formé par une solution d'acide sulfurique à  $p_H = 0$ ; ensuite l'opération en régime comporte l'emploi d'un électrolyte épuisé, dont la teneur en Ni est d'environ 10 gr. au litre; le  $p_H$  de l'électrolyte, qui est voisin de 6, doit être abaissé à 0 avant de commencer l'attaque.

La tension aux bornes est de 3 volts et la densité de courant reconne la meilleure atteint 10 A/dm<sup>2</sup>. La température de la cellule est maintenue vers 60°. Dans ces conditions, les rendements du courant sont de 80—85%.

En procédant ainsi, on réalise une dissolution complète de l'alliage. La plus grande partie du cuivre se dépose à la cathode, sur laquelle il s'écaille en grande partie, parce que les conditions favorables à l'attaque sont défavorables à un dépôt compact et adhérent du cuivre. Le nickel s'accumule en solution avec les métaux moins nobles. Dans les boues anodiques, on trouve quelques impuretés plus nobles que le cuivre et tout le plomb sous forme de bioxyde et de sulfate de plomb, ce dernier provenant de la réaction de l'acide sulfurique sur le bioxyde de plomb.

Un contrôle rigoureux du  $p_H$ , effectué au moyen d'une électrode à quinhydrone, permet de suivre l'opération afin d'empêcher le  $p_H$  de s'élever au-dessus de 0 pendant l'attaque. Dans ces conditions de  $p_H$ , on évite le dépôt du nickel tout en empêchant une passivation de ce métal.

## II.

Pour éliminer le fer, on traite l'électrolyte par une quantité de pyrolusite strictement nécessaire à l'oxydation des ions de fer présents, et l'on neutralise peu à peu l'acide sulfurique en agitant à chaud (95—100°), en présence de carbonate de calcium, cela jusqu'à réaction neutre au lacmoïde. On parvient de cette façon à précipiter tout les ions de fer sous forme de carbonate basique, qui se convertit bientôt en hydrate, de même que les ions de zinc et des autres métaux plus électronégatifs, éventuellement présents en solution. Ainsi l'acide sulfurique est éliminé sous forme de sulfate de calcium, dont on se débarrasse, ainsi que du cuivre et des autres corps précipités (notamment PbSO<sub>4</sub>), par une filtration. L'électrolyte ne contient plus alors que de très petites quantités de cuivre, que l'on fait disparaître aisément par ébullition de la solution sur de la grenaille d'aluminium ou de nickel pur.

Arrivé à ce point, il convient de soumettre l'électrolyte, neutralisé et purifié, au contrôle analytique suivant: un échantillon, acidulé et additionné d'une solution de sulfocyanure, ne doit pas révéler de traces de fer; sur un autre échantillon, acidifié par l'acide acétique, on ne doit pas trouver de traces de cuivre dosables iodométriquement.

## III.

L'électrolyse finale a lieu à chaud (75—90°) entre anodes de graphite et cathodes de nickel pur; l'électrolyte est agité énergiquement par un barbotage d'air comprimé. La densité du courant dans la cathode est maintenue entre 6 et 8 A/dm<sup>2</sup>.

Dans ces conditions, la tension mesurée aux bornes est de 3 volts.

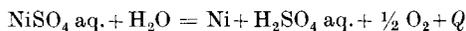
Il nous a paru intéressant de comparer cette valeur avec celle que l'on peut calculer par la relation:

$$E = e + ir$$

dans laquelle  $E$  (en volt) est la tension totale,  $e$  (en volt) la tension de polarisation et  $ir$  la tension ohmique pour l'intensité  $i$  et la résistivité  $r$ . La tension de polarisation se calcule par la règle de *Thomson*:

$$e = \frac{Q}{2 \cdot 23}$$

dans laquelle  $Q$  est la tonalité thermique (en Cal.) de la réaction résultante:



En partant des chaleurs de formation  $\text{NiSO}_4 \text{ aq.} = 229 \text{ Cal.}$ ,  $\text{H}_2\text{O} = 69 \text{ Cal.}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ aq.} = 210 \text{ Cal.}$ , on trouve, pour  $Q$ ,  $-88,6 \text{ Cal.}$  et pour  $e$  1,9. D'autre part, la distance entre les électrodes étant de 3 cm., la densité moyenne du courant 7 A/dm<sup>2</sup>, la résistance de l'électrolyte (contenant initialement 150 gr.  $\text{NiSO}_4$  par litre) de 3 ohms, on obtient, pour  $ir$ , 0,71 volt; soit au total, pour  $E$  2,6 volt. La valeur plus élevée qui a été observée provient sans doute des conditions de concentration différentes réalisées au cours de l'électrolyse (variations de la résistivité, polarisation de concentration, etc.).

Il est évident qu'en électrolysant avec des anodes insolubles, le  $p_{\text{H}}$  descendrait rapidement des valeurs 5,8—6,5, — convenant à un bon dépôt de nickel —, à des valeurs trop basses, auxquelles il commencerait à se dégager de l'hydrogène à la cathode, circonstance qui provoque une chute notable des rendements du courant. Or on ne peut songer à tamponner une acidité qui est susceptible de varier entre des limites très larges pendant l'épuisement de l'électrolyte que l'on pousse jusqu'à 10 gr. Ni/litre. La difficulté a été surmontée par un artifice consistant à opérer une neutralisation continue par du carbonate de calcium, qui élimine l'acidité sulfurique sous forme de sulfate de calcium.

En observant les conditions précitées, le rendement du courant dans cette dernière phase s'est maintenu entre 90—95 %, et l'on a obtenu un dépôt de nickel très pur, adhérent et homogène<sup>1)</sup>.

Je tiens à adresser ici mes remerciements à M. le Professeur *E. Briner*, qui a bien voulu faciliter mes recherches en m'aidant de ses conseils.

Laboratoire de Chimie technique, théorique et d'Electrochimie  
de l'Université de Genève, mai 1939.

<sup>1)</sup> *Littérature consultée*: *T. Ulke*, Moderne Nickelraffination, Z. El. Ch. **3**, 521 (1897); *F. Foerster*, Über die elektrolytische Abscheidung des Nickels aus den wässrigen Lösungen seines Sulfats oder Chlorids. Ibid. **4**, 160 (1897); *F. Haber*, Über Hochschulunterricht und elektrochemische Technik in den Vereinigten Staaten, Ibid. **9**, 394 (1903); *K. Froelich* und *George L. Clark*, Die kathodische Abscheidung von Metallen. Ibid. **31**, 649 (1925); *F. Foerster*, Über die Form elektrolytisch abgeschiedener Metalle. Ibid. **32**, 525 (1926); *F. Foerster* und *F. Krueger*, Über das Verhalten von Nickelanoden. Ibid. **33**, 406 (1927); *K. Georgi*, Über das anodische Verhalten des Nickels. Ibid. **38**, 681 (1932); *Pfanhauser*, Galvanotechnik, *J. Springer*, 1928; *Ulik R. Evans*, M. A., La corrosion des métaux. *Dunod*, 1928; Centre d'informations du nickel. Série D, N° 2. Le nouveau procédé de nickelage rapide à forte épaisseur.