

Phytomine du nickel

X. Zhang, V. Houzelot, B. Laubie, E. Plasari, R. Barbaroux, G. Mercier,
J-F. Blais, A. Bani, G. Echevarria, J-L. Morel, M-O. Simonnot

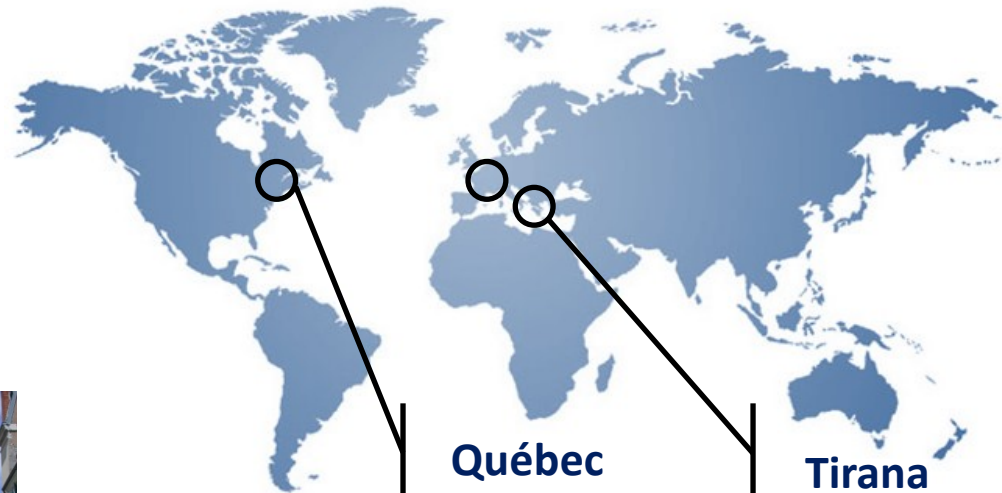


J3P « Procédés hydrométallurgiques pour la récupération et le recyclage des métaux »
Nancy, 8 juillet 2014



Les équipes impliquées

Nancy



Québec
(Canada)



Tirana
(Albania)



Agricultural University of Tirana



Vous avez dit phytomine ?



- Certaines plantes accumulent des métaux en grande quantité.
- On peut alors « récolter » des métaux
- Puis les recycler à partir de la biomasse

Pourquoi est-ce intéressant ?

- Forte demande globale en métaux vs diminution des ressources
- Ressources secondaires non exploitées
 - Environnements riches en métaux
 - Stériles miniers
 - Déchets industriels

Good to grow
New Scientist
22 March 2014, 46-49

La phytoextraction du Ni

Ils sont transférés vers les parties aériennes

Les métaux sont captés par les racines

Les exsudats racinaires ou les amendements augmentent la disponibilité des métaux



La biomasse est récoltée

Les métaux sont recyclés



Metal	Critère de concentration (% Ni dans les feuilles DM)	Taxa	Nb de familles
Nickel	>0,1	390	42

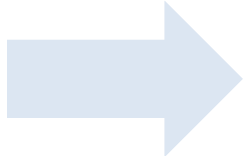
Phytomine = agronomie + génie des séparations



Culture de **plantes hyperaccumulatrices** sur sols riches en métaux, stériles miniers, matrices contaminées suivant des approches agronomiques adaptées pour obtenir des rendements élevés (e.g. 100 kg Ni /ha)



Traitement de la biomasse par génie des procédés de séparation - hydrométallurgie



Produits du Ni à haute valeur ajoutée

Production d'ANSH à partir d'*A. murale*



Le Ni se concentre



Transfert du Ni en phase aqueuse

Incinération – lavage des cendres – lixiviation
Purification

$\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
cristallisation

Ajout de sulfate d'ammonium

$\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Purification
Dissolution du sel
Recristallisation

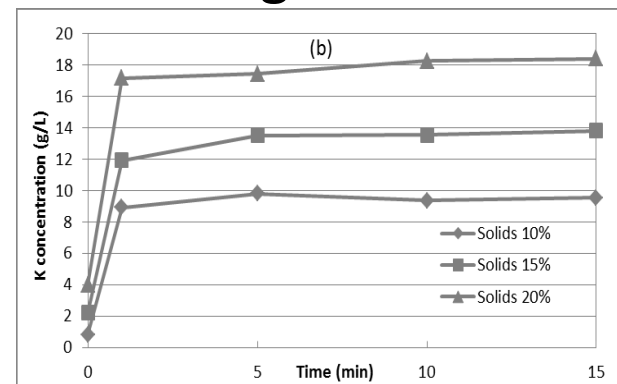
Barbaroux R., Plasari E., Mercier G., Simonnot M.O., Morel J.L., Blais J.F., A new process for nickel ammonium disulfate production from ash of the hyperaccumulating plant *Alyssum murale*. *Science of the Total Environment*, 423 (2012) 111-119.

Mercier G., Barbaroux R., Plasari E., Blais J.F., Simonnot M.O., Morel J.L., Procédé de production d'un sel de sulfate double de nickel et d'ammonium à partir de plantes hyperaccumulatrices. *WO2012103651*, 2012

Traitement de la biomasse



Lavage des cendres



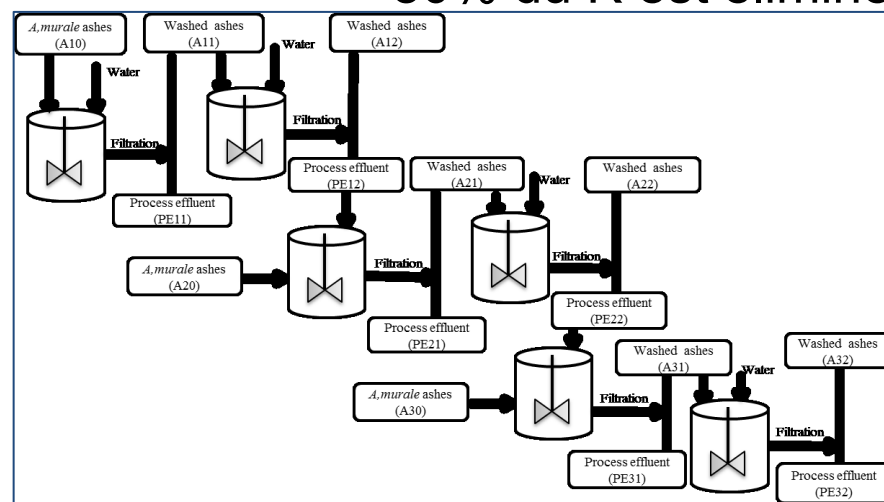
Concentration

Séparation de K

g/kg_{DM}	biomasse	cendres
Ni	9.73	126
K	7,63	121
Fe	0,41	10,9

Zhang et al., *Int. J. Phytorem.*, 2014

80% du K est éliminé



Lixiviation du Ni et élimination du Mg

Comment...

Réponses

Résultats

Solubiliser le Ni

Lixiviation avec 2 M H_2SO_4
95 °C – 2 h – solide:150 g L⁻¹

100% Ni transféré en solution

Neutraliser
Précipiter $\text{Fe}(\text{OH})_3$
Eviter Na_2SO_4

Neutralisation avec
 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 10% solide

90% Fe enlevé

Enlever Mg

Ajout de NaF

90% Mg enlevé

Réduire le volume?

Evaporation

Volume diminué d'un tiers

Cristallisation du sel et purification

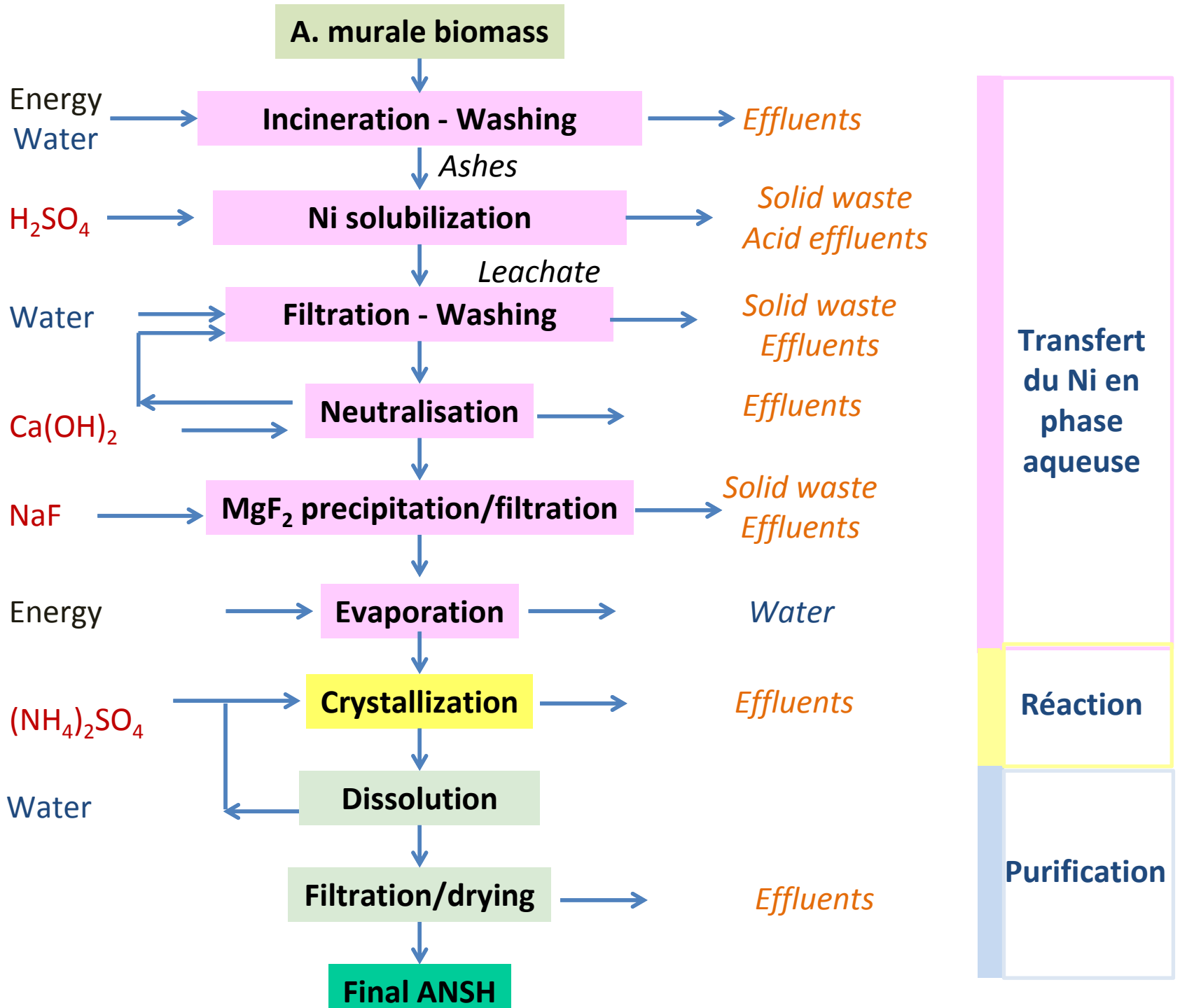
Comment ...
obtenir ANSH pur?

Cristallisation
à 0 C
Redissolution
Recristallisation

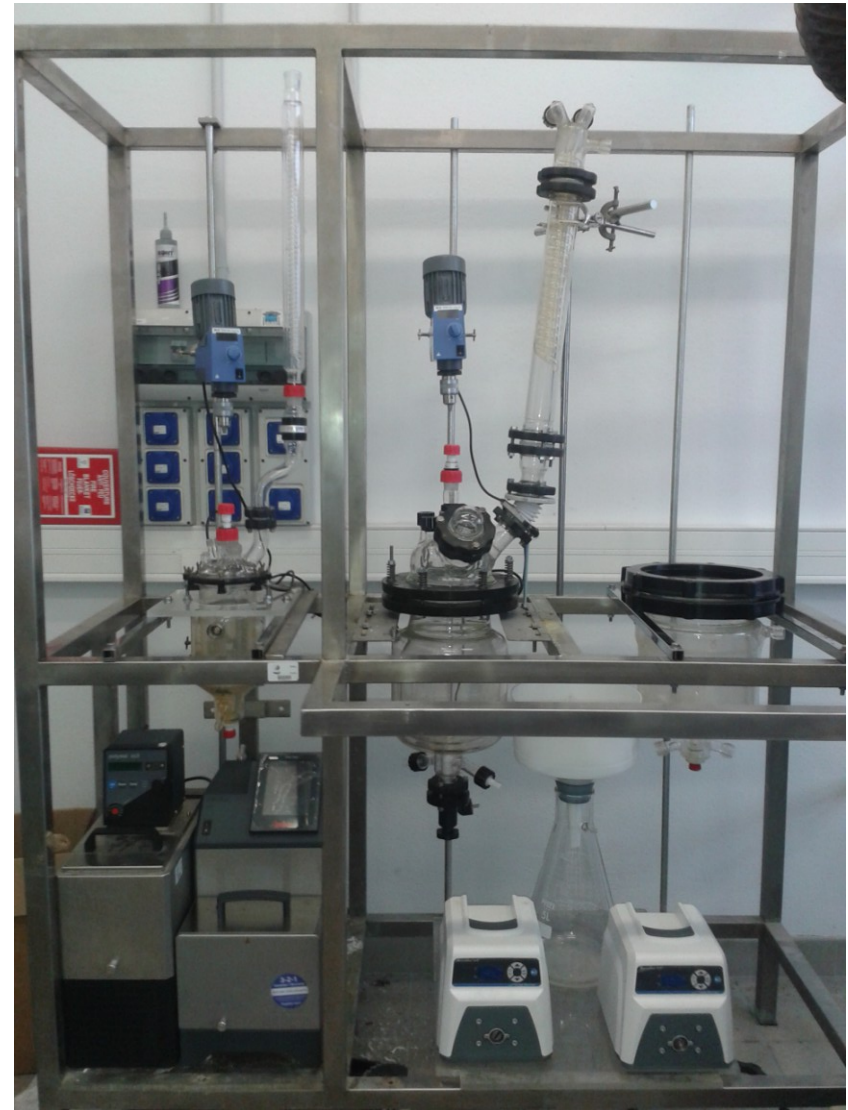
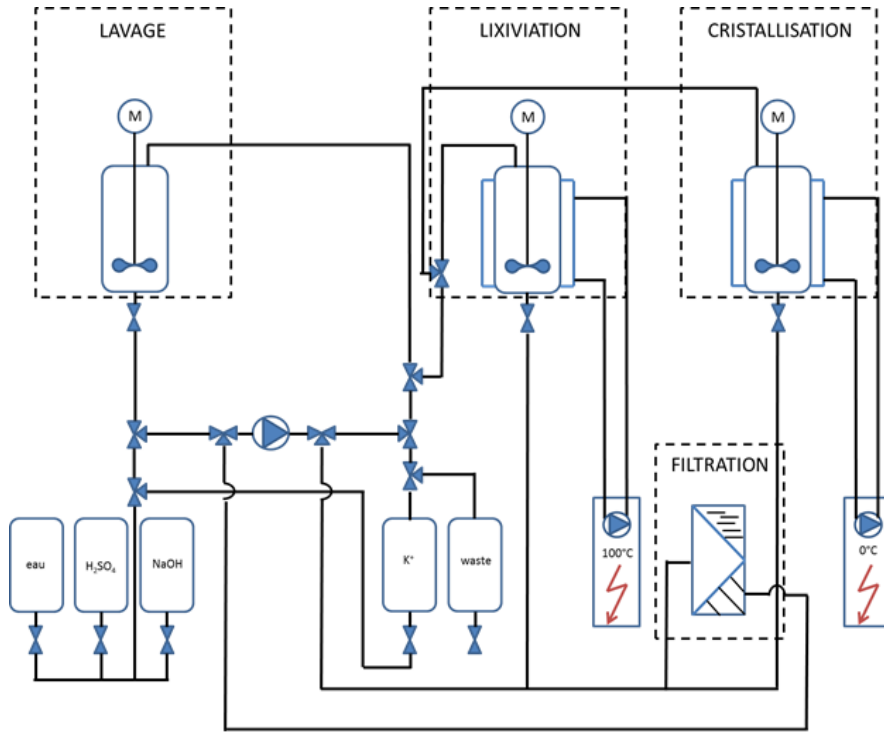
99,1% pureté mesuré par

- DRX
- Analyse gravimétrique
- ATG





Echelle pilote



Faisabilité

Direct operating costs

chemicals	953 172 \$	694 291 €
Operation	1 186 920 \$	864 553 €
Maintenance and repair	474 768 \$	345 821 €
Electricity	854 280 \$	622 258 €
Process water	41 229 \$	30 031 €
Waste transport and disposal	212 313 \$	154 649 €
Maintenance and repair	210 683 \$	153 461 €
Commonly used materials	79 006 \$	57 548 €
Laboratory expenses	71 215 \$	51 873 €
Sub-total	4 083 586 \$	2 974 484 €

Indirect and overhead costs

Administrative staff salary	664 675 \$	484 149 €
General and administrative costs	1 395 818 \$	1 016 714 €
Insurance and taxes	158 012 \$	115 096 €
charges	97 200 \$	70 800 €
Sub-total	2 315 705 \$	1 686 760 €

Capital costs

Interest on operating capital	632 048 \$	460 384 €
Amortization	1 053 413 \$	767 306 €
Sub-total	1 685 461 \$	1 227 690 €

Total operating costs

	8 084 752 \$	5 888 933 €
--	---------------------	--------------------

Operating revenues

Unit revenues	8000	\$US/t Ni salt
Annual capacity	19 440	t plant/yr
Annual production	2 082	t Ni salt/yr
Productivity	1,000	t Ni salt/t plant
Cropped surface	4 164	hectares

Total operating revenues

	16 656 198 \$	12 132 374 €
--	----------------------	---------------------

Potential benefits

	8 571 446 \$	6 243 441 €
--	---------------------	--------------------

Data

Year 2012 - Ultramafic field

Production 1 t/ha

Treatment 5x24 = 120 t/d – 21 600 t/yr

Surface : 21 600 ha = 15 km x 15 km

Study done in Canada

Assumptions

Basic operating parameters

Operating period	180	d/yr
Treatment capacity	5	t/h
Nb hr/d	24	h/jr
Efficacy	90	%

Market parameters

Annual inflation rate	2,0	%/yr
Annual interest rate	6,0	%/yr
Annual discount rate	8,0	%/yr
Income tax	30	%
Exchange rate	1,10	\$US/\$Can
Marshall and Swift		
Equipment Cost Index	1487,2	4th Q - 2008

Faisabilité économique

Bénéfice potentiel : plus de 6 M € par an

Résumé

- $\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ANSH) peut être produit à partir de la biomasse d'*A. murale*.
- Ce procédé est source de **profit**.
- Chaque étape a été étudiée pour **diminuer la consommation d'eau/réactifs/énergie** et **augmenter la pureté du sel**.
- Ce procédé est testé à **l'échelle pilote**.
- une **Analyse du Cycle de Vie** du procédé va être effectuée.



start-up en incubation

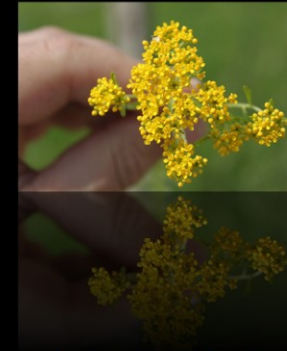


■ Une méthode innovante pour dépolluer les sols et valoriser la biomasse

Laboratoire Réactions et Génie des Procédés ENSIC Nancy
B. Laubie, M.O. Simonnot
 Laboratoire Sols et Environnement ENSAIA Nancy
G. Echevarria, J.L. Morel



EGONICK

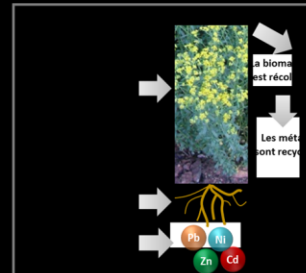


Marie-Odile SIMONNOT

Accompagner votre projet de dépollution

La phytoextraction est une méthode biologique de gestion des sols contaminés en métaux lourds (Ni, Zn, Cd, Pb, As) basée sur la culture de plantes hyperaccumulatrices.

Une plante hyperaccumulatrice absorbe des métaux dans le sol et les transfère vers ses parties aériennes.



■ La phytoextraction pour dépolluer

Ces plantes peuvent dépolluer des sols contaminés en métaux. Certaines, bien adaptées aux climats français, accumulent Zn, Cd, Pb, Ni ou As. Selon la quantité de biomasse et la teneur en métal, par exemple, pour le Ni, on peut prélever en une fois plus de 100 kg de Ni par ha.

■ La phytomine

Ces plantes sont des mineurs qui prélèvent des métaux dans des ressources à très faible teneur : sols de serpentine, stériles miniers, sols pollués, boues métallurgiques.

Vous avez un projet de dépollution de sol contaminé par des métaux lourds ?

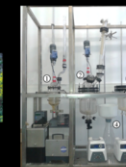
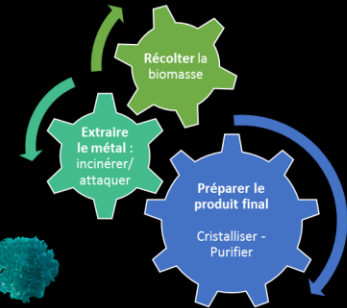
Nos réponses :

- Étudier avec vous si la phytoextraction peut apporter une réponse à vos besoins.
- Effectuer une pré-étude de votre projet pour déterminer sa faisabilité.
- Réaliser des tests de laboratoire et en pilote.
- Préparer avec vous le chantier.

Valoriser : recycler le métal contenu dans la biomasse

La biomasse des hyperaccumulateurs peut être valorisée pour produire des composés métalliques à haute valeur ajoutée.

■ Production du sulfate de nickel et d'ammonium hexahydraté



Vous souhaitez recycler le métal contenu dans la biomasse ?

Nos réponses :

- Outre notre grande expertise sur le nickel, nous développons notre catalogue de produits.
- Nous pouvons chiffrer le bénéfice du recyclage et fabriquer un produit de notre catalogue.
- Sinon élaborer avec vous d'autres solutions.

Perspectives

- Tester **d'autres plantes hyperaccumulatrices** de Ni, notamment des plantes tropicales
- Adapter les hyperaccumulateurs **sur d'autres supports = agrosystèmes construits** (déchets industriels)
- Diversifier **les produits**, aller en particulier vers les carboxylates de Ni



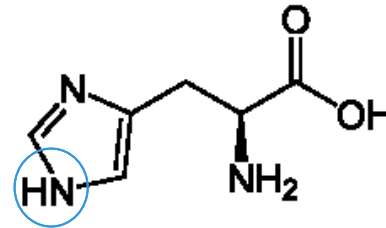
Complexes du Ni à partir d'*A. murale*

Objectif : développer un nouveau procédé pour obtenir directement des complexes organiques du Ni

- **Donneurs d'e-** : N, S, O

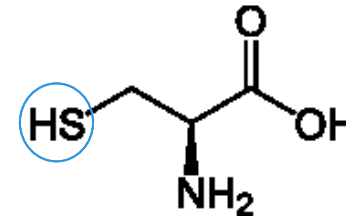
- Ligands contenant N : amino acides

e.g. histidine



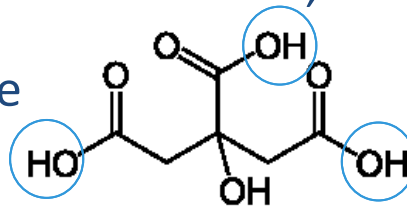
- Ligands contenant S: amino acides

e.g. cysteine

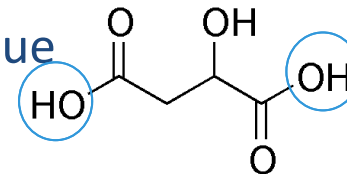


- Ligands contenant O : amino acids, alcools, acides carboxyliques

e.g. acide citrique



acide malique



- **Plusieurs fractions (en cours):**



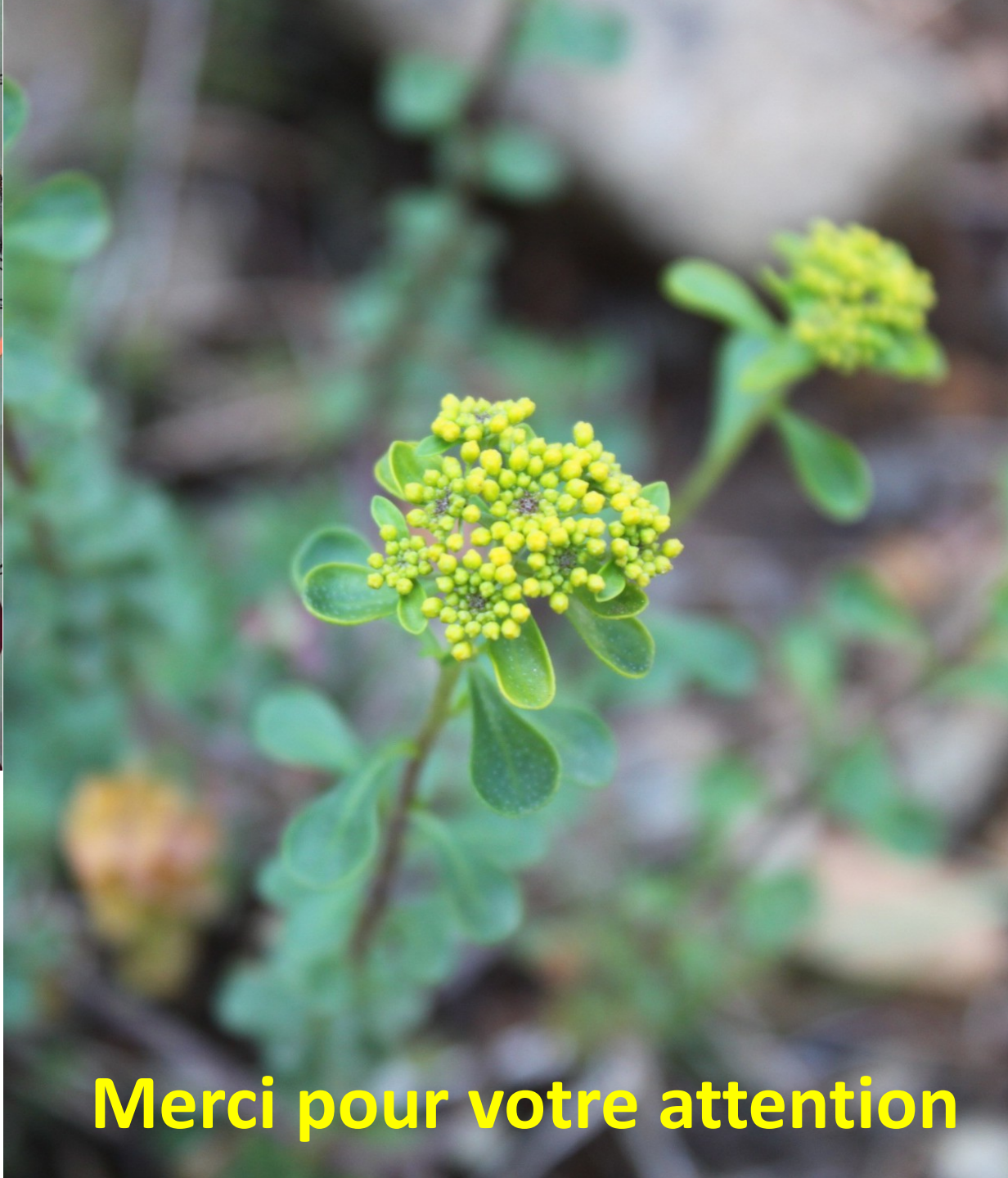
Perspectives

- Tester **d'autres plantes hyperaccumulatrices** de Ni, notamment des plantes tropicales
- Adapter les hyperaccumulateurs **sur d'autres supports = agrosystèmes construits** (déchets industriels)
- Diversifier **les produits**, aller en particulier vers les carboxylates de Ni
- Appliquer cette approche à **d'autres métaux (Cd, Co)** et/ou éléments (terres rares)
- Prendre en compte la **restauration des sols** et les **services écosystémiques**





« Good to grow »
New Scientist
22 March 2014, 46-49



Merci pour votre attention