THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (Toulouse INP)

Discipline ou spécialité :

Génie des Procédés et de l'Environnement

Présentée et soutenue par :

Mme MARGOT ZIELINSKI

le lundi 7 décembre 2020

Titre :

Recyclage et valorisation de batteries Ni-MH par des procédés hydrométallurgiques : approches expérimentales et numériques des procédés de lixiviation-précipitation

---

Ecole doctorale :

Mécanique, Energétique, Génie civil, Procédés (MEGeP)

Unité de recherche :

Laboratoire de Génie Chimique (LGC)

Directeur(s) de Thèse :

MME BEATRICE BISCANS

M. LAURENT CASSAYRE

Rapporteurs :

M. JEAN-FRANCOIS HOCHEPIED, MINESPARISTECH

MME MARIE-ODILE SIMONNOT, UNIVERSITE LORRAINE

Membre(s) du jury :

M. ALEXANDRE CHAGNES, UNIVERSITÉ LORRAINE, Président

M. LAURENT CASSAYRE, CNRS TOULOUSE, Membre

MME BEATRICE BISCANS, CNRS TOULOUSE, Membre

M. NICOLAS COPPEY, SOCIETE NOUVELLE D'AFFINAGE DES METAUX, Membre

REMERCIEMENTS

Comme le dit un certain proverbe africain, « *tout seul on va plus vite, ensemble, on va plus loin !* » Le fruit de ce travail est avant tout le résultat d'un maillage de nombreuses contributions, alors j'aimerai profiter de ces quelques lignes pour saluer tous ceux qui m'ont aidé à tisser la toile de cette expérience inoubliable.

Je tiens en premier lieu à remercier mes encadrants au LGC, Béatrice Biscans et Laurent Cassayre, et mon référent à la SNAM, Nicolas Coppey, pour leur confiance et leur bienveillance qui m'ont permises de m'épanouir et de toujours donner le meilleur de moi-même. Ce fut un réel plaisir d'apprendre les ficelles du métier de chercheur à vos côtés. Je vous suis sincèrement reconnaissante pour la richesse technique et surtout humaine au cours de ces trois belles années, qui me servira de terreau fertile pour semer des graines d'un avenir prometteur !

J'aimerai remercier les autres membres de l'équipe projet, Philippe Destrac, Gilles Garin et Cédric Foulet, pour leurs apports lors de nos réunions afin que je puisse prendre du recul sur mes résultats et maintenir le gouvernail des travaux sur le bon cap. Mes remerciements vont également à mes collègues de la SNAM que j'ai eu la joie de cotoyer lors de nombreux séjours en Aveyron : en particulier à Laurry Lacombe, Aurore Metery et Maïté Albistur sans qui la pléthore de campagnes expérimentales n'aurait pas abouti, ainsi qu'à toute l'équipe du laboratoire, Jean-Luc, Céline, Camille, Joselin, Guillaume, Alexandre, Thierry, Isabelle(s) et Marie-Paul. J'ai découvert des personnes passionées par leur métier qui ont affinées mon attrait pour le monde du recyclage !

Je souhaite également souligner la qualité de l'appui technique dont j'ai pu bénéficier dans les laboratoires que j'ai eu la chance de fréquenter. Mes nombreux aller-retours au SAP n'auraient pas eu la même saveur sans les discussions avec Marie-Line de Solan-Bethmal devant le MEB ou à l'ICP, la patience de Christine Rey Rouch et la bonne humeur Gwenaelle Guittier. Sans l'aide de Lahcen Farhi et d'Etienne Prevot, le pilote de précipitation n'aurait probablement pas été fonctionnel aussi longtemps. Un très grand merci à Mohammed-Lamine Ouinten et Iréa Touche du LGC, sans qui l'outil de modélisation n'aurait pas vu le jour. Je me souviendrais de l'accueil jovial reçu au GET par Mélina Macouin et Loïc Drigo. J'aimerai aussi remercier Pascal Floquet du LGC pour sa précieuse expertise avec le traitement statistique de la cartographie, Cédric Charvillat du CIRIMAT pour la quantité d'analyses DRX réalisées, ainsi que Sophie Gouy et Philippe de Perceval du Centre de Microcaractérisation Raimond Castaing pour les nombreuses analyses µ-sonde.

Comment ne pas remercier mes chers homologues de travail des couloirs R3 et R4 qui ont su pimenter mes journées lors des pauses au Café Thibaut, au RU, et plus si affinité ! J'aimerai particulièrement remercier les magnifiques personnes avec qui j'ai eu l'immense plaisir de partager mon bureau au cours ces dernières années, Leticia et Thibaut : « *meu Deus* » vous êtes de vraies perles rares et j'espère que mes prochains collègues de bureau vous arrivont au moins à la cheville ! Merci également à Pauline qui a rejoint l'équipe du 2-R4-11 dernièrement, et à ceux pour qui le passage fut plus bref : Thibault, Noémie et Nadia. Un énorme merci à mes deux compères de

paniers de légumes, Yohann et Michelle, ainsi qu'à Eduardo, Lise, Florent et Paul pour les longues discussions autour de carottes, panais, radis, choux et autres « réflexions écologiques » remplies de sincérité et sensibilité. Et merci à « Peter », Kalyani, Adriana, Sid Ahmed, Thomas, Sergio, Alessandro, Milad, Lauren, Marco, Vincent, Lucas, Antonin, Amandine, Anastasia, Waldemir, Delphine, Claire, Samba et Lucille pour votre bonne humeur à toute épreuve ! Comme le formule si bien Philippe Pollet-Villard, « *dans un voyage, ce n'est pas la destination qui compte mais toujours le chemin parcouru, et les détours surtout*. » Alors je suis heureuse d'avoir parcouru ce bout de chemin avec vous, qui j'espère n'est que le présage d'une longue route à vos côtés !

J'aimerai remercier tous ceux qui m'ont régulièrement rappelé de sortir la tête de l'eau afin de garder mon équilibre : merci à Lucie(s), Marta, Ana, Juliet, Lluis, Ramon, Raphaël, Tanguy, Elise, Louana et Rose pour les nombreuses pintes partagées en France ou à l'étranger, ainsi qu'à mes colocataires, Frédéric et Baudouin. Mes sincères remerciements vont également à Nicolas pour les cours percutants de djembé le lundi midi, Gururavi Kaur pour les séances de ressourcement du lundi soir sur le tapis de yoga, et Alessandro pour les moments passés au jardin partagé.

Enfin, je souhaite exprimer ma profonde gratitude envers ma famille, en particulier mes parents et mon frère. C'est grâce à votre soutien inconditionnel depuis bientôt un quart de siècle que j'ai pu me métamorphoser de la chrysalide en papillon, ouvrir mes ailes et m'envoler !

Dans la grâce du cœur,

Margot

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION GENERALE *1*
CHAPITRE I. ÉLÉMENTS BIBLIOGRAPHIQUES *7*
I.1 Cycle de vie des batteries Ni-MH **7**
I.1.1 Sur la nécessité du recyclage des batteries Ni-MH **7**
I.1.2 Contexte et principe de fonctionnement **8**
I.1.3 Mécanismes de dégradation des accumulateurs Ni-MH **12**
I.1.4 Procédés industriels de recyclage **14**
I.1.4.1 Principe du traitement par pyrométallurgie 14
I.1.4.2 Principe du traitement par hydrométallurgie 14
I.2 Récupération des métaux d'intérêt par procédé de lixiviation-précipitation **17**
I.2.1 Préparation de la Black Mass **18**
I.2.2. Lixiviation de la Black Mass **22**
I.2.2.1. Principes généraux de la lixiviation 22
I.2.2.2. Choix du système lixiviant 25
I.2.2.2.1. Lixiviation en milieu sulfurique 27
I.2.2.2.2. Lixiviation en milieu chlorhydrique 28
I.2.2.2.3. Lixiviation en milieu ammoniacal 29
I.2.2.3. Conclusion sur l'étape de lixiviation 30
I.2.3. Précipitation des éléments issus des lixiviats **32**
I.2.3.1. Principes généraux de la précipitation 32
I.2.3.2. Précipitation des Terres Rares 35
I.2.3.3. Précipitation du fer, cuivre, aluminium et zinc 36
I.2.3.4. Précipitation de nickel, cobalt et manganèse 37
I.2.3.4.1. Problématique de filtration liée au polymorphisme de $Ni(OH)_2$ 37
I.2.3.4.2. Techniques de séparation de Ni, Co et Mn 39
I.2.3.5. Conclusion sur l'étape de précipitation 41
I.3. Positionnement de l'étude **42**
CHAPITRE II. MÉTHODES EXPÉRIMENTALES ET NUMÉRIQUES *47*
II.1 Matière initiale **47**
II.1.1 Préparation des échantillons de Black Mass **47**
II.1.2 Méthodes de caractérisation **48**
II.1.2.1 Méthodes physico-chimiques globales 48

II.1.2.2 Analyses par µ-sonde électronique 50
II.1.2.2.1 Principe de la technique 50
II.1.2.2.2 Préparation des échantillons et acquisition des données 51
II.1.2.2.3 Traitement statistique de la cartographie élémentaire 52
II.1.2.3. Analyses de susceptibilité magnétique 53
II.1.2.3.1. Principe de la technique 53
II.1.2.3.2. Préparation des échantillons et acquisition des données 54
II.2. Dispositifs et protocoles expérimentaux 55
II.2.1. Lixiviation 55
II.2.1.1. Description de l'installation pilote 55
II.2.1.2. Protocole expérimental 57
II.2.1.3. Etude paramétrique 59
II.2.2. Précipitation 61
II.2.2.1. Description de l'installation 61
II.2.2.2. Protocole expérimental 62
II.2.2.2.1. Précipitation des Terres Rares 63
II.2.2.2.2. Précipitation du nickel 64
II.3 Modélisation thermo-cinétique 68
II.3.1 Modèles thermodynamiques et outils de calculs 68
II.3.1.1 Diagrammes température-P_{O2} 68
II.3.1.2 Equilibres entre solides et électrolyte 68
II.3.2 Modèle thermo-cinétique de la lixiviation 71
II.3.2.1 Principe du modèle 71
II.3.2.2 Structure du programme 73
II.3.2.3 Régimes cinétiques implémentés 74
II.3.2.4 Méthode d'optimisation 76
II.4 Conclusion 77
CHAPITRE III. DÉVELOPPEMENT D'UNE MÉTHODE DE CARACTÉRISATION DE LA MATIÈRE INITIALE 81
III.1 Bilan matière de l'étape de tamisage 81
III.2 Caractérisation approfondie d'un échantillon de Black Mass 82
III.2.1 Analyses physico-chimiques globales 82
III.2.1.1 Distribution granulométrique 82
III.2.1.2 Morphologie des particules 83
III.2.1.3 Densité et surface spécifique 85

III.2.1.4 Composition élémentaire 86
III.2.1.5 DRX sur poudre 88
III.2.1.6 Susceptibilité magnétique 89
III.2.2 Caractérisation locale des particules 92
III.2.2.1 Catégorisation des particules par cartographie élémentaire 92
III.2.2.2 Identification de la nature des phases des groupes de particules 98
III.2.2.2.1 Cluster 1 98
III.2.2.2.2 Cluster 2 100
III.2.2.2.3 Cluster 3 105
III.2.3 Proposition d'un schéma de transformation de phases 107
III.3 Transposition de la méthode aux autres échantillons de BM 109
III.3.1 Influence de la granulométrie et du type de batterie 109
III.3.2 Limitations de la méthode 115
III.4 Conclusion 119
CHAPITRE IV. ÉTUDE DU PROCÉDÉ DE LIXIVIATION 125
IV.1 Résultats expérimentaux 125
IV.1.1 Lixiviation en milieu chlorhydrique 125
IV.1.1.1 Choix du domaine de pH selon les équilibres thermodynamiques 125
IV.1.1.2 Essai de référence à pH 3 et 40 °C 126
IV.1.1.3 Influence de la température à pH 3 131
IV.1.1.4 Influence du pH à 40 °C 137
IV.1.1.5 Influence de la granulométrie à pH 3 et 40 °C 143
IV.1.2 Lixiviation en milieu sulfurique 147
IV.1.2.1 Mise en évidence de phénomènes simultanés de précipitation 147
IV.1.2.2 Mise en place d'un protocole de lavage préalable de la BM 155
IV.1.2.3 Influence du pH à 40 °C 161
IV.1.3 Bilan des essais de lixiviation 164
IV.2 Modélisation thermocinétique de la lixiviation en milieu chlorhydrique 166
IV.2.1 Hypothèses et données initiales 166
IV.2.1.1 Principe du modèle 166
IV.2.1.2. Description du système 167
IV.2.1.3. Réactions de dissolution 170
IV.2.1.4. Stratégie adoptée pour l'identification paramétrique 170
IV.2.2 Identification paramétrique sur l'échantillon de référence 171

IV.2.2.1 Dissolution des Terres Rares 171
IV.2.2.2 Dissolution du nickel 174
IV.2.2.3 Bilan matière de la lixiviation 177
IV.2.3 Modélisation semi-prédictive sur d'autres échantillons 182
IV.2.3.1. Effet de la composition de la Black Mass 182
IV.2.3.2. Effet de la taille des particules 184
IV.2.4 Bilan de la modélisation 187
CHAPITRE V. ÉTUDE DU PROCÉDÉ DE PRÉCIPITATION 191
V.1 Précipitation des doubles sulfates de sodium- Terres Rares 191
V.1.1 Choix des paramètres opératoires à l'aide de calculs d'équilibres 192
V.1.2 Etude paramétrique 198
V.1.2.1 Influence du ratio molaire Na:TRs 198
V.1.2.2 Influence de la température 208
V.1.3 Conclusion 216
V.2 Précipitation du nickel 218
V.2.1 Expériences préliminaires sans ensemencement 218
V.2.1.1 A partir d'une solution synthétique 218
V.2.1.2 A partir d'un lixiviat industriel 222
V.2.2 Expériences avec ensemencement 226
V.2.2.1 Caractérisation des semences 226
V.2.2.2 Précipitation à partir d'une solution synthétique 230
V.2.2.2.1 Choix du taux d'ensemencement 230
V.2.2.2.2 Pilotage de la précipitation pour augmenter le rendement 237
V.2.2.3 Précipitation à partir du lixiviat industriel 240
V.2.3 Conclusion 245
CONCLUSION ET PERSPECTIVES 249
ANNEXES 259
RÉFÉRENCES 267

ABRÉVIATIONS

ADEME	Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie
ATG	Analyse Theromgravimétrique
BET	Brunauer, Emmet et Teller
BM	Black Mass (poudre de)
BRGM	Bureau des Ressources Géologiques et Minières
CV	Coefficient de variation
CAH	Classification Ascendante Hiérarchique
COMES	Comité pour les Métaux Stratégiques
COP21	Conférence des Parties
DEEE	Déchets d'Equipements Electriques et Electroniques
DL	Diffraction Laser
DRX	Diffraction des Rayons-X
EDS	Spectroscopie à dispersion d'énergie
EI	Ecart interquartile
EIT	European Institute of Innovation and Technology
ERMA	European Raw Materials Alliance
GET	Laboratoire Géologie Environnement Terre
ICP-OES	Plasma à Couplage Inductif - Spectroscopie d'Emission Optique
IMN	Institut des Métaux Non-ferreux
LGC	Laboratoire de Génie Chimique
Li-ion	Lithium-ion
MA	Masse Active
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MPS	Matières Premières Secondaires
MSE	Mixed-Solvent Electrolyte
Ni-Cd	Nickel-cadmium
Ni-MH	Nickel-métal-hydrure
OVH	Oxydation en Voie Humide
PA	Piles et accumulateurs
RC	Régime Chimique
RDE	Régime de Diffusion Externe
RDI	Régime de Diffusion Interne
REIA	Rare Earth Industry Association
REP	Responsabilité Elargie du Producteur
S/L	Ratio solide - liquide
SIT	Specific Ion-interaction Theory
SNAM	Société Nouvelle d'Affinage des Métaux
TRs	Terres Rares
UE	Union Européenne
UHT	Ultra-Haute Température
VEH	Véhicules Electriques Hybrides
WDS	Spectroscopie à dispersion de longueur d'onde

NOMENCLATURE

A	Facteur pré-exponentiel de la loi d'Arrhenius	[mol/m/s]
a_{H^+}	Activité du proton	[mol/m³ d'eau]
a_i	Activité de l'espèce ionique *i* considérée	[mol/L]
a_0^i	Distance plus courte d'approche du cation hydraté	[m]
A_N	Paramètre qui dépend du processus de nucléation	[$m^{-3}.s^{-1}$]
$a_{s,BET}$	Surface spécifique BET	[m^2/g]
$A(T)$	Coefficient qui dépend de la température et du solvant	[-]
B_N	Paramètre qui dépend du processus de nucléation	[$m^{-3}.s^{-1}$]
$B(T)$	Coefficient qui dépend de la température et du solvant	[-]
$\dot{b}(T)$	Coefficient qui dépend uniquement de la température	[-]
c	Circularité	[-]
c_{BET}	Constante de BET	[-]
C_i	Concentration de l'espèce ionique *i*	[mol/L]
C_M	Concentration massique des cristaux en suspension	[kg/L]
$C_{mas}(i, ini)$	Concentration massique de l'élément *i* dans la solution initiale	[mg/L]
$C_{mas}(i, t)$	Concentration massique de l'espèce *i* au temps t	[mg/L]
$c_p(T)°$	Chaleur spécifique	[J/K/mol]
d	Longueur de la maille cristalline	[m]
D	Coefficient de diffusion	[m^2/s]
d_{mode}	Diamètre moyen de la classe la plus représentée	[µm]
$D.O._{.i}$	Degré d'oxydation de l'espèce *i*	[-]
$d_V(10]$	Diamètre en volume des 10 premiers pourcents des particules	[µm]
$d_V(50]$	Diamètre médian en volume	[µm]
$d_V(90]$	Diamètre en volume des 90 premiers pourcents des particules	[µm]
d_0	Diamètre des fractions de la distribution granulométrique	[m]
d_{43}	Diamètre moyen en masse	[µm]
ε	Energie transmise par l'agitateur par unité de masse	[W/kg]
E_A	Energie d'activation	[J/mol]
$f(a_i)$	Fonction de l'activité de l'espèce *i* participant au mécanisme	[mol/L]
$f(\theta)$	Facteur dépendant de l'angle de mouillage solide-solution	[-]
φ_V	Facteur de forme volumique	[-]
φ_S	Facteur de forme surfacique	[-]
G	Vitesse linéaire de croissance cristalline	[m/s]
$g(\Delta G_r)$	Fonction d'affinité chimique	[-]
ΔG	Enthalpie libre	[J/mol]
$\Delta_r G°$	Enthalpie libre de réaction	[J]
γ_i	Coefficient d'activité moyen	[-]
$\Delta H°_{f,298}$	Enthalpie standard de formation	[J/mol]
I	Force ionique	[mol/kg]
k_{app}	Constante de vitesse apparente	[mol/s]
k_B	Constante de Boltzmann	[J/K]
K_C	Produit des concentrations	[mol/L]
K_{eq}	Constante d'équilibre	[mol/L]
k_s	Constante cinétique de nucléation secondaire	[m^2/s]
K_s	Produit de solubilité	[mol/L]
k_t	Coefficient de transfert	[m/s]

NOMENCLATURE

M_A	Masse molaire de la phase solide *A*	[g/mol]
$m_{acide,t}$	Masse cumulée d'acide ajoutée au temps *t*	[kg]
$\%mas(i)_{BM}$	Pourcentage massique de l'élément *i* dans la Black Mass	[%m]
m_{BM}	Masse total de Black Mass ajoutée lors de la lixiviation	[kg]
$m_{réactif,t}$	Masse cumulée de réactif ajoutée au temps *t*	[kg]
n	Ordre de réaction par rapport à H^+	[-]
N^*	Nombre de molécules formant le nucleus critique	[-]
n_A	Nombre de moles du solide *A* non dissous au pas de temps	[mol]
$n(Anion)_j$	Nombre de moles de l'anion *j* dans le précipité	[mol]
n_{A0}	Nombre de moles initial du solide *A*	[mol]
dn_A/dt	Quantité de solide *A* dissoute au cours du temps	[mol/s]
$n(Cation)_i$	Nombre de moles du cation *i* dans le précipité	[mol]
n_{grains}	Nombre de grains dans la poudre	[-]
$n_{HCl\ tot}$	Nombre de moles d'HCl ajoutées à la fin de la dissolution	[mol]
$n(i)_{BM}$	Nombre de moles de l'espèce *i* dans la Black Mass	[mol]
η_i	Rendement de dissolution de l'espèce *i* à la fin de la dissolution	[%]
$n(i)_t$	Nombre de moles de l'espèce *i* en solution au temps *t*	[mol]
Ω	Indice de saturation des minéraux	[-]
P	Périmètre de la particule analysée	[m]
P_0	Pression de vapeur saturante de $N_{2(g)}$ à 77 K	[bar]
$P_{HCl,i}$	Proportion du nombre de moles d'HCl consommée pour dissoudre l'élément *i*	[%]
P_{N2}	Pression partielle de $N_{2(g)}$	[bar]
$PO_{2(g)}$	Pression partielle en oxygène	[bar]
$P_{TR,n(Na_2SO_4),T}$	Proportion de la Terre Rare ayant précipité à la température *T* et pour *n* moles de Na_2SO_4 ajoutées	[%]
$P_{TRs,n(Na_2SO_4),T}$	Proportion de l'ensemble des Terres Rares ayant précipité à la température *T* et pour *n* moles de Na_2SO_4 ajoutées	[%]
Q	Produit des activités	[mol/L]
R	Constante des gaz parfaits	[J/K/mol]
R^2	Coefficient de détermination	[-]
ρ_A	Masse volumique de la phase solide *A*	[kg/m^3]
ρ_{acide}	Masse volumique de l'acide à température ambiante	[kg/m^3]
ρ_c	Masse volumique du cristal	[kg/m^3]
$r_{disso}(i,t)$	Rendement de dissolution de l'espèce *i* au temps *t*	[%]
$rdmts\ (La,Ce,Nd,Pr,Mn)_t$	Rendement cumulé de dissolution des Terres Rares et Mn	[%]
$rdmts\ (Ni,Co)_t$	Rendement cumulé de dissolution de Ni et Co	[%]
R_G	Vitesse massique de croissance cristalline	[kg.m^{-2}.s^{-1}]
$r(i)_{préci,t}$	Rendement de précipitation de l'espèce *i* au temps *t*	[%]
R_N	Vitesse de nucléation globale	[m^{-3}.s^{-1}]
$R_{N,primaire}$	Vitesse de nucléation primaire	[m^{-3}.s^{-1}]
$R_{N,secondaire}$	Vitesse de nucléation secondaire	[m^{-3}.s^{-1}]
$\rho_{réactif}$	Masse volumique du réactif	[kg/m^3]
S	Rapport de sursaturation	[-]
σ	Energie libre interfaciale	[J/mol]
$S°$	Entropie standard	[J/K/mol]
S_A	Surface réactive d'échange	[m^2]
S_{A0}	Surface réactive d'échange initiale de l'ensemble des grains	[m^2]
σ_m	Ecart type	[µm]

s_{mono}	Surface de la monocouche	[m^2]
$Surf.$	Surface de la particule analysée	[m^2]
T	Température	[°C ou K]
T_C	Température de Curie	[°C ou K]
t_g	Temps de croissance	[s]
t_{ind}	Temps d'induction	[s]
t_n	Temps de nucléation	[s]
T_N	Température de Néel	[°C ou K]
V_a	Volume total de $N_{2(g)}$ adsorbé	[m^3]
ϑ_{H^+}	Coefficient stœchiométrique de H^+ dans la réaction considérée	[-]
$V_{H_2O\ initial}$	Volume initial d'eau déminéralisée	[L]
V_m	Volume moléculaire du soluté	[m^3]
V_{mono}	Volume de la monocouche de $N_{2(g)}$	[m^3]
$V_{prlvmnt,t}$	Volume de suspension prélevé au temps t	[L]
$V_{solution,ini}$	Volume initial de solution lixiviée	[L]
$V_{specimen}$	Volume du spécimen (mesure de susceptibilité magnétique)	[cm^3]
$V_{sus.prv.}$	Volume de suspension prélevé au temps t	[L]
χ_m	Susceptibilité magnétique massique	[kg^{-1}]
χ_{tot}	Susceptibilité magnétique mesurée	[-]
χ_v	Susceptibilité magnétique volumique	[m^{-3}]
$\bar{y}$	Valeur moyenne des mesures	[-]
y_i	Valeur de la mesure	[-]
$\hat{y}_i$	Valeur prédite par le modèle avec les paramètres optimaux	[-]
z_i	Charge de l'espèce *i*	[-]

INTRODUCTION GENERALE

Depuis des siècles, les sociétés humaines n'ont cessé de chercher à transformer des sources d'énergie naturelle (thermique, solaire, éolien, hydraulique …) en énergie mécanique. L'invention de la machine à vapeur au XIX^{ème} siècle a permis de transformer l'énergie thermique véhiculée par la vapeur d'eau en énergie mécanique en se basant sur l'exploitation du charbon, ce qui déclencha la 1ère révolution industrielle et énergétique. La 2ème révolution énergétique fut marquée par le développement du moteur thermique au XX^{ème} siècle, nécessitant l'extraction du pétrole. Soucieux des bouleversements climatiques engendrés par l'exploitation de ces ressources fossiles, les hommes ont mis au point depuis le début du XXI^{ème} siècle, de nouvelles technologies dites « vertes » et réputées plus propres, qui ont engagées une 3ème révolution énergétique : le passage à une électricité davantage décarbonée qui suppose, d'une part, de remplacer les moteurs fossiles par des moteurs électriques, et d'autre part de pouvoir stocker cette électricité. Dans le cadre d'une transition énergétique, l'utilisation de batteries est l'un des facteurs clés qui permet de stabiliser le réseau électrique et de faciliter la mobilité bas carbone en proposant des solutions de stockage d'énergie. Comme les deux précédentes, cette 3ème révolution s'appuie sur une ressource primordiale : les métaux, dont le nombre et les quantités exploitées se sont multipliés suite à la diversification des inventions techniques.

En 2015, lors de la 21ème Conférence des Parties (COP21) sur les changements climatiques, 195 Etats ont approuvé l'accélération de cette 3ème révolution énergétique dans l'objectif de limiter le réchauffement à 2 °C d'ici la fin du siècle, notamment en remplaçant les technologies faisant appel aux ressources fossiles par leurs homologues « vertes ». Toutefois, ce faisant, les pays Occidentaux ont accentué leur dépendance vis-à-vis des principaux pays producteurs des métaux vecteurs de ces nouvelles technologies, en particulier la Chine. L'approvisionnement de certains de ces métaux est alors menacé compte tenu des tensions économiques et géographiques : il en résulte une liste de matières premières qualifiées de « critiques » et « stratégiques » par la Commission Européenne, dont 30 ont été comptabilisées lors de la dernière actualisation en septembre 2020 [1]. Parmi cette liste, les Terres Rares légères (La, Ce, Nd, Pr) occupent une place particulière, étant donné le quasi-monopole de production par la Chine (> 95 %), leur difficulté de substitution et leur importance pour la fabrication d'aimants et de certaines batteries [2].

Depuis une dizaine d'années, cette situation de dépendance vis-à-vis des métaux critiques stimule de nombreuses initiatives tant à l'échelle nationale qu'européenne, afin de pouvoir assurer une meilleure résilience des écosystèmes industriels. Un organe de l'Union Européenne dédié à la politique de gestion des matières premières stratégiques a été créé en 2015 (*EIT Raw Materials*), suivi par la création de la Rare Earth Industry Association (*REIA*) en 2018 ou encore celle de la European Raw Materials Alliance (*ERMA*) en septembre 2020. En France, un organe de concertation spécifique a été créé en 2011, le Comité pour les Métaux Stratégiques (*COMES*), et un contrat de filière « Mines et Métallurgies » a été signé en 2019 pour rassembler les acteurs de

l'extraction minière et du recyclage. De nombreux partenaires académiques se sont également regroupés pour créer la Chaire Mine Urbaine en 2014, et l'Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie (*ADEME*) recense aujourd'hui plus de 200 projets de recherche sur le recyclage de métaux critiques principalement issus de déchets d'équipements électriques et électroniques (*DEEE*) et de batteries.

L'ensemble de ces démarches aide à structurer la filière du recyclage des métaux critiques et pourrait permettre dans les années à venir d'augmenter la part de la consommation des ressources satisfaite par des matières premières secondaires (*MPS*). Cependant, au niveau industriel, le déploiement de l'économie circulaire se heurte à de nombreux facteurs d'ordre économique, logistique et technique. Par ailleurs, à la différence des principaux métaux de transition tels que le fer ou l'aluminium, les métaux critiques entrent sous forme d'alliages pour la fabrication des technologies « vertes » et non à l'état pur. Par conséquent, leur recyclage est complexifié et des étapes de séparation successives sont requises pour valoriser sélectivement ces métaux rares dans d'autres cycles de vie à forte valeur ajoutée.

C'est notamment le cas des batteries nickel-métal-hydrures (Ni-MH), qui contiennent une multitude de métaux « critiques » et « stratégiques » : La, Ce, Nd, Pr, Co, Mn, Ni, … Bien que les technologies Li-ion dominent le marché des batteries électriques, les technologies Ni-MH constituent un gisement potentiel de MPS conséquent avec la mise sur le marché d'environ 1 milliard de cellules chaque année depuis les 15 dernières années (Figure 1) [3].

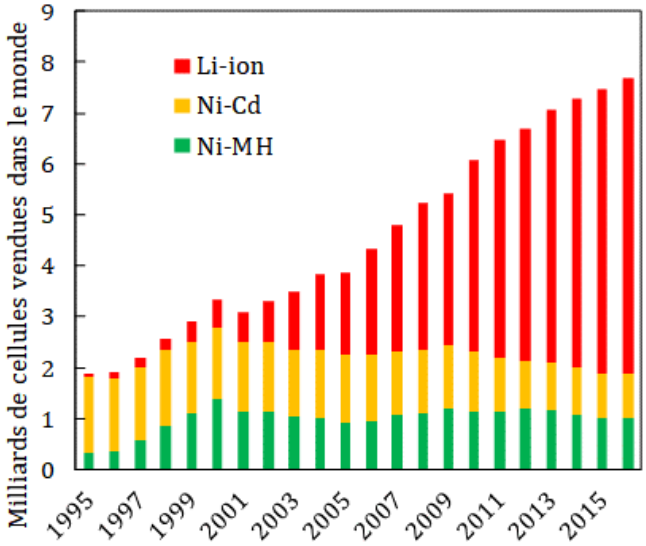


Figure 1 Evolution du marché mondial des batteries rechargeables entre 1995 – 2016 [3]

Dans ce contexte, la Société Nouvelle d'Affinage des Métaux (*S.N.A.M.*), acteur européen dans le domaine du recyclage des batteries électriques, mène des activités de R&D afin de développer un procédé de traitement hydrométallurgique pour la valorisation d'éléments d'intérêts contenus dans des batteries Ni-MH usagées, en particulier les Terres Rares légères (La,

Ce, Nd, Pr) et le nickel. Ce type de procédé consiste à attaquer les poudres issues du broyage des batteries, par un acide (étape de lixiviation) permettant de dissoudre les éléments en vue de les récupérer par des opérations ultérieures de séparation, telle que la précipitation. Cependant, la qualité des produits valorisés par précipitation dépend étroitement des conditions opératoires mises en œuvre lors de l'étape de lixiviation réalisée en amont : concentration des éléments en solution, spéciation, température, pH de la solution. Or, du fait d'un matériau initial de composition et de structure complexes, le nombre de constituants susceptibles de se dissoudre dans l'acide est important

Ces travaux de thèse s'inscrivent donc dans un objectif d'étude des principaux verrous technologiques du procédé hydrométallurgique pour le traitement des batteries Ni-MH, que sont la caractérisation de la matière première et une meilleure compréhension des mécanismes chimiques régissant la lixiviation et la précipitation des éléments.

L'objectif de ce travail est donc d'étudier les procédés de lixiviation des poudres de batteries usagées suivie de la précipitation de phases valorisables, contenant des métaux critiques. Il s'agit d'apporter des connaissances sur les mécanismes de dissolution des particules primaires et de précipitation des phases métalliques et faire le lien entre les paramètres opératoires des procédés et les propriétés des produits obtenus. On s'attachera en particulier à analyser l'influence de la composition de la matière première. L'étude comportera la mise en œuvre de divers dispositifs expérimentaux couplés à des techniques de caractérisation des phases liquide et solide, afin de suivre l'évolution des différentes compositions ou structures.

La démarche retenue pour mener cette étude correspond donc à ces objectifs. Ce manuscrit se décline en cinq chapitres qui traduisent cette démarche.

Le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique organisée en deux parties. Dans un premier temps, le cycle de vie des batteries Ni-MH, leur mécanisme de dégradation et les méthodes de recyclage existantes sont présentés. Le deuxième volet concerne la récupération des métaux d'intérêt par procédé de lixiviation-précipitation à partir d'une poudre de batteries (appelée Black Mass).

Le deuxième chapitre explicite les méthodes expérimentales et numériques mis en œuvre dans cette thèse. Il décrit tout d'abord les traitements et caractérisations de la Black Mass, ainsi que les installations que nous avons conçues pour mettre en œuvre les procédés de lixiviation et de précipitation. Dans une seconde partie, nous décrivons les modèles et outils de simulation thermodynamique et cinétique utilisés d'une part en tant que support à la compréhension de nos données expérimentales et d'autre part à l'établissement d'un modèle thermo-cinétique de l'étape de lixiviation

Le troisième chapitre se focalise sur la caractérisation de la matière première. Un échantillon de référence a fait l'objet de techniques analytiques complémentaires afin de déterminer les propriétés physico-chimiques globales de la matière initiale. Nous avons

également cherché à attribuer les phases identifiées à un type de particule spécifique, et à quantifier leur proportion au sein de la poudre. Dans un second temps, la méthode a été transposée aux autres échantillons de Black Mass pour évaluer l'influence du tamisage et du type de batterie sur la nature de la poudre.

Dans le quatrième chapitre, les résultats obtenus lors de l'étude paramétrique du procédé de lixiviation à l'échelle pilote sont détaillés, afin d'appréhender l'influence de certains paramètres opératoires sur les rendements et les cinétiques de dissolution des éléments contenus dans la Black Mass, et de fournir une meilleure compréhension des mécanismes de dissolution. Les données expérimentales obtenues ont permis dans un second temps de mettre en place un modèle thermocinétique semi-prédictif en vue déterminer le régime limitant de la dissolution des Terres Rares et du nickel.

Le 5ème chapitre est consacré à l'étude du procédé de précipitation pour la séparation sélective des Terres Rares et du nickel contenus dans les lixiviats, sous forme de doubles sulfates et d'hydroxyde, respectivement. Les essais expérimentaux sont comparés à des calculs thermodynamiques effectués à l'aide du logiciel OLI Systems Inc.

Enfin, une conclusion générale résume les principaux résultats obtenus et fournit des perspectives à envisager pour la mise en œuvre d'un procédé de recyclage de batteries Ni-MH.

CHAPITRE I.
ÉLÉMENTS BIBLIOGRAPHIQUES

Ce premier chapitre présente une synthèse des éléments bibliographiques relatifs au recyclage de batteries Ni-MH usagées par des procédés de lixiviation – précipitation. Un état des lieux de la composition, du principe de fonctionnement et des mécanismes de dégradation des accumulateurs Ni-MH est d'abord exposé. Dans un second temps, les différentes étapes de la chaîne de traitement des batteries usagées sont détaillées, notamment la préparation de la matière première, le procédé de lixiviation en fonction du système lixiviant, et le procédé de précipitation des éléments d'intérêt issus du lixiviat, Enfin, le positionnement de l'étude et la démarche scientifique sont explicités.

CHAPITRE I. ÉLÉMENTS BIBLIOGRAPHIQUES *7*

I.1 Cycle de vie des batteries Ni-MH **7**

I.1.1 Sur la nécessité du recyclage des batteries Ni-MH 7

I.1.2 Contexte et principe de fonctionnement 8

I.1.3 Mécanismes de dégradation des accumulateurs Ni-MH 12

I.1.4 Procédés industriels de recyclage 14

I.2 Récupération des métaux d'intérêt par procédé de lixiviation-précipitation **17**

I.2.1 Préparation de la Black Mass 18

I.2.2. Lixiviation de la Black Mass 22

I.2.3. Précipitation des éléments issus des lixiviats 32

I.3. Positionnement de l'étude **42**

I.3.1. Préparation de la matière première 42

I.3.2. Procédé de lixiviation de la Black Mass 42

I.3.3. Procédé de précipitation des éléments 43

I.3.4. Démarche 44

CHAPITRE I. ÉLÉMENTS BIBLIOGRAPHIQUES

I.1 Cycle de vie des batteries Ni-MH

I.1.1 Sur la nécessité du recyclage des batteries Ni-MH

Depuis 2011, la Commission Européenne évalue tous les trois ans les matériaux d'accès jugé critique pour l'Union Européenne (*UE*) ; la criticité étant définie non pas par rapport à la disponibilité géologique des matériaux mais plutôt à un risque de baisse d'approvisionnement sur le territoire de l'UE [4]. Cette baisse d'approvisionnement et ses conséquences sur l'économie de l'UE est basée sur la stabilité politico-économique des pays producteurs couplée au degré de concentration géographique des matériaux, ainsi que sur les possibilités de substitution et les taux de recyclage. La liste des matériaux critiques a été actualisée en septembre 2020 [5]. Comme illustré sur la Figure 1.1 parmi les 30 matériaux d'accès jugé critique sur les 72 évalués [2], [4], [5], les Terres Rares (TRs) occupent une place particulière. En effet, de par leurs propriétés physico-chimiques particulières, les TRs sont des constituants indispensables au développement de nouvelles technologies dans le domaine des énergies renouvelables (batteries Ni-MH, aimants de type NdFeB utilisés pour l'éolien off-shore, …). Or, la Chine détient actuellement le quasi-monopole des TRs avec plus de 95 % de la production mondiale, et leur taux de recyclage à l'échelle mondiale n'est que de 3 % [2]. Le nickel, bien que jugé non critique car sa production minière est équitablement répartie sur le globe, présente toutefois une forte importance économique : il est une matière première essentielle et difficilement substituable, pour les secteurs industriels du transport et de l'aérospatial, ainsi que pour la fabrication d'acier inoxydable de haute qualité et de nombreux types d'accumulateurs (Ni-Cd, Ni-MH, Li-ion) [6].

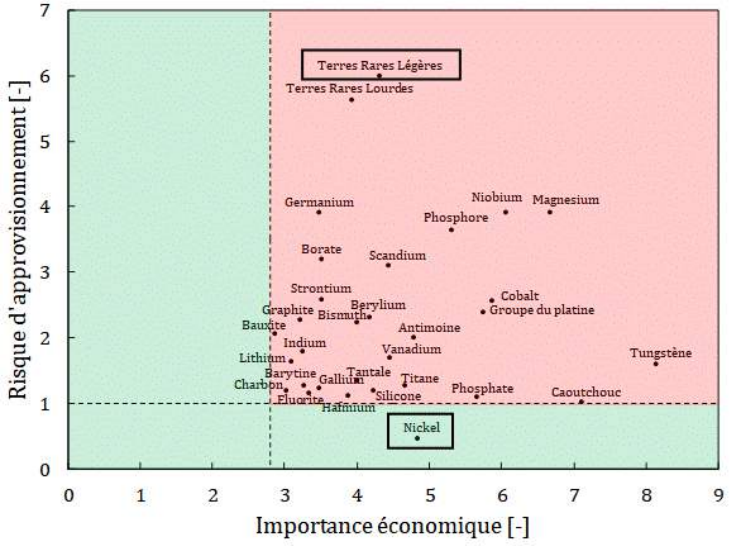


Figure 1.1 Liste des matériaux d'accès jugé critique établie par la Commission Européenne en septembre 2020 [5]

Dans l'objectif de tendre vers une économie européenne davantage circulaire et résiliente, il est intéressant de chercher à exploiter le gisement de ressources secondaires que constituent les batteries Ni-MH en fin de vie, étant donné leurs fortes teneurs en Terres Rares et en nickel. La collecte et le recyclage des piles et accumulateurs (*PA*) usagés au sein de l'UE sont réglementés selon la directive 2006/66/EC. Cette directive a fixé un objectif de taux de collecte de 45 % et un rendement de recyclage en poids pour les accumulateurs Ni-MH de 50 % d'ici 2021 [7]. Le décret n°2009-1139 de 2009 transpose la directive européenne dans la législation française et vise à l'amélioration globale du suivi de la filière via : la mise en place d'un suivi des PA automobiles et industriels et du principe de responsabilité élargie du producteur (*REP*), ainsi que la création en 2010 d'un registre national des producteurs de PA et l'enregistrement obligatoire des opérateurs de traitement [7].

À partir des données issues de ce registre national, l'Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) publie chaque année un rapport permettant de connaître les taux de collecte et de recyclage des PA en France. Sur le territoire français, les sociétés SNAM et Euro Dieuze sont les deux principaux opérateurs du traitement des accumulateurs Ni-MH. Selon le rapport de l'ADEME de 2018, 829 tonnes et 325 tonnes de PA Ni-MH de type « portable » et « industriel » ont été traitées en France en 2018, respectivement (dont plus de la moitié en provenance de l'étranger), ce qui correspond à un taux de recyclage de 76 % [8]. Les tonnages de collecte d'accumulateurs industriels Ni-MH restent très faibles à cause de la nouveauté relative de cette technologie, sachant que la durée de vie d'une batterie de VEH est d'environ 12 ans ; les batteries traitées proviennent majoritairement de véhicules défectueux ou accidentés [8], [9]. A noter que, même si l'optimisation de la collecte et du recyclage des batteries Ni-MH est évidemment nécessaire, elle n'est pas pour autant gage de soutenabilité de la croissance économique : l'approvisionnement en ressources secondaires, parce qu'il est différé dans le temps, ne permet pas de freiner la demande croissante en ressources primaires, mais seulement de gagner du temps par rapport à leur raréfaction [10].

I.1.2 Contexte et principe de fonctionnement

Un accumulateur désigne un système électrochimique réversible permettant de stocker de l'énergie. L'énergie chimique, générée par des réactions d'oxydo-réduction spontanées, est restituée sous forme d'énergie électrique. Lorsque plusieurs accumulateurs rechargeables sont mis en série, le terme de batterie est alors utilisé.

Les accumulateurs au plomb et au cadmium sont les systèmes les plus anciens. Toutefois, en raison de préoccupations environnementales et de la toxicité de ces métaux, on constate depuis le début des années 1990 l'arrivée sur le marché de nouveaux systèmes comme les batteries nickel-métal-hydrures (Ni-MH) ou lithium-ion (Li-ion). Ces dernières sont plus prometteuses que les batteries Ni-MH d'un point de vue des performances énergétiques. Cependant, elles sont plus coûteuses à fabriquer et nécessitent une protection du circuit pour des raisons de sécurité (surchauffe), leur utilisation est donc souvent privilégiée pour les appareils nomades de taille

réduite pouvant justifier ces coûts élevés. Les batteries Ni-MH sont principalement utilisées pour remplacer les anciennes batteries Ni-Cd, leur succès étant en grande partie lié à la décision de Toyota en 1997 d'utiliser cette technologie dans leur modèle de véhicule électrique hybride (VEH), la Toyota Prius. Cette décision a engendré l'augmentation de la production de batteries Ni-MH pour les VEH : en 2016, 70% du marché mondial des batteries Ni-MH était utilisé pour ce type d'application [11].

De manière générale, les accumulateurs sont constitués de quatre éléments principaux : l'électrode positive, l'électrode négative, un électrolyte et un séparateur [12]. Ces éléments sont placés dans un boitier protecteur à base d'acier. Les accumulateurs de type Ni-MH sont fabriqués selon trois formats principaux : le format bouton où les électrodes sont juxtaposées et compressées sous forme de disques, le format cylindrique où les électrodes et le séparateur sont enroulés dans un godet cylindrique (Figure 1.2) a) et le format prismatique où les électrodes présentent une forme rectangulaire et sont positionnées en alternance (Figure 1.2) b). Le format cylindrique est le plus répandu pour les applications de type « portables » tandis que le format prismatique est privilégié dans le cas des batteries industrielles et en particulier pour les VEH [13].

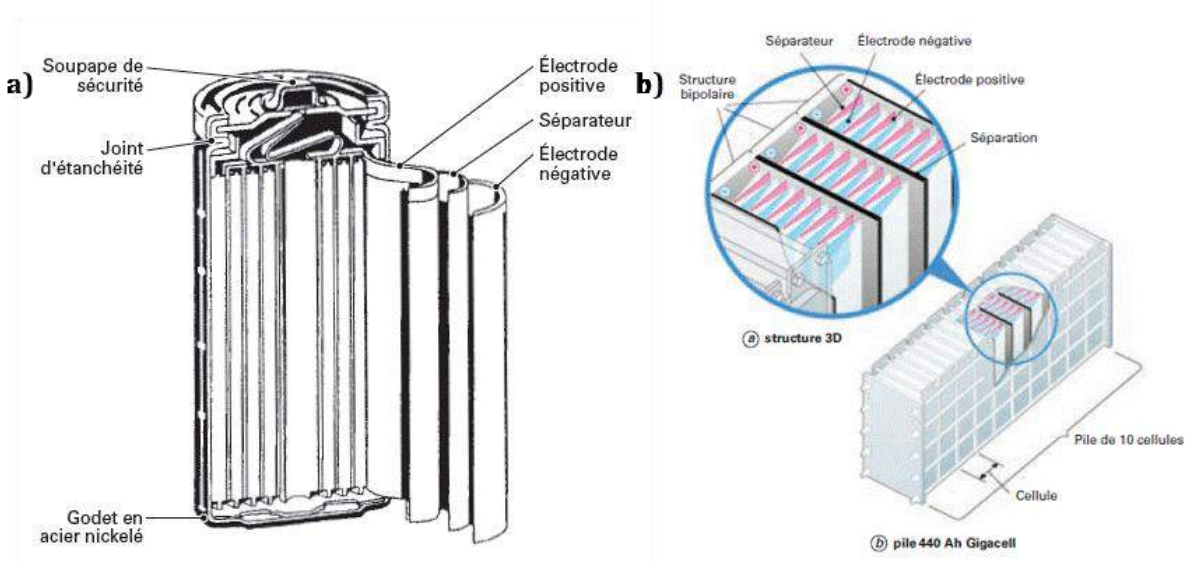


Figure 1.2 Vue en coupe et schéma d'assemblage d'accumulateurs Ni-MH au format (a) cylindrique et (b) prismatique [13], [14]

Les électrodes sont constituées de collecteurs de courant en forme de feuillets, sur lesquels est déposé le matériau actif de l'électrode. La caractéristique principale des matériaux actifs des accumulateurs Ni-MH est leur capacité à intercaler ou désintercaler les ions H^+ de manière réversible, aussi appelée l'hydruration [15]. Au cours de l'utilisation de la batterie, les protons circulent dans l'électrolyte, qui est composé d'une solution concentrée de hydroxyde de potassium KOH ; certains fabricants ajoutent également de l'hydroxyde de litihum LiOH et de sodium NaOH dans les solutions afin d'améliorer la résistance en température de la cellule [16].

L'électrolyte est contenu dans un séparateur en polymère (fibres de polypropylène pur ou mélange polypropylène/polyéthylène) perméable au gaz, qui permet d'assurer l'isolation électrique entre les deux électrodes.

Une version simplifiée des réactions mises en jeu lors de la décharge (de gauche à droite) et de la charge (de droite à gauche) d'une batterie Ni-MH est donnée ci-dessous.

La réaction anodique, où M représente l'hydrure métallique :

$$MH_{x(s)} + OH^- \leftrightarrow MH_{x-1(s)} + H_2O + e^- \ (E° = \ -0.81\ V/ENH) \tag{1.1}$$

La réaction cathodique :

$$NiO(OH)_{(s)} + H_2O + e^- \leftrightarrow Ni(OH)_{2(s)} + OH^- \ (E° = \ +0.49\ V/ENH) \tag{1.2}$$

La réaction globale :

$$NiO(OH)_{(s)} + MH_{x(s)} \leftrightarrow Ni(OH)_{2(s)} + MH_{x-1(s)} \ (\Delta E = \ +1.30\ V) \tag{1.3}$$

La masse active de l'électrode positive est constituée de particules sphériques de β-$Ni(OH)_2$ représentées sur la Figure 1.3) a) [17]. La phase β-$Ni(OH)_2$ présente une structure cristallographique de type hexagonal [18]. Lors de la charge de la batterie, la phase β-$Ni(OH)_2$ s'oxyde pour former la phase d'oxy-hydroxyde de nickel β-NiOOH. Le feuillet collecteur de courant est quant à lui constitué d'une mousse de nickel métallique (Figure 1.3) b). De plus, afin d'assurer la bonne conductivité électrique entre la masse active et la mousse de nickel, un réseau conducteur constitué d'un alliage à base de Co, Mn et Yb est intercalé entre les particules de $Ni(OH)_2$ (Figure 1.3) c) [13], [17].

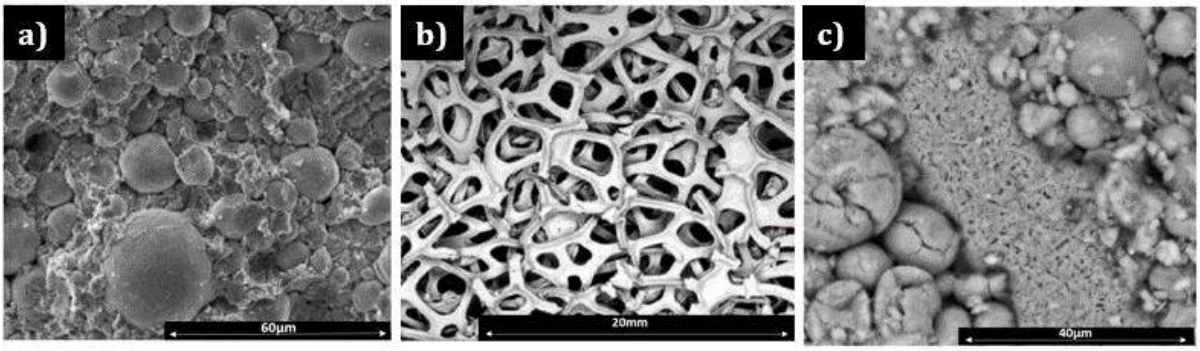


Figure 1.3 Micrographies MEB des composants de l'électrode positive : (a) la masse active (particules sphériques de β-$Ni(OH)_2$), (b) le collecteur de courant (mousse de nickel métallique) et (c) le réseau conducteur (additifs de Co, Mn et Yb) [17]

Du côté de l'électrode négative, la masse active est constituée d'un alliage métallique capable de stocker des atomes d'hydrogène sous forme d'une solution solide appelée hydrure métallique (MH) [13]. Les particules d'hydrure métallique sont déposées sur un collecteur de courant sous forme d'un feuillard d'acier perforé et nickelé (Figure 1.4) [17]. Outre sa propension

à l'hydruration, la matière active de l'anode doit également pouvoir maintenir une certaine pression d'hydrogène à une température donnée sur une large gamme composition, exprimée en atome d'hydrogène par atome d'intermétallique ($0 < H/M < 1$) [19]. Au-delà d'une limite de composition en hydrogène, autrement appelée limite de capacité en hydrogène isotherme, la maille cristalline de la solution solide (intermétallique + atomes d'hydrogène) se déforme et la pression dans la cellule augmente. Plusieurs alliages répondants à ces critères ont été élaborés et sont généralement classés dans des systèmes A_xB_y où A représente un mélange de Terres Rares (TRs) et B un mélange de métaux de transition. Les premières batteries commercialisées utilisaient des alliages de type AB_2 ; depuis, les alliages de type AB_5 et A_2B_7 sont les plus couramment utilisés [13]. Leurs compositions chimiques sont détaillées dans le Tableau 1.1, la proportion des éléments variant en fonction du type de fabricant [17], [20], [21]. L'alliage le plus performant identifié à ce jour est le composé intermétallique $LaNi_5$, qui permet de stocker une quantité importante d'hydrogène sous forme d'hydrure $LaNi_5H_6$, mais son prix est élevé car du lanthane pur est nécessaire à sa fabrication [22]**.** Afin de réduire les coûts de matière, un mélange de TRs et d'autres métaux de transition appelé « *mischmetal* » est souvent utilisé. Bien que les capacités d'hydruration de cet alliage mixte soient moindres par rapport au système pur $LaNi_5$, il reste plus stable chimiquement en milieu alcalin [22]**.**

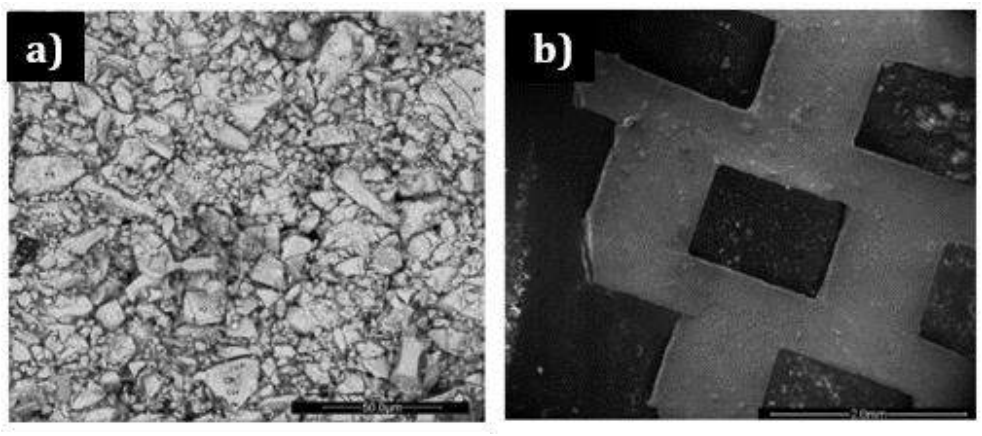


Figure 1.4 Micrographies MEB des composants de l'électrode négative : (a) la masse active (particules hétérogènes d'hydrure métallique) et (b) le collecteur de courant (feuillard d'acier perforé et nickelé) [17]

Alliage	Type de structure cristallographique	Eléments constitutifs
AB_2	ZrV_2	A = Ti, Zr B = Ni, Co, Mn, Al, V, Cr, Sn
AB_5	$CaCu_5$	A = La, Nd, Pr, Ce, Y, Sm B = Ni, Co, Mn, Al
A_2B_7	$CaCu_5 + ZrV_2$	A = Nd, Mg B = Ni, Al

Tableau 1.1 Comparaison des différents types d'hydrure métallique utilisés pour la masse active de l'anode [17], [20]

La composition massique typique d'une batterie Ni-MH utilisée pour les VEH, obtenue après séparation manuelle des constituants, est représentée Figure 1.5 [21].

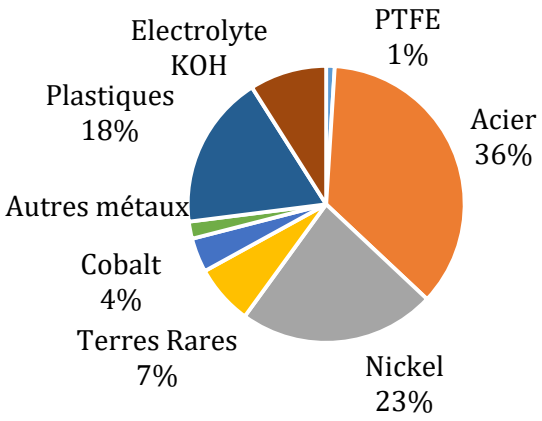


Figure 1.5 Composition massique typique d'une batterie Ni-MH utilisée pour les véhicules hybrides électriques [21]

I.1.3 Mécanismes de dégradation des accumulateurs Ni-MH

La durée de vie des accumulateurs Ni-MH de type industriel peut s'étendre jusqu'à environ 2000 cycles de charge-décharge, en fonction des critères de défaillance retenus et des techniques de mesures [23]. Les facteurs qui conduisent à la dégradation de batteries Ni-MH sont nombreux et complexes, mais la cause principale couramment admise est la déformation des particules de matière active liée au processus de surcharge et aux phénomènes de corrosion.

Le processus de surcharge peut ainsi entraîner un gonflement des particules de l'électrode positive. En effet, en fin de charge, la phase β-$Ni(OH)_2$ est intégralement oxydée en β-NiOOH ; or si la charge est maintenue (surcharge), l'oxydation des ions hydroxydes mène à la formation d'une phase d'oxy-hydroxyde de nickel de type γ-NiOOH [13]. Lors de la décharge, cette phase gamma est réduite en hydroxyde de nickel de type α-$Ni(OH)_2$. Ces deux phases γ-NiOOH et α-$Ni(OH)_2$ incorporent des espèces interlamellaires (molécules d'eau, cations ou anions solvatés), ce qui provoque une augmentation du paramètre de maille *c* de la structure (Tableau 1.2) [16], [24]. L'augmentation du volume de la maille qui en résulte induit une redistribution de l'électrolyte vers l'électrode positive, ce qui augmente la résistance interne de la cellule et peut engendrer la défaillance du système [25].

Type de phase	a = b (Å)	c (Å)
β-$Ni(OH)_2$	3.13	4.6
β-NiOOH	2.81	4.8
γ-NiOOH	2.82	6.9
α-$Ni(OH)_2$	3.02	8.0

Tableau 1.2 Paramètres de maille a, b, c des différentes phases d'hydroxyde et d'oxy-hydroxyde de nickel [24]

De plus, la réaction d'oxydation des ions hydroxydes lors de la surcharge génère des molécules d'oxygène (Figure 1.6) ce qui conduit à une consommation de l'électrolyte et pourrait engendrer une augmentation de la pression interne dans la cellule [23]. Pour éviter ce risque, l'électrode négative est conçue avec un excédent de capacité négative (l'excédent négatif vis-à-vis de la tension limite en fin de charge représente la marge de sécurité imposée par le fabricant dans des conditions de forts courants). Ainsi, parallèlement à l'oxydation des ions hydroxydes sur l'électrode positive, l'excédent négatif sur l'électrode négative permet d'assurer que la réaction de formation de l'hydrure se produise [13]. La réaction globale lors de la surcharge résulte donc en la consommation de deux molécules d'eau et la production d'une molécule d'oxygène (Figure 1.6) [23]. Lors du fonctionnement normal de l'accumulateur, l'oxygène diffuse à travers le séparateur microporeux et réagit avec l'hydrure métallique par désinsertion de l'hydrogène pour produire de l'eau (Figure 1.6). Cette réaction dite de recombinaison permet à la cellule de revenir à son état initial [13]. Or, si une surcharge trop conséquente a lieu au cours de l'utilisation de la batterie, le taux de production d'oxygène excède la vitesse de recombinaison maximale provoquant une surpression et l'ouverture de la soupape de sécurité [23].

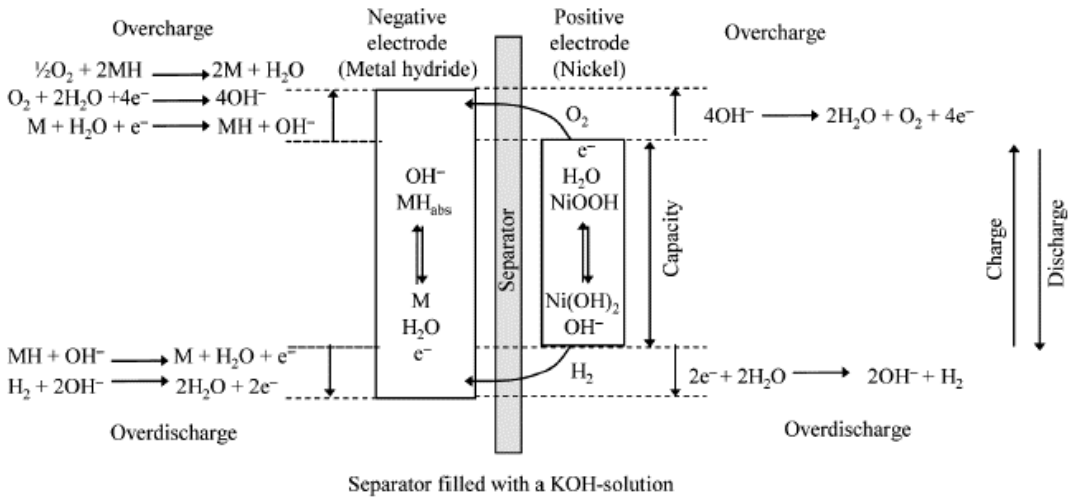


Figure 1.6 Représentation des réactions de charge-décharge et surcharge-désurchage lors du cyclage des accumulateurs Ni-MH [23]

Par ailleurs, lors de la charge de la batterie, les atomes d'hydrogène s'insèrent dans l'alliage métallique du côté de l'anode sous forme de solution solide jusqu'à la formation de l'hydrure métallique stable. Or, si la concentration en hydrogène augmente de manière significative, la maille cristalline de l'hydrure métallique se déforme et provoque la formation de fissures dans les particules (phénomène de décrépitation). Par conséquent, au cours du cyclage de la batterie (cycles de charge/décharge), la surface de contact entre l'électrode négative et l'électrolyte augmente, ce qui accélère la vitesse de corrosion des particules de mischmetal en milieu alcalin [13]. Les réactions de corrosion consommant de l'eau, ce mécanisme conduit de plus à l'assèchement du séparateur [16], [25].

I.1.4 Procédés industriels de recyclage

Le recyclage des batteries Ni-MH passe par plusieurs étapes unitaires successives. Les batteries sont d'abord triées manuellement ; en raison d'un mauvais étiquetage, certains accumulateurs Ni-MH peuvent être mélangés à des accumulateurs Ni-Cd ou Li-ion lors de cette étape [26]. Les batteries de VEH sont quant à elles démantelées pour valoriser l'enveloppe (acier ou aluminium, et plastique), les parties électroniques et le câblage [27]. Ensuite, les éléments d'intérêts doivent être extraits des batteries par voie pyrométallurgique, ou par voie hydrométallurgique après un pré-traitement thermique et mécanique.

I.1.4.1 Principe du traitement par pyrométallurgie

L'approche conventionnelle pour traiter des accumulateurs fait appel à la pyrométallurgie. Après démantèlement des batteries de VEH, les accumulateurs sont introduits dans un four et fondus à haute température, ce qui permet de séparer les métaux en deux flux : d'une part une phase de métal fondu constituée de Ni, Co, Mn, Cu et Fe et d'autre part une phase d'oxyde liquide (les scories) contenant les Terres Rares, de l'aluminium et une partie du manganèse et du lithium. Les scories de batteries Ni-MH peuvent ensuite être retraitées par hydrométallurgie pour en extraire les TRs, ou bien utilisées directement en sous-couche routière ou ciment à prise rapide. La phase métallique est généralement retraitée par voie hydrométallurgique afin d'en séparer les métaux. Le traitement pyrométallurgique est généralement couplé à des émissions de gaz toxiques et de poussières qu'il faut traiter en aval (filtrage par charbon actif). L'avantage majeur des procédés pyrométallurgiques est qu'ils permettent de traiter de grandes quantités de batteries et sont donc rentables à grande échelle. Même si les départs de feu (provoqué par un emballement thermique) sur ces installations sont fréquents, les procédés pyrométallurgiques sont relativement bien maîtrisés dans l'industrie. Toutefois, la pyrométallurgie reste un procédé très énergivore, souvent associé à de forts taux de pollution environnementale, et peu flexible vis-à-vis des différents constituants des batteries qui tendent à se complexifier [22].

Le leader européen pour le traitement des batteries Ni-MH par voie pyrométallurigque est l'entreprise Umicore basée en Belgique : depuis 2011, un procédé mixte pyrométallurgique et hydrométallurgique (Val'Eas®) est mis en œuvre pour traiter les batteries Ni-MH et Li-ion avec une capacité annuelle de 7000 tonnes [9]. Les batteries sont chauffées dans un four de fusion jusqu'à 1450 °C grâce au système breveté Ultra Haute Température (UHT) ; l'alliage métallique est ensuite traité par hydrométallurgie pour obtenir des sels de cobalt et de nickel de haute pureté [20].

I.1.4.2 Principe du traitement par hydrométallurgie

Les procédés hydrométallurgiques consistent à extraire les métaux de manière sélective suite à une opération de dissolution (par lixiviation ou électro-dissolution) dans un solvant. Ils peuvent aussi bien concerner le traitement complémentaire des alliages et des scories obtenues

par voie pyrométallurgique, que le traitement direct des accumulateurs Ni-MH. Dans ce dernier cas, des étapes de prétraitement thermique et mécanique sont nécessaires. Ce prétraitement permet entre autres de passiver les cellules et d'éliminer l'électrolyte et les composés organiques, ainsi que d'obtenir en sortie une poudre enrichie en métaux d'intérêt (Ni, Terres Rares, Co, Mn, etc) appelée « Black Mass » (BM).

Interviennent ensuite les étapes de traitements chimiques. La première étape du procédé est la dissolution, totale ou sélective, de la BM par un acide, aussi appelée étape de lixiviation. Elle permet de solubiliser les métaux d'intérêts. Ensuite, une étape de séparation solide / liquide est effectuée afin de séparer les insolubles de dissolution (carbone, particules non dissoutes) de la solution de lixiviation concentrée en métaux (Figure 1.7). Afin d'extraire sélectivement les métaux du lixiviat, trois principales techniques de séparation peuvent être employées : l'électroraffinage, l'extraction liquide-liquide, et la précipitation.

L'électroraffinage est une technique de dépôt électrolytique qui consiste à réduire un métal en solution en appliquant un courant électrique, ce qui permet de récupérer l'élément d'intérêt sous forme de dépôt métallique. Afin de pouvoir réduire sélectivement un métal et donc obtenir un dépôt de haute pureté, la différence de potentiel d'oxydo-réduction des ions doit être considérée. Dans un lixiviat filtré de dissolution de batteries Ni-MH, la faible différence de potentiel notamment entre le nickel ($E° Ni^{2+}/Ni$ = -0.23V vs. ENH) et le cobalt ($E° Co^{2+}/Co$ = -0.28V vs. ENH) rend leur séparation difficile. Des étapes en amont sont alors nécessaires. Ainsi, des premières étapes de précipitation par addition de réactifs tels que Na_2SO_4, NaOH, KOH ou $C_2H_2O_4$ permettent d'extraire d'abord les Terres Rares, puis l'aluminium, le fer et le cuivre (Figure 1.7). Afin de pouvoir ensuite séparer le cobalt, le manganèse et le nickel, la solution lixiviée peut être traitée soit par des étapes de précipitation sélective, soit par extraction liquide-liquide. La précipitation est moins coûteuse et s'avère plus facile à mettre en œuvre à l'échelle industrielle que l'extraction liquide-liquide. Elle est plus flexible par rapport à la variabilité de composition des batteries au cours du temps, et permet de mieux contrôler les propriétés physiques des matériaux extraits. Toutefois, en pratique, la proximité des propriétés chimiques des éléments nickel, cobalt et manganèse complexifie la séparation par précipitation, ce qui implique une bonne maîtrise des phénomènes mis en jeu [28].

L'extraction liquide-liquide constitue, dans l'absolu, la technique la plus efficace. Cette technique consiste à mettre en contact la solution à traiter avec un solvant organique contenant un extractant synthétisé de manière à pouvoir former des complexes sélectifs avec les solutés de la phase aqueuse ; une fois la phase organique chargée, elle doit être régénérée pour extraire le soluté. L'extraction par solvant est relativement facile à mettre en œuvre à l'échelle du laboratoire, ce qui explique pourquoi cette méthode de séparation est la plus citée dans la littérature. Pour la séparation spécifique du nickel et du cobalt contenus dans les lixiviats de batteries Ni-MH, les extractants les plus courants sont le Cyanex 272 (acide bis(2,4,4-trimethylpentyl) phosphinique), le PC88A (acide 2-ethylhexyl phosphonique) et le D2EHPA (acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique) dans des solvants tels que le toluène et le kérosène [19]. Des traces d'impuretés

de Fe, Zn ou Mn sont susceptibles d'être extraites avec le cobalt ou le nickel, nécessitant alors des étapes de purification supplémentaires. De manière générale, les conditions d'utilisation (solvant minéral et solvant organique), la robustesse (faible degré de liberté en présence de certaines impuretés), le nombre d'étapes pour l'extraction par élément et les coûts (maintenance, solvants, extractants) rendent cette technique difficilement transférable pour l'industrie du recyclage de batteries.

A la suite de la purification du lixiviat par extraction liquide-liquide, l'électroraffinage peut être effectué si une valorisation sous forme métallique est souhaitée. Sinon, des dernières étapes de précipitation permettent de valoriser les éléments sous différentes formes de sels métalliques (sulfates, carbonates, oxalates, hydroxydes, …) dont certains peuvent être calcinés pour obtenir des oxydes métalliques.

Les principales étapes unitaires du procédé de traitement par voie hydrométallurgique sont résumées sur la Figure 1.7. Bien qu'ils soient moins énergivores que les traitements pyrométallurgiques, les procédés hydrométallurgiques requièrent néanmoins une forte consommation d'intrants chimiques ce qui augmente les coûts de traitement des effluents et donc du procédé [22]. D'un point de vue de la maturité des procédés de traitement hydrométallurgique, les étapes mentionnées sont aujourd'hui en service à l'échelle industrielle (prétraitement thermique, broyage, lixiviation, précipitation, extraction liquide-liquide ou électro-raffinage). Toutefois, rares sont les acteurs qui intègrent et maîtrisent l'ensemble de la chaîne dans le cas du traitement des batteries Ni-MH (sécurité, rentabilité économique, compréhension des phénomènes mis en jeu …). Les principaux producteurs – raffineurs maîtrisent l'extraction liquide – liquide et l'électro-raffinage, mais ne traitent pas ou peu de batteries. A l'inverse, la majorité des recycleurs actuels n'ont que rarement intégré les étapes de raffinage (maîtrise technologique, économie d'échelle nécessaire).

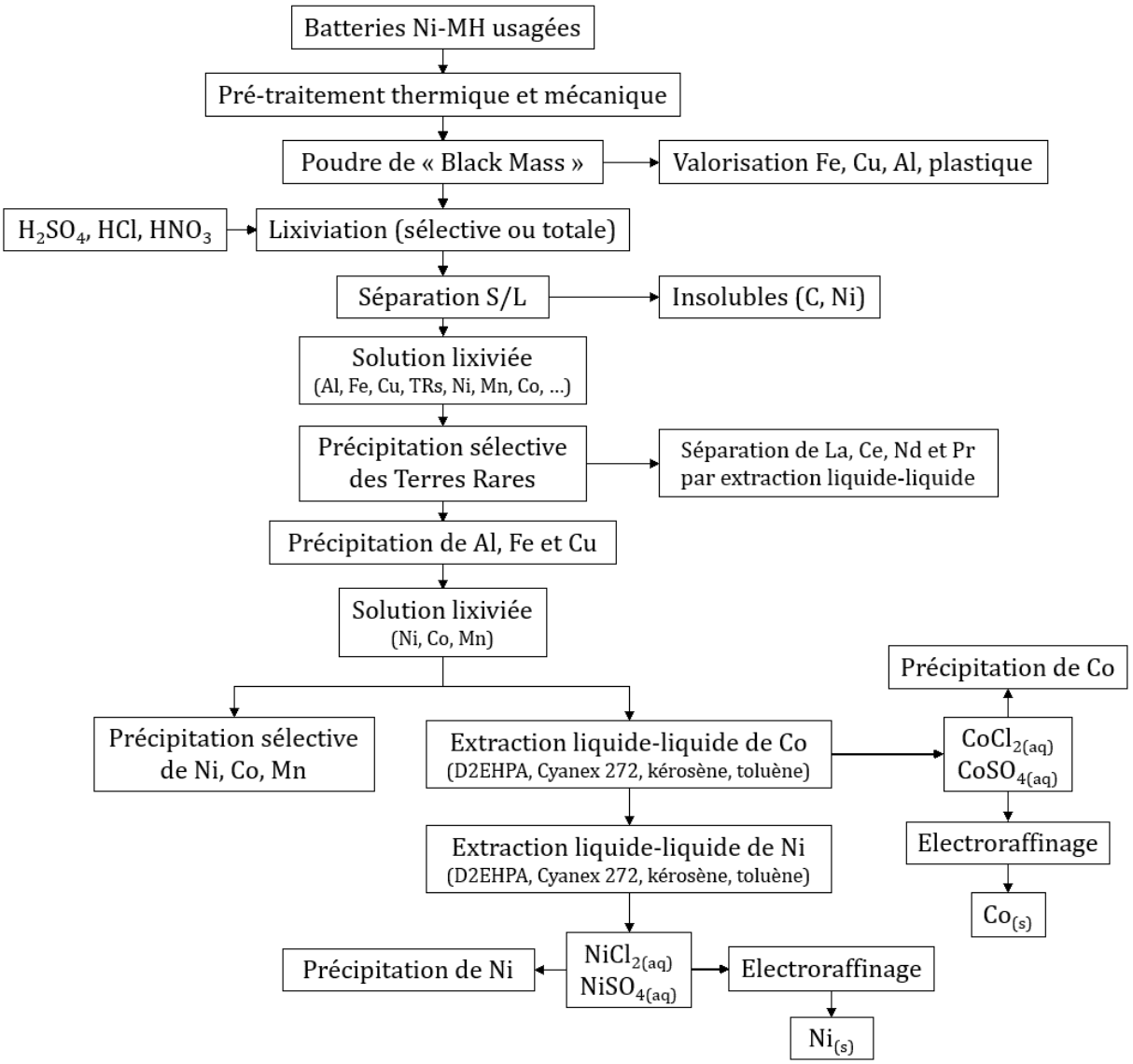


Figure 1.7 Schéma des étapes unitaires principales du procédé de traitement des batteries Ni-MH par hydrométallurgie

I.2 Récupération des métaux d'intérêt par procédé de lixiviation-précipitation

Concernant le recyclage de batteries Ni-MH par voie hydrométallurgique, la maîtrise de l'étape de précipitation apparaît comme un point central du procédé global. En effet, que l'on fasse appel ou non aux techniques d'extraction liquide-liquide, des étapes de précipitation doivent nécessairement intervenir, soit lors de la purification en sortie de lixiviation, soit en fin de traitement pour valoriser les métaux sous forme de sels. De plus, le procédé de précipitation pourrait être intéressant pour lever le verrou de la séparation entre Ni, Co et Mn ou bien pour étudier la valorisation directe du sous-produit obtenu, afin de pouvoir s'affranchir le plus possible des étapes d'extraction liquide-liquide coûteuses et complexes à mettre en place. Il faut toutefois

noter que, la qualité des produits valorisés par précipitation dépend étroitement des conditions opératoires mises en œuvre lors de l'étape de lixiviation réalisée en amont : concentration des éléments en solution, spéciation, température, pH de la solution. Or, du fait d'un matériau initial (Black Mass) de composition et de structure complexes, le nombre de constituants susceptibles de migrer dans l'acide lors de la lixiviation est important.

Ainsi, dans le cadre de cette étude, une attention particulière a été portée à la fois sur les étapes de lixiviation et de précipitation, pour la récupération d'éléments contenus dans des poudres de BM issues de batteries Ni-MH usagées.

I.2.1 Préparation de la Black Mass

Comme cela a été précisé précédemment, un prétraitement thermique et mécanique des accumulateurs est nécessaire en amont des procédés hydrométallurgiques, afin d'obtenir une poudre (la Black Mass) débarrassée de certains éléments et présentant une surface réactive suffisamment importante pour permettre sa dissolution. La première étape consiste en un traitement thermique qui permet non seulement d'inerter les batteries afin d'éviter les courts-circuits, mais aussi d'éliminer une partie de l'électrolyte et des composés organiques volatils contenus dans les étiquettes et le séparateur. Plusieurs techniques de traitement thermique ont été mises au point (Figure 1.8). L'inertage par cryogénisation fait ainsi l'objet d'études à l'Institut des Métaux Non-ferreux (*IMN*) en Pologne et est actuellement mis en oeuvre dans les usines de Retrieve Technologies aux Etats-Unis [27], [29]. Mais généralement, le traitement thermique est effectué à des températures allant de 250 à 600 °C en fonction des conditions atmosphériques dans le four, sachant que l'augmentation de la température du traitement thermique facilite la séparation ultérieure des composants lors des étapes de traitement mécanique [30]. Des conditions opératoires variées sont rapportées : par exemple, un traitement thermique est réalisé sous vide en l'absence d'oxygène (pyrolyse) dans le four de l'entreprise ACCUREC en collaboration avec Bayer Industries, à l'inverse de la société SNAM où le traitement thermique s'effectue avec de faibles teneurs en oxygène (thermolyse) [27], [31]. Les conditions de cette étape de prétraitement thermique (température, atmosphère, durée) ont une forte influence sur la nature des phases présentes dans la poudre de BM et donc sur la suite du procédé de recyclage.

Une fois les cellules passivées par le traitement thermique, elles sont broyées dans des broyeurs à couteaux ou à marteaux, puis les fractions sont séparées magnétiquement (Figure 1.8). La partie fortement magnétique, qui provient principalement de l'enceinte protectrice en acier, est récupérée pour la production d'acier secondaire. La partie faiblement magnétique est tamisée afin d'obtenir une poudre de Black Mass enrichie en éléments d'intérêts.

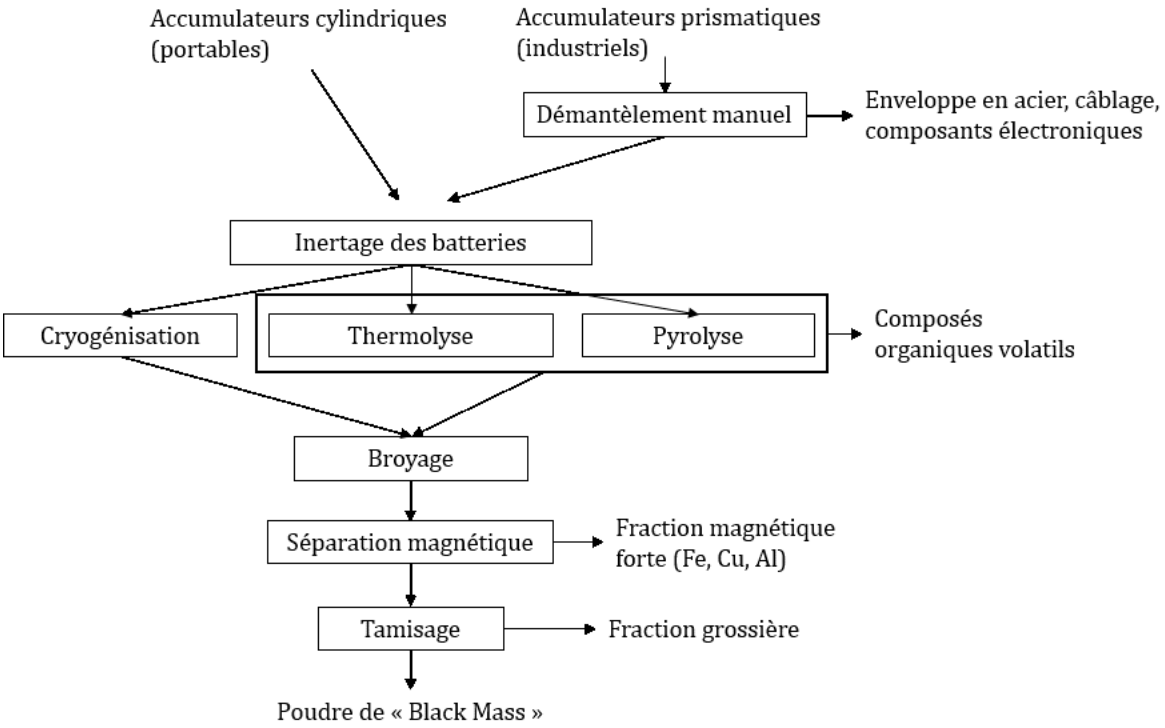


Figure 1.8 Schéma des étapes de prétraitement thermique et mécanique permettant d'obtenir la poudre de Black Mass

Parmi les travaux récents (1998 - 2018) portant sur les procédés de retraitement de batteries, il est important de noter qu'à part pour un cas d'étude [30], les accumulateurs n'ont pas subi de prétraitement thermique au-delà de 100 °C (Tableau 1.3), même dans les cas où ils ont été collectés et triés de manière industrielle (Akkuser, Finlande [32] ; Renova AB, Suède [33] ; China Foshan Nanhai Battery Factory, Chine [34]). Dans ces trois derniers cas de figure, les auteurs ont étudié l'impact du broyage sans séparation magnétique préalable, sur la composition de la BM issue d'accumulateurs Ni-MH de type « cylindrique ». L'ensemble des auteurs s'accordent sur le fait que le tamisage permet d'augmenter les teneurs en Ni, Co, Mn et TRs dans les fractions les plus fines et, à l'inverse, d'éliminer les traces de Fe dans ces mêmes fractions (Tableau 1.3). En revanche, les conditions dans lesquelles le broyage et le tamisage sont réalisées (type de broyeur, diamètre des tamis, taux de charge des tamis, …) peuvent avoir des conséquences importantes sur le bilan matière global du procédé. Ebin et coll. [33] ont réalisé le broyage (Retsch SM 300 à 2900 $tr.min^{-1}$ pendant 10 min) et le tamisage à l'échelle du laboratoire, et montrent qu'un tamisage pour des tailles en dessous de 500 µm permet de récupérer 85 % de la masse initiale des accumulateurs. Huang et coll. [34] ont également réalisé le broyage et le tamisage à l'échelle du laboratoire, mais ne récupèrent que 16 % de la masse initiale en tamisant en dessous de 500 µm. Lundstrom et coll. [32] ont travaillé sur un lot de matière ayant été broyé à l'échelle industrielle et récupèrent 38 % de la masse initiale en tamisant en dessous de 750 µm. De plus, certains auteurs ont montré que, lors du tamisage, les fibres issues des feuillards peuvent rester coincées et s'agglomérer sur les tamis, ce qui réduit l'efficacité du tamisage [30], [32].

Même si l'on considère les fluctuations de compositions dues au mode de tamisage, les compositions chimiques globales des BM obtenues dans l'ensemble des travaux récents montrent qu'il est économiquement intéressant de chercher à valoriser les terres rares et le nickel car ces composés représentent respectivement, environ 15 %m et 45 %m en masse de la BM (Tableau 1.3). Il faut toutefois souligner que sauf pour un cas d'étude [33], la teneur en carbone dans les échantillons n'est pas rapportée et la teneur globale en oxygène n'a jamais été quantifiée : par conséquent, la plupart des bilans de compositions proposés ne sont pas complets.

Réf.	Type de poudre	Prétraitement thermique	Tamisage	%m Ni	%m Co	%m Mn	%m Fe	%m La	%m Nd	%m Ce	%m Pr	%m TR
[17]	Anode	Non	Non	52,3	3,6	5,6	0,1	20,2	2,4	7,4	1,0	31,0
[17]	Cathode	Non	Non	64,7	5,7	0,2	-	-	-	-	-	-
[26]	Anode MA*	Non	Non	10,7	21,8	14,3	1,47	26,6	9,7	24,1	2,0	62,4
[26]	Cathode	Non	Non	31,5	31,5	2,1	0,7	-	-	-	-	-
[30]	Intégralité	600 °C ; 5 h	Non	25,2	5,0	0,7	-	5,5	-	3,0	-	8,5
[32]	Intégralité	Non	1.5 – 3.0 mm	22,1	2,4	-	31,3	-	-	-	-	-
[32]	Intégralité	Non	0.75 –1.5 mm	41,0	2,7	-	15,6	-	-	-	-	-
[32]	Intégralité	Non	375 – 750 µm	47,9	4,9	-	7,2	3,6	-	-	-	-
[32]	Intégralité	Non	187 – 375 µm	48,9	5,6	-	1,1	4,3	-	-	-	-
[32]	Intégralité	Non	88 – 187 µm	45,9	5,1	-	0,9	4,2	-	-	-	-
[33]	Intégralité	Non	1 – 4 mm	13,7	0,5	0,3	66,2	0,7	0,0	0,2	0,0	0,9
[33]	Intégralité	Non	0.5 – 1 mm	22,0	1,3	0,6	57,8	1,5	0,1	0,5	0,1	2,2
[33]	Intégralité	Non	250 – 500 µm	39,9	2,7	0,8	27,8	3,2	0,3	1,0	0,4	4,9
[33]	Intégralité	Non	125 – 250 µm	45,8	4,4	1,2	6,9	5,3	0,6	1,6	0,7	6,2
[34]	Intégralité	Non	2 – 4 mm	8,1	-	-	91,6	-	-	-	-	-
[34]	Intégralité	Non	1 – 2 mm	40,1	6,3	8,2	18,9	-	-	-	-	7,5
[34]	Intégralité	Non	0.5 – 1 mm	39,8	3,7	6,2	22,8	-	-	-	-	7,6
[34]	Intégralité	Non	< 500 µm	37,7	5,1	9,6	13,2	-	-	-	-	6,8
[35]	Anode	Non	Non	55,4	5,3	0,6	0,1	19,7	2,4	5,4	2,4	29,9
[35]	Cathode	Non	Non	63,8	8,4	4,5	2,9	-	-	-	-	-
[36]	Anode	55 °C	Non	56,5	5,5	3,7	-	16,6	2,9	4,4	1,0	24,9
[36]	Anode	55 °C	Non	56,5	5,5	3,7	-	16,6	2,9	4,4	1,0	24,9
[37]	Intégralité	105 °C ; 24 h	< 500 µm	19,2	3,6	19,5	1,1	5,3		2,4		7,7
[38]	Intégralité	Non	< 500 µm	43,2	5,6	3,0	0,4	8,8	3,7	8,0	1,2	21,7
[39].[40]	Intégralité	80 °C ; 24 h	< 45 µm	58,9	4,6	2,9	2,8	2,7	4,5	2,6	2,3	12,1
[41]	Intégralité	Non	Non	61,2	5,1	1,7	0,3	-	-	-	-	15,4
[42]	Intégralité	Non	< 72 µm	87,2	9,4	-	0,5	-	-	-	-	1,1
[43]. [15]	Anode	Non	Non	68,4	11,2	3,9	-	-	-	-	-	16,4
[43]. [15]	Cathode	Non	Non	88,4	3,6	0,7	-	-	-	-	-	-
[44]	Intégralité	60 °C ; 24 h	< 500 µm	49,8	5,5	2,4	0,3	5,4	3,0	6,1	0,8	15,3
[45]	Anode	Non	Non	10,6	20,3	11,1	1,3	20,3	9,1	23,1	1,0	53,4
[45]	Cathode	Non	Non	32,6	26,2	3,1	0,6	-	-	-	-	-
[46]	Anode	Non	Non	48,0	3,5	-	13,0	15,4	9,7	1,0	3,0	29,1
[46]	Cathode	Non	Non	88,0	6,0	-	-	-	-	-	-	-
[47]	Anode	60 °C ; 24 h	Non	52,1	9,9	4,9	0,2	-	-	-	-	31,7
[48]	Intégralité	Non	< 1400 µm	43,4	5,5		1,2	4,0	-	4,1	1,2	9,4
[49]	Intégralité	105 °C ; 3 h	< 1000 µm	26,4	3,2	1,3	2,9	8,9	-	2,3		11,2
[50]	Anode	Non	Non	47,9	3,5	4,5	12,9	15,4	9,7	1,0	3,0	29,1
[50]	Cathode	Non	Non	88,2	6,0	0,1	0,0		-	-	-	-
[51]	Anode	100 °C ; 1 h	< 74 µm	35,0	7,0	3,8	-	7,6	3,9	11,8	1,0	24,3

Tableau 1.3 Récapitulatif des compositions massiques [%m] des poudres Black Mass issues de batteries Ni-MH usagées d'après la littérature : intégralité de l'accumulateur, séparation de la cathode (MA et feuillard) ou séparation de l'anode (MA* et feuillard). *MA = masse active*

Etant donné que dans la majorité des publications étudiées, les accumulateurs Ni-MH sont démantelés à l'échelle du laboratoire, il est possible de déterminer la nature spécifique des phases provenant de la cathode ou de l'anode, par Diffraction des Rayons-X (DRX) sur poudre. La cathode est composée de $Ni(OH)_2$ et de $Ni_{(s)}$ tandis que l'anode est principalement composée de $Ni_{(s)}$ et d'hydrure métallique de type $La_{0,34}Ce_{0,47}Nd_{0,14}Pr_{0,05}Ni_{3,56}Co_{0,75}Mn_{0,40}Al_{0,29}$; lorsque que le taux de dégradation des accumulateurs est suffisamment avancé, l'analyse DRX met également en évidence la présence d'hydroxydes de Terres Rares sur l'anode, provenant de la corrosion de l'électrode [17], [26], [35], [36]. La proportion des différentes phases identifiées dans la Black Mass n'est toutefois pas rapportée.

I.2.2. Lixiviation de la Black Mass

I.2.2.1. Principes généraux de la lixiviation

L'étape de lixiviation des poudres de Black Mass fait intervenir des réactions à l'interface entre des particules solides et la solution acide dans laquelle elles sont plongées, conduisant à la solubilisation de certains éléments contenus dans les particules. Des acides minéraux forts tels que l'acide sulfurique (H_2SO_4) ou l 'acide chlorhydrique (HCl) sont souvent utilisés. D'un point de vue thermodynamique, la constante permettant de décrire l'équilibre hétérogène entre une forme solide et les espèces ioniques correspondantes en solution (équation (1.4) est le produit de solubilité K_s [mol/L], défini d'après la loi d'action de masse selon l'équation (1.5) où a_i, γ_i et C_i représentent respectivement, l'activité de l'espèce ionique *i* considérée [mol/L], le coefficient d'activité [-] et la concentration de l'espèce ionique *i* exprimée en [mol/L]. Le produit de solubilité est, dans la plupart des cas, une fonction croissante de la température.

$$A_m B_{n(s)} \rightarrow m{A^{n+}}_{(aq)} + n{B^{m-}}_{(aq)} \quad (1.4)$$

$$K_s = {a_{A^{n+}}}^m . {a_{B^{m-}}}^n \text{ avec } a_i = \gamma_i * C_i \quad (1.5)$$

Au sein d'une BM issue d'accumulateurs Ni-MH usagés ayant subi un prétraitement thermique (pyrolyse ou thermolyse), les éléments peuvent se trouver sous forme métallique et / ou sous forme d'oxydes métalliques. Les réactions de dissolution de métaux ou d'oxydes métalliques sont de nature électrochimique et impliquent un transfert d'électrons : elles sont thermodynamiquement possibles si le potentiel d'équilibre de la réaction de d'oxydation du réducteur est inférieur à celui de la réaction de réduction de l'oxydant, qui dans le cas d'une corrosion aqueuse en milieu acide correspond à la réaction de réduction de l'hydrogène. La réaction d'oxydation du métal forme une espèce en solution de degré d'oxydation supérieur et libère du gaz $H_{2(g)}$ (équation (1.6)). A l'inverse, la dissolution d'un oxyde métallique ne donne pas lieu à un changement de degré d'oxydation (équation (1.7)), pour le cas d'un métal de degré d'oxydation +II). Pour que l'échange électronique puisse avoir lieu, il est nécessaire que l'oxydant (proton H^+) s'adsorbe à la surface du métal ou de l'oxyde métallique. Toutefois, l'existence de

phénomènes de surface peut créer une barrière de potentiel et ainsi limiter la dissolution d'un point de vue cinétique.

$$nH^{+}_{(aq)} + M_{(s)} \rightarrow \frac{n}{2}H_{2(g)} + M^{n+}_{(aq)} \quad (1.6)$$

$$2H^{+}_{(aq)} + MO_{(s)} \rightarrow H_2O_{(aq)} + M^{2+}_{(aq)} \quad (1.7)$$

Dans le cas d'un oxyde métallique, la surface est caractérisée par la présence d'atomes métalliques ayant une faible coordinence qui se comportent comme des acides de Lewis vis-à-vis des molécules d'eau et vont ainsi créer des groupements hydroxyles en surface [52]. Ces groupements hydroxyles sont facilement ionisables et peuvent se protoner en milieu acide par adsorption du proton, pour créer des complexes hydratés (sphère d'interaction interne ou externe) qui se détachent ensuite de la surface et passent en solution. Or, dans le cas des oxydes de métaux de transition de début de série, la force des liaisons métal-oxygène est élevée (Figure 1.9), ce qui freine la formation des complexes hydratés et confère à ces oxydes une haute stabilité chimique lors de la lixiviation [53].

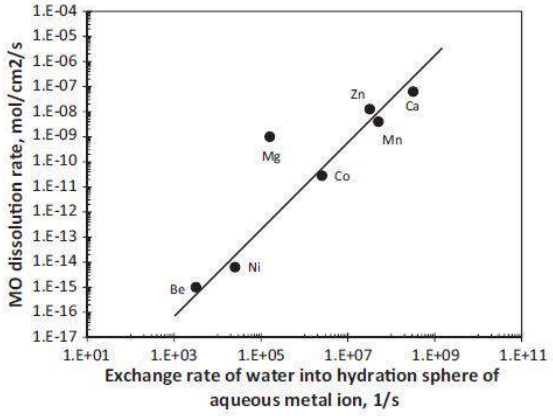


Figure 1.9 Exemple de vitesses de dissolution d'oxydes métallique de type MO en fonction de la vitesse de transfert de l'eau vers la sphère d'hydratation [54]

Dans le cas de certains métaux, la réaction de dégagement d'hydrogène peut être cinétiquement limitante à cause de phénomènes de surface. La réaction de dégagement d'hydrogène peut être décrite par le mécanisme de Volmer-Tafel ou celui de Volmer-Heyrovsky. Dans les deux cas, la première étape consiste en l'adsorption d'un proton en surface selon la réaction de Volmer (équation (1.8)) [55]. Puis, dans le cas où le mécanisme de Volmer-Tafel s'applique, la formation de $H_{2(g)}$ a lieu par recombinaison chimique (équation (1.9)). Dans le cas du mécanisme Volmer-Heyrovsky, le dégagement d'hydrogène se produit par désorption électrochimique d'après l'équation (1.10). Santos et coll. [55] suggèrent que la dissolution d'un métal selon l'un ou l'autre des deux mécanismes dépend du remplissage des couches électroniques du métal. Les métaux de transition de type *3d* comme le nickel ou le cobalt présentent une sous-couche électronique *d* au voisinage du niveau de Fermi qui participe à la liaison avec l'hydrogène et diminue fortement l'énergie d'adsorption, par rapport à d'autres

métaux de type *4d* ou *5d* tels que le platine ou le rhénium qui ont une sous-couche *d* au-dessus du niveau de Fermi [55]. Par conséquent, les métaux de type *4d* ou *5d* ont des orbitales électroniques plus étendues, ce qui leur permet de maintenir un constante d'interaction avec l'hydrogène sur des distances suffisamment élevées (> 1.5 Å) pour que le mécanisme de Volmer-Tafel ait lieu [55]. Cependant, cette distance chute rapidement pour le nickel et le cobalt (le second atome d'hydrogène adsorbé n'est plus un assez bon intermédiaire réactionnel) et c'est alors le mécanisme de Volmer-Heyrovsky qui s'applique [55].

$$M + H_3O^+ + e^- \rightarrow M - H_{ad} + H_2O \quad (1.8)$$

(adsorption de l'hydrogène en milieu acide, réaction de Volmer)

$$H_{ad} + H_{ad} \rightarrow H_2 \quad (1.9)$$

(recombinaison chimique, réaction de Tafel)

$$M - H_{ad} + H_3O^+ + e^- \rightarrow M + H_2O + H_2 \quad (1.10)$$

(désorption électrochimique, réaction de Heyrovsky)

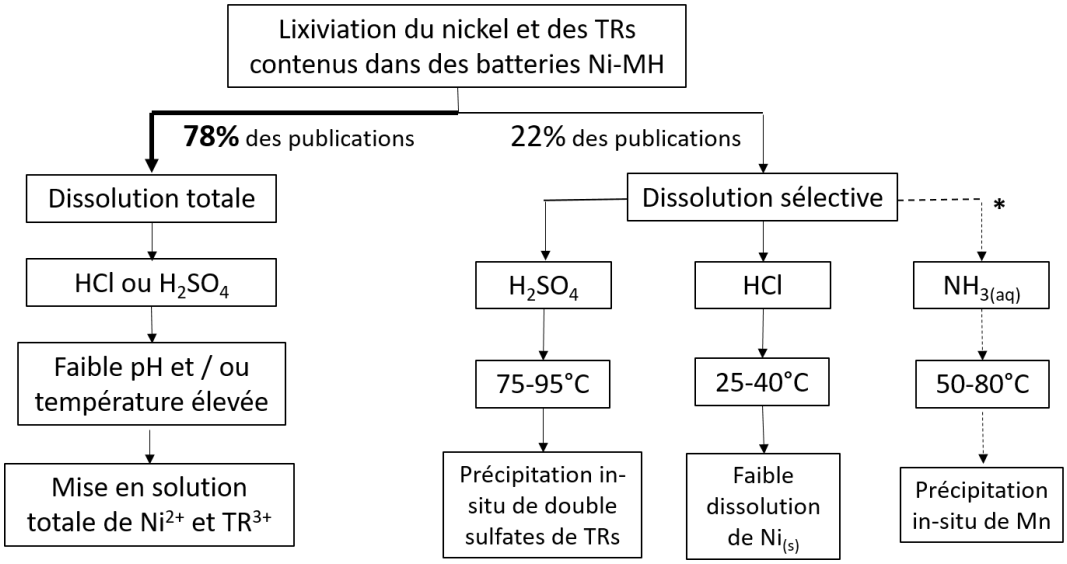
Lorsque le mécanisme de Volmer-Tafel est prépondérant, la réaction de recombinaison chimique de l'hydrogène (équation (1.9)) est rapide et la réaction de dégagement d'hydrogène n'est pas cinétiquement limitante. C'est le cas du platine, ce qui en fait un matériau de choix pour les électrodes des piles à combustibles. A l'inverse, lorsque la désorption électrochimique constitue l'étape limitante (équation (1.10)) le système électrochimique est irréversible et il est alors nécessaire d'appliquer une surtension anodique, ou surtension de dégagement d'hydrogène, pour que la réaction d'oxydation du métal soit favorisée. En effet, lorsqu'un potentiel suffisamment élevé est appliqué, l'énergie électrique dans le métal diminue, le métal accepte alors plus facilement de céder des électrons et l'énergie d'activation de la réaction anodique est plus faible. Le nickel et le cobalt métallique présentent tous deux des surtensions anodiques élevées d'environ 0.33 V et 0.35 V, respectivement, à 25 °C en milieu acide concentré. Etant donné que les potentiels d'équilibre des couples Ni^{2+}/Ni et Co^{2+}/Co valent -0.25 V et -0.28 V (vs. ESH) respectivement, la présence de surtensions anodiques aussi conséquentes a pour conséquence de ralentir fortement la dissolution du nickel et du cobalt métallique même à pH ≈ 0 [56], [57]. Toutefois, certains travaux ont montré par exemple, que la dissolution anodique du nickel métallique en milieu chlorhydrique est favorisée par l'augmentation de la température et la diminution du pH, car la surtension anodique à appliquer est alors moindre [56], [58]–[60]. Ces résultats pourraient justifier, au moins en partie, les conditions agressives (concentration en acide et température élevées) de lixiviation des batteries Ni-MH relatées dans la littérature afin de dissoudre plus rapidement le nickel métallique. De plus, plusieurs auteurs ont déterminé une énergie d'activation d'environ 50,2 kJ/mol pour la dissolution d'une poudre de nickel métallique dans HCl 1 M, indiquant que la vitesse globale de dissolution est cinétiquement limitée par un processus de type diffusionnel [56], [58], [61].

I.2.2.2. Choix du système lixiviant

Un total de 23 publications issues de travaux récents (1998 – 2018) traitant de la lixiviation de poudres de BM issues de batteries Ni-MH usagées a été sélectionné. Les principaux paramètres opératoires étudiés sont la température de la suspension, le temps de dissolution, le ratio solide / liquide, ainsi que la concentration et le type d'acide utilisé. D'autres facteurs importants mais peu traités dans la littérature sont les conditions hydrodynamiques du système et la nature de la poudre à traiter (nature des phases présentes, morphologie des particules, granulométrie de la poudre). Les conditions opératoires de l'ensemble des publications et les rendements de lixiviation correspondants sont rapportées dans le Tableau 1.4. Comme schématisé sur la Figure 1.10, diverses stratégies sont adoptées pour lixivier les éléments : dans 78 % des cas, une dissolution totale des particules de BM est recherchée, ce qui nécessite des conditions opératoires agressives. A l'inverse, 22 % des publications ont étudié la dissolution sélective des éléments d'intérêt en milieu HCl et H_2SO_4. Il est important de souligner qu'à part un cas d'étude ([35]), les volumes réactionnels n'excèdent pas 1 L. Le rapport S/L est souvent limité à 15 % car il correspond à un compromis entre le rendement du procédé et une viscosité ne conduisant pas à une diminution transfert de matière. De plus, une vitesse d'agitation d'environ 500 $tr.min^{-1}$ est généralement utilisée [39], [40].

Réf.	Type d'acide	Temp. [°C]	Ratio S/L [%]	Vitesse d'agitation [tr/min]	Volume réactionnel [mL]	Durée [h]	Résultats lixiviation
Dissolution en milieu sulfurique, pH non régulé							
[41]	H_2SO_4 3M	95	13	*n.a.*	750	4	99 % Ni 5 % TRs
[42]	H_2SO_4 3M	90	66	150	*n.a.*	3	93.5 % Ni
[42]	H_2SO_4 3M + 10%v H_2O_2	90	66	150	*n.a.*	1	99 % Ni
[30]	H_2SO_4 3M	70	10	*n.a.*	*n.a.*	5	96 % Ni 96 % TRs
[43]*, [15]*	H_2SO_4 2M	20	10	*n.a.*	*n.a.*	2	77 % Ni 93.2 %TRs
[44]**	1) H_2SO_4 1.5M 2) H_2SO_4 1.5M	1) 30 2) 30	1) 10 2) 10	1) 510 2) 510	1) 1000 2) 1000	1) 1 2) 1	64 % Ni 87 % TRs
[39]	H_2SO_4 2M	75	10	500	*n.a.*	2	90 % Ni 95 % TRs
[40]	H_2SO_4 2M	75	10	500	500	2	91.6 % Ni 90.2 % TRs
[37]**	1) H_2SO_4 2M 2) H_2SO_4 1M	1) 83 2) 30	1) 15 2) 15	*n.a.*	1) 50 2) 50	1) 3 2) 1	1) 90 % Ni ; 33 % TRs 2) 89 % Ni ; 99 % TRs
[45]	H_2SO_4 2M	90	5	*n.a.*	1000	4	83 % Ni 83 % TRs
[31]	H_2SO_4 1M +$O_{3(g)}$	25	8	500	500	3	100 % Ni 96 % TRs
[46]	H_2SO_4 2M	95	5	*n.a.*	350	4	97 % Ni 96 % TRs
[47]*,**	H_2SO_4 0.75M	40	18	2000	80	4 x 1 h	100 % Ni 100 % TRs
[48]**	1) H_2SO_4 2M 2) H_2O	1) 30 2) 25	1) 10 2) 10	*n.a.*	1) 100 2) 100	1) 3 1) 1.5	80 % Ni 84 % TRs
[48]	H_2SO_4 2M + 0.2M Na_2SO_4	30	10	*n.a.*	100	3	75 % Ni 3.5 % TRs
Dissolution en milieu chlorhydrique, pH non régulé							
[49]	HCl 12M	40	15	200	*n.a.*	1.6	100 % Ni 100 % TRs
[62]	HCl 4M	95	10	*n.a.*	1000	3	98 % Ni 99 % TRs
[50]	HCl 3M	95	11	*n.a.*	100	3	96 % Ni 99 % TRs
[51]*	HCl 3.7M	70	10	450	100	1.6	95 % TRs
[36]	HCl 8M	25	10	*n.a.*	*n.a.*	5	100 % Ni 100 % TRs
[63]	HCl 6M	80	11	*n.a.*	*n.a.*	5	*n.a.*
Dissolution en milieu chlorhydrique, pH régulé							
[36]	HCl pH_{reg} 1	25	10	*n.a.*	*n.a.*	5	83 % Ni 100 % TRs
[35]***	HCl pH_{reg} 1	30	51	*n.a.*	5000	0.5	22 % Ni 100% TRs
[17]***	HCl pH_{reg} 3 + $N_{2(g)}$	30	2	*n.a.*	250	*n.a.*	*n.a.*

*Tableau 1.4 Conditions opératoires de la dissolution des éléments contenus dans des batteries Ni-MH usagées. *Dissolution de l'anode uniquement (hydrure métallique AB_5) **Dissolution séquentielle ***Dissolution de la cathode uniquement ($Ni_{(s)}$, $Ni(OH)_2$ et $NiO(OH)$)*



**Non reporté dans la littérature dans le cadre de la lixiviation des batteries Ni-MH*

Figure 1.10 Schéma des diverses stratégies adoptées dans les 23 publications répertoriées au sujet de la lixiviation du nickel et des Terres Rares issus de batteries NiMH sur la période 1998-2018.

I.2.2.2.1. Lixiviation en milieu sulfurique

La nature de l'acide influence notamment la nature des espèces dissoutes et les limites de solubilités des différents composés. Ainsi, en milieu sulfurique, les ions Ni^{2+} sont principalement complexés en $NiSO_{4(aq)}$ à pH < 6 [45], [64] et sont très solubles (i.e. $[Ni^{2+}] \approx 3.1$ mol/L dans le système $NiSO_4$-H_2O à 40 °C). A l'inverse, il a été montré que les principales Terres Rares présentes dans la BM (La, Ce, Pr, Nd) re-précipitent sous forme de sulfates hydratés de type $TR_2(SO_4)_3.xH_2O$ $(x = 4, 5, 8, 9 \text{ ou } 12)$ dont la solubilité diminue avec la température et la concentration en H_2SO_4 [41], [65]–[67] (i.e. [La3+] ≈ 0,05 mol/L dans le système La_2O_3-H_2SO_4-H_2O à 40 °C). De plus, les sulfates de Terres Rares ont tendance à former des doubles sulfates hydratés en présence de sels d'alcalin tels que Na_2SO4 ou K_2SO4 selon l'équation (1.5). Cette propriété s'explique par les solubilités nettement plus faibles des doubles sulfates $MTR(SO_4)_2.H_2O$ (M = Na ou K) comparées aux sulfates simples pour 0 °C < T < 100 °C [65], [68]. En présence ou non d'alcalins en solution, la température est donc le principal paramètre permettant d'influencer le caractère total ou sélectif de la dissolution du nickel et des Terres Rares contenus dans la poudre de BM.

$$TR_2(SO_4)_{3(aq)} + Na_2SO_{4(aq)} + 2H_2O \rightarrow 2TRNa(SO_4)_2.H_2O \quad (1.5)$$

Dans le cas où une dissolution totale du nickel et des Terres Rares est recherchée, une des options est de travailler à température ambiante afin d'éviter la précipitation des doubles sulfates de Terres Rares. Pietrelli et coll. [15], [43] ont ainsi dissous 93 % des TRs provenant de l'anode en milieu sulfurique à 25 °C, mais avec une dissolution du nickel limitée à 77 %. Pour pallier ce

problème, certains auteurs procèdent à des dissolutions séquentielles à température ambiante pour extraire une plus grande partie du nickel tout en minimisant la consommation d'acide [44], [47]. Liu et coll. [47] ont ainsi dissous 100 % du Ni de l'anode en 4 étapes successives, en milieu sulfurique faiblement concentré (0,75 M) à 40 °C. Ce type de technique nécessite toutefois une étape de filtration intermédiaire des insolubles pour chaque nouvelle dissolution, ce qui augmente le nombre d'opérations unitaires du procédé et les pertes en masse associées. Une alternative consiste à utiliser des oxydants forts tels que l'ozone $O_{3(g)}$ ou le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 afin de favoriser l'oxydation du nickel métallique et donc sa dissolution. Alonso et coll. [31] ont montré que le rendement du nickel à 25 °C dans 0,5 M H_2SO_4 augmentait de 27 % après 4 h de traitement sans ozone, à 100 % après 3 h avec un apport constant en ozone. Dans les travaux de Rabah et coll. [42] le rendement du nickel atteint > 99 % après seulement 1 h de lixiviation dans une solution de H_2SO_4 3 M et 10 %vol H_2O_2 à 90 °C, contre 93,5 % après 3 h de traitement sans ajout d'oxydant.

A l'inverse, certains auteurs parviennent à une dissolution sélective du nickel par rapport aux Terres Rares en milieu sulfurique, en augmentant la température. Par exemple, Li et coll. [41] ont réussi à précipiter in-situ 95 % des Terres Rares sous forme de sulfates simples et à dissoudre 99 % du nickel, lors d'une dissolution dans H_2SO_4 3 M à 95 °C pendant 4 h. Innocenzi et coll. [37] n'ont dissou que 33 % des Terres Rares à 83 °C dans H_2SO_4 2 M, pour une dissolution de 90 % du nickel. Le fait de travailler à des températures aussi élevées engendre cependant une contrainte économique. Une autre technique récemment développée par Porvali et coll. [48] consiste à précipiter les Terres Rares in-situ simultanément à la lixiviation, par ajout de Na_2SO_4. Ces auteurs ont démontré que la précipitation des doubles sulfates de TRs en milieu sulfurique est un phénomène qui ne dépend pas tellement du pH mais plutôt des concentrations ioniques Na^+ et SO_4^{2-}, la précipitation des doubles sulfates pendant la lixiviation étant favorisée dans des solutions ayant des ratios Na/TRs et SO_4/TRs élevés. Un essai à 30 °C, 10 % S/L, 2 M H_2SO_4 et 0,16 M Na_2SO_4 pendant 3 h a ainsi permis de dissoudre moins de 3,5 % des Terres Rares, ce qui suggère que la précipitation des doubles sulfates survient in-situ [48]. Toutefois, ces techniques de précipitation in-situ permettent de valoriser uniquement Ni, et nécessitent de devoir séparer *a posteriori* les précipités de Terres Rares des insolubles de dissolution afin de les valoriser.

I.2.2.2.2. Lixiviation en milieu chlorhydrique

En milieu chlorhydrique, les ions Ni^{2+} sont principalement complexés en $NiCl_{2(aq)}$ à pH < 6. Les domaines de stabilité des Terres Rares en milieu chlorhydrique ont été modélisés par Das et coll. (2017) : leur modèle, ajusté sur de nombreux points expérimentaux issus de travaux antérieurs, indiquent que les TRs sont complexées sous forme de chlorures très solubles [69]. Sachant que les BM de batteries Ni-MH contiennent en moyenne 15 %m de Terres Rares (Tableau 1.3), la précipitation des chlorures de Terres Rares ne se produit pas dans des conditions standards de dissolution (S/L < 15 % et T = 25 - 100 °C), ce qui constitue une différence majeure avec le système H_2SO_4-H_2O.

Dans l'objectif de dissoudre intégralement (> 95 %) les TRs et le nickel en milieu HCl, la plupart des travaux rapportent qu'il est nécessaire de travailler soit à 3 – 4 M HCl avec des températures élevées (70 - 95 °C) [50], [51], [62], soit à 25 – 40 °C avec des concentrations en HCl élevées (8 - 12 M) [36], [49]. Du point de vue du procédé hydrométallurgique global, ces conditions opératoires sont toutefois agressives (corrosion du matériel) et augmentent la consommation de solution basique nécessaire à la précipitation sélective des différents éléments dissous, lors des étapes ultérieures. Pour pallier ces contraintes industrielles et tenter de minimiser la quantité d'acide consommée, une équipe de recherche suédoise a testé une voie de dissolution sélective des batteries Ni-MH en milieu chlorhydrique à pH régulé [17], [35]. Les batteries ont été démantelées manuellement, ce qui a permis l'étude spécifique de la dissolution du nickel métallique contenu dans le collecteur de courant de la cathode à 30 °C en présence de $N_{2(g)}$ et à pH régulé (1 - 3). Les résultats ont montré que la dissolution du nickel métallique est considérablement ralentie quand le pH augmente de 1 à 3, ce qui permet de réduire la consommation d'acide d'environ 37 % par rapport à une dissolution totale de la cathode [17]. A l'inverse, dans les mêmes conditions, l'hydroxyde de nickel contenu dans la cathode et l'intégralité de l'anode se dissolvent intégralement au bout d'environ 5 h [17]. Les auteurs ont obtenu des sélectivités semblables en milieu sulfurique vis-à-vis du nickel provenant de la cathode, mais l'acide chlorhydrique s'est avéré plus adapté, car la dissolution de la phase riche en cobalt est plus rapide et la régulation du pH est plus aisée [17]. Lors des essais réalisés en milieu HCl sans atmosphère réductrice, les résultats montrent qu'après 1 h de dissolution à pH régulé à 1 et à 30°C, seulement 22 % du nickel se dissout alors que la dissolution des autres éléments est totale : les auteurs suggèrent que les propriétés d'adsorption de l'hydrogène à la surface du nickel métallique sont à l'origine d'une telle sélectivité en milieu chlorhydrique [35].

I.2.2.2.3. Lixiviation en milieu ammoniacal

Une alternative à l'utilisation d'acides minéraux forts permettant de solubiliser les éléments réfractaires issus des BM de batteries Ni-MH, en particulier le nickel, pourrait être la lixiviation en milieu ammoniacal. Bien que non rapportée dans la littérature dans le cadre de la lixiviation des batteries Ni-MH, cette technique est traditionnellement utilisée dans les procédés hydrométallurgiques de traitement de minerais latéritiques contenant du nickel. La lixiviation ammoniacale, qui met en jeu une solution d'ammoniaque ainsi que des sels d'ammonium, est avantageuse de par son coût réduit et la facilité à régénérer l'ammoniac par évaporation [70], [71]. Le succès de la lixiviation ammoniacale pour l'extraction de certains métaux de transition (M = Ni, Co, Cu, Al) réside dans la stabilité des complexes ammine-métal $M(NH_3)_x^{2+}$ pouvant être formés [70], [72], [73]. A l'inverse, les complexes ammine-Mn ou ammine-Fe ne sont pas stables en solution, ce qui explique la sélectivité de la lixiviation ammoniacale pour l'extraction du Ni et Co contenus dans les minerais latéritiques par rapport au Mn [70], [72]. D'après des analyses DRX, le complexe ammine-Mn instable précipite alors au cours de la lixiviation ammoniacale, sous forme de $(NH_4)_2Mn(SO_3)_{2(s)}.H_2O$ ou $MnCO_{3(s)}$ en fonction du milieu [71], [72]. Le nickel et le cobalt sont

ensuite séparés de la solution par extraction liquide-liquide ou par entrainement à la vapeur (stripping, recyclage de la solution ammoniacale) pour être ensuite valorisés sous forme d'oxydes [70], [74].

La sélectivité de la lixiviation ammoniacale a été mise à profit, à l'échelle du laboratoire, pour le traitement de BM de batteries Li-ion et de précipités issus de la lixiviation de batteries Ni-MH en milieu chlorhydrique. Zheng et coll. [72] ont ainsi étudié la lixiviation de la cathode de batteries Li-ion de type $Li(Ni,Mn,Co)_{1/3}O_2$ (20%m Ni, 19%m Co, 19%m Mn, 7%m Li) dans une solution de NH_3-$(NH_4)_2SO_4$-Na_2SO_3 dans des conditions réductrices. L'ajout de Na_2SO_3 permet de réduire les ions Co^{3+} en Co^{2+} tout en maintenant le potentiel électrochimique de la solution dans la gamme de stabilité du complexe Co-ammine, tandis que l'ajout de sulfate d'ammonium $(NH_4)_2SO_4$ permet d'abaisser le pH de la solution de 12 à 10 et donc de travailler dans les gammes de pH de stabilité des complexes Co-ammine et Ni-ammine [72]. Pour les conditions optimales de lixiviation correspondant à leur réacteur (4M NH_3, 0.5M Na_2SO_3, 1.5M $(NH_4)_2SO_4$, 80 °C, 600 tr/min, 300 min, S/L 10%), leurs résultats montrent qu'il est possible d'extraire 90 % du Ni et 81 % du Co alors que seulement 4 % du Mn passe en solution. Kanamori et coll. [73] ont mis en œuvre la lixiviation d'une BM issue de batteries Ni-MH en milieu chlorhydrique (2M HCl, 5 % S/L, 25 °C, 24 h) suivi d'une précipitation à pH 12 des métaux libérés en solution par ajout de 2M NaOH. Le précipité obtenu est dissous dans 7,5M $NH_{3(aq)}$ pendant 12 h, puis la solution est filtrée et chauffée à 80 °C pendant 6 h ce qui entraine la précipitation de $Ni(OH)_{2(s)}$; la calcination de l'hydroxyde à 1000 °C permet de récupérer 70 % du nickel initial sous forme de $NiO_{(s)}$ (pureté > 97%) [73].

Bien que sélective envers le nickel et le cobalt, les études citées ci-dessus démontrent que la précipitation de Ni et Co à partir de complexes amminés contenus dans le lixiviat nécessite des températures élevées (65 - 80 °C). Cette condition impose donc une contrainte d'un point de vue de la sûreté du procédé étant donné la production du gaz toxique $NH_{3(g)}$ qui implique de travailler avec un condenseur.

I.2.2.3. Conclusion sur l'étape de lixiviation

D'après l'ensemble des résultats répertoriés dans le Tableau 1.4, la dissolution en milieu chlorhydrique semble globalement donner les meilleurs rendements en termes de dissolution des Terres Rares et du nickel contenus dans la BM de batteries Ni-MH usagées. Cependant, ces rendements élevés impliquent des conditions opératoires agressives, augmentant le coût du procédé (corrosion du matériel, coût énergétique, apport en solution basique plus important lors de l'étape de précipitation en aval). La stratégie inverse qui consiste à peu lixivier le nickel métallique (environ 20 %) en milieu chlorhydrique à pH modéré (pH 3), présente l'avantage de réduire la consommation en acide. Ces résultats [17], [35] n'ont jamais été établis sur des poudres mixtes (cathode et anode) de batteries Ni-MH ayant subi un prétraitement thermique industriel.

Afin d'obtenir de bons rendements lors d'une dissolution totale en milieu sulfurique à température ambiante, les résultats de la littérature indiquent qu'il est nécessaire d'utiliser un oxydant fort tel que $O_{3(g)}$ ou bien de procéder par des étapes de dissolution successives ; cette

dernière solution augmente le nombre d'opérations unitaires du procédé. En augmentant la température de lixiviation en milieu sulfurique, la dissolution du nickel est facilitée tandis que la précipitation simultanée des Terres Rares sous forme de sulfates est favorisée.

Une solution intermédiaire pourrait être de se tourner vers la lixiviation ammoniacale car, dans les exemples cités ci-dessus, elle permet de séparer directement le nickel du manganèse pour des températures de travail moyennement élevées (50 – 60 °C). Son application pour la lixiviation de batteries Ni-MH reste à prouver, notamment en ce qui concerne la stabilité des complexes ammine-Terres Rares, car non rapportée dans la littérature à ce jour. La lixiviation en milieu ammoniacal impose toutefois de travailler avec un condenseur pour éviter l'évaporation du gaz toxique $NH_{3(g)}$; ce mode de lixiviation a donc été écarté dans le cadre de cette étude.

I.2.3. Précipitation des éléments issus des lixiviats

I.2.3.1. Principes généraux de la précipitation

Le principe de la précipitation (ou cristallisation réactive) réside dans la formation par réaction entre deux solutions, d'une phase dispersée hétérogène solide, appelé précipité, dans une phase liquide majoritaire selon l'équation (1.11) [75]. Le produit de solubilité K_s [mol/L] du précipité formé est exprimé par l'équation (1.12) avec $a_{A,éq^{n+}}$ l'activité à l'équilibre de l'espèce A [mol/L], $a_{B,éq^{m-}}$ l'activité à l'équilibre de l'espèce B [mol/L], m et n les coefficients stoechimoétriques des espèces A et B [-], respectivement, définis selon l'équation (1.11), γ_i le coefficient d'activité de l'espèce i [-] et C_i la concentration de l'espèce i [mol/L].

$$mA^{n+}{}_{(aq)} + nB^{m-}{}_{(aq)} \rightarrow A_m B_{n(s)} \quad (1.11)$$

$$K_s = a_{A,éq^{n+}}{}^{m}.\, a_{B,éq^{m-}}{}^{n} \text{ avec } a_i = \gamma_i * C_i \quad (1.12)$$

Le processus de formation des précipités, ou nucléation, est distingué du processus de développement de la phase cristalline, ou croissance. La phase solide ne peut se former que lorsque le potentiel chimique du soluté dans la solution est supérieur à celui à l'équilibre. L'écart entre ces potentiels est appelé sursaturation et constitue la force motrice de la précipitation. La sursaturation gouverne les vitesses relatives des processus à l'œuvre et conditionne la nature physico-chimique du précipité obtenu (pureté, morphologie, le nombre et la taille des cristaux) [76]. Le rapport de sursaturation S [-] d'un précipité ionique $A_m B_n$ correspond au rapport entre le produit des concentrations K_C [mol/L] et le produit de solubilité K_S [mol/L], défini selon l'équation (1.13).

$$S = \frac{K_C}{K_S} = \left(\frac{a_{A^{n+}}{}^{m}.\, a_{B^{m-}}{}^{n}}{a_{A,éq^{n+}}{}^{m}.\, a_{B,éq^{m-}}{}^{n}}\right) \quad (1.13)$$

La précipitation est un type de cristallisation particulier car les phénomènes sont initiés à de fortes sursaturations, favorisant un taux de nucléation élevé et donc la formation de nombreux germes de taille submicronique appelés nucléi [77]. Il existe deux types de nucléation : la nucléation primaire, qui se développe spontanément en l'absence de précipités de soluté dans la solution, et la nucléation secondaire, qui ne se produit qu'en présence de précipités de même nature dans la solution ; dans ce dernier cas, on pourra parler d'ensemencent si l'ajout de cristaux de même nature est délibéré. La nucléation primaire est homogène si elle prend place sans interface solide, ou hétérogène quand elle est induite par des interfaces solides autres que la surface d'un précipité de soluté [78]. Comme schématisé sur la Figure 1.11, la nucléation secondaire survient à des sursaturations plus faibles que les nucléations primaires [76].

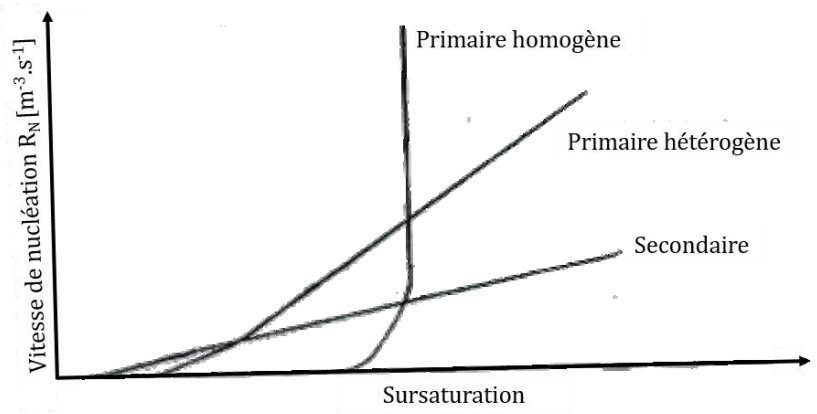


Figure 1.11 Comparaison des vitesses de nucléation primaires et secondaire, d'après Andrieu [76]

La vitesse de nucléation primaire $R_{N,primaire}$ [$m^{-3}.s^{-1}$] pour des germes sphériques s'exprime par une relation de type Arrhénius selon l'équation (1.14). A_N [$m^{-3}.s^{-1}$] et B_N [$m^{-3}.s^{-1}$] sont des paramètres qui dépendent du processus de nucléation primaire, homogène ou hétérogène, et sont définis selon les équations (1.15) et (1.16).

$$R_{N,primaire} = A_N exp^{-\frac{B_N}{(lnS)^2}} \quad (1.14)$$

$$A_N = \frac{D}{d^5 N^*}\sqrt{\frac{4\Delta G}{3\pi k_B T}} \quad (1.15)$$

avec D le coefficient de diffusion du soluté [m^2/s], d la longueur de la maille cristalline [m], N^* le nombre de molécules formant le nucleus critique, ΔG l'enthalpie libre de germination, qui dépend du processus de nucléation [J/mol], k_B la constante de Boltzmann ($1{,}38 * 10^{-25}$ J/K) et T la température [K]

$$B_N = \frac{16\pi\sigma^3 {V_m}^2}{3(k_B T)^3} \quad (1.16)$$

avec V_m le volume moléculaire du soluté [m^3], σ l'énergie libre interfaciale [J/mol], k_B la constante de Boltzmann et T la température [K].

Pour la nucléation primaire hétérogène, elle est catalysée par une interface solide donc moins de molécules sont nécessaires pour former les germes critiques et l'énergie libre d'activation de la germination est plus faible que dans le cas d'une nucléation primaire homogène. Dans ce cas, l'énergie libre de la nucléation hétérogène peut être exprimée par l'équation (1.17) avec $f(\theta)$ est un facteur qui dépend de l'angle de mouillage entre l'interface solide et la solution.

$$\Delta G_{hétéro} = \Delta G_{homo} * f(\theta) \quad (1.17)$$

La nucléation secondaire est un phénomène plus complexe que la nucléation primaire car elle dépend de nombreux paramètres tels que la nature des germes, la puissance dissipée dans le réacteur, etc. De ce fait, la nucléation secondaire est encore peu maîtrisée et aucune théorie ne permet de prédire la cinétique de nucléation secondaire ; toutefois, la formule empirique (1.18) est souvent utilisée pour déterminer la vitesse de nucléation secondaire [$m^{-3}.s^{-1}$] [76].

$$R_{N,secondaire} = k_s \varepsilon^h S^i {C_M}^j \quad (1.18)$$

avec k_s la constante cinétique de nucléation secondaire [m^2/s], ε l'énergie transmise par l'agitateur par unité de masse [$W.kg^{-1}$] avec $0 < h < 1{,}5$, S la sursaturation [-] avec $0.5 < i < 3$, et C_M la concentration massique des cristaux en suspension [kg/L] avec $0.5 < j < 2$.

Il est également important de souligner que les solutions issues de la lixiviation de Black Mass contiennent de nombreux ions en solution, considérés comme des impuretés vis-à-vis de la phase spécifique à précipiter ; or, la présence d'impuretés en solution peut avoir un effet considérable sur la nucléation. Les impuretés peuvent soit servir de support favorisant la nucléation, soit au contraire bloquer les sites de croissance à la surface des germes et ainsi diminuer la cinétique de nucléation [79].

Après nucléation, les précipités se développent par intégration au réseau cristallin des unités de croissance contenues dans la phase liquide ; les théories de croissance cristalline permettent d'exprimer la vitesse de croissance en fonction du degré de sursaturation [77]. La vitesse massique de croissance cristalline R_G [$kg.m^{-2}.s^{-1}$] peut être exprimée à l'aide de l'équation (1.19).

$$R_G = \frac{3\varphi_V}{\varphi_S} \rho_c G \quad (1.19)$$

avec φ_V [-] et φ_S [-] les facteurs de forme volumique et surfacique du cristal, respectivement, ρ_c la masse volumique du cristal [$kg.m^{-3}$], et G [$m.s^{-1}$] la vitesse linéaire de croissance cristalline. L'expression de la vitesse linéaire de croissance G est fonction du processus de croissance (intégration au réseau cristallin ou transfert de matière) et dépend du niveau de sursaturation par une loi de puissance [76].

L'apparition des nucléi en solution peut être instantanée ou au contraire différée : ce retard à la nucléation est appelé temps d'induction [78]. Le temps d'induction est exprimé comme la contribution du temps de nucléation t_n et du temps de croissance t_g selon l'équation (1.20). En pratique, un des deux temps caractéristiques est souvent prépondérant par rapport à l'autre.

$$t_{ind} = t_n + t_g = \left(\frac{1}{R_N} + \frac{1}{R_G}\right) * \frac{1}{V} \quad (1.20)$$

avec R_N la vitesse de nucléation [$m^{-3}.s^{-1}$], R_G la vitesse de croissance cristalline [$m^{-3}.s^{-1}$], et V le volume du système [m^3].

Le contrôle de la sursaturation au cours d'une cristallisation de type batch peut permettre de minimiser la vitesse de nucléation, au profit de la croissance des cristaux ; cet effet est notamment favorisé si le système est ensemencé juste après le début de la création de la sursaturation. Le résultat est l'obtention de plus gros cristaux ayant une distribution de taille plus étroite.

I.2.3.2. Précipitation des Terres Rares

Certains auteurs ont étudié la possibilité de précipiter les Terres Rares sous forme d'oxalates en ajoutant une solution d'acide oxalique concentrée à la solution issue de la lixiviation [46], [50], [51], mais la technique la plus couramment utilisée est la précipitation des double sulfates de Terres Rares hydratés, $MTR(SO_4)_2.H_2O$ (M = K, Na ; TR = La, Ce, Nd, Pr) car leur solubilité décroît avec l'augmentation de la température. La réaction de précipitation est décrite selon l'équation (1.21). En outre, il est communément admis dans la littérature qu'une augmentation du pH entraîne la précipitation des doubles sulfates de TRs. Après lixiviation en milieu sulfurique ou chlorhydrique et filtration des insolubles, le pH du lixiviat est donc généralement ajusté à 1,5 – 2,5 avec une solution de NaOH [37], [39], [43]–[45], [80] ou NaOH / Na_2CO_3 [30], [81], ce qui permet de précipiter les doubles sulfates ; en milieu chlorhydrique, un mélange de NaOH / Na_2SO_4 peut être utilisé [63]. Une bonne maîtrise du pH est primordiale à ce stade : il est important d'ajouter la solution de NaOH lentement et de maintenir des conditions d'agitation suffisante, afin d'éviter la formation de gradients locaux de pH élevé pouvant entrainer la co-précipitation d'autres éléments [45].

$$2TR^{3+}{}_{(aq)} + 3SO_4{}^{2-}{}_{(aq)} + Na_2SO_{4(aq)} + xH_2O \rightarrow 2TRNa(SO_4)_2.xH_2O_{(s)} \quad (1.21)$$

Dans leur récents travaux, Porvali et coll. [32], [38], [48] ont démontré que la précipitation des doubles sulfates de Terres Rares en milieu sulfurique est un phénomène qui ne dépend pas tellement du pH mais plutôt des concentrations ioniques Na^+ et SO_4^{2-}. Leur stratégie consiste alors à extraire des Terres Rares de lixiviats de batteries Ni-MH en milieu sulfurique par ajout de $Na_2SO_{4(aq)}$ afin d'augmenter les ratios molaires Na/TRs et SO_4/TRs sans pour autant augmenter le pH : ceci permet d'éviter une co-précipitation des impuretés. Les Terres Rares précipitent de manière congruente et la caractérisation des précipités obtenus par DRX montre qu'il s'agit soit d'un mélange de doubles sulfates monohydratés, soit d'une solution solide [38], [48], [80].

Certains auteurs se sont également intéressés à la séparation sélective des Terres Rares contenus dans les doubles sulfates (La, Ce, Nd, Pr). Il est possible de les séparer efficacement en procédant à une re-dissolution des précipités puis à une extraction-liquide, en s'appuyant sur les nombreux agents chélatants qui ont été développés dans le cadre du traitement des combustibles nucléaire usés [35], [46], [47], [49], [62], [82]. Une alternative à l'extraction liquide-liquide pour séparer à minima Ce de La, Nd et Pr consiste à jouer sur le degré d'oxydation : en effet, seul le cérium présente un degré d'oxydation +IV stable en solution aqueuse sous forme de $Ce(OH)_4$ à pH > 1, ce qui permet sa séparation des autres hydroxydes de TRs trivalents solubles jusqu'à pH > 6 [83]. Pour oxyder le cérium en milieu acide, des agents oxydant forts sont nécessaires (NaClO, H_2O_2, $KMnO_4$, Na_2CO_3) tandis qu'en milieu neutre et alcalin, le Ce(III) s'oxyde facilement en Ce(IV) à l'aide d'un procédé d'oxydation en voie humide (*OVH*) par bullage d'air ou d'oxygène [83], [84]. Ainsi, certains groupes de recherche procèdent de manière simultanée à une conversion des doubles sulfates en hydroxydes et à l'oxydation du cérium par bullage d'oxygène, puis procèdent à la redissolution des hydroxydes mixtes dans HNO_3 afin de récupérer les TRs trivalentes en solution alors que $Ce(OH)_4$ reste insoluble [83], [84]**.** Dans les conditions optimales, 93 % du cérium est séparé de 97 % des TRs trivalentes ; cependant, les fortes teneurs en soufre contenues dans $Ce(OH)_4$ sont problématiques pour la valorisation ultérieure du précipité et justifieraient une étude plus approfondie [84].

I.2.3.3. Précipitation du fer, cuivre, aluminium et zinc

Après l'étape de récupération des précipités de Terres Rares dans le lixiviat, il est relativement aisé de précipiter les impuretés majoritaires que sont Fe(III), Al(III), Cu(II) et Zn(II) par une augmentation du pH à l'aide d'une solution de NaOH ou NaOH / Na_2CO_3. En effet, comme schématisé sur la Figure 1.12, la gamme de pH de précipitation des hydroxydes métalliques correspondants est bien distincte de celle de Ni(II), Co(II) et Mn(II) [30], [39], [43], [85]–[87]. Cela nécessite toutefois d'oxyder au préalable le Fe(II) en Fe(III), généralement par ajout de H_2O_2 à pH < 2 [30]. Les co-précipitations potentielles du Ni, Co et Mn rapportées dans la littérature sont relativement faibles (< 3 %) [45], [81]. Les précipités peuvent ensuite être valorisés comme sous-produits de la chaîne de recyclage des batteries Ni-MH, sous forme d'hydroxydes mixtes impurs.

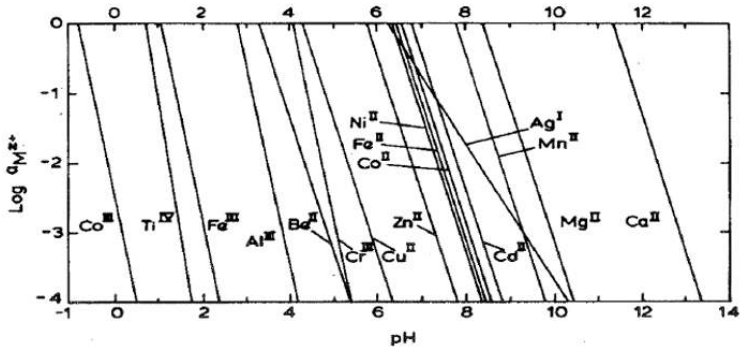


Figure 1.12 Diagramme de précipitation d'hydroxydes métallique à 25 °C [87]

I.2.3.4. Précipitation de nickel, cobalt et manganèse

La séparation de Mn(II), Ni(II) et Co(II) en solution aqueuse s'avère plus complexe que les éléments précédents à cause de deux facteurs principaux. D'une part, si la précipitation de l'hydroxyde de nickel n'est pas bien maîtrisée, un gel amorphe peut se former qui engendre des problématiques de filtration. D'autre part, Ni(II), Co(II) et Mn(II) présentent des configurations électroniques semblables qui leur confèrent des comportements en solution très proches, par conséquent leur séparation requiert généralement des techniques de séparation sélective élaborées.

I.2.3.4.1. Problématique de filtration liée au polymorphisme de $Ni(OH)_2$

Comme évoqué précédemment, l'hydroxyde de nickel est susceptible de se trouver sous deux formes polymorphes : α-$Ni(OH)_2$ ou β-$Ni(OH)_2$. Ce polymorphisme est problématique d'un point de vue du procédé car la forme α a tendance à produire un gel hydraté amorphe (α-$Ni(OH)_2.xH_2O$) difficilement filtrable, contrairement à la forme anhydre cristalline β [18].

Selon la loi des états d'Ostwald, si plusieurs réactions de précipitation sont thermodynamiquement favorables, la réaction qui se produira n'est pas celle qui est la plus favorable mais celle dont la cinétique est la plus rapide [79]. Or, dans le cas de la précipitation de l'hydroxyde de nickel par ajout d'une base forte telle que NaOH dans des conditions de température et de pH modérées, la cinétique de précipitation de α-$Ni(OH)_2$ est plus rapide que celle de β-$Ni(OH)_2$ [88]. La forme cristalline β-$Ni(OH)_2$ est plus stable thermodynamiquement et est uniquement constituée de feuillets de $Ni(OH)_2$ ayant une distance interlamellaire d'environ 4 Å [18], [89]. La forme α-$Ni(OH)_2$ se distingue de celle de β-$Ni(OH)_2$ dans la mesure où des molécules d'eau sont intercalées entre les feuillets d'hydroxyde de nickel (20 – 30 %m), ce qui augmente la distance interlamellaire à environ 8 Å [89], [90]. Cette structure est dite turbostratique car les feuillets d'hydroxyde de nickel sont parallèles mais désorientés les uns par rapport aux autres, induisant une forte anisotropie ainsi que des pics de diffraction asymétriques et larges par analyse DRX [88], [91]. Les feuillets sont minces mais très enchevêtrés [89]. La cohésion du composé turbostratique est assurée non seulement par des liaisons hydrogène fortes entre l'eau interlamellaire et les OH des feuillets d'hydroxyde, mais également par l'adsorption possible d'anions tels que SO_4^{2-} ou CO_3^{2-} entre les feuillets de manière unidentale (tous les anions sont directement liés à un Ni^{2+}) [18], [90], [92]. Les travaux de Coudun et coll. (2006) montrent par ailleurs qu'une adsorption unidentale d'ions SO_4^{2-} inhibe la nucléation hétérogène de β et induit un drainage des cations Na^+ au cours de la précipitation pour assurer l'électroneutralité [92]. De plus, dans le cas d'une solution contenant plusieurs cations trivalents, une substitution du nickel est possible [92]. Ainsi, des phases d'hydroxyde de nickel intermédiaires ont été identifiées, comme $Ni(OH)_{2-x}(A^{n-})_{x/n}\cdot yH_2O$ qui correspond à une interstratification de motifs α contenant des anions au sein d'une structure β (Figure 1.13) ou encore des hydroxydes doubles lamellaires de type $Ni_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2$ où le nickel est substitué par des cations trivalents (1 <

Ni(II)/M(III) < 5) [18], [88], [92]. Dans ces trois cas de figure, les liaisons entre les molécules adsorbées et les OH des feuillets d'hydroxyde sont suffisamment fortes pour donner aux composés une stabilité comparable à celle de β-$Ni(OH)_2$ et donc former un gel amorphe stable difficilement filtrable [89].

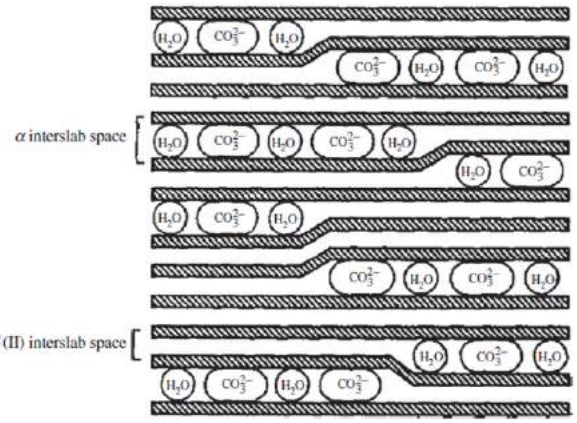


Figure 1.13 Schéma de la structure interstratifiée de l'hydroxyde de nickel intermédiaire $Ni(OH)_{2-x}(A^{n-})_{x/n}{\cdot}yH_2O$ [18]

Afin de s'affranchir des phases de type α-$Ni(OH)_2$ difficilement filtrables, plusieurs techniques sont possibles. Le traitement hydrothermal s'appuie sur le principe de murissement des cristaux à pression et / ou température élevées où la forme amorphe se transforme progressivement en une forme cristallisée plus stable, mais cela nécessite de travailler dans un autoclave [18], [88]. Si l'utilisation d'une base forte telle que NaOH doit être maintenue pour le procédé de précipitation, une alternative consiste à induire la nucléation secondaire de la forme β-$Ni(OH)_2$ par ensemencement avec des germes de même nature. Dans ce cas, il est nécessaire de maintenir le degré de sursaturation en-dessous du niveau critique de sursaturation de α-$Ni(OH)_2$ afin d'éviter la nucléation homogène de cette phase; l'absence *a priori* de connaissance sur la cinétique de croissance de l'hydroxyde formé complexifie le contrôle de la sursaturation. Ce type de procédé n'a à ce jour pas été rapporté dans la littérature concernant le traitement de lixiviats issus du traitement de batteries Ni-MH usagées, mais il a été étudié par Sist et coll. (2003) à partir de solutions synthétiques diluées (0,1 M $NiSO_4$). Les auteurs procèdent à une augmentation du pH de la solution jusqu'à la limite de nucléation homogène, puis un ensemencement avec des germes de β-$Ni(OH)_2$ suivi d'ajouts séquentiels de NaOH 4M à pH contrôlé, de manière à rester toujours au-dessus de la courbe de saturation mais en-dessous de la courbe de nucléation homogène de la phase α-$Ni(OH)_2$. Dans les conditions optimales (75 °C avec un taux d'ensemencement massique de 4 fois le rendement maximal, calculé par rapport à la quantité totale de $Ni(OH)_2$ pouvant se former à partir du nickel en solution), 4 paliers de pH sont nécessaires pour précipiter > 95 % du nickel [93]. Il est important de souligner que, lors de chaque étape, la cinétique de croissance des germes est relativement lente : il faut en moyenne 3 h avant d'atteindre l'équilibre au pH donné. D'après les analyses DRX, la cristallinité des précipités obtenus semble gage d'une bonne filtrabilité [85]. Cette technique prometteuse reste à explorer sur des lixiviats industriels issu du

traitement de batteries Ni-MH qui contiennent des concentrations en nickel nettement plus élevées ainsi que de nombreuses impuretés pouvant impacter la structure de l'hydroxyde formé.

I.2.3.4.2. Techniques de séparation de Ni, Co et Mn

Les stratégies de précipitation oxydante représentent le verrou principal pour la séparation sélective de Mn, Ni et Co par des procédés de précipitation. Cette approche vise à changer sélectivement l'état d'oxydation d'un ion métallique pour former un oxyde métallique insoluble, par l'ajout d'un oxydant adapté. Notamment dans le cas du cobalt et du manganèse dont les oxydes trivalents sont peu solubles dans les solutions acides [19], [45], [94]–[96]. Il est alors nécessaire d'ajouter un oxydant dont le potentiel est suffisamment élevé pour favoriser la précipitation des hydroxydes de manganèse et / ou de cobalt, sans entraîner la précipitation de l'hydroxyde de nickel. Si le potentiel de l'oxydant est trop élevé, alors MnO_2 s'oxyde en ions MnO_4^- solubles. Sur le plan thermodynamique, les diagrammes potentiel-pH des systèmes Ni-Co-Mn-H_2SO_4-H_2O calculés par Ricknell et coll. (2017) à l'aide du logiciel Medusa dans des conditions standards (25 °C), indiquent qu'il est théoriquement possible de séparer sélectivement le Mn du Ni et du Co à faibles pH (< 2) pour des potentiels < 1,5 V [19]. Toutefois cette analyse reste limitée car elle ne tient pas compte de la non-idéalité des solutions électrolytiques (calculs valables uniquement à dilution infinie des espèces ioniques), ni des aspects cinétiques.

Un oxydant fort dont le potentiel est susceptible d'oxyder Mn(II) et Co(II) en Mn(III) et Co(III) est l'hypochlorite de sodium NaClO selon l'équation (1.22). Dans ce cas, la précipitation dépend étroitement de la régulation du pH. En effet, Ricknell et coll. (2017) ont ajouté une solution de NaClO (0,125 M) dans un lixiviat de batteries Ni-MH en milieu sulfurique à pH 3, en contrôlant le débit d'ajout de NaClO (0,08 mL/min) mais sans une bonne maîtrise du pH, ce qui a entraîné non seulement un faible taux de précipitation de Mn (34 %) mais surtout une co-précipitation élevée de Co et Ni (15 %) [19]. La qualité de la précipitation dépend également du ratio molaire NaClO/Mn ou NaClO/Co. Joulié et coll. (2014) ont étudié la séparation du cobalt présent dans un lixiviat de batteries Li-ion de type $LiNi_{0,8}Al_{0,05}Co_{0,15}O_2$ en milieu chlorhydrique (sans préciser la teneur en manganèse) : le précipité obtenu à pH 3 et pour un ratio NaClO/Co de 3 est $Co_2O_3.H_2O$ avec une teneur en cobalt et en nickel respectivement > 90 %m et < 6 %m [94]. Barik et coll. (2017) ont étudié la précipitation du manganèse contenu dans un lixiviat de batteries Li-ion en milieu chlorhydrique (cobalt et manganèse en solution uniquement, pas de nickel), en fonction du ratio molaire NaClO/Mn, du pH et de la température de précipitation [28]. Ils ont réussi à précipiter 97 % du Mn au bout de 30 min à 30 °C et à pH 1.5 et pour un ratio NaClO/Mn de 1.5 ; l'analyse DRX des précipités confirme la présence d'oxydes de manganèse (MnO_2, Mn_3O_4 et $Na_{0,55}Mn_2O_{4,1}.5H_2O$). Une forte co-précipitation du cobalt de 27 % a été observée, ce qui indique que NaClO oxyde également le cobalt ; ce taux de co-précipitation diminue à 5 % en réalisant des essais de précipitation successifs en batch, probablement à cause d'un effet d'ensemencement [28].

$$2M^{2+} + ClO^{-} + 2H_3O^{+} \rightarrow 2M^{3+} + Cl^{-} + 3H_2O \; avec \; M = Mn, Co \qquad (1.22)$$

Un oxydant supplémentaire susceptible de précipiter sélectivement Co et Mn vis-à-vis de Ni est le persulfate de sodium $Na_2S_2O_8$ selon l'équation (1.23). Joo et coll. (2013) ont étudié la dissolution de batteries Li-ion en milieu sulfurique, avec pour objectif de précipiter sélectivement le manganèse du lixiviat : ils ont conclu que l'efficacité de la précipitation augmente avec la température, et qu'à 90 °C et pour un ratio molaire $Na_2S_2O_8$/Mn de 1, il est possible d'extraire 99 % du Mn au bout de 5 h [97]. La co-précipitation du nickel et du cobalt était cependant de l'ordre de 20 %. Byrne et coll. (2017) ont montré que la dissolution d'hydroxydes mixtes contenant du Ni, Mn et Co en milieu sulfurique, accompagnée d'un ajout simultané de $Na_2S_2O_8$ à 85 °C (ratios molaires de 1.87 par rapport au manganèse et au cobalt) favorise la dissolution sélective du nickel [95]. Toutefois, ils ont également constaté de forts taux de co-précipitation du nickel (30 %).

$$2\mathrm{M(OH)}_{2(s)} + Na_2S_2O_{8(s)} \rightarrow 2MO(OH)_{(s)} + Na_2SO_{4(aq)} + H_2SO_{4(aq)} \; avec \; M = Mn, Co \qquad (1.23)$$

D'autres auteurs ont recours à une solution ammoniacale $NH_{3(aq)}$ pour précipiter sélectivement le nickel issu des jus de lixiviation de batteries usagées (HCl ou H_2SO_4). Vinay et coll. (2011) ont ainsi étudié la récupération du nickel contenu dans des batteries primaires Zn-Mn (35 %m de NiO) : une première dissolution en milieu chlorhydrique permet de dissoudre l'intégralité du nickel présent, puis la solution est filtrée et l'ajout d'une solution d'ammoniaque 5 M permet de convertir les ions Ni^{2+} en complexes Ni-ammine et précipiter Zn et Mn sous forme d'hydroxydes [98]. La solution est ensuite filtrée et chauffée à 60 °C pour précipiter $Ni(OH)_2$ [98]. En outre, l'ajout d'ammoniaque à une solution de NaOH lors de la précipitation de $Ni(OH)_2$ permet de mieux contrôler le degré de sursaturation par rapport à une solution de NaOH pure grâce à la formation / dissociation du complexe $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, et ainsi d'obtenir de grosses particules plus facilement filtrables [30], [41], [99]. Nan et coll. (2006) ont ainsi réussi à précipiter des particules sphériques de $Ni(OH)_2$ à 50 °C et pH 10,7, en ajoutant une solution de 28 %m NaOH et 25 %m $NH_{3(aq)}$ à un lixiviat de batteries Ni-MH en milieu sulfurique [30]. Li et coll. (2009) ont également réussi à synthétiser des particules sphériques de $Ni(OH)_2$ en mélangeant une solution de 1.5 M $NiSO_{4(aq)}$ à une solution de 1,5 M $NH_{3(aq)}$ à pH 11 et 60 °C [41]. Dans tous les cas cités ci-dessus, l'inconvénient majeur de la précipitation par ajout d'ammoniaque est qu'il est nécessaire de travailler à 50 – 60 °C pour obtenir une bonne sélectivité et dégrader par la suite le complexe ammine-Ni.

I.2.3.5. Conclusion sur l'étape de précipitation

La précipitation apparaît comme une technique de choix pour extraire les Terres Rares et le nickel des autres éléments (Fe, Al, Zn, Cu) issus de lixiviats de batteries Ni-MH en milieu chlorhydrique ou sulfurique. En effet, dans la plupart des travaux relatés dans la littérature, la précipitation des Terres Rares sous forme de double sulfates hydratés (pH < 2) et de Fe, Al, Zn et Cu sous forme d'hydroxydes (pH 3-5) par ajout de NaOH permet d'obtenir de bons rendements. La maîtrise du débit d'ajout de NaOH est tout de même nécessaire afin d'éviter de forts gradients locaux de concentration et donc une co-précipitation du nickel. A cet égard, il pourrait être intéressant d'appliquer la technique proposée par Porvali et coll. (2017) qui consiste à faire précipiter les doubles sulfates de Terres Rares uniquement par simple ajout de $Na_2SO_{4(aq)}$ pour augmenter les ratios Na/TRs et SO_4/TRs plutôt que par une augmentation du pH [48].

Pour les dernières étapes du procédé de traitement, la précipitation de l'hydroxyde de nickel et sa séparation du Co et Mn représentent le verrou principal à cause d'une double problématique : d'une part liée au polymorphisme de l'hydroxyde de nickel, et d'autre part liée à la proximité électrochimique de ces trois métaux de transition qui leur confèrent des comportements en solution très proches. Si les conditions de précipitation ne sont pas bien maîtrisées, l'hydroxyde de nickel peut former un gel amorphe hydraté difficilement filtrable. De plus, l'étude des mécanismes de formation des différents types d'hydroxydes de nickel est complexifiée du fait des nombreux anions et cations présents dans les lixiviats. Les travaux de Sist et coll. (2003) portant sur la précipitation de solutions synthétiques diluées de $NiSO_4$ par ensemencement avec des germes de β-$Ni(OH)_2$ et contrôle de la sursaturation par ajouts séquentiels de NaOH, laissent envisager une piste intéressante permettant de favoriser la formation d'une phase majoritairement cristallisée et donc filtrable [85].

En ce qui concerne la séparation sélective de Ni, Co et Mn, la précipitation dans une solution ammoniacale s'appuie sur la formation du complexe $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ stable en solution contrairement aux complexes Co-ammine et Mn-ammine, mais cette technique nécessite de travailler à 60 °C pour obtenir une bonne sélectivité et mettre en place un système aval de dégradation du complexe ammine-Ni. Les techniques de précipitations des oxydes trivalents de Mn et Co peu solubles en milieu aqueux acide par ajout de NaClO ou $Na_2S_2O_8$ sont prometteuses [94] mais requièrent une meilleure compréhension des différents paramètres mis en jeu (pH, débit d'ajout, ratios molaires oxydant/Mn,Ni,Co, température, etc) afin d'améliorer les forts taux de co-précipitation actuellement observés pour le nickel. De plus, d'un point de vue économique, les sels oxydants tels que NaClO ou $Na_2S_2O_8$ sont généralement coûteux.

I.3. Positionnement de l'étude

Cette étude bibliographique a permis de faire le point sur les différents travaux concernant la valorisation des Terres Rares et du nickel contenus dans des batteries Ni-MH usagées par des procédés hydrométallurgiques, et plus précisément les procédés de lixiviation – précipitation. Il est à présent possible de dégager les principales problématiques industrielles et les questions de recherche associées.

I.3.1. Préparation de la matière première

La majorité des études s'intéressant à la préparation de la poudre de Black Mass (*BM*) ont été réalisées à l'échelle du laboratoire, donc sans traitement thermique et / ou mécanique préalable des batteries tels que décrits à la Figure 1.8. De plus, la plupart des batteries analysées ne sont pas issues d'un cycle réel de collecte et de tri, elles n'ont donc pas subi les mêmes phénomènes de cyclage que les batteries usagées réelles. Or, toutes ces étapes sont susceptibles de modifier la composition chimique de la BM, la morphologie des particules et la nature des phases présentes, ayant ainsi des conséquences directes sur les étapes de lixiviation et de précipitation ultérieures. Les résultats présentés jusqu'à présent dans la littérature s'apparentent donc plus à des cas d'études idéaux en termes de matière première analysée, non représentative de la matière hétérogène complexe retrouvée en milieu industriel.

Il parait donc essentiel de travailler sur un lot de BM d'origine industrielle. Plusieurs questions sont alors à traiter :

- **Problématique industrielle :**

Quelle est l'influence des étapes de prétraitement thermique et mécanique sur les propriétés physico-chimique de la poudre de Black Mass obtenue ? Le comportement lors des étapes de prétraitement est-il fonction du type de batteries traitées (cylindrique, prismatique) ?

- Questions de recherche associées :

Quels éléments sont présents dans la Black Mass et dans quelles proportions ? La composition chimique globale de la poudre et la morphologie des particules dépendent-elles du type de batteries (cylindrique ou prismatique) et du tamisage ? Dans quelles phases se retrouvent les éléments présents? Quelle est la proportion de ces phases ? Est-il possible d'attribuer une phase identifiée dans la BM à un composant de la batterie initiale ?

I.3.2. Procédé de lixiviation de la Black Mass

La plupart des travaux ont fait l'objet d'études paramétriques à l'échelle du laboratoire. Or, il serait utile de connaître et de comprendre les mécanismes responsables de la dissolution des éléments contenus dans la Black Mass. Malgré la quantité de publications concernant la

lixiviation de BM issues de batteries Ni-MH usagées, les rares modèles théoriques existant à ce jour sont très simplifiés et n'intègrent pas une caractérisation fine du matériau de départ. Réussir à élucider les mécanismes de lixiviation et à les représenter par un modèle permettrait, à terme, de proposer des solutions d'optimisation et de tester des configurations innovantes sans avoir besoin de réaliser les essais. En outre, un axe de recherche qui mérite d'être approfondi est la dissolution sélective des Terres Rares et des autres éléments par rapport au nickel. En effet, la plupart des études se basent sur la mise en solution totale de tous les éléments présents dans la matière initiale, ce qui nécessite des conditions opératoires agressives comme des températures élevées et de fortes concentrations d'acide.

Pour cette étape de lixiviation, plusieurs questions se posent :

- **Problématique industrielle :**

Quelle est l'influence des principaux paramètres opératoires (température, pH, type d'acide) sur les cinétiques et les rendements de dissolution des éléments présents dans une BM industrielle ? Est-il possible de trouver un compromis entre des rendements de lixiviation élevés et des conditions de lixiviation modérées (minimisation du type et des volumes d'intrants chimiques, et des dépenses énergétiques du procédé liées à la température et à l'agitation) ?

- **Questions de recherche associées :**

Quels sont les équilibres thermodynamiques dans les systèmes étudiés (spéciations en fonction du pH et de la température) ? Existe-il une fenêtre opératoire permettant de trouver des conditions de lixiviation sélective ? Cette sélectivité est-elle d'origine thermodynamique et / ou cinétique ? Quel modèle permet de décrire la dissolution des particules ? Quels mécanismes sont cinétiquement limitants ? Ce modèle est-il transposable aux différents types de Black Mass ?

I.3.3. Procédé de précipitation des éléments

La technique de séparation chimique retenue dans cette étude est la précipitation de par sa flexibilité vis-à-vis des nombreux éléments présents dans les lixiviats industriels et sa facilité de mise en œuvre à l'échelle d'un pilote mettant en œuvre la voie hydrométallurgique. Les formes de valorisation ciblées dans cette thèse sont les (doubles) sulfates de Terres Rares et l'hydroxyde de nickel. En ce qui concerne la valorisation du nickel, les problématiques de filtration liées à l'existence d'un hydroxyde amorphe d'une part, et les difficultés de séparation sélective liées à la proximité électrochimique du Ni, Co et Mn d'autre part, représentent les principaux verrous qu'il sera nécessaire d'élucider. Sur ce point, il a été décidé de s'intéresser dans un premier temps aux problématiques de filtration de l'hydroxyde de nickel dans un système de précipitation « traditionnel » faisant appel à une base forte (NaOH) au détriment de la sélectivité de la précipitation. Si cette stratégie ne permet pas de faciliter la filtration de l'hydroxyde obtenu, alors des techniques plus complexes de précipitation oxydante pourront être envisagées dans un second temps.

Les questions posées pour ces deux étapes de précipitation (Terres Rares et hydroxyde de Ni) sont :

- **Problématique industrielle :**

Côté produits, quelles sont les caractéristiques des précipités obtenus (pureté, taux d'hydratation et morphologie des particules) ? Côté procédé, une bonne filtrabilité est-elle envisageable ?

- Questions de recherche associées :

Par rapport aux doubles sulfates de Terres Rares, quelle est l'influence des ratios molaires Na/TRs et SO_4/TRs sur la sélectivité de la précipitation ? Quelles est la proportion de chaque Terre Rare dans le précipité obtenu ? Par rapport à la précipitation de l'hydroxyde de nickel en présence d'une base forte, dans quelles conditions la formation dans gel amorphe difficilement filtrable est-elle observée ? Quelle est l'influence des impuretés sur la formation de ce gel ? Est-il possible de favoriser la formation d'une phase cristallisée plus facilement filtrable par des techniques d'ensemencement et de contrôle du degré de sursaturation ?

I.3.4. Démarche

La démarche suivie pour répondre aux questions précédentes s'appuiera sur les trois volets abordés : représentativité de la BM et mise en œuvre de techniques poussées de caractérisation de la poudre BM industrielle en lien avec son usage, compréhension des mécanismes mis en jeu dans les procédés de lixiviation et de précipitation, en intégrant les volets thermodynamiques et cinétiques ainsi que les problématiques d'extrapolation. Les chapitres suivants sont donc structurés selon cette démarche.

CHAPITRE II.
MÉTHODES EXPÉRIMENTALES ET NUMÉRIQUES

Ce deuxième chapitre expose les méthodes expérimentales et numériques que nous avons mises en œuvre dans notre étude. Il décrit tout d'abord les traitements et caractérisations de la matière première industrielle utilisée (Black Mass) ainsi que les installations que nous avons conçues pour mettre en œuvre les procédés de lixiviation et de précipitation. Dans une dernière partie, nous décrivons les modèles et outils de simulation thermodynamique et cinétique utilisés d'une part en tant que support à la compréhension de nos données expérimentales et d'autre part à l'établissement d'un modèle thermo-cinétique de l'étape de lixiviation.

CHAPITRE II. MÉTHODES EXPÉRIMENTALES ET NUMÉRIQUES 47
II.1 Matière initiale 47
II.1.1 Préparation des échantillons de Black Mass 47
II.1.2 Méthodes de caractérisation 48
II.2. Dispositifs et protocoles expérimentaux **55**
II.2.1. Lixiviation 55
II.2.2. Précipitation 61
II.3 Modélisation thermo-cinétique **68**
II.3.1 Modèles thermodynamiques et outils de calculs 68
II.3.2 Modèle thermo-cinétique de la lixiviation 71
II.4 Conclusion **77**

CHAPITRE II. MÉTHODES EXPÉRIMENTALES ET NUMÉRIQUES

II.1 Matière initiale

II.1.1 Préparation des échantillons de Black Mass

La poudre utilisée dans cette étude est issue d'un lot d'accumulateurs cylindriques et d'un lot de batteries issues de VEH d'environ 300 kg chacun, ayant subi des étapes de prétraitement thermique et mécanique à l'échelle industrielle, au sein de la SNAM. Le lot de batteries issues de VEH a été démantelé manuellement pour séparer le plastique, les parties électroniques et le câblage des accumulateurs prismatiques. L'intégralité des accumulateurs (anode, cathode, séparateur, électrolyte, godet / enceinte protectrice) est thermolysée pendant plusieurs heures pour inertage dans un four à une température située dans la gamme 300 °C < T < 500 °C, en absence d'oxygène exogène. Ces conditions de traitement conduisent à une pression partielle en oxygène dans le four estimée à 10^{-30} atm < $P(O_{2(g)})$ < 10^{-20} atm. Après thermolyse (Figure 2.1), les accumulateurs sont réduits dans un broyeur à couteaux. Les fractions obtenues sont ensuite tamisées à sec dans un séparateur vibrant circulaire (diamètre des tamis > 1 m) mettant en œuvre trois gammes de tailles : > 2 mm, 0.6 – 2 mm, et < 600 µm. Le refus > 2 mm subit une séparation magnétique, tandis que le tamisat < 600 µm subit un deuxième tamisage à sec sur une tamiseuse vibrante (diamètre des tamis = 20 cm) qui permet la classification des particules selon les fractions fines suivantes : 0 – 100 µm, 100 – 250 µm et 250 – 600 µm.

A l'issue de ces étapes de prétraitement, un total de 7 échantillons de Black Mass a fait l'objet d'une caractérisation approfondie :

- Batteries prismatiques
  - Fraction 0 – 100 µm
  - Fraction 100 – 250 µm
  - Fraction 250 – 600 µm
  - Fraction 0 – 600 µm
- Batteries cylindriques
  - Fraction 0 – 100 µm
  - Fraction 100 – 250 µm
  - Fraction 250 – 600 µm

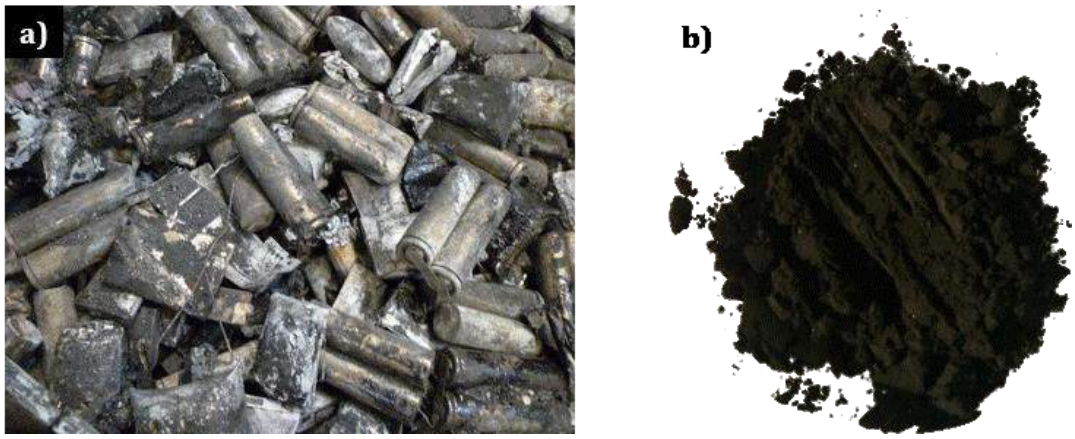


Figure 2.1 (a) Accumulateurs cylindriques en sortie de thermolyse avant broyage, (b) échantillon de poudre de Black Mass

II.1.2 Méthodes de caractérisation

Les techniques analytiques standards utilisées pour caractériser les échantillons de BM sont présentées ci-dessous. Toutefois, ces techniques globales ne permettent pas (i) d'identifier les phases présentes au sein d'un type de particule spécifique, ni (ii) de quantifier la proportion des différentes phases dans les échantillons. Nous avons donc complété ces caractérisations par la mise en œuvre de techniques classiquement utilisées en minéralogie mais non rapportées jusqu'ici pour la caractérisation de BM : la µ-sonde électronique d'une part, et les mesures de susceptibilité magnétique d'autre part. Une attention particulière est alors apportée à la description de ces deux techniques.

II.1.2.1 Méthodes physico-chimiques globales

L'ensemble des techniques analytiques complémentaires utilisé pour déterminer les paramètres physico-chimiques des échantillons de Black Mass est présenté au Tableau 2.1. Il s'agit de méthodes de caractérisation physiques (analyse granulométrique, morphologique, mesure de la surface spécifique, de la masse volumique des particules et analyse cristallographique par diffraction aux rayons X) ou chimiques (analyse élémentaire C-O, dosage des éléments après dissolution de la poudre, analyse EDX). Le principe des différents appareils utilisés est donné en ANNEXE I.

Comme détaillé dans le Tableau 2.1, seule la fraction 0 – 100 µm des batteries cylindriques a fait l'objet d'analyses complètes.

Technique	Appareil	Méthode	Type de données	Echantillon						
				Accu. cylindrique			Accu. prismatique			
				0 – 100 µm	100 – 250 µm	250 – 600 µm	0 – 100 µm	100 – 250 µm	250 – 600 µm	0 – 600 µm
Caractérisations physiques										
Diffraction laser	Mastersizer 3000	Voie sèche (3 bar) et voie humide (eau)	Distribution granulométrique des particules exprimée en %vol ou %nb	X	X	X	X	X	X	X
Morphologie	Morphologi G3-S	-	Paramètres morphologiques issus d'une analyse statistique d'images	X						
Surface spécifique	BELJAPAN Belsorp-mini II	Prétraitement (105°C ; 10 h), adsorption ss. $N_{2(g)}$	Surface spécifique BET des particules [m^2/g]	X						
Pycnométrie	AccuPyc 1330	Mesures sous He	Masse volumique des particules [cm^3/g]	X	X	X				
DRX sur poudre	D8 BRUKER	Configuration $\theta/2\theta$, $20 < 2\theta < 80°$, radiation $Cu_{K\alpha}$ (1.5418 Å)	Identification des phases cristallines	X	X	X	X	X	X	X
Caractérisations chimiques										
Minéralisation	Bac à sable chauffant avec système de condensation	250°C pendant 2 h, S-L 10 % dans HCl 37%:HNO3 65% (ratio volumique 1:1)	Solubilisation totale des éléments	X	X	X	X	X	X	X
ICP-OES	Perkin Elmer Optima 8300	Plasma sous Ar, analyse par visée radiale	Teneurs massiques relatives des éléments [%m]	X	X	X	X	X	X	X
Analyse élémentaire oxygène	Analyseur EMGA 620 W LECO équipé d'un détecteur IR	-	Teneurs massiques relatives de l'oxygène [%m]	X	X	X	X	X	X	X
Analyse élémentaire carbone	Analyseur Perkin Elmer 2400 série II CNS	-	Teneurs massiques relatives du carbone [%m]	X	X	X	X	X	X	X
MEB-EDX	MEB-FEG JEOL JSM 7100F équipé d'un détecteur EDX Oxford ASDD X-Max	Tension d'accélération 15 keV	Morphologie des particules et analyses semi-quantitatives locales	X						

Tableau 2.1 Récapitulatif des techniques analytiques utilisées pour caractériser les échantillons de Black Mass (appareils, méthodes, type de résultats)

II.1.2.2 Analyses par µ-sonde électronique

II.1.2.2.1 Principe de la technique

La µ-sonde électronique est une méthode de microscopie électronique à balayage qui utilise les principes d'interaction électrons-matière pour effectuer une analyse chimique de la surface d'échantillons solides à haute résolution. En règle générale, la microscopie électronique est fondée sur l'analyse dispersive en énergie (ou *Energy Dispersive Spectroscopy*) des rayons-X émis par les électrons secondaires et rétrodiffusés émergents de la surface, dont l'énergie est caractéristique d'un élément particulier. Toutefois, ce type de configuration permet d'obtenir uniquement des résultats qualitatifs et semi-quantitatifs mais non quantitatifs ; les résultats de composition chimique sont normalisés sur l'ensemble des éléments sélectionnés. Il est également difficile de doser les éléments légers (de numéro atomique $Z < 10$) dont en particulier l'oxygène.

A l'inverse, l'intérêt principal de la µ-sonde électronique, aussi appelée µ-sonde de Castaing, est qu'elle permet de réaliser des analyses chimiques quantitatives pour des volumes inférieurs au μm^3 sur des éléments de $Z > 4$. Il est ainsi possible d'atteindre la composition d'une zone analysée au micron près. Le principe de fonctionnement est le même que pour la microscopie électronique à balayage classique, mais ici les microanalyses quantitatives sont rendues possibles à la fois grâce à des spectromètres à dispersion de longueur d'onde (ou *Wavelength Dispersive Spectroscopy*) utilisant des cristaux monochromateurs et des compteurs proportionnels à flux gazeux (Figure 2.2), ainsi que par l'analyse d'étalons de composition connue dans les mêmes conditions que l'échantillon.

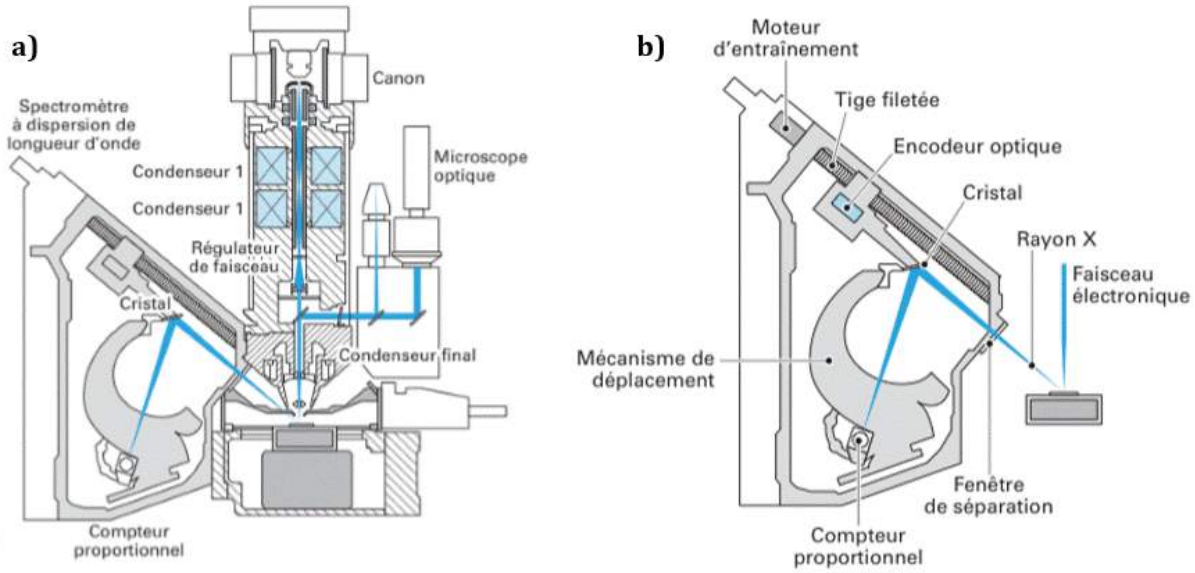


Figure 2.2 (a) Colonne de µ-sonde électronique, (b) schéma d'un spectromètre à dispersion de longueur d'onde (WDS) [100]

II.1.2.2.2 Préparation des échantillons et acquisition des données

Afin de pouvoir quantifier l'intérieur des particules et les éventuelles variations de composition chimique, les échantillons de BM ont été préalablement enrobés à chaud (enrobeuse Mecapress 3, résine phénolique thermodurcissable) et polis (polisseuse Mecatech 234, polis optiquement jusqu'à 1 µm avec une pâte diamantée) afin d'obtenir une surface plane. De plus, les échantillons ont été métallisés au carbone pour les rendre plus conducteurs et éviter les effets d'accumulation de charges. Les mesures ont été effectuées sur la µ-sonde électronique CAMECA SXFive (UMS 3623 centre de micro-caractérisation Raimond Castaing) équipée de 5 spectromètres dispersifs à longueur d'onde. Il est possible d'effectuer soit des analyses locales quantitatives, soit une cartographie des éléments. Dans les deux cas, les éléments majoritaires de la zone ciblée sont d'abord déterminés par une analyse EDX, puis un étalonnage des spectromètres à dispersion de longueur d'onde est réalisé sur les étalons internes des éléments sélectionnés (métaux purs, composés synthétiques ou minéraux). Grâce à l'étalonnage, l'intensité des rayons-X est convertie en concentrations massiques relatives, ce qui permet d'obtenir des analyses quantitatives avec des limites de détection de l'ordre de 0.01 %m. Pour les analyses locales ponctuelles au sein de la BM, 14 éléments ont été quantifiés : Al, Ce, Co, Cu, Fe, K, La, Mn, Nd, Ni, O, Pr, Sm et Zn.

Une cartographie quantitative des éléments présents a de plus été réalisée sur une zone dense de la fraction 0 – 100 µm de la BM issue de batteries cylindrique (765 x 765 μm^2). Les conditions d'analyse mises en œuvre étaient : un courant de faisceau de 40 nA, une tension d'accélération de 15 keV, un diamètre de faisceau de 3 µm, un temps d'observation de 1 sec et une taille de pixel de 9 μm^2. Sur chaque pixel, les intensités des rayons-X de 9 éléments ont été mesurées : Ce, Co, Fe, La, Mn, Nd, Ni, O et Pr. Des cristaux fluorure de lithium LiF ont été utilisés pour mesurer les émissions $Co_{K\alpha}$, $Fe_{K\alpha}$, $Mn_{K\alpha}$, $Nd_{L\alpha}$, $Ni_{K\alpha}$ et $Pr_{L\beta}$ tandis que des cristaux PET (pentaérythriol $C_5H_{12}O_4$) ont été utilisés pour mesurer CeL_α et $La_{L\alpha}$; un cristal LPC1 (W/Si) a été utilisé pour quantifier $O_{K\alpha}$. Etant donné la configuration des cristaux au sein de la µ-sonde, les intensités de Co, La, Mn et Ni ont été mesurées lors d'un premier passage, puis celles de Ce, Fe, Nd et Pr lors d'un second passage ; l'intensité de l'oxygène a été mesurée au cours des deux passages. Les autres éléments (Al, Cu, K, Sm et Zn), minoritaires, ne sont pas dosés. Après chaque passage, une mesure du bruit de fond est effectuée afin d'appliquer une correction aux intensités. Dans ces conditions de traitement, une cartographie contenant 65 536 pixels est obtenue pour un temps total d'environ 36 h. A l'issue de la cartographie, un nombre de données conséquent est généré, nécessitant un post-traitement statistique qui est détaillé dans le paragraphe suivant.

II.1.2.2.3 Traitement statistique de la cartographie élémentaire

Un programme a été développé sous MATLAB© (vR2019a), en collaboration avec P. Floquet (LGC), pour réaliser le post-traitement statistique de la cartographie quantitative élémentaire, afin de regrouper les pixels de compositions similaires à l'aide d'algorithmes de classification automatiques. L'objectif *in fine* est de déterminer si l'ensemble des particules peut être classifié en différentes familles (ou *clusters*), et de déterminer la proportion relative de ces familles par rapport à la surface d'analyse ainsi que leur composition.

Le programme est structuré en deux parties principales : le traitement d'images et les algorithmes de classification. Le traitement d'images consiste à charger les matrices de composition [%m] obtenues pour chaque élément lors de l'analyse par sonde Castaing, ainsi qu'une 10ème matrice appelée « matrice somme » correspondant à la somme des concentrations massiques de tous les éléments dans chaque pixel. Dans cette matrice somme, certains pixels présentent de faibles valeurs de composition massique car ils peuvent correspondre à de la résine ou à des zones poreuses ou non planes. Afin de s'en affranchir, la matrice somme est binarisée où une valeur de 1 est attribuée aux pixels ayant une composition massique supérieure à 80 %m et 0 autrement. Ce masque booléen est ensuite multiplié aux 9 matrices élémentaires. Enfin, les concentrations massiques des 9 éléments (Ce, Co, Fe, La, Mn, Nd, Ni, O, Pr) sont normalisées sur chaque pixel.

La deuxième partie du programme utilise des algorithmes de classification automatique pour grouper les pixels restant en « clusters » de compositions similaires. Les algorithmes de classification peuvent être divisés en deux catégories : les algorithmes hiérarchiques et les algorithmes non-hiérarchiques. Le choix de l'algorithme peut fortement impacter le type de classification obtenu [101]. Les algorithmes non-hiérarchiques, tels que les méthodes des *k*-moyennes et Density-Based Spatial Clustering of Applications with Noise (*DBSCAN*), sont privilégiés pour traiter de larges jeux de données comme ceux rencontrés lors de la cartographie de minéraux ou de sédiments [102], [103]. Pour de plus petits jeux de données, des algorithmes de classification ascendante hiérarchique (*CAH*) peuvent être utilisés. Dans le programme, les trois méthodes ont été implémentées mais la méthode CAH s'est montrée plus pertinente de par sa nature non supervisée. Ainsi, la méthode CAH permet d'obtenir un dendrogramme qui représente le degré de similarité des clusters en fonction du nombre de clusters. Le degré de similarité des clusters, autrement dit la qualité des partitions, est calculé à l'aide de l'indice de Calinski-Harabasz. Cet indice est défini comme le ratio de la variance inter-cluster (ou la distance dans l'espace de composition entre les pixels appartenant à différents clusters) sur la variance intra-cluster (ou la distance dans l'espace de composition entre les pixels appartenant au même cluster) dans l'espace de calcul à 9 dimensions. La distance entre clusters utilisée est celle de Ward et la métrique est la distance Euclidienne. L'objectif est de maximiser l'indice de Calinski-Harabasz afin de déterminer le nombre optimal de clusters.

Une fois les pixels attribués respectivement à chaque cluster, la proportion de chaque cluster peut être déterminée en divisant le nombre de pixel appartenant à un cluster donné par le nombre total de pixels contenus dans la matrice somme réduite. La composition des clusters est d'abord exprimée en termes de concentration massique [%m] où la valeur médiane de chaque élément est rapportée ainsi que l'écart interquartile en tant qu'indicateur de dispersion statistique. Enfin, les concentrations massiques médianes de tous les éléments dans chaque cluster sont normalisées et converties en concentrations molaires [%mol] en utilisant les masses molaires de chaque élément.

II.1.2.3. Analyses de susceptibilité magnétique

II.1.2.3.1. Principe de la technique

La susceptibilité magnétique (χ, grandeur adimensionnelle) reflète la capacité d'un matériau à acquérir une aimantation induite sous l'effet d'un champ magnétique. En fonction de l'aimantation induite, on distingue 5 classes de comportement magnétique : diamagnétiques, paramagnétiques, ferromagnétiques, antiferromagnétique et ferrimagnétiques.

Les susceptibilités diamagnétique et paramagnétique ont de très faibles amplitudes. A l'inverse, les matériaux ferromagnétiques présentent une polarisation magnétique importante même en l'absence de champ, provenant du fait que les moments atomiques s'alignent parallèlement entre eux ce qui produit une mise en ordre directionnelle [104]. Cette polarisation spontanée disparaît avec l'augmentation de la température, qui provoque la destruction de l'ordre directionnel des moments magnétiques. La température de la transition magnétique d'une phase donnée s'appelle la température de Curie, notée T_C. Dans le cas des matériaux antiferromagnétiques, les moments atomiques sont arrangés de manière antiparallèle entre les atomes proches voisins, afin d'assurer une compensation magnétique. La susceptibilité des matériaux antiferromagnétique est maximale à la température de Néel, notée T_N. Au-delà de T_C ou de T_N, les matériaux ferromagnétique et antiferromagnétique ont un comportement de type paramagnétique. A la différence des matériaux antiferromagnétique, dans les phases ferrimagnétiques la compensation n'est pas totale et une polarisation spontanée subsiste [104]. Ce comportement est notamment observé dans les matériaux constitués d'oxydes magnétiques tels que les ferrites spinelles de formule Fe_2O_3MO où M correspond à un métal de transition divalent. Les matériaux ferrimagnétiques ont des polarisations spontanées moindres que celles des ferromagnétiques [104].

Les mesures de susceptibilité magnétique se basent alors sur l'acquisition d'un signal magnétique caractéristique de la teneur d'un matériau ferromagnétique ou ferrimagnétique au sein d'un échantillon. Lors des mesures effectuées avec une méthode statique, une masse connue de poudre est placée dans un tube en verre dans lequel est également inséré un thermocouple en platine. L'ensemble est placé dans une enceinte, qui est purgé sous atmosphère d'Argon afin d'éviter des phénomènes d'oxydation lors de la montée en température. L'enceinte est chauffée à

l'aide d'un four non-magnétique. Un champ magnétique d'intensité connue et constante est appliqué, la température de l'enceinte augmente progressivement et la susceptibilité magnétique totale χ_{tot} est mesurée. A l'aide de courbes dites thermomagnétiques (χ_{tot} en fonction de T), il est donc possible à la fois d'identifier les phases magnétiques présentes grâce à leur température de Curie ou de Néel, ainsi que de quantifier leur teneur : l'intensité du signal lors de la chute brutale de polarisation magnétique est en effet proportionnelle à la quantité de la phase ferromagnétique ou ferrimagnétique au sein de l'échantillon. Un étalonnage préalable est réalisé sur des poudres de composition et de masse connues. Ces mesures de susceptibilité présentent l'avantage d'être rapides, non-destructives et peu coûteuses, ce qui en fait habituellement une technique de choix en minéralogie pour la caractérisation de roches ou de sédiments. Dans notre étude cette méthode a servi à quantifier la teneur en nickel métallique dans la poudre de Black Mass.

II.1.2.3.2. Préparation des échantillons et acquisition des données

Les mesures de susceptibilité magnétique en fonction de la température ont été effectuées au laboratoire GET (UMR 5563, CNRS) en collaboration avec M. Macouin et L. Drigo. L'appareil est un susceptomètre AGICO KLY-3-CS3 Kappabridge (méthode statique), avec une fréquence de 875 Hz, un champ magnétique de 300 Am^{-1} et une sensibilité de 3 x 10^{-8} SI. Les courbes thermomagnétiques ont été obtenues entre 25 °C et 600 °C sous atmosphère d'Argon. Les échantillons de poudre ont été pesés sur une balance de sensibilité +/- 1 x 10^{-4} g et insérés dans des tubes de volumes standard 10 cm^3. Chaque mesure a été répétée deux fois. Une poudre de nickel métallique (Sigma-Aldrich, pureté 99.7 %, < 50 µm) a été utilisée comme étalon pour quantifier la teneur en nickel métallique au sein des échantillons. La susceptibilité magnétique mesurée χ_{tot} est alors reliée à la susceptibilité magnétique volumique χ_v et la susceptibilité magnétique massique χ_m grâce aux équations (2.1) et (2.2). Les incertitudes associées à la quantification du nickel sont calculées en combinant les incertitudes standards des données d'entrée non corrélées que sont les susceptibilités magnétiques et la masse des poudres ; la température et la manière de déterminer l'intensité de la chute du signal à la température de transition magnétique sont liées et implicites et n'ont donc pas été prises en compte pour le calcul d'incertitudes [105].

$$\chi_v = \frac{V_0}{V_{specimen}} \chi_{tot} \tag{2.1}$$

avec V_0 le volume nominal (10 cm^3) et $V_{specimen}$ le volume du spécimen [cm^3].

$$\chi_m = \frac{\chi_v}{\rho} = \frac{V * \chi_v}{m_{spec.}} = \frac{V * V_0 * \chi_v * \chi_{tot}}{m_{spec.} * V * \chi_v} = \frac{V_0 * \chi_{tot}}{m_{spec.}} \tag{2.2}$$

avec χ_m la susceptibilité magnétique massique [kg^{-1}], χ_v la susceptibilité magnétique volumique [m^{-3}], χ_{tot} la susceptibilité magnétique mesurée [-], ρ la masse volumique du spécimen [kg./m^3], V_0 le volume nominal [cm^3], $V_{specimen}$ le volume du spécimen [cm^3] et $m_{spec.}$ la masse du spécimen [kg].

II.2. Dispositifs et protocoles expérimentaux

II.2.1. Lixiviation

II.2.1.1. Description de l'installation pilote

L'ensemble des expériences de lixiviation a été réalisé sur le pilote disponible au sein de la société SNAM à Viviez. Comme schématisé sur la Figure 2.3, l'installation est composée de deux parties principales : d'une part un réacteur pilote (10 L) équipé de 4 contre-pales, d'une double enveloppe et d'un agitateur mécanique de type turbine plate avec 4 pales courbes et d'autre part un filtre presse constitué de 3 plateaux (2 chambres fermées et 1 membrane). Un cryostat (HUBER Ministat 240) relié à la double enveloppe permet de réguler la température au sein du réacteur grâce à une sonde (à +/- 0,1 °C). Il a également été choisi de réguler le pH au cours des essais. Un régulateur PID est donc connecté à une sonde de pH (à +/- 0,01) dans le réacteur et à une pompe à membrane (IWAKI) qui est reliée à un réservoir d'acide (HCl 12 M / 12 N, ou H_2SO4 6 M / 12 N) posé sur une balance (précision à +/- 0,1 g), ce qui donne accès à la quantité d'acide consommée au cours du temps. Différents régulateurs (Yokogawa GM90PS et Endress Liquiline CM 442) de type « PID classique » ont été utilisés, c'est-à-dire que, contrairement au régulateur de température « PID auto-adaptatif », il a été nécessaire de déterminer au préalable la valeur des paramètres de régulation (le gain proportionnelK_P, le temps d'intégration T_i et le temps de dérivée T_d). La Black Mass est ajoutée à débit constant à l'aide d'une ampoule de coulée équipée d'une vis-sans-fin motorisée. Une des ouvertures du couvercle du réacteur est reliée à un système d'extraction des vapeurs, les autres ouvertures restent fermées au cours de la dissolution. Enfin, un système de filtre-presse pneumatique avec des toiles (filaments de PP, perméabilité 5 dm^3/dm^2) rend possible les opérations de séparation S-L en fin de réaction.

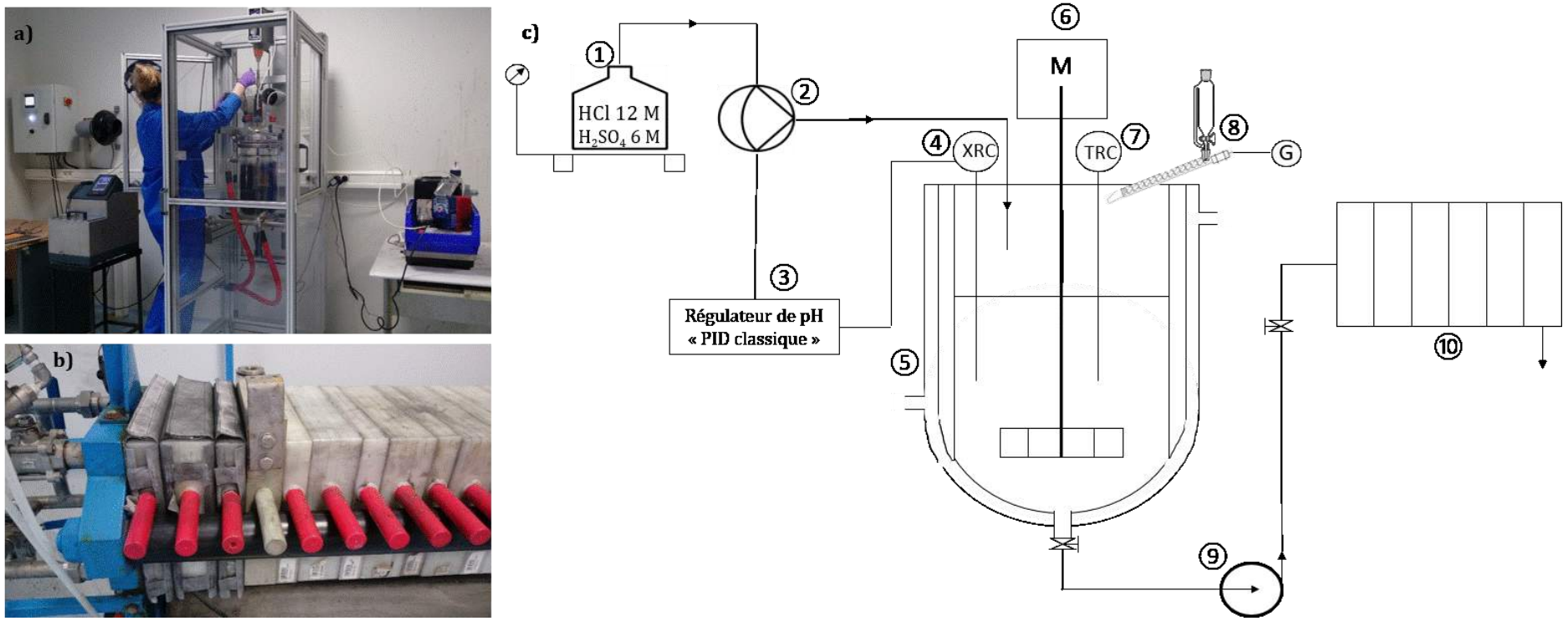


Figure 2.3 Installation pilote à la SNAM (a) dispositif de lixiviation et (b) filtre presse ; (c) schéma explicatif de l'installation : (1) réservoir d'acide, (2) pompe à membrane, (3) régulateur de pH type PID, (4) sonde de pH, (5) réacteur de 10 L à double enveloppe, (6) mobile d'agitation avec agitateur de type turbine plate 4 pales courbes, (7) sonde de température, (8) vis-sans-fin motorisée permettant d'ajouter la matière première, (9) pompe et (10) filtre presse pneumatique.

II.2.1.2. Protocole expérimental

Au début de chaque essai, le réacteur est rempli avec un volume d'eau déminéralisée connu (6 – 9 L). Une masse de poudre de Black Mass (900 – 1800 g) pesée sur une balance de précision à +/- 0,01 g est introduite dans l'ampoule de coulée, qui est insérée sur une des entrées du réacteur. La vis-sans-fin motorisée est actionnée de manière à apporter la BM au bord du déversement. La régulation de la température est mise en route afin d'atteindre la valeur de consigne avant de débuter l'essai. En parallèle, un échantillon d'environ 10 g de Black Mass est minéralisé puis analysé par ICP-OES pour déterminer la composition élémentaire initiale de la poudre. Pour démarrer la dissolution, la pompe d'acide et la vis-sans-fin motorisée sont déclenchées simultanément, et l'enregistrement des données régulées est initialisé (température, pH, débit d'acide et masse d'acide ajoutée). La masse de poudre est ajoutée à un débit d'environ 50 g/min, soit une durée de 23 min pour ajouter 1200 g de BM.

Afin de suivre l'évolution des concentrations de métaux solubilisés au cours du temps, des prélèvements de 5 mL de suspension sont effectués à intervalles réguliers au sein du réacteur, jusqu'à 27 h de traitement. Les prélèvements s'effectuent à l'aide d'une seringue reliée à un tube en PELD de 30 cm. Les échantillons sont filtrés sur un filtre seringue à 0,45 µm pour arrêter la réaction de dissolution, avant d'être dilués dans des fioles contenant 0.5 mL d'HNO_3 65 % puis analysés par ICP-OES (17 éléments dosés : Al, Cd, Ce, Co, Cu, Fe, K, La, Li, Mn, Na, Nd, Ni, Pr, S, Y et Zn). Il est alors possible de calculer le rendement de dissolution de l'élément i à un temps t selon l'équation (2.3). Les pertes de masse dues à l'éventuelle évaporation de la solution et / ou dégagement gazeux ne sont pas prises en compte.

$$r_{disso}(i,t) = 100 * \frac{C_{mas}(i,t) * \left(V_{H_2O\,initial} + {m_{acide,t}}/{\rho_{acide}} - V_{prlvmnt,t}\right)}{m_{BM} * \%mas(i)_{BM} * 1000} \qquad (2.3)$$

avec : $C_{mas}(i,t)$ la concentration massique [mg/L] de l'élément i en solution au temps de prélèvement t, $V_{H_2O\,initial}$ le volume initial d'eau déminéralisée [L], $m_{acide,t}$ la masse cumulée d'acide ajouté au temps t [kg], ρ_{acide} la masse volumique de l'acide à température ambiante (1,185 kg/L pour HCl 12 M et 1,338 kg/L pour H_2SO_4 6M), $V_{prlvmnt,t}$ le volume de suspension prélevé au temps t [L], m_{BM} la masse totale de Black Mass ajoutée [g] et $\%mas(i)_{BM}$ le pourcentage massique de l'élément i dans la Black Mass [%m].

De plus, au début de certains essais, des filtrations sur entonnoir Büchner muni d'un papier filtre Whatman sont réalisées en prélevant environ 150 mL de solution à l'aide d'une seringue. L'objectif est double : d'une part, récupérer la phase solide pour suivre l'évolution de sa composition et de sa structure au cours de la dissolution (le volume prélevé de 150 mL permet de récupérer au moins 5 g de solide, en vue d'analyses ICP-OES, DRX sur poudre, MEB et µ-sonde électronique) ; d'autre part, en pesant la masse de liquide filtré et la masse des insolubles humides et secs (70 °C à l'étuve pendant une nuit), il est possible de connaître l'évolution du ratio solide-liquide au cours du temps. Ces mesures permettent ainsi d'effectuer un bilan matière aux temps de prélèvement correspondants, en supposant que la suspension prélevée (150 mL) est représentative de la composition du réacteur. Le nombre de prélèvements avec filtration sur Büchner a été limité à 4 par essai afin de minimiser le volume total prélevé et donc de ne pas trop influer sur le bilan de matière global de l'essai.

Après au maximum 27 h de dissolution, l'agitation et les régulations de pH et de température sont arrêtées, et la suspension est filtrée à l'aide du système filtre-presse. La solution est pesée et sa densité est mesurée ; elle sera réutilisée pour les essais de précipitation. Le gâteau de filtration est rincé avec de l'eau déminéralisé à co-courant, compacté et séché à l'air comprimé avant d'être récupéré et pesé. Cette matière non solubilisée est ensuite séchée à l'étuve à 70 °C pendant une nuit, puis minéralisée et analysée par ICP-OES, DRX sur poudre, MEB et µ-sonde.

Pour certains essais, un protocole de lavage préalable de la Black Mass a également été mis en place dans l'objectif de solubiliser certains sels alcalins (principalement KOH) avant la mise en œuvre de la lixiviation. Dans ce cas, la poudre est mise en suspension dans le réacteur avec une solution de lavage à pH 6 afin de limiter la lixiviation des métaux. Après séchage, la Black Mass lavée est concassée pour être utilisée comme matière première lors des essais de dissolution correspondants.

II.2.1.3. Etude paramétrique

Les conditions opératoires utilisées pour l'étude paramétrique de la lixiviation ainsi que pour le lavage préalable de la Black Mass, sont résumées dans le Tableau 2.2. L'essai n° 1 a servi de référence pour le reste de l'étude paramétrique, et a fait l'objet de bilans sur les constituants élémentaires et du bilan matière global de l'étape de lixiviation. A partir de cet essai de référence, l'influence des paramètres opératoires suivants sur les rendements et les cinétiques de dissolution, a été étudiée : pH (1 – 5,5), température (25 °C – 60 °C), type de batteries (cylindrique ou prismatique), granulométrie de la Black Mass (0 – 600 µm), type d'acide (HCl 12 M / 12 N ou H_2SO_4 6 M / 12 N) et lavage préalable ou non de la Black Mass. L'ensemble des essais a été réalisé avec une vitesse d'agitation de 400 tr/min, ce qui permet d'assurer une puissance dissipée en début de réaction (ajout de la totalité de la masse de BM, hypothèse d'aucune dissolution) d'environ 4,55 x 10^{-3} W/m^3 de suspension [106]. La température d'étude maximale a été fixée à 60 °C pour tenir compte de contraintes industrielles (résistance du matériel en température, gestion des vapeurs). La gamme de pH a été sélectionnée suite aux calculs d'équilibre thermodynamique des systèmes étudiés, détaillés au Chapitre IV (section IV.1.1.1).

Dans un premier temps, des essais réalisés à la fois en milieu HCl et H_2SO_4 sur des Black Mass issues de batteries prismatiques et cylindriques, ont permis de mieux comprendre les mécanismes de dissolution (essais n° 1 – 13 dans le Tableau 2.2). Cette première étude a permis de soulever une problématique liée à la présence d'alcalins dans la Black Mass, freinant les rendements de dissolution de Terres Rares à cause d'une précipitation in-situ avec les alcalins, ce qui a engendré la mise au point d'un protocole de lavage préalable pour les solubiliser (essai n° 14). Cette première partie des essais a permis d'élucider les mécanismes de lixiviation et les paramètres clés influençant les cinétiques. Dans un deuxième temps, dans l'objectif de développer un procédé de lixiviation à l'échelle industrielle, les expériences se sont focalisées sur la lixiviation (i) de Black Mass issues de batteries prismatiques car elles représentent des tonnages à recycler nettement plus importants que les batteries cylindriques, (ii) en milieu H_2SO_4 plutôt qu'en milieu HCl (coût de l'acide, corrosion du matériel) (essais n° 14 – 16).

Paramètre étudié	N° de l'essai	Type de batteries	Granulométrie de la BM [µm]	Lavage préalable	pH	Temp. [°C]	Acide	Masse de BM [kg]	Volume H_2O [L]	S/L [%]	Temps total [h]
Etude « didactique » de la lixiviation en milieu HCl											
pH	1	Cylindrique	0 – 100 µm	Non	3.0	40.0	HCl 12 M	1.20	8.0	15	22
	2	Cylindrique	0 – 100 µm	Non	4.0	40.0	HCl 12 M	1.20	8.0	15	22
	3	Cylindrique	0 – 100 µm	Non	5.5	40.0	HCl 6 M	1.20	8.0	15	22
Température	4	Cylindrique	0 – 100 µm	Non	3.0	25.0	HCl 12 M	1.20	8.0	15	22
	1	Cylindrique	0 – 100 µm	Non	3.0	40.0	HCl 12 M	1.20	8.0	15	22
	5	Cylindrique	0 – 100 µm	Non	3.0	60.0	HCl 12 M	1.20	8.0	15	22
Type de Black Mass	1	Cylindrique	0 – 100 µm	Non	3.0	40.0	HCl 12 M	1.20	8.0	15	22
	6	Prismatique	0 – 100 µm	Non	3.0	40.0	HCl 12 M	1.20	8.0	15	22
Granulométrie	1	Cylindrique	0 – 100 µm	Non	3.0	40.0	HCl 12 M	1.20	8.0	15	22
	7	Cylindrique	100 – 250 µm	Non	3.0	40.0	HCl 12 M	1.20	8.0	15	22
	8	Cylindrique	250 – 600 µm	Non	3.0	40.0	HCl 12 M	1.20	8.0	15	22
Granulométrie	6	Prismatique	0 – 100 µm	Non	3.0	40.0	HCl 12 M	1.20	8.0	15	22
	9	Prismatique	0 – 600 µm	Non	3.0	40.0	HCl 12 M	1.05	7.0	15	22
Etude « didactique » de la lixiviation en milieu H_2SO_4											
Type d'acide	4	Cylindrique	0 – 100 µm	Non	3.0	25.0	HCl 12 M	1.20	8.0	15	22
	10	Cylindrique	0 – 100 µm	Non	3.0	25.0	H_2SO_4 6 M	1.20	8.0	15	22
	1	Cylindrique	0 – 100 µm	Non	3.0	40.0	HCl 12 M	1.20	8.0	15	22
	11	Cylindrique	0 – 100 µm	Non	3.0	40.0	H_2SO_4 6 M	1.20	8.0	15	22
	5	Cylindrique	0 – 100 µm	Non	3.0	60.0	HCl 12 M	1.20	8.0	15	22
	12	Cylindrique	0 – 100 µm	Non	3.0	60.0	H_2SO_4 6 M	1.20	8.0	15	1
Type d'acide	9	Prismatique	0 – 600 µm	Non	3.0	40.0	HCl 12 M	1.05	7.0	15	22
	13	Prismatique	0 – 600 µm	Non	3.0	40.0	H_2SO_4 6 M	1.05	7.0	15	22
Protocole du lavage préalable de la Black Mass											
Solubilisation des alcalins	14	Prismatique	0 – 600 µm	-	6.0	40.0	H_2SO_4 6 M	1.80	9.0	20	1
Optimisation de la lixiviation											
Lavage préalable de la BM et pH	13	Prismatique	0 – 600 µm	Non	3.0	40.0	H_2SO_4 6 M	1.05	7.0	15	22
	15	Prismatique	0 – 600 µm	Oui	3.0	40.0	H_2SO_4 6 M	0.90	6.0	15	22
	16	Prismatique	0 – 600 µm	Non	1.0	40.0	H_2SO_4 6 M	0.90	6.0	15	22
	17	Prismatique	0 – 600 µm	Oui	1.0	40.0	H_2SO_4 6 M	0.90	6.0	15	27

Tableau 2.2 Récapitulatif des paramètres opératoires utilisés lors des essais de lixiviation de la BM

II.2.2. Précipitation

II.2.2.1. Description de l'installation

Les expériences de précipitation ont été réalisées sur une installation instrumentée déjà en place au LGC. Comme schématisé sur la Figure 2.4, le réacteur est une cuve d'un volume utile de 2 L, équipé de 4 contre-pales en verre, d'une double enveloppe et d'un agitateur mécanique à pales inclinées de 45° recouvert de Teflon (diamètre = 7 cm). Tout comme pour la lixiviation, un suivi précis du pH et de la température au cours de la précipitation est mis en place. Pour ce faire, un ultra-cryostat (Thermo HAAKE Ciruclator P2-CT50L) relié à la double enveloppe permet de réguler la température au sein du réacteur grâce à une sonde de température (à +/- 0,01 °C), tandis qu'une sonde de pH (à +/- 10^{-4}) permet de mesurer le pH. La précipitation est réalisée à l'aide d'un dispositif d'injection à simple-jet, où le réactif (NaOH ou Na_2SO_4) est ajouté dans une cuve agitée contenant un volume d'environ 1,5 L de la solution issue de l'étape de lixiviation. Le réactif (NaOH ou Na_2SO_4) est contenu dans un réservoir annexe posé sur une plaque chauffante, permettant également une agitation magnétique. La plaque chauffante est elle-même posée sur une balance (précision +/- 0,01 g). L'ajout du réactif est assuré par une pompe doseuse à membrane (ProMinent) asservie à un système LabMax (METTLER Toledo) qui permet, lorsque cela est nécessaire, d'ajouter les réactifs à un débit constant. Sinon, le débit de la pompe doseuse peut être réglé manuellement, auquel cas un étalonnage préalable est réalisé.

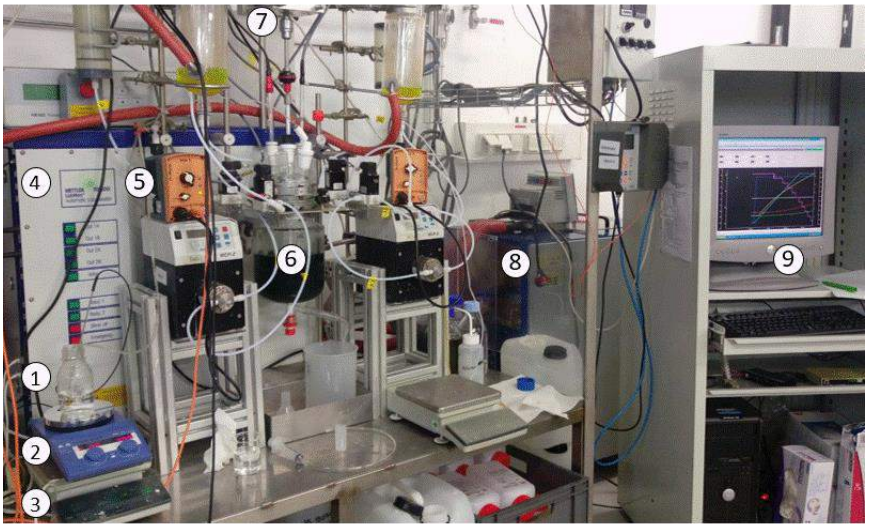


Figure 2.4 Installation disponible au LGC utilisée pour les essais de précipitation : (1) réservoir de réactif (NaOH ou Na_2SO_4), (2) plaque chauffante avec agitation magnétique, (3) balance connectée au système LabMax, (4) système LabMax METTLER Toledo, (5) pompe à membrane asservie au système LabMax, (6) réacteur de 2L à double enveloppe avec sondes de pH et de température, (7) mobile d'agitation avec agitateur à pales inclinées 45°, (8) ultra-cryostat, (9) d'agitation avec agitateur à pales inclinées 45°, (8) ultra-cryostat, (9) moniteur permettant d'accéder au logiciel LabMax pour piloter l'ajout des réactifs et la régulation de température.

II.2.2.2. Protocole expérimental

Pour débuter les essais de précipitation, le réactif et le volume de solution dans la cuve sont préalablement chauffés à la température de travail, puis les tubes reliant le réservoir de réactif au réacteur sont remplis au bord du déversement. L'évolution du pH, de la température, et de la consommation du réactif sont enregistrés (1 point toutes les 2 secondes). De plus, des prélèvements réguliers d'environ 5 mL sont effectués au sein du réacteur afin de suivre l'évolution des concentrations des métaux en solution. Les prélèvements s'effectuent à l'aide d'une seringue reliée à un tube en PELD de 30 cm. Les échantillons sont filtrés sur filtre seringue à 0,45 µm (acétate de cellulose) pour arrêter la réaction de précipitation, avant d'être dilués dans une matrice d'H_2SO_4 2 %vol puis analysés par ICP-OES (10 éléments dosés : Al, Ce, Co, Fe, La, Mn, Nd, Ni, Pr et Zn). Le rendement expérimental de précipitation est alors calculé selon l'équation (2.4). Il est important de souligner que le calcul de ce rendement ne tient pas compte de la limite de solubilité du précipité dans les conditions du système, car les solubilités sont très faibles. Les pertes de masse dues à l'éventuelle évaporation de la solution ne sont pas prises en compte.

$$r(i)_{préci,t} = 100 * \left(1 - \frac{C_{mas}(i,t) * \left(V_{solution,ini} + {}^{m_{réactif,t}}/_{\rho_{réactif}} - V_{sus.prv.}\right)}{C_{mas}(i,ini) * V_{solution,ini}}\right) \quad (2.4)$$

avec $C_{mas}(i,t)$ la concentration massique de l'élément i au temps t [mg/L], $V_{solution,ini}$ le volume initial de solution lixiviée [L], $m_{réactif,t}$ la masse cumulée de réactif ajoutée en temps de prélèvement t [kg], $\rho_{réactif}$ la masse volumique du réactif [kg/L], $V_{sus.prv.}$ le volume de suspension prélevé au temps de prélèvement t [L] et $C_{mas}(i,ini)$ la concentration massique de l'élément i dans la solution initiale [mg/L].

A la fin de l'essai de précipitation, la suspension est filtrée sur Büchner (porosité P3) puis lavée avec de l'eau distillée. Les masses de la solution filtrée et des précipités humides sont déterminées, puis les précipités sont séchés à l'étuve à 80 °C pendant une nuit.

Enfin, les précipités et les semences utilisées pour les essais de précipitation de l'hydroxyde de nickel, sont caractérisés à l'aide de plusieurs techniques : minéralisation (digesteur micro-onde CEM MARS 6, 250 °C pendant 1 h dans de l'eau régale HCl:HNO_3 1:2, 1 g de poudre dans 30 mL) et analyse ICP-OES, granulométrie, DRX sur poudre, MEB (métallisation au Pt pour les échantillons d'hydroxyde de nickel) et ATG.

Les informations spécifiques aux protocoles appliqués pour la précipitation des Terres Rares d'une part et du nickel d'autre part sont décrites dans les paragraphes suivants.

II.2.2.2.1. Précipitation des Terres Rares

Les essais de précipitation des Terres Rares ont été effectués à partir de solutions expérimentales obtenues après lixiviation de la fraction 0 – 600 µm de Black Mass lavées issues de batteries prismatiques (H_2SO_4 6 M / pH 1 / 40 °C / S-L 15 % / 27 h). Un total de 5 essais identiques de lixiviation a été réalisé afin d'avoir un lot suffisant de solution pour mener les essais de précipitation. Afin d'obtenir une solution initiale homogène et identique, des masses d'environ 350 g issues de chaque essai de lixiviation ont été mélangées pour obtenir un volume total de solution de 1,5 L, en tenant compte de la masse volumique de chaque lixiviat (ρ = 1,173 – 1,195 g/mL).

La solution contenant le réactif Na_2SO_4 préparée en fonction des données disponibles de solubilité de ce sel [107]. La solubilité de Na_2SO_4 dans l'eau augmente avec la température pour atteindre un maximum de 3,51 M à 32 °C, puis diminue légèrement au-delà. Une solution concentrée de Na_2SO_4 2,87 M chauffée à 40 °C (solubilité de 3.35 M) a donc été préparée, de sorte à ne pas être sursaturée et éviter une recristallisation du Na_2SO_4 par refroidissement. La concentration de la solution de Na_2SO_4 a été fixée pour l'ensemble des essais de précipitation. De plus, la solution est ajoutée à un débit constant de 7 g/min ; ce débit est identique pour tous les essais réalisés. Pour les expériences visant à faire varier le ratio molaire Na:TRs, il a donc été choisi de jouer sur la durée totale d'ajout du réactif pour un volume de solution expérimentale fixé, plutôt que sur la concentration du réactif ou le débit d'ajout. Cela induit donc deux périodes lors des essais : un temps d'ajout de réactif et un temps de développement de la réaction lorsque tout le réactif a été mélangé. La durée totale pour tous les essais est de 1 h. Le ratio molaire Na:TRs est défini comme le rapport entre le nombre de moles de Na contenu dans le volume total de réactif ajouté et le nombre de moles de La, Ce, Nd et Pr dans le volume initial de solution expérimentale. Ce ratio est purement théorique car, en pratique, les Terres Rares précipitent avant l'ajout complet du réactif et donc le ratio calculé n'est jamais atteint dans la solution.

Les conditions opératoires utilisées pour l'étude paramétrique de la précipitation des Terres Rares sont résumées dans le Tableau 2.3. Pour l'ensemble des essais, l'agitation dans la cuve est fixée à 400 tr/min, permettant d'assurer un bon mélange des réactifs (puissance dissipée d'environ 6,92 x 10^{-4} W/m^3 de suspension en fin de réaction dans l'hypothèse d'une précipitation totale des Terres Rares sous forme de double sulfates) [106].

Paramètre étudié	N° de l'essai	Temp. [°C]	Ratio molaire Na:TRs	Durée semi-batch [min]	Durée batch [min]	Durée totale [min]
	1	25	4:1	23.00	37.00	60.00
Température	2	40	4:1	23.00	37.00	60.00
	3	60	4:1	23.00	37.00	60.00
	4	60	1:1	5.75	54.25	60.00
Ratio molaire Na:TRs	5	60	2:1	11.50	48.50	60.00
	3	60	4:1	23.00	37.00	60.00

Tableau 2.3 Récapitulatif des paramètres opératoires appliqués pour l'étude de la précipitation des Terres Rares

II.2.2.2.2. Précipitation du nickel

Après précipitation et filtration des précipités de Terres Rares, il s'agit ensuite d'étudier la valorisation du nickel sous forme d'hydroxyde en mettant en œuvre une deuxième précipitation. Des travaux antérieurs ont démontré qu'en fonction des conditions opératoires, l'hydroxyde de nickel peut précipiter sous plusieurs formes notamment une forme amorphe α-$Ni(OH)_2$ et une forme cristallisée β-$Ni(OH)_2$ [89]–[91]. Dans cette étude, l'objectif n'est pas ciblé sur l'une ou l'autre des formes mais, comme mentionné dans le chapitre bibliographique, l'hydroxyde de nickel amorphe α-$Ni(OH)_2$ forme une suspension colloïdale difficilement filtrable [18]. Pour cette étape du procédé, il faut donc prendre en compte à la fois les paramètres liés au produit (polymorphisme de l'hydroxyde de nickel) et les paramètres liés au procédé (structuration de la suspension et filtrabilité). Par ailleurs, à ce stade, après la précipitation des Terres Rares, le lixiviat industriel contient encore de nombreux ions en solution, la mise en place d'étapes de précipitation sélective notamment entre le Ni, Co et Mn permettrait d'augmenter la pureté du produit obtenu. Cependant, indépendamment des questions de pureté, si les conditions de précipitation ne sont pas maîtrisées, la phase amorphe α-$Ni(OH)_2$ difficilement filtrable se forme.

L'ensemble des essais de précipitation de l'hydroxyde de nickel a été réalisé par ajout d'une solution de NaOH 4 M maintenue à température ambiante. De plus, la température dans la cuve de précipitation a été fixée à 60 °C. En effet, les calculs thermodynamiques montrent que la solubilité de l'hydroxyde de nickel β-$Ni(OH)_2$ diminue avec l'augmentation de la température ; il est donc intéressant de maximiser la température de précipitation, dans la limite des contraintes industrielles, afin de réduire la quantité totale de soude ajoutée. L'une des techniques établies pour guider la précipitation est d'ensemencer la solution initiale avec des germes de cristaux que l'on souhaite obtenir [76], [85], [108]. Cela permet de générer une grande surface disponible à la croissance et de limiter la nucléation à très fort taux de sursaturation. Pour ce faire, la stratégie retenue consiste à ensemencer le lixiviat avec des germes β-$Ni(OH)_2$ cristallisé. Plusieurs essais

ont donc été réalisés : avec ou sans ensemencement, sur un lixiviat industriel ou sur une solution synthétique de Ni-H_2SO_4-H_2O. Les protocoles de ces deux catégories d'essais sont détaillés dans les paragraphes suivants.

II.2.2.2.2.1. Expériences sans ensemencement

Deux essais de précipitation ont été réalisés à 60 °C sans ensemencement : soit sur un lixiviat industriel, soit sur une solution synthétique de Ni-H_2SO_4-H_2O. L'objectif est, d'une part, d'observer le domaine de précipitation des différentes impuretés et d'évaluer la filtrabilité de la suspension si les conditions de précipitation ne sont pas maîtrisées. D'autre part, l'influence des impuretés sur la précipitation du nickel a pu être observée.

Pour l'essai réalisé sur le lixiviat industriel, un volume de 1.4 L de la solution filtrée issue de la précipitation des Terres Rares est introduit dans la cuve et chauffé à 60 °C. Pour l'essai réalisé sur une solution synthétique, une masse d'environ 294,0 g de $NiSO_4.6H_2O$ (Sigma Aldrich, pureté > 98%) est ajoutée à un volume de 1.4 L d'eau déminéralisée chauffé à 60 °C, pour obtenir une concentration en nickel équivalente à celle du lixiviat industriel. Dans les deux cas, l'ajout de NaOH 4 M se fait à un débit de constant 15 g/min jusqu'à atteindre pH > 8.5 (rendement de précipitation théorique de β-$Ni(OH)_2$ = 100 %). L'agitation est fixée à 400 tr/min, permettant d'assurer une puissance dissipée entre 7,0 – 8,5 x 10^{-4} W/m^3 de suspension en fin de réaction [106]. A la fin de l'essai, la suspension est laissée à décanter une nuit.

II.2.2.2.2.2. Expériences avec ensemencement

Une série d'essais préliminaires a d'abord été réalisée sur une solution synthétique de Ni-H_2SO_4-H_2O à 60 °C afin d'étudier l'influence du taux d'ensemencement sur (i) la vitesse de croissance des germes et (ii) attester de la qualité de filtration des précipités obtenus. La solution est ensemencée avec des germes de $Ni(OH)_2$ dont la cristallinité n'est pas spécifiée par le fabricant (Sigma Aldrich, ρ = 4,1 g/cm^3). Le taux d'ensemencement est défini comme étant la surface de semence introduite ramenée à la masse de solution [m^2/kg], en faisant l'hypothèse que les semences sont constituées de particules sphériques denses ayant un diamètre moyen équivalent à celui mesuré par diffraction laser (MS 3000). En pratique, ce taux d'ensemencement est grandement sous-estimé car la surface réelle des semences mesurée par surface spécifique BET (118,12 m^2/g) indique des particules poreuses de taille nanométrique (Tableau 2.4). Les différents taux d'ensemencement étudiés sont résumés sur le Tableau 2.4. Les semences sont introduites dans la solution sous forme de suspension : une masse de poudre de $Ni(OH)_2$ est mélangée à un volume d'eau déminéralisée (pH ≈ 7) à un ratio S-L de 69 % (i.e. 52 g dans 75 mL) à température ambiante. Dans ces conditions, la suspension est saturée et < 0,05 %mol du nickel dans la suspension est soluble. L'ajout d'une masse différente de suspension permet alors de faire varier le taux d'ensemencement. Les masses de semence indiquées dans le Tableau 2.4 ont été

choisies pour correspondre respectivement à environ 0,5, 1 et 2 fois la masse totale d'hydroxyde de nickel stœchiométrique pouvant précipiter à partir de la solution synthétique.

Paramètre étudié	Masse de semences dans la suspension	Surface calculée* [m^2]	Taux d'ensmnt. calculé [m^2/kg de solution]	Surface réelle** [m^2]	Taux d'ensmnt. réel [m^2/kg de solution]
Taux d'ensmnt.	52	15	9	6142	3623
	93	27	16	10985	6379
	203	59	35	23978	14143

*Tableau 2.4 Récapitulatif des taux d'ensemencement utilisés pour les essais de précipitation préliminaires sur une solution synthétique de Ni-H_2SO_4-H_2O à 60 °C / 400 tr.min^{-1} / pH 5.960 (*surface calculée en faisant l'hypothèse de particules sphériques denses ayant un diamètre moyen équivalent à celui mesuré par diffraction laser **surface spécifique BET = 118 ;12 m^2/g).*

Pour débuter les essais de précipitation avec ensemencement, il est nécessaire d'augmenter le pH de la solution afin de se placer au-dessus de la limite de solubilité de β-$Ni(OH)_2$ pour éviter une redissolution des semences, mais en-dessous de la limite de précipitation du nickel dans le cas de l'essai réalisé sans ensemencement. Dans les conditions du système, cela correspond à un pH de 5,960 +/- 10^{-4}. Une fois le pH ajusté par ajout de NaOH (4 M), la suspension saturée de $Ni(OH)_2$ est introduite d'un coup dans la cuve avec un entonnoir. Le début de l'ajout de la suspension est considéré comme le temps du début de l'essai de précipitation, et la quantité de soude ajoutée pour ajuster le pH est déduite pour évaluer la stœchiométrie de $n(Na^+)/n(Ni^{2+})$ au cours de la précipitation. Immédiatement après l'ajout de la suspension, un prélèvement est effectué pour déterminer la concentration en nickel qui servira de référence pour le calcul des rendements de précipitation. Le volume additionnel de suspension d'hydroxyde de nickel est également pris en compte pour le calcul des rendements.

Dans le cas des essais préliminaires, le pH est régulé à 5,960 +/- 0,0005 pendant 5 h, et ce afin de minimiser le risque de nucléation primaire et éviter la formation d'un hydroxyde de nickel difficilement filtrable. L'agitation est fixée à 400 tr/min, permettant d'assurer une puissance dissipée d'environ 7 x 10^{-4} W/m^3 de suspension en fin de réaction [106]. Après l'étude du taux d'ensemencent, deux autres essais de précipitation ont été réalisés sur un lixiviat industriel et sur une solution synthétique de Ni-H_2SO_4-H_2O, à 60 °C et jusqu'à pH > 8,5. Pour l'essai réalisé sur la solution synthétique, de même que pour les essais préliminaires, le pH de la solution est ajusté à 5,960 +/- 10^{-4} puis les semences sont ajoutées d'un coup à la solution sous forme de suspension saturée, et le pH est ensuite augmenté jusqu'à pH > 8,5 par ajout de la solution de NaOH (4 M) à un débit constant de 7 g/min. Pour l'essai réalisé sur le lixiviat industriel, le pH de la solution est augmenté jusqu'à pH ≈ 4,20 par ajout de la solution de NaOH (4 M) à un débit constant de 7 g/min. Puis, la suspension est filtrée. Le précipité obtenu est caractérisé, et le filtrat est de nouveau introduit dans la cuve et chauffé à 60 °C. Ensuite, le pH est ajuté à 5,960 +/- 10^{-4} puis la suspension saturée de semences est ajoutée d'un coup ; le pH est ensuite augmenté jusqu'à pH > 8,5 par ajout

de la solution de NaOH (4 M) à un débit constant de 7 g/min. Dans les deux cas de figure, l'agitation est fixée à 600 tr/min, permettant d'assurer une puissance dissipée d'environ 2,7 x 10^{-3} W/m^3 de suspension en fin de réaction [106]

II.3 Modélisation thermo-cinétique

II.3.1 Modèles thermodynamiques et outils de calculs

II.3.1.1 Diagrammes température-P_{O2}

En appui des diverses caractérisations (DRX, cartographie microsonde), des calculs d'équilibres thermodynamiques ont été réalisés pour évaluer la nature des phases stables dans la BM à l'issue de l'étape de thermolyse, en tenant compte des conditions spécifiques de température et de pression partielle en oxygène (P_{O2}) (absence d'oxygène exogène, $-30 < \log(PO_{2(g)}) < -20$; 300 °C < T < 500 °C). Pour ce faire, des diagrammes $PO_{2(g)}$–T de systèmes ternaires métal-O_2-métal ont été calculés à l'aide du logiciel commercial FactSage et de la base de données FTOxid [109]. Ce logiciel s'appuie sur la minimisation de l'énergie de Gibbs totale du système, et il est particulièrement adapté pour les calculs d'équilibres dans des systèmes multi-constituants et multiphasiques à haute température.

II.3.1.2 Equilibres entre solides et électrolyte

Afin de fournir une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu lors des étapes de lixiviation de la Black Mass et de précipitations sélectives, il est intéressant de chercher à calculer les équilibres thermodynamiques des différents systèmes. Pour ce faire, nous avons fait appel à des modèles à coefficient d'activité permettant de décrire les solutions aqueuses non-idéales. En effet, dans des solutions réelles, l'existence d'interactions entre les différents constituants (interactions de faible portée de type Van der Waals, interactions de longue portée liées à l'attraction coulombienne, interactions ions-solvant et ions-ions) induit un écart à l'idéalité, qui est traduit par le coefficient d'activité moyen γ_i. Il est généralement exprimé en molalité [mol/kg de solvant] plutôt qu'en molarité [mol/L] pour s'affranchir de l'effet de la température sur le volume de solution, et est égal à 1 pour les solutés à dilution infinie.

Plus la solution est concentrée en ions, plus les interactions électrostatiques deviennent prépondérantes, et plus il est important de prendre en compte les interactions à courte distance. La majorité des modèles permettant de prendre en compte ces différentes interactions ioniques, est basée sur le formalisme semi-empirique de Debye-Hückel. Dans sa version initiale, la loi limite de Debye-Hückel ne considère que les interactions coulombiennes. Cette loi a par la suite été étendue pour tenir compte de la distance d'approche la plus courte entre l'anion non hydraté et le cation hydraté, ainsi que des interactions ion-solvant qui augmentent avec la concentration en électrolyte. On parle alors de loi étendue de Debye-Hückel, de type WATEQ ou de type B-dot. L'équation étendue de type B-dot permet de calculer le coefficient d'activité selon l'équation (2.5). Le paramètre a_0^i est déterminé empiriquement pour chaque espèce aqueuse et doit être renseigné dans une base de données.

$$\log \gamma_i = -\frac{A(T) z_i^2 \sqrt{I}}{1 + B(T) a_0^i \sqrt{I}} + \dot{b}(T) I \qquad (2.5)$$

avec - T la température [K]

- $A(T)$ et $B(T)$ des coefficients qui dépendent de la température et du type de solvant
- z_i la charge de l'espèce i [-]
- I la force ionique de la solution, définie comme $I = \frac{1}{2}\sum_{ions} m_i {Z_i}^2$ [mol/kg]
- a_0^i la distance plus courte d'approche du cation hydraté [m]
- $\dot{b}(T)$ un coefficient qui dépend uniquement de la température

D'autres modèles semi-empiriques plus complexes également issus de la théorie de Debye-Hückel existent, tels que les modèles SIT (*Specific Ion-interaction Theory*) ou Pitzer, permettant de considérer les interactions de paires d'ions de charge opposée, ou encore les interactions des paires et de triples d'ions de toutes les espèces en solution. Un autre modèle appelé MSE (*Mixed Solvent Electrolyte*) est exploité par le logiciel OLI Systems Inc. [110]. Le modèle MSE permet le calcul simultané de la spéciation, des équilibres de phases, et des propriétés calorimétriques d'une large gamme de solutions d'électrolytes mixtes : concentrations en soluté allant de la dilution infinie à la limite de solubilité, mélanges de solvants non-miscibles organique-aqueux ou mélanges de solvants inorganiques miscibles [111]. Il combine une expression de l'enthalpie libre d'excès de la solution avec des calculs de spéciation avancés.

Le domaine de validité des modèles cités ci-dessus est conditionné par la force ionique de la solution d'électrolytes. D'après T. Fanghänel (2001), la règle générale suivante peut s'appliquer [112] :

- $0 < I <$ 0,5-1 mol/kg : équations de Debye-Hückel étendue
- $1 < I <$ 6-10 mol/kg : SIT
- $I >$ 10 mol/kg : Pitzer, MSE

En pratique, étant donné que ces modèles sont semi-empiriques et nécessitent des paramètres thermodynamiques renseignés dans des bases de données, les résultats dépendent fortement de la validité et de l'exhaustivité de ces bases de données. Plus le modèle est complexe et plus le nombre de constituants est important, plus le nombre de paramètres à renseigner sera élevé. Dans le cadre de cette étude, une étude préliminaire nous a permis de montrer que l'équation de Debye-Hückel étendue (2.5) s'avère adaptée pour modéliser l'étape de lixiviation en milieu chlorhydrique car la force ionique des lixiviats (de l'ordre de 1 – 1,5 mol/kg) correspond au domaine de validité du modèle. La modélisation a été réalisée à l'aide du logiciel libre de calcul géochimique PhreeqC (*pH*-REdox-*EQuilibrium)* développé par le United States Geological Survey

(*USGS*) [113]. Ce logiciel permet le calcul d'équilibres pour des systèmes aqueux triphasiques (solide-liquide-gaz), offre une certaine liberté pour définir le système d'étude (prise en compte de solutions solides) et présente l'avantage pour l'utilisateur de pouvoir compléter les bases de données lorsqu'un composant n'est pas renseigné. La base de données utilisée est la base Thermoddem (v1.10.2017) développée par le BRGM [114]. Certaines phases non inclues dans cette base ont été rajoutées à partir de données thermodynamiques issues de la littérature. Pour ce faire, la méthodologie est la suivante : déterminer l'enthalpie libre de la réaction $\Delta_r G°$ [J] en fonction de la température (298 K < T < 368 K) à partir des données thermochimiques de chaque espèce participant à l'équilibre (l'enthalpie standard de formation $\Delta H°_{f,298}$ [J/mol], l'entropie standard $S°$ [J/K/mol] et l'expression de la chaleur spécifique $c_p(T)°$ [J/K/mol]), calculer le log(K_{eq}) en fonction de la température d'après l'équation (2.6), et exprimer log(K_{eq}) = f(T) de manière analytique selon l'équation (2.7) afin d'implémenter les données dans PhreeqC. Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau 2.5.

$$log_{10}(K_{eq}) = -\frac{\Delta_r G°(T)}{R * T * \ln(10)} \quad (2.6)$$

$$log_{10}(K_{eq}) = A_1 + A_2 * T + \frac{A_3}{T} + A_4 log_{10}(T) + \frac{A_5}{T^2} \quad (2.7)$$

Equilibres	**Log(K_{eq})**	**A_1**	**A_2**	**A_3**	**A_4**	**A_5**	**Références**
$La(OH)_{3(s)} + 3H^+ = La^{3+}_{(aq)} + 3H_2O$	19.127	-4.92	1.035e-12	7166	-2.40e-9	1.95e-5	[109], [115]–[117]
$Nd(OH)_{3(s)} + 3H^+ = Nd^{3+}_{(aq)} + 3H_2O$	17.910	-6.60	9.045e-13	7304	-2.10e-9	1.67e-5	[109], [115]–[118]
$LaNi_{5(s)} + 13H^+ + 3.25O_{2(g)} = La^{3+}_{(aq)} + 5Ni^{2+}_{(aq)} + 6.5H_2O$	415.10	229.00	-2.118e-3	126079	-95.46	-14593.0	[109], [116], [117], [119], [120]
$La_2NiO_{4(s)} + 8H^+ = 2La^{3+}_{(aq)} + Ni^{2+}_{(aq)} + 4H_2O$	130.57	59.90	-3.500e-4	26042	-7.01	64854.5	[64], [116], [117], [121]
$Nd_2NiO_{4(s)} + 8H^+ = 2Nd^{3+}_{(aq)} + Ni^{2+}_{(aq)} + 4H_2O$	127.12	78.56	-3.500e-4	23905	-13.05	64854.5	[64], [116], [117], [121]

Tableau 2.5 Expressions analytiques du log(K_{eq}) des équilibres rajoutés dans PhreeqC pour la modélisation thermodynamique de la lixiviation en milieu HCl, pour 298 K < T < 368 K.

En première approche, l'équation de Debye-Hückel étendue a également été utilisée sous PhreeqC pour modéliser les étapes de précipitation en milieu sulfurique. Toutefois, certaines limites ont été rencontrées. En effet, la force ionique est plus importante, et l'acide sulfurique est difficile à représenter car il possède deux acidités. De plus, les complexes aqueux sulfates – Terres Rares, et les phases solides de sulfates simples et doubles sulfates de Terres Rares ne sont pas renseignées dans les bases de données utilisables sous PhreeqC. Des essais préliminaires ont été

menés afin de rajouter les équilibres de Terres Rares manquants à partir de données issues de la littérature, mais se sont révélés infructueux, notamment du fait que la composition de la solution est largement en dehors du domaine de validité du modèle. Dans un second temps, les étapes de précipitation en milieu sulfurique ont donc été modélisées avec le modèle MSE à l'aide du logiciel commercial proposé par OLI Systems Inc. [111]. Ce modèle permet notamment d'évaluer les équilibres des Terres Rares en température en milieu $TRs_2(SO_4)_3$-H_2O, $TRs_2(SO_4)_3$-H_2SO_4-H_2O et $TRs_2(SO_4)_3$-Na_2SO_4-H_2SO_4-H_2O grâce aux travaux récents de Das et coll. (2019) [65].

II.3.2 Modèle thermo-cinétique de la lixiviation

L'objectif de la modélisation thermo-cinétique est de rationaliser la compréhension des phénomènes mis en jeux lors de la dissolution des Terres Rares et du nickel contenus dans la poudre de Black Mass, et plus particulièrement de quantifier l'influence des certains paramètres (température, composition du solide, composition du solvant, distribution granulométrique de la poudre) sur l'avancement de la réaction. La question générale est de savoir prévoir, pour des conditions données, jusqu'où la réaction de dissolution peut être menée (équilibre thermodynamique) et à quelle vitesse elle va se produire (aspects cinétiques). Cet objectif nécessite, outre la capacité à calculer l'état d'équilibre, de déterminer les paramètres d'une loi cinétique globale (énergie d'activation, facteur pré-exponentiel et ordre de réaction). Dans le cadre de notre travail, l'établissement du modèle a été limité au milieu HCl, plus simple que le milieu H_2SO_4 car exempt de phénomènes de reprécipitation in-situ des composés de Terres Rares.

II.3.2.1 Principe du modèle

L'approche générale de la modélisation consiste à combiner, au cours d'une succession de calculs intégrés sur des pas de temps :

- Un équilibre thermodynamique de type solide-liquide destiné à prévoir quelles phases se dissolvent et précipitent, et la spéciation des produits de dissolution (Figure 2.5). Le modèle thermodynamique utilisé est l'équation de Debye-Hückel étendue (2.5) à l'aide du logiciel PhreeqC.

- Une loi cinétique représentant l'étape limitante du processus de dissolution, classiquement une réaction chimique ou un phénomène de diffusion. Le logiciel PhreeqC permet d'implémenter de telles lois, notamment pour les cas où la vitesse de dissolution est proportionnelle à la surface d'échange réactive disponible. La surface réactive, définie sur la base d'une distribution granulométrique [%vol], est recalculée à chaque pas de temps (méthode Runge-Kutta). Le calcul donne ainsi accès au nombre de moles de l'élément dissous au cours du temps pour des conditions expérimentales données, selon une certaine loi cinétique (Figure 2.5).

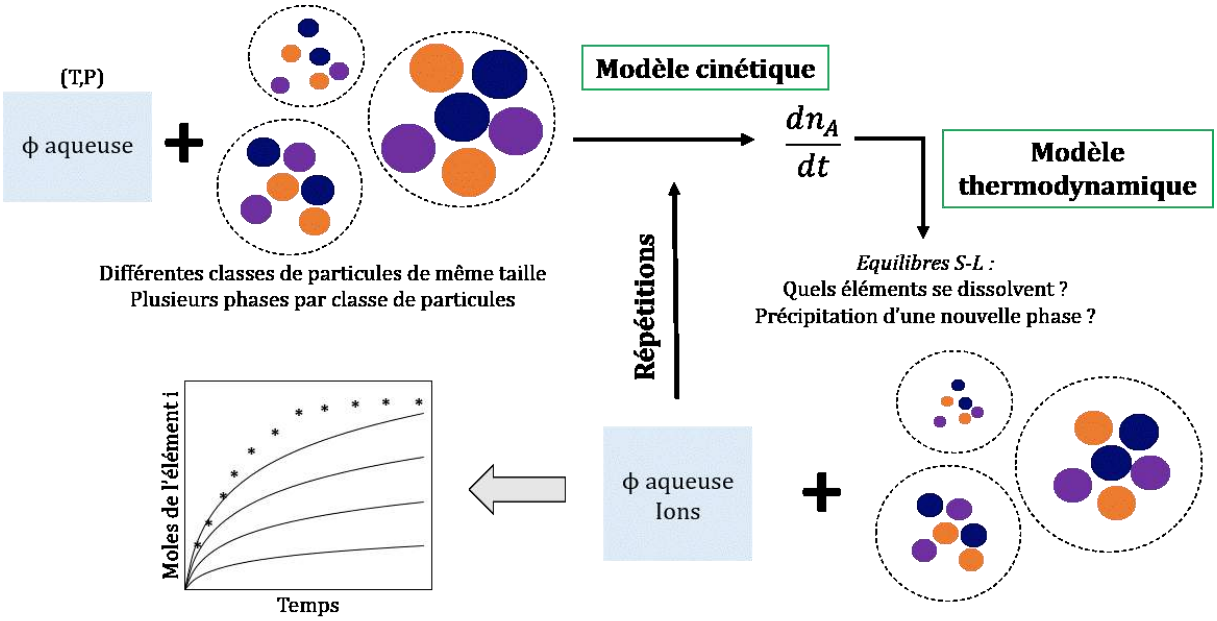


Figure 2.5 Schéma de principe du modèle thermo-cinétique de lixiviation

L'établissement du modèle thermo-cinétique requiert l'ajustement de paramètres cinétiques sur les données expérimentales, qui a été réalisé grâce à un couplage entre PhreeqC et l'outil de programmation Python (version 3.0). Le logiciel Python permet d'utiliser les méthodes numériques nécessaires pour effectuer une régression entre les grandeurs calculées par la loi cinétique et les données expérimentales, c'est-à-dire d'ajuster les paramètres physico-chimiques afin de minimiser l'écart entre les équations des modèles et les résultats expérimentaux.

Les paramètres cinétiques (ordre de réaction, le facteur pré-exponentiel et l'énergie d'activation) ont d'abord été déterminés sur un ensemble d'essais de lixiviation réalisés sur la même Black Mass initiale, soit à la même température mais pour des pH régulés à différentes valeurs ($3 < pH < 4$), soit au même pH mais à différentes températures. Dans cette étude, la matière initiale de référence est la fraction 0-100 µm de la Black Mass issue de batteries cylindriques. Dans un second temps, les paramètres cinétiques obtenus sont testés sur un autre jeu de données expérimentales pour attester de l'aspect semi-prédictif du modèle et de son domaine de validité.

II.3.2.2 Structure du programme

L'outil informatique développé en collaboration avec A. Ouinten (stagiaire M2, 2019) et I. Touche (LGC), se présente sous la forme de quatre types de fichiers : un fichier de données d'entrées, un fichier contenant les résultats des essais de dissolution (conditions de pH et de température, moles des éléments dissous au cours du temps), un fichier script PhreeqC ainsi que la base de données thermodynamique associée, et un fichier comportant le code Python. Le fichier de données d'entrées contient l'ensemble des paramètres à renseigner pour effectuer la simulation : des données sur la phase solide (formule chimique, quantité de matière totale ajoutée, masse molaire, masse volumique, distribution granulométrique des particules), le choix du régime cinétique, le nom des éléments chimiques pris en compte dans la simulation, la valeur du coefficient stœchiométrique du réactif par rapport à 1 mole de solide dans le mécanisme réactionnel, le nombre de phases étudiées, et des données d'optimisation (méthode d'optimisation, critère de convergence, initialisation des paramètres cinétiques).

Comme schématisé sur la Figure 2.6, ces données sont lues par le code Python. Les conditions opératoires (température et pH), les données concernant la description de la phase solide, ainsi que la loi cinétique sont implémentées dans le fichier du script PhreeqC. Les mesures expérimentales et les conditions d'optimisation sont utilisées par le code Python pour ajuster les paramètres physico-chimiques contenus dans la loi cinétique afin de minimiser l'erreur entre les valeurs calculées et les données expérimentales. Une fois les paramètres ajustés, une dernière simulation est effectuée avec les paramètres optimaux et un coefficient de détermination est calculé. Afin de pouvoir réaliser des opérations numériques sous Python, plusieurs bibliothèques externes sont utilisées : Scipy, Numpy, Sklearn_metrics et le module Os qui permet l'exécution de PhreeqC.

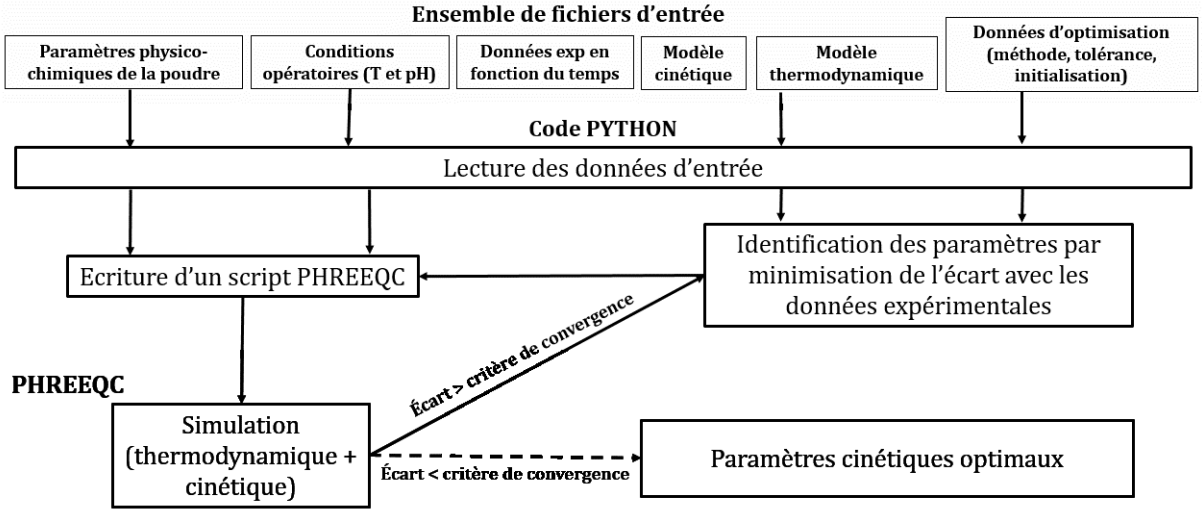


Figure 2.6 Structure générale de l'outil de modélisation thermo-cinétique de l'étape de lixiviation à l'aide d'un couplage entre les logiciels PhreeqC et Python

II.3.2.3 Régimes cinétiques implémentés

Les lois cinétiques de dissolution visent à décrire numériquement la quantité de matière de l'élément solubilisé au cours du temps. En considérant la réaction de dissolution (2.8) ramenée à une mole de solide, la forme générale d'un mécanisme réactionnel unique [122] est décrite par l'équation (2.9) :

$$A_{solide} + \vartheta * B_{fluide} \rightarrow P_{(solide+fluide)} \quad (2.8)$$

$$-\frac{dn_A}{dt} = S_A A exp^{-\frac{E_A}{RT}} f(a_i) g(\Delta G_r) \quad (2.9)$$

avec $\frac{dn_A}{dt}$ le terme cinétique [mol/s], S_A la surface réactive d'échange qui correspond à la surface totale par unité de masse du produit accessible aux molécules de réactif [m^2], A le facteur pré-exponentiel de la loi d'Arrhenius [mol/m/s], E_A l'énergie d'activation [J/mol], T la température [K] et R la constante des gaz parfaits [J/mol/K]. Le premier terme adimensionnel $f(a_i)$ est une fonction d'activité de la i^{ème} espèce aqueuse participant au mécanisme réactionnel tel que $f(a_i) = \prod_i (a_i)^{n_i}$ où n_i représente l'ordre par rapport à l'espèce *i*. Le second terme adimensionnel $g(\Delta G_r)$ est une fonction de l'affinité chimique qui permet de prendre en compte le ralentissement de la vitesse de dissolution lorsque le système se rapproche de l'équilibre thermodynamique [123] selon l'équation (2.10) :

$$g(\Delta G_r) = (1 - \Omega^{p_i})^{q_i} = [1 - \left(\frac{Q}{K_{eq}}\right)^{p_i}]^{q_i} \quad (2.10)$$

avec Ω l'indice de saturation des minéraux [-], Q le produit des activités [mol/L], K_{eq} la constante d'équilibre [mol/L], et p_i et q_i des paramètres adimensionnels empiriques.

Dans le cadre de cette étude, le terme $g(\Delta G_r)$ est négligé car les données expérimentales sont obtenues dans des conditions éloignées de l'équilibre thermodynamique, où le terme Ω se rapproche de zéro et donc l'affinité chimique se rapproche de l'unité. Afin de prédire la variation temporelle de la surface réactive, plusieurs expressions analytiques de complexité variable existent. L'outil de modélisation développé s'est appuyé sur les deux modèles de consommation de particules les plus fréquents : le modèle à grain rétrécissant et le modèle à cœur rétrécissant [124].

Dans le cas du modèle à grain rétrécissant, le solide se dissout entièrement dans le liquide ce qui conduit à la diminution de la taille des particules au cours du temps. La dissolution peut être limitée soit par la réaction chimique hétérogène, soit par la diffusion externe du réactif dans la couche à l'interface solide-liquide. Si la réaction chimique est limitante, la vitesse de dissolution de tous les grains par rapport à une mole de solide est donnée par l'expression (2.11) :

$$-\frac{dn_A}{dt} = S_{A0}\left(\frac{n_A}{n_{A0}}\right)^{2/3} k_{app}(a_{H^+})^n \quad (2.11)$$

avec n_A le nombre de moles du solide A non dissous au pas de temps [mol], n_{A0} le nombre de moles initial du solide A [mol], n_A/n_{A0} reflète le taux de conversion des particules, a_{H^+} l'activité du proton [mol/m^3 d'eau], k_{app} la constante de vitesse apparente [mol/s] et n l'ordre de réaction par rapport à H^+. L'unité de k_{app} dépend de la valeur de n et est homogène à [mol.t^{-1}.C$^{(1-n)}$]. L'ordre de réaction par rapport à H^+ est égal à une valeur entière (0, 1 ou 2) pour la plupart des réactions hétérogènes mais peut également prendre des valeurs fractionnaires. Il est positif si le réactif catalyse la réaction, ou négatif si le réactif inhibe la réaction. S_{A0} correspond à la surface initiale de l'ensemble des grains qui est donnée par l'équation (2.12) :

$$S_{A0} = n_{grains} 4\pi {R_0}^2 = \frac{6 n_{A0} M_A}{d_0 \rho_A} \quad (2.12)$$

avec n_{grains} le nombre de grains calculé à partir du rapport entre le volume total des grains et le volume d'un grain [-], M_A la masse molaire de la phase solide A [kg/mol], d_0 le diamètre des fractions de la distribution granulométrique [m] et ρ_A la masse volumique de la phase solide A [kg/m^3]. Lors de l'identification paramétrique, il s'agit de déterminer la constante de vitesse apparente et l'ordre de réaction par rapport à H^+.

Si le transfert externe est limitant, alors la dérivée de n_A par rapport au temps ramenée à une mole de solide est exprimée par l'équation (2.13) :

$$-\frac{dn_A}{dt} = S_{A0} * \frac{(a_{H^+})}{\vartheta_{H^+}} * k_t \quad (2.13)$$

avec ϑ_{H^+} le coefficient stœchiométrique de H^+ dans la réaction de dissolution considérée qui est fonction de la phase implémentée, et k_t le coefficient de transfert de matière [m/s]. Ce coefficient de transfert de matière dépend des conditions hydrodynamiques du système ainsi que de la taille des particules. Lors de l'identification paramétrique, il s'agira de déterminer k_t.

Dans le cas du modèle à cœur rétrécissant, la dissolution du soluté conduit à une phase solide poreuse exempte de soluté qui forme une couche autour des particules [124]. A mesure que la dissolution progresse, la taille des particules reste inchangée mais l'interface entre la phase solide non dissoute et la couche solide externe se déplace vers le cœur de la particule. Dans ce cas, trois facteurs limitants sont possibles : la réaction chimique et le transfert externe comme détaillé pour le modèle à grain rétrécissant, ainsi que la diffusion du réactif au sein de la couche de solide poreuse. Si le régime cinétique est limité par la diffusion interne, alors la vitesse de dissolution de l'ensemble des grains ramenée à une mole de solide est donnée par l'expression (2.14) :

$$-\frac{dn_A}{dt} = S_{A0} * \frac{2 * (a_{H^+}) * D}{d_0 * \vartheta_{H^+}} * \frac{\frac{n_A}{n_{A0}}^{1/3}}{1 - \frac{n_A}{n_{A0}}^{1/3}} \quad (2.14)$$

avec D le coefficient de diffusion effective du réactif H^+ dans la couche de solide inconsommable [m^2/s], paramètre qu'il s'agira de déterminer lors de l'identification paramétrique.

II.3.2.4 Méthode d'optimisation

Afin de déterminer les paramètres cinétiques optimaux, le code Python fait appel à la fonction « minimize » de la bibliothèque Scipy. Cette fonction requiert la définition d'une fonction objectif à minimiser en ajustant les paramètres de la loi cinétique, ainsi qu'une méthode d'optimisation. Dans notre étude, la fonction objectif à minimiser est l'écart entre les mesures expérimentales et les valeurs de la simulation, qui est défini selon l'équation (2.15) :

$$écart = \sum_{k=1}^{l} \sum_{j=1}^{m} \sum_{i=1}^{n} \left[\frac{(\hat{y}_i - y_i)}{y_i}\right]^2 \quad (2.15)$$

Avec l le nombre d'essais expérimentaux pris en compte, m le nombre d'éléments considérés, n le nombre de mesures expérimentales, $\hat{y}_i$ la valeur prédite par le modèle et y_i la valeur de la mesure. L'écart est normalisé par rapport à la valeur de la mesure étant donné que les concentrations en solution des différentes Terres Rares peuvent varier d'un ordre de grandeur. Pour ce qui est de la méthode d'optimisation, la méthode sans contrainte Nelder-Mead a été implémentée car elle converge plus rapidement que les méthodes avec contrainte. Le critère de convergence renseigné est une tolérance de 10^{-9}. Enfin, le coefficient de détermination R^2 est calculé à l'aide de la fonction « r2_score » de la bibliothèque Sklearn_metrics selon l'équation (2.16) :

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{n}(y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^{n}(y_i - \bar{y})^2} \quad (2.16)$$

avec n le nombre de mesures expérimentales, y_i la valeur de la mesure, $\bar{y}$ la valeur moyenne des mesures et $\hat{y}_i$ la valeur prédite par le modèle avec les paramètres cinétiques optimaux. Plus ce coefficient est proche de 1, plus le modèle est performant ; la formule (2.16) autorise le coefficient de détermination à prendre des valeurs négatives.

II.4 Conclusion

Dans ce chapitre, les traitements et caractérisations de la matière première industrielle (Black Mass) ont été décrits, notamment les techniques analytiques originales que sont la cartographie élémentaire par µ-sonde électronique couplée à un traitement statistique ainsi que les mesures de susceptibilité magnétique. Les installations conçues pour mettre en œuvre les procédés de lixiviation – précipitation et les méthodes expérimentales associées ont été détaillées. Enfin, les outils de simulation thermodynamique et cinétique permettant de modéliser ces deux procédés ont été explicités. Les chapitres suivants sont dédiés à la présentation et à la discussion de l'ensemble des résultats.

CHAPITRE III.
DÉVELOPPEMENT D'UNE MÉTHODE DE CARACTÉRISATION DE LA MATIÈRE INITIALE

Ce troisième chapitre est consacré au développement d'une méthode de caractérisation de poudres de Black Mass. Un échantillon de référence a fait l'objet de techniques analytiques complémentaires afin de déterminer les propriétés physico-chimiques globales de la matière initiale. Nous avons également cherché à attribuer les phases identifiées à un type de particule spécifique, et à quantifier leur proportion au sein de la poudre. Dans un second temps, la méthode a été transposée aux autres échantillons de Black Mass pour évaluer l'influence du tamisage et du type de batterie sur la nature de la poudre. L'essentiel des résultats présentés dans ce chapitre a été publié dans l'article suivant :

M. Zielinski, L. Cassayre, P. Floquet, M. Macouin, P. Destrac, N. Coppey, C. Foulet, B. Biscans, A multi-analytical methodology for the characterization of industrial samples of spent Ni-MH battery powders, Waste Manag. 118 (2020) 677–687. doi:10.1016/j.wasman.2020.09.017

.

CHAPITRE III. DÉVELOPPEMENT D'UNE MÉTHODE DE CARACTÉRISATION 81
III.1 Bilan matière de l'étape de tamisage **81**
III.2 Caractérisation approfondie d'un échantillon de Black Mass **82**
III.2.1 Analyses physico-chimiques globales 82
III.2.2 Caractérisation locale des particules 92
III.2.3 Proposition d'un schéma de transformation de phases 107
III.3 Transposition de la méthode aux autres échantillons de BM **109**
III.3.1 Influence de la granulométrie et du type de batterie 109
III.3.2 Limitations de la méthode 115
III.4 Conclusion **119**

CHAPITRE III. DÉVELOPPEMENT D'UNE MÉTHODE DE CARACTÉRISATION DE LA MATIÈRE INITIALE

III.1 Bilan matière de l'étape de tamisage

Un bilan matière de l'étape de prétraitement mécanique a été réalisé sur le lot d'environ 300 kg de batteries prismatiques. Après démantèlement, thermolyse et broyage des accumulateurs, les fractions obtenues ont été tamisées à sec dans un séparateur vibrant circulaire (diamètre des tamis > 1 m) à > 2 mm, 0.6 – 2 mm, et < 600 µm. Le refus > 2 mm a ensuite subi une séparation magnétique, tandis que le tamisat < 600 µm a été tamisé à sec sur une tamiseuse vibrante (diamètre des tamis = 20 cm) afin de classifier les particules selon les fractions fines suivantes : 0 – 100 µm, 100 – 250 µm et 250 – 600 µm. Comme schématisé sur la Figure 3.1, les fractions fines < 600 µm représentent 32 % de la masse initiale du broyat, et la fraction > 2 mm qui correspond à environ 42 %m est principalement magnétique. La classification granulométrique obtenue par tamisage montre que les trois fractions fines sont équitablement réparties en masse.

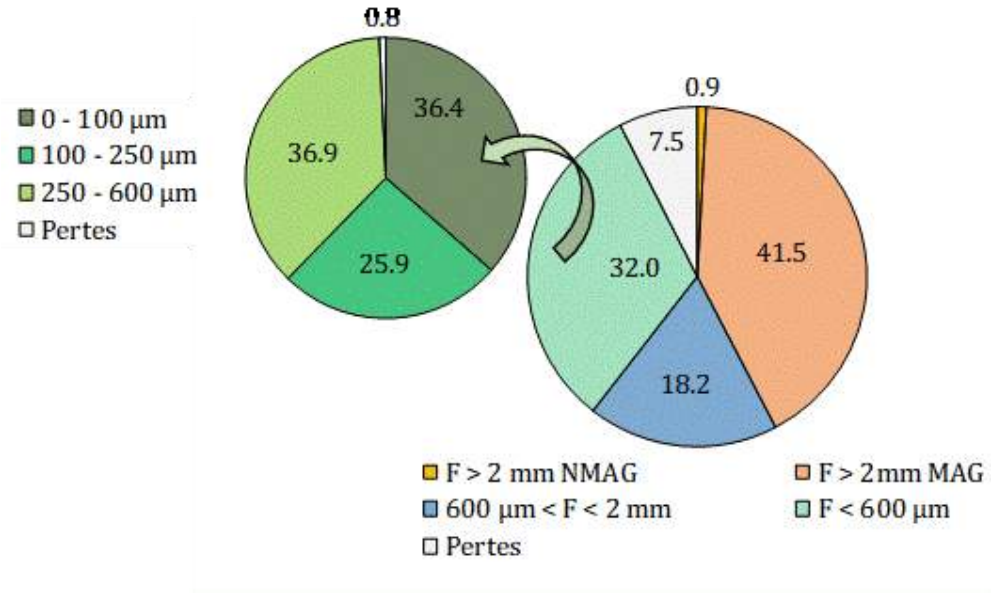


Figure 3.1 Répartition massique [%m] des fractions de Black Mass issues de batteries prismatiques après tamisage à sec et séparation magnétique (tamis d > 1 m pour F > 600 µm, tamis d = 20 cm pour F < 600 µm, MAG = magnétique, NMAG = non magnétique).

III.2 Caractérisation approfondie d'un échantillon de Black Mass

La fraction 0 – 100 µm de la Black Mass issue de batteries cylindriques a fait l'objet d'analyses approfondies afin de déterminer les propriétés physico-chimiques globales de la poudre, selon les méthodes indiquées au Chapitre II. Nous avons également cherché à savoir s'il est possible d'attribuer les phases identifiées à un type de particule spécifique et de quantifier leur proportion.

III.2.1 Analyses physico-chimiques globales

III.2.1.1 Distribution granulométrique

La mesure de la distribution granulométrique de la fraction 0 – 100 µm de la poudre a été réalisée à l'aide de l'appareil Malvern Mastersizer 3000, à la fois en voie sèche (disperseur haute énergie) et en voie humide (dispersion des particules dans de l'eau déminéralisée) à titre de comparaison. Les résultats présentés sur la Figure 3.2 sont moyennés sur 5 échantillons par type d'analyse. On remarque que le fait de réaliser la mesure en voie humide a pour effet de désagréger les particules et d'affiner la distribution. En effet, aucune particule de plus de 300 µm n'est détectée par voie humide et le coefficient de variation *C.V.*, qui permet de décrire la largeur de la distribution granulométrique selon l'équation (3.1), passe de 2,18 en voie sèche à 1,01 en voie humide. De plus, le diamètre le plus fréquent (maximum de la courbe des fréquences) d_{mode} et le diamètre moyen en masse d_{43} sont fortement réduits en voie humide. Pour la caractérisation des autres échantillons de Black Mass et étant donné que la poudre est dispersée en milieu aqueux lors des essais de lixiviation, les distributions granulométriques obtenues par voie humide seront donc utilisées comme référence.

$$C.V. = \frac{\sigma_m}{d_{43}} \tag{3.1}$$

avec σ_m l'écart-type [µm] en masse et d_{43} le diamètre moyen en masse [µm].

Cette seule représentation de la distribution granulométrique en volume, intrinsèque à la technique de diffraction laser (DL), ne rend cependant pas compte de la distribution en nombre des particules et accorde plus d'importance aux particules volumineuses plutôt qu'aux petites. Il est possible de transposer cette courbe à l'aide du logiciel d'analyse afin d'exprimer la distribution granulométrique en nombre mais cette dernière devient tronquée car la taille des particules recalculée s'approche de la limite de détection de l'appareillage (0,4 µm). Afin d'obtenir une distribution en nombre de la taille des particules plus précise, il est préférable de se tourner vers une analyse morphologique.

Type de mesure	Dv(10) [µm]	Dv(50) [µm]	Dv(90) [µm]	D_{mode} [µm]	D_{43} [µm]	C.V.
Voie sèche	3.1	31.8	95.9	51.8	61.8	2.18
Voie humide	5.5	23.5	79.2	24.1	32.9	1.01

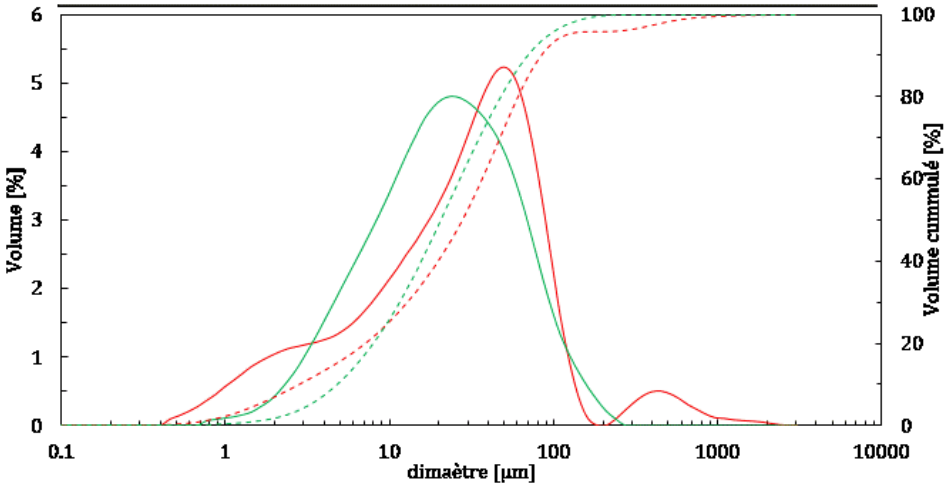


Figure 3.2 Distribution granulométrique [%vol] en voie sèche (rouge) et voie humide (vert) de la fraction 0 – 100 µm de la BM issue de batteries cylindriques.

III.2.1.2 Morphologie des particules

L'analyse statistique d'images 2D de particules permet de mesurer des dimensions caractéristiques de la forme des particules allant de 0,5 µm à quelques millimètres. Pour rendre compte de la répartition de la taille des particules, différents facteurs de forme existent tels que le diamètre du cercle équivalent d_{CE} [µm], qui correspond au diamètre du cercle ayant la même surface que la surface de la particule analysée, ou encore la circularité c ($0 < c < 1$) qui est définie selon l'équation (3.2) avec P le périmètre de la particule analysée [µm] et S sa surface [µm^2].

$$c = \frac{P^2}{4\pi S} \tag{3.2}$$

La connaissance de ces deux paramètres permet à la fois de cibler une taille caractéristique en nombre des particules afin de se positionner lors des caractérisations par microscopie électronique, mais également d'établir une description géométrique des particules en vue de définir leur surface pour l'établissement du modèle cinétique de lixiviation.

L'analyse morphologique a été réalisée sur un total de plus de 400 000 particules provenant de la fraction 0 – 100 µm de la BM issue de batteries cylindriques à l'aide de l'appareil MorphoG3. La distribution en nombre du diamètre du cercle équivalent des particules ainsi que leur circularité sont représentées sur la Figure 3.3. Les particules présentent une circularité moyenne de 0,94, ce qui permet de faire l'hypothèse de particules sphériques. En outre, en exprimant la circularité des particules en fonction de leur diamètre correspondant comme indiqué sur la Figure 3.4, il apparaît que 84 %n des particules ont un diamètre < 10 µm et une circularité > 0,9.

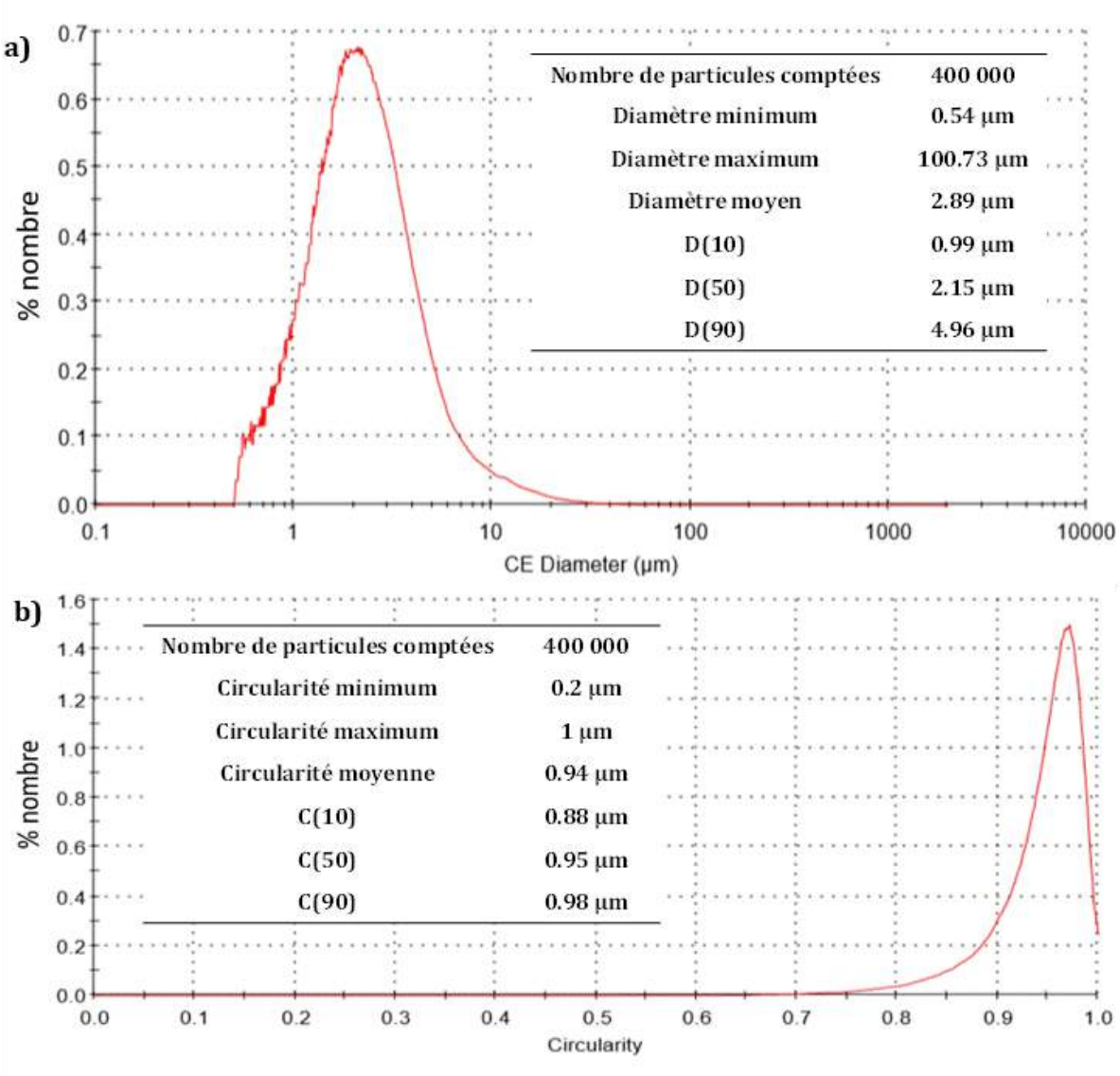


Figure 3.3 Distribution en nombre (a) du diamètre du cercle équivalent d_{CE}, et (b) de la circularité c des particules provenant de la fraction 0 – 100 µm de la BM issue de batteries cylindriques.

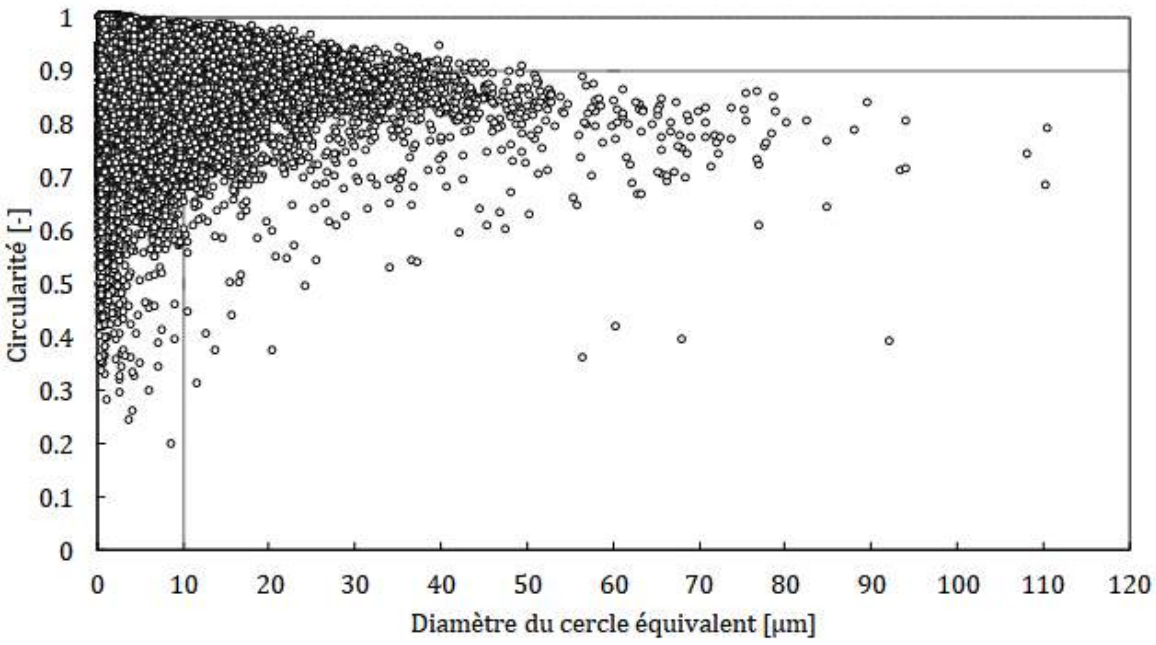


Figure 3.4 Répartition de la circularité des particules de la fraction 0 – 100 µm de la BM issue de batteries cylindriques, en fonction de leur diamètre.

III.2.1.3 Densité et surface spécifique

Les mesures de densité par pycnométrie hélium indiquent une masse volumique moyenne de 5,111 g/cm^3, ce qui est inférieur à la densité du nickel métallique (8,902 g/cm^3), de l'oxyde de nickel (6,672 g/cm^3) ou du *mischmetal* $LaNi_5$ (8,394 g/cm^3) [125], [126].

Afin de pouvoir réaliser la mesure de surface spécifique sous azote sur un échantillon stable, la poudre a préalablement été traitée à 105 °C sous vide pendant 10 h. A l'issue de la mesure, une isotherme d'adsorption est obtenue qui peut être linéarisée d'après la théorie Brunauer-Emmett-Teller (BET) selon l'équation (3.3). Le résultat présenté à la Figure 3.5 permet alors de déterminer la surface spécifique $a_{s,BET}$ [m^2.g^{-1}] de l'échantillon selon l'équation (3.4).

$$\frac{P_{N2}}{V_a(P_0 - P_{N2})} = \frac{c_{BET} - 1}{c_{BET} * V_{mono}}\left(\frac{P_{N2}}{P_0}\right) + \frac{1}{c_{BET} * V_{mono}} \quad (3.3)$$

$$a_{s,BET} = \frac{V_{mono} * s_{mono}}{V_a * m_{éch.,sèche}} \quad (3.4)$$

avec P la pression partielle de $N_{2(g)}$ [bar], P_0 la pression de vapeur saturante de $N_{2(g)}$ à 77 K [bar], V_a le volume de $N_{2(g)}$ adsorbé [m^3], c_{BET} la constante de BET [-], V_{mono} le volume de la monocouche de $N_{2(g)}$ [m^3], s_{mono} la surface de la monocouche [m^2] et $m_{éch.,sèche}$ la masse sèche de l'échantillon [g].

Une faible surface spécifique de 7,180 m^2/g a ainsi été déterminée ; à titre comparatif, les catalyseurs microporeux tels que le nickel de Raney ou les zéolites possèdent des surfaces nettement plus élevées (> 100 m^2/g). Un faible volume poreux total de 0,016 cm^3/g a également été mesuré, ce qui permet de considérer en première approche que l'échantillon de Black Mass est composé de particules de porosité négligeable. Par ailleurs, une surface spécifique a été recalculée à partir de la distribution granulométrique [%vol] en voie humide, et en faisant l'hypothèse (i) que la masse volumique est sensiblement identique pour l'ensemble des particules et (ii) que les particules sont sphériques et lisses. Cette surface équivaut à 0,143 m^2/g, ce qui est plus de 50 fois plus faible que la valeur mesurée par adsorption d'azote. Cet écart indique que l'hypothèse de particules sphériques lisses sous-estime grandement la surface spécifique, et qu'il serait intéressant, dans un second temps, de considérer d'autres facteurs de forme ainsi qu'une porosité initiale pour mieux représenter la surface spécifique réelle des particules à partir de leur distribution granulométrique.

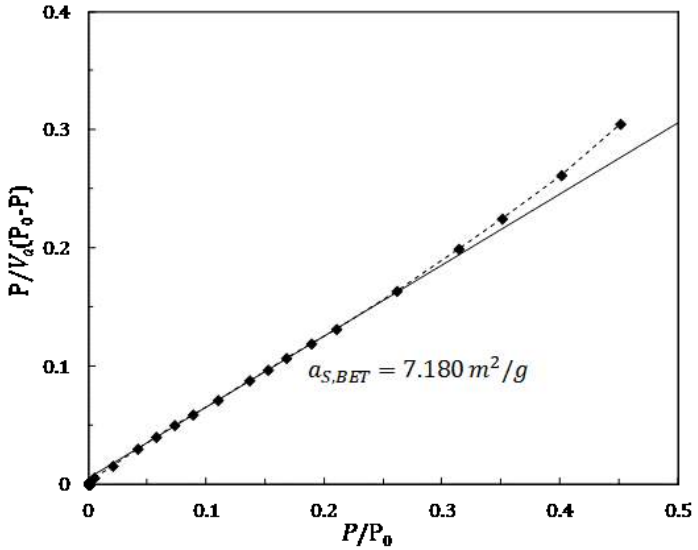


Figure 3.5 Courbe linéarisée BET pour le calcul de la surface spécifique de la fraction 0 – 100 µm de la BM issue de batteries cylindriques, d'après la méthode BET (conditions de prétraitement : 105 °C, 10 h)

III.2.1.4 Composition élémentaire

Un bilan de composition élémentaire a été réalisé en dosant les éléments métalliques par ICP-OES après minéralisation totale de la poudre dans de l'eau régale à 250 °C pendant 2 h, ainsi que par dosage de l'oxygène et du carbone par analyse élémentaire ; les résultats ICP sont moyennés sur 4 échantillons tandis que les analyses élémentaires sont moyennées sur 3 échantillons. La composition massique moyenne de l'échantillon est indiquée dans le Tableau 3.1. La répartition des teneurs massiques est relativement homogène entre les échantillons, en effet l'écart moyen relatif n'excède pas 12 % à part pour Ce.

Le nickel est le constituant majoritaire avec une teneur moyenne de 45,0 %m, ce qui est attendu sachant que le nickel provient à la fois des collecteurs de courant et de la masse active de la cathode et de l'anode. Au total, les Terres Rares analysées (La, Nd, Ce, Pr) représentent en moyenne 15,9 %m de la teneur massique et proviennent du *mischmetal* de l'anode. Les teneurs en Co, Mn et Al proviennent également du *mischmetal* ainsi que de la masse active de la cathode où ils permettent d'assurer une meilleure conductivité électrique en complément du nickel. Les 2,9 %m de Fe peuvent provenir du collecteur de courant de l'anode (feuillard d'acier perforé et nickelé) et du boitier protecteur à base d'acier. De fortes teneurs en K (2,2 %m) et des traces de Li (0,1 %m) sont attribuées à l'électrolyte alcalin des batteries Ni-MH, constitué entre autre de KOH et LiOH, car celui-ci n'est pas vidé avant la thermolyse et la température de traitement thermique n'est pas suffisante pour le volatiliser. Les traces de Cd peuvent s'expliquer par une pollution lors du tri manuel des batteries, au cours duquel une faible proportion de batteries Ni-Cd est mélangée aux batteries Ni-MH. Enfin, la dégradation des étiquettes et autres matières organiques lors de la thermolyse ainsi qu'une pollution croisée lors de l'ensemble du traitement mécanique, peuvent être à l'origine de la teneur non négligeable en carbone (3 %m).

Au total, un bilan de composition élémentaire de plus de 93,8 %m est obtenu. La partie manquante du bilan provient probablement d'autres éléments contenus dans des chimies de batteries Ni-MH plus récentes et n'ayant pas été analysés par ICP (Ti, Zr, Cr, V, Mg, Y, Sm) [32].

Eléments	Composition chimique [%m]
Al	0,85 ± 0,01
Cd	0,83 ± 0,05
Co	5,45 ± 0,23
Cu	0,51 ± 0,03
Fe	2,90 ± 0,32
K	2,17 ± 0,07
Li	0,13 ± 0,01
Mn	2,37 ± 0,14
Na	< limite de détection
Zn	1,56 ± 0,19
Ni	44,98 ± 0,69
La	8,72 ± 0,22
Ce	5,02 ± 1,09
Nd	1,68 ± 0,05
Pr	0,45 ± 0,01
O	13,1 ± 0,1
C	3,00 ± 0,05
Total	93,83

Tableau 3.1 Bilan de composition élémentaire [%m] de la fraction 0-100 µm de la BM issue de batteries cylindriques

III.2.1.5 DRX sur poudre

L'analyse par diffraction des rayons-X sur poudre permet d'identifier de manière qualitative la nature des phases cristallines au sein de la Black Mass ; les phases amorphes et les phases cristallines minoritaires (< 2 – 3 %) ne peuvent pas être détectées. Un diffractogramme représentatif est présenté sur la Figure 3.6. Les phases cristallines $Ni_{(s)}$, NiO, $CeO_{2(s)}$ et le graphite sont clairement identifiables. Etant donné que la température de thermolyse est trop faible pour transformer les matières organiques en graphite, ce type de phase carbonée provient probablement d'une pollution croisée sur la chaîne de prétraitement, qui sert également à traiter des batteries Li-ion dont les électrodes contiennent du graphite. Une phase minoritaire d'oxalate d'aluminium $Al_2(C_2O_4)_3$ est également identifiable, Les autres pics minoritaires (28,34°, 30,57°, 33,93°, 34,26°, 35,10°, 36,31°, 38,66°, 40,64° et 41,10° 2θ) non pas pu être identifiés. De plus, la phase originale de *mischmetal* contenant des éléments majoritaires tels que Co et La (Tableau 3.1) n'a pas été détectée. La plupart des auteurs ayant caractérisé des poudres de Black Mass issues de batteries Ni-MH usagées après traitement mécanique mais sans traitement thermique, ont identifié la présence de $Ni(OH)_2$, NiO(OH) et d'une phase de type $La_{0,34}Ce_{0,47}Nd_{0,14}Pr_{0,05}Ni_{3,56}Co_{0,75}Mn_{0,40}Al_{0,29}$ correspondant au mischmetal [17], [22], [33]. Lorsque le taux de dégradation des accumulateurs est suffisamment avancé, la présence d'hydroxydes de Terres Rares provenant de la corrosion de l'anode est également constatée [17], [26], [35], [36]. Par conséquent, le fait que notre échantillon de Black Mass soit exempt de ces trois dernières phases indique que le prétraitement thermique induit une transformation des phases $Ni(OH)_2$, NiO(OH) et AB_5.

En outre, la méthode de Rietveld permet de quantifier la proportion des phases cristallines identifiées sur des spectres DRX. Cette méthode consiste à simuler le diffractogramme de plusieurs phases qui serait obtenu à une proportion donnée ; la proportion de chaque phase est ensuite ajustée afin de se rapprocher du diffractogramme mesuré. Cependant, cette technique nécessite de connaître *a priori* la nature de toutes les phases présentes pour obtenir une quantification exacte. En guise de première approximation, la méthode de Rietveld a été appliquée au diffractogramme en faisant l'hypothèse que l'échantillon n'est composé que d'un mélange de $Ni_{(s)}$ et NiO. Cela conduit à un ratio molaire Ni:NiO de 85:15. Cet ordre de grandeur servira de comparaison pour les caractérisations suivantes plus approfondies, et sera particulièrement utile pour la définition des phases lors de la modélisation thermo-cinétique de la lixiviation.

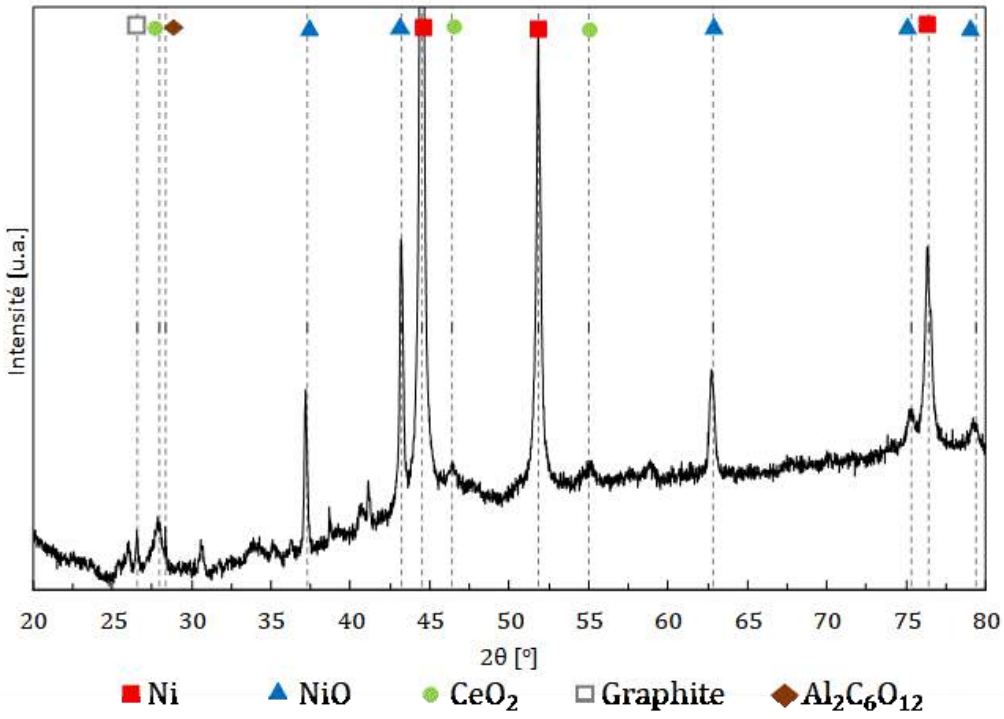


Figure 3.6 Diffractogramme de la fraction 0 - 100 µm de la BM issue de batteries cylindriques

III.2.1.6 Susceptibilité magnétique

Les courbes thermomagnétiques χ-T obtenues lors du chauffage et du refroidissement de l'échantillon (25 – 600 °C) sont représentées sur la Figure 3.7 ; les mesures ont été répétées sur 3 échantillons. La dérivée de la courbe de chauffe de l'échantillon et la courbe de chauffe de l'étalon de poudre de $Ni_{(s)}$ sont également indiquées (Figure 3.7). La courbe de chauffe de l'échantillon présente plusieurs transitions magnétiques, ce qui indique que la poudre contient plusieurs phases magnétiques de différentes compositions. Le fait que les courbes de chauffe et de refroidissement de l'échantillon ne soient pas superposables implique qu'une ou plusieurs transformations chimiques irréversibles prennent place pendant la chauffe, donnant lieu à de nouvelles phases dont la susceptibilité magnétique est supérieure à celle des phases initiales. Ces températures d'irréversibilité magnétique (ou températures de blocage) auraient pu être déterminées en augmentant progressivement la température maximale des cycles de chauffage – refroidissement jusqu'à non-superposition des courbes, mais la mesure n'a pas été réalisée. Ainsi, pour la suite de l'étude, seule la courbe de chauffe sera utilisée comme référence.

La susceptibilité magnétique de l'échantillon augmente progressivement jusqu'à un premier point d'inflexion situé à 363 °C, correspondant à la température de Curie du nickel métallique pur référencé dans la littérature (358 °C) [127]. La comparaison de la chute de susceptibilité magnétique entre l'échantillon et l'étalon de nickel métallique à cette température permet alors de quantifier la teneur en nickel métallique dans l'échantillon. Pour cela, on suppose

que (i) le volume des poudres analysé est équivalent au volume de référence (10 cm^3) et (ii) les densités des poudres sont relativement équivalentes (5,11 g/cm^3 pour l'échantillon contre 8,90 g/cm^3 pour l'étalon). De plus, l'augmentation progressive de la susceptibilité avant le point d'inflexion peut s'expliquer par l'effet Hopkinson (qui correspond à l'augmentation de la susceptibilité entre la température de blocage et la température de Curie pour les matériaux ferromagnétiques) : étant donné que cet effet est présent à la fois pour l'étalon et pour l'échantillon, la variation potentielle de l'effet Hopkinson en fonction de la taille des grains et/ ou du domaine magnétique a été négligée. Le résultat indique une teneur en nickel métallique de 2,16 +/- 0,03 %m dans la fraction 0 – 100 µm de la Black Mass issue de batteries cylindriques.

D'autres points d'inflexion sont également identifiés à 418 °C, 481 °C et 558 °C (Figure 3.7). La transition à 418 °C est attribuée aux alliages Ni-Fe-Co. En effet, selon Pilkington et coll. [128] qui ont étudié les transitions magnétiques d'alliages Ni-Fe et Ni-Co, plusieurs alliages tels que 40 %mol Ni – 60%mol Fe ou 97 %mol Ni – 3 %mol Co ont des températures de Curie proches de 400 °C. Le point d'inflexion à 481 °C correspond probablement à la température de Curie d'un oxyde de cérium dopé au cobalt de type $Ce_{1-x}Co_xO_2$ avec $0 < x < 0,05$ ($467 < T_C < 600$ °C) [129]. Enfin, la transition à 558 °C se rapproche de la température de Curie des ferrites de nickel $Ni_xFe_{3-x}O_4$ avec $0 \leq x \leq 1$ (nanocristallin 517 °C, massif 570 °C) [130]. Le fait que les pics de transition soient évasés entre 500 – 600 °C suggère que les solutions solides $Ni_xFe_{3-x}O_4$ et les alliages Ni-Fe / Ni-Co sont présents dans une large gamme de composition chimique. Par conséquent, ces phases n'ont pas été quantifiées. Par ailleurs, la phase NiO identifiée par l'analyse DRX est diamagnétique, et n'est donc pas responsable du signal magnétique mesuré sur l'échantillon [131].

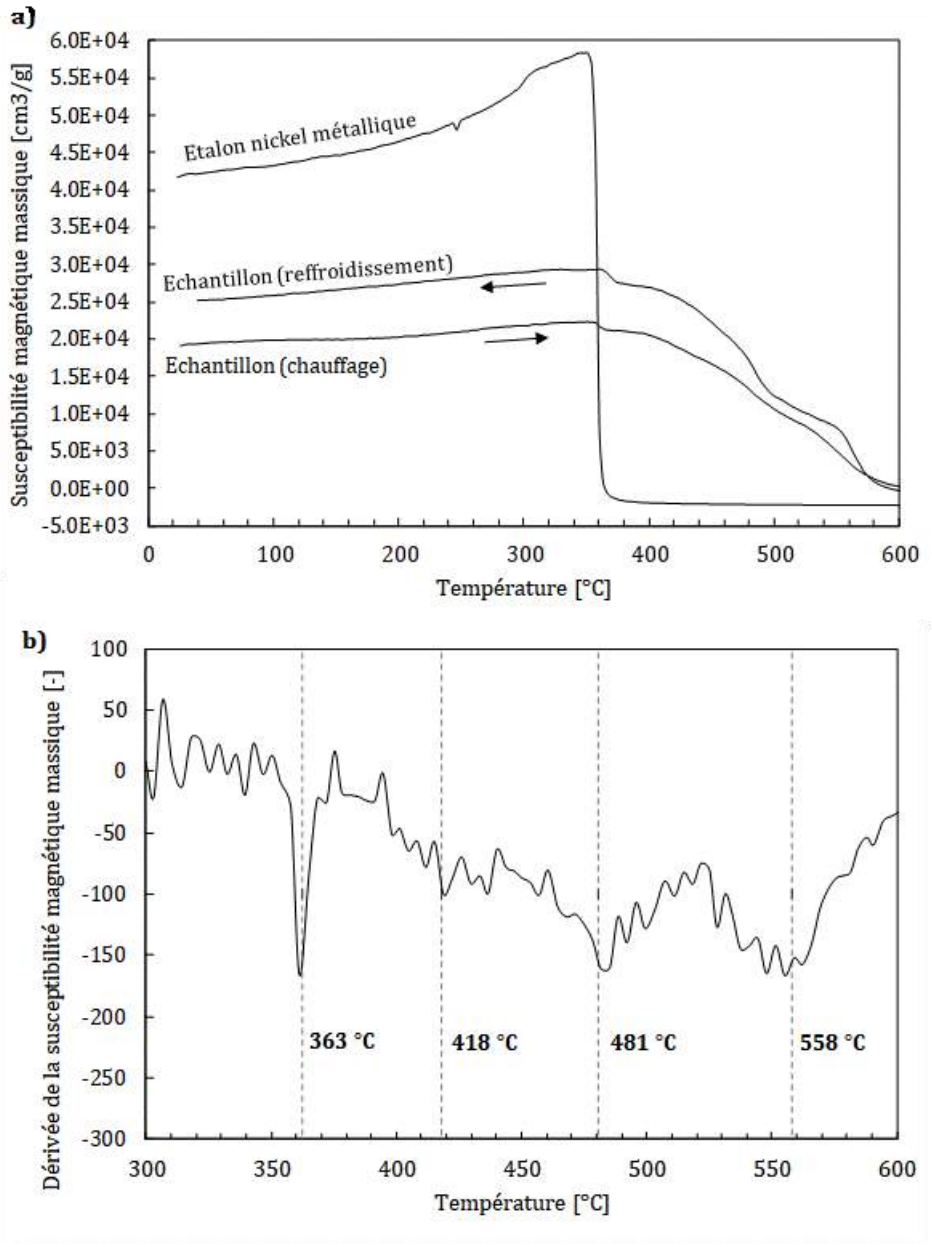


Figure 3.7 (a) Courbes thermomagnétiques χ-T de la fraction 0 – 100 µm de la BM issue de batteries cylindriques (chauffage + refroidissement) et de l'étalon de poudre de nickel métallique (chauffage) ; (b) dérivée de la courbe thermomagnétique de chauffage de l'échantillon.

III.2.2 Caractérisation locale des particules

L'ensemble des caractérisations précédentes a permis de déduire que la fraction 0 – 100 µm de la BM issue de batteries cylindriques est principalement constituée de particules sphériques denses ayant un diamètre moyen en masse de 32,9 µm (Figure 3.2). Un bilan de composition élémentaire a été obtenu (Tableau 3.1) et les phases cristallines principales ont pu être identifiées, à la fois par DRX sur poudre et par mesure de susceptibilité magnétique. Grâce à cette dernière technique, la teneur massique en nickel métallique au sein de l'échantillon a également été déterminée (2,16 %m).

Toutefois, à l'issue de ces analyses physico-chimiques globales, il est difficile d'attribuer les phases identifiées à un type particulier de particule et de connaître la proportion des différentes phases. Ces informations sont pourtant nécessaires pour la mise en place d'un modèle thermocinétique représentatif du procédé de lixiviation. Des analyses locales par microscopie électronique ont donc été réalisées afin de pallier cette problématique.

III.2.2.1 Catégorisation des particules par cartographie élémentaire

Une cartographie élémentaire a été effectuée par µ-sonde électronique sur une zone d'une section polie de l'échantillon (765 x 765 μm^2 correspondant à 65 536 pixels). Sur chaque pixel, les concentrations massiques [%m] de 9 éléments majoritaires identifiés par ICP-OES (Ce, Co, Fe, La, Mn, Nd, Ni, O et Pr) ont été déterminées. En sortie de cartographie, on obtient alors une matrice pour chaque élément contenant les concentrations massiques de chaque pixel, ainsi qu'une matrice « somme » qui correspond à la somme des concentrations massiques de tous les éléments pour chaque pixel. Ces matrices sont représentées sur la Figure 3.8.

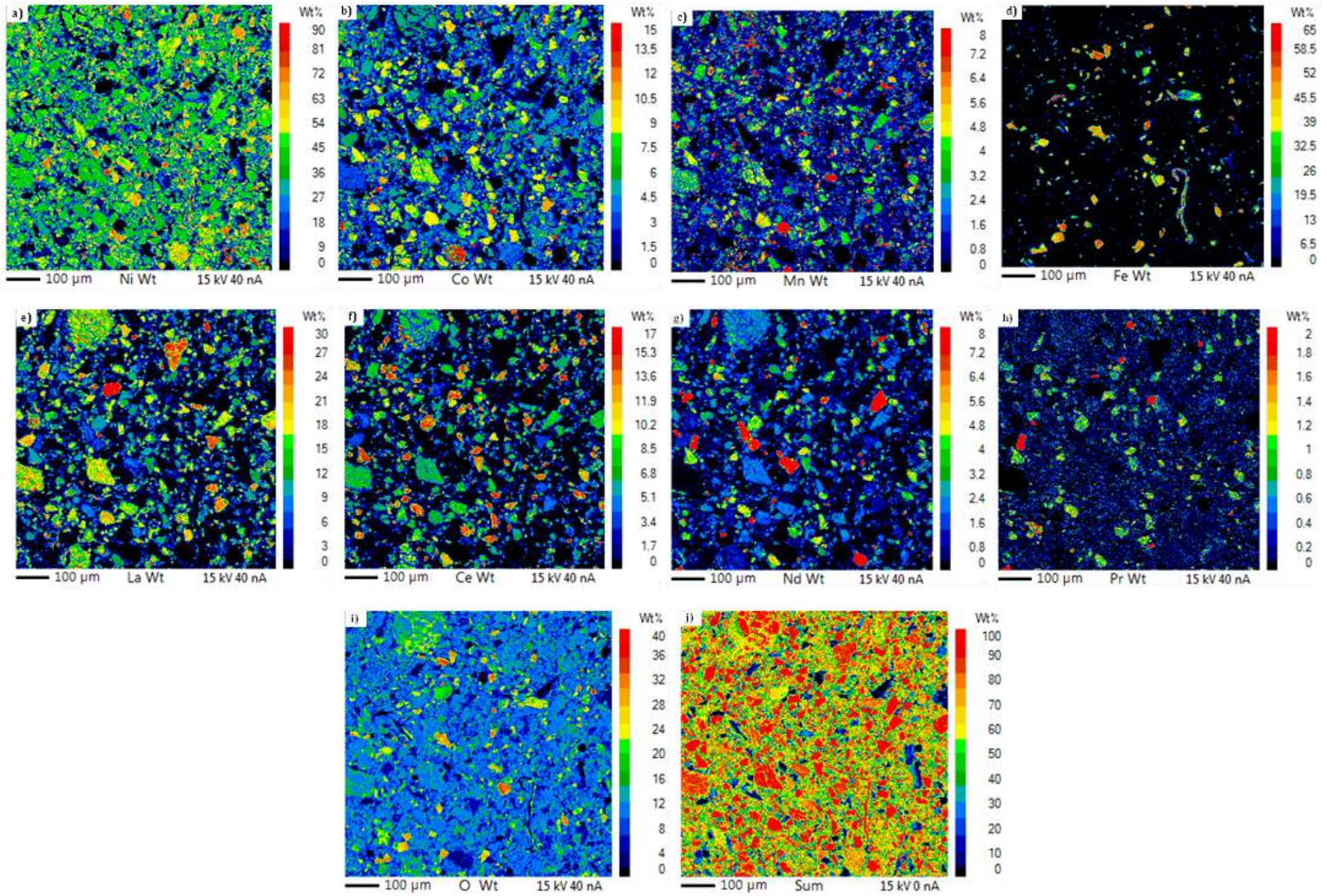


Figure 3.8 Distributions massiques [%m] des éléments analysés lors de la cartographie élémentaire par µ-sonde électronique : (a) Ni, (b) Co, (c) Mn, (d) Fe, (e) La, (f) Ce, (g) Nd, (h) Pr, (i) O et (j) « somme ».

Comme détaillé au Chapitre II, un premier traitement est effectué sur la matrice « somme » afin de s'affranchir des pixels ayant une composition massique totale inférieure à 80 %m. Avec ce seuil, la surface considérée est réduite à 22 % de la surface initiale, soit une zone dense de 168 x 168 μm^2 correspondant à 14 224 pixels. Etant donné que l'échantillon est constitué d'une poudre fine enrobée dans une résine, la majeure partie de la surface écartée correspond probablement à de la résine ou à des zones poreuses. Les pixels restants dans la matrice « somme » sont binarisés et le masque est appliqué aux 9 autres matrices élémentaires.

Ensuite, un algorithme de classification ascendante hiérarchique (*CAH*) automatique est utilisé pour partitionner les pixels restant en « clusters » de compositions similaires. La classification est dite *ascendante* car elle part des pixels individuels, et *hiérarchique* car elle produit des clusters de plus en plus vastes, incluant des sous-groupes en leur sein. Le dendrogramme (ou arbre de classification) obtenu est représenté sur la Figure 3.9)a) : il indique les liens hiérarchiques entre les clusters et leur niveau de dissimilarité, calculé à l'aide de la distance euclidienne. Plus les clusters sont dissimilaires, plus la distance euclidienne sera élevée. L'analyse de la forme du dendrogramme donne une première indication sur le niveau d'agrégation à retenir. En l'occurrence, une coupure de l'arbre avec 3 clusters semble représentative. Une autre représentation consiste à tracer l'évolution de l'indice de Calinski-Harabasz en fonction du nombre de clusters (Figure 3.9)b). Cet indice indique le compromis entre les dispersions intra et inter-clusters et permet de vérifier que les classes sont suffisamment individualisées. L'indice de Calinski-Harabasz est maximal pour une valeur de 3 clusters, autrement dit les particules au sein de l'échantillon peuvent être classifiées en 3 familles de particules.

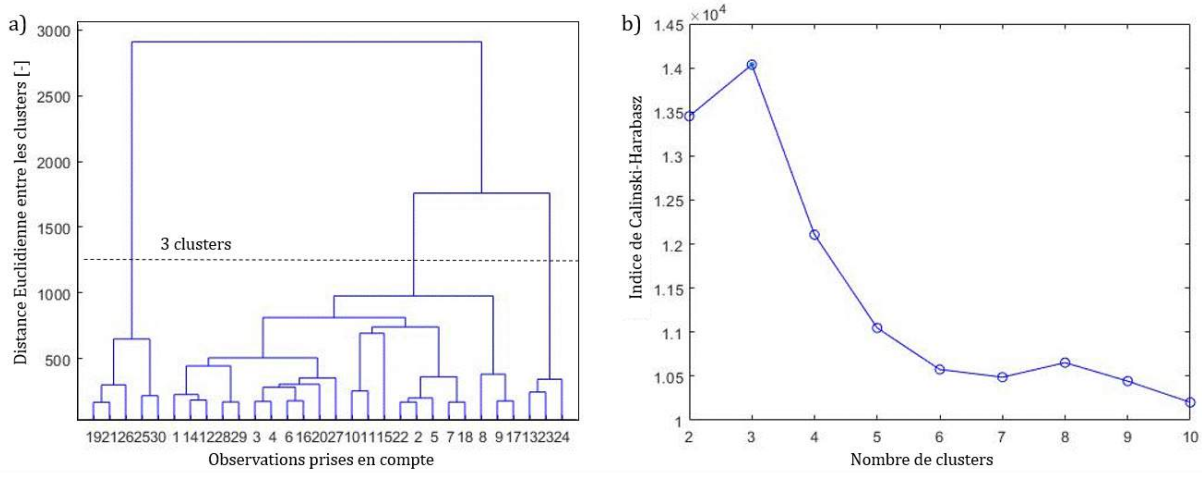


Figure 3.9 Résultats de l'algorithme de Classification Ascendante Hiérarchique (CAH) : (a) dendrogramme exprimant la distance euclidienne entre les clusters (métrique de Ward) en fonction des observations considérées, (b) évolution de l'indice de Calinski-Harabasz en fonction du nombre de clusters.

Le résultat de la classification indique que 8,9 % des pixels sont attribués au 1er cluster, 84,7 % au 2ème et 6,4 % au 3ème comme schématisé sur la Figure 3.10. Les concentrations massiques médianes [%m] de chaque cluster ainsi que les écarts interquartiles (EI) sont répertoriés dans le Tableau 3.2, et les proportions des éléments attribués à chaque cluster sont représentées sur la Figure 3.11. Il apparaît que le 1er cluster est principalement composé de 81 %m Ni et 9% O, le 2ème d'un mélange de Ni, Terres Rares et Co, et le 3ème de 57 %m de Fe et 34 %m O. Il est intéressant de noter que, statistiquement, 99.5 % du La, 99,4 % du Ce, 98,6 % du Nd, 92.0 % du Pr et 97,9 % du Mn se trouvent dans le 2ème cluster. De plus, le nickel est réparti à 14,9 % dans le 1er cluster et 84,3% dans le 2ème cluster, tandis que le Fe est réparti à 6,9 % dans le 2ème cluster et 92,3 % dans le 3ème cluster.

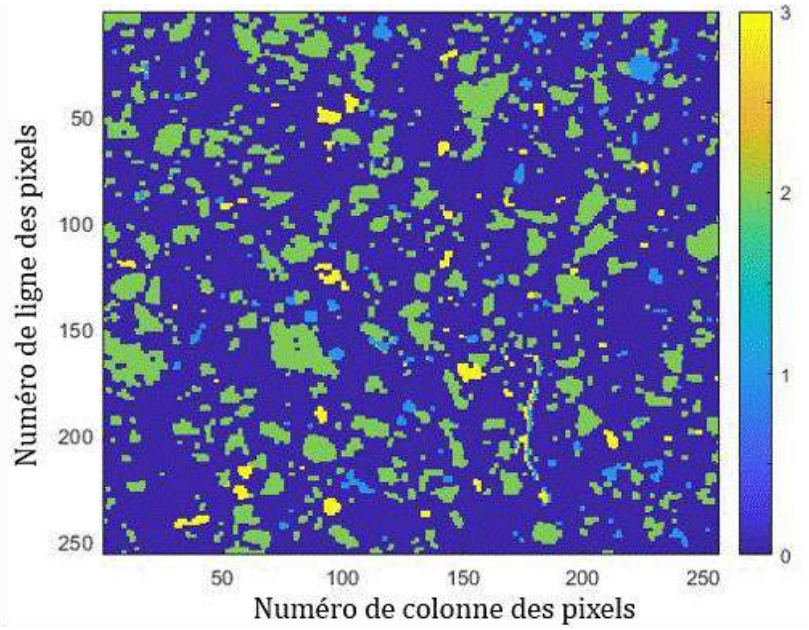


Figure 3.10 Attribution des pixels au cluster 1 (bleu), cluster 2 (vert) et cluster 3 (jaune) ; les autres pixels (violets) ont été écartés de la classification car correspondant principalement à de la résine.

A l'aide des concentrations massiques et de la proportion de chaque cluster, il est possible de recalculer la concentration massique totale dans l'échantillon de Black Mass (Tableau 3.2). On remarque que pour les éléments majoritaires que sont Ni et O, les écarts relatifs par rapport aux valeurs obtenues par ICP-OES et analyse élémentaire (carbone et oxygène) sont très faibles, respectivement 7,2 % et 0,3 %. En revanche, les analyses µ-sonde et / ou l'analyse faite par l'algorithme de classification surestime de 34 % en moyenne les teneurs des autres éléments. A titre indicatif, le nombre de moles de Terres Rares (La, Ce, Nd, Pr) et de métaux de transition (Ni, Co, Mn) dans la Black Mass déterminés par la classification sont 1,54 et 1,08 fois supérieurs à ceux obtenus par ICP-OES. Les écarts interquartiles importants observés notamment pour les Terres Rares indiquent une forte dispersion statistique au sein de chaque cluster, à cause d'un matériau initial hétérogène. Enfin, les concentrations massiques médianes [%m] ont été normalisées et converties en concentrations molaires [%mol] (Figure 3.12).

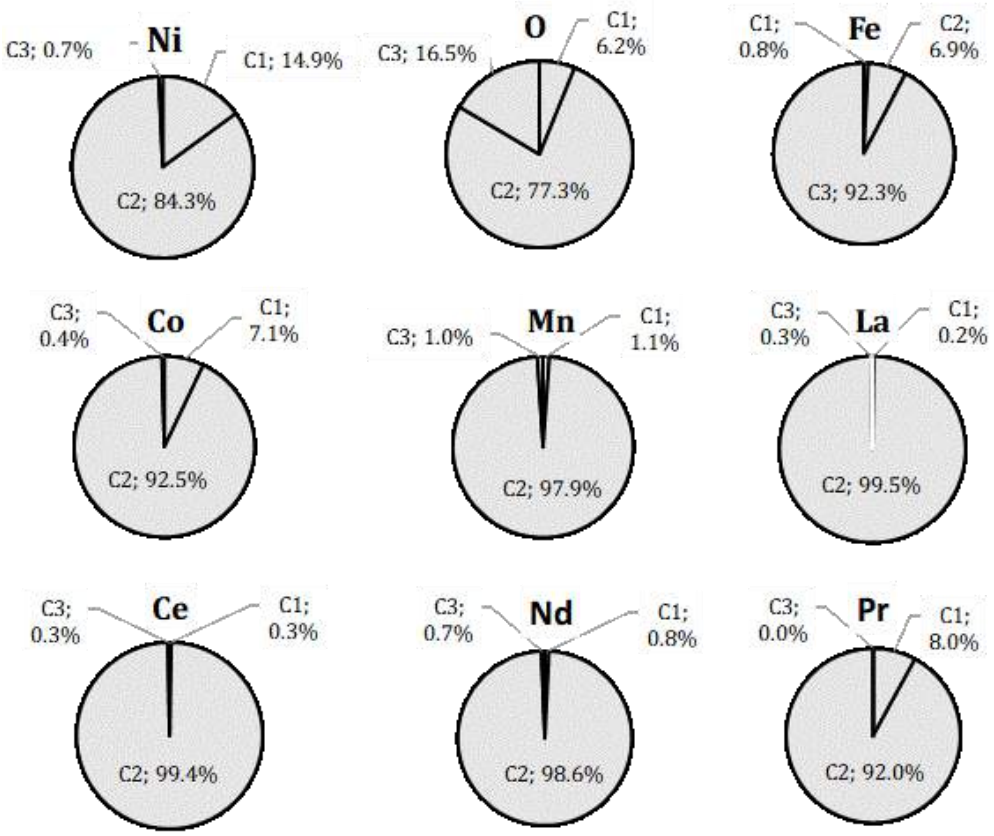


Figure 3.11 Proportion des éléments [%] attribuée au cluster 1 (C1), cluster 2 (C2) et cluster 3 (C3).

Eléments	Composition chimique [%m] des clusters d'après l'algorithme de CAH									Composition chimique [%m] via ICP-OES et IGA	Ecart relatif [%]
	Cluster 1			Cluster 2			Cluster 3				
	Concentration massique médiane [%m]	EI [%m]	Proportion du cluster [%]	Concentration massique médiane [%m]	EI [%m]	Proportion du cluster [%]	Concentration massique médiane [%m]	EI [%m]	Proportion du cluster [%]	Concentration massique totale recalculée dans l'échantillon [%m]		
Al	-	-		-	-		-	-		-	0,85	-
Cd	-	-		-	-		-	-		-	0,83	-
Co	5,40	3,47		7,40	4,00		0,47	0,51		6,78	5,45	24,4
Cu	-	-		-	-		-	-		-	0,51	-
Fe	0,35	0,39		0,32	0,41		57,00	10,30		3,94	2,90	35,7
K	-	-		-	-		-	-		-	2,17	-
Li	-	-		-	-		-	-		-	0,13	-
Mn	0,36	0,32		3,30	2,85		0,45	0,46		2,86	2,37	20,5
Na	-	-	8,90	-	-	84,72	-	-	6,38	-	< DL	-
Zn	-	-		-	-		-	-		-	1,56	-
Ni	81,00	7,85		48,00	8,31		5,50	14,73		48,23	44,98	7,2
La	0,37	0,38		16,00	9,47		0,56	0,40		13,62	8,72	56,2
Ce	0,24	0,26		8,10	4,98		0,29	0,29		6,90	5,02	37,5
Nd	0,19	0,19		2,50	2,35		0,22	0,23		2,15	1,68	27,9
Pr	0,10	0,23		0,12	0,62		0,00	0,23		0,11	0,45	-75,4
O	9,10	6,57		12,00	2,80		34,00	6,32		13,14	13,10	0,3
C	-	-		-	-		-	-		-	2,83	-
Total	97,11	-		97,74	-		98,49	-		97,73	93,65	-

Tableau 3.2 Résultats de la Classification Ascendante Hiérarchique (CAH) : proportion des 3 clusters ainsi que les concentrations massiques médianes [%m] des éléments dans chaque cluster et leur écarts interquartiles (EI). La concentration massique totale dans l'échantillon de BM est recalculée à l'aide des résultats de la CAH, et comparées aux valeurs obtenues par ICP-OES et IGA ; les écarts relatifs sont calculés.

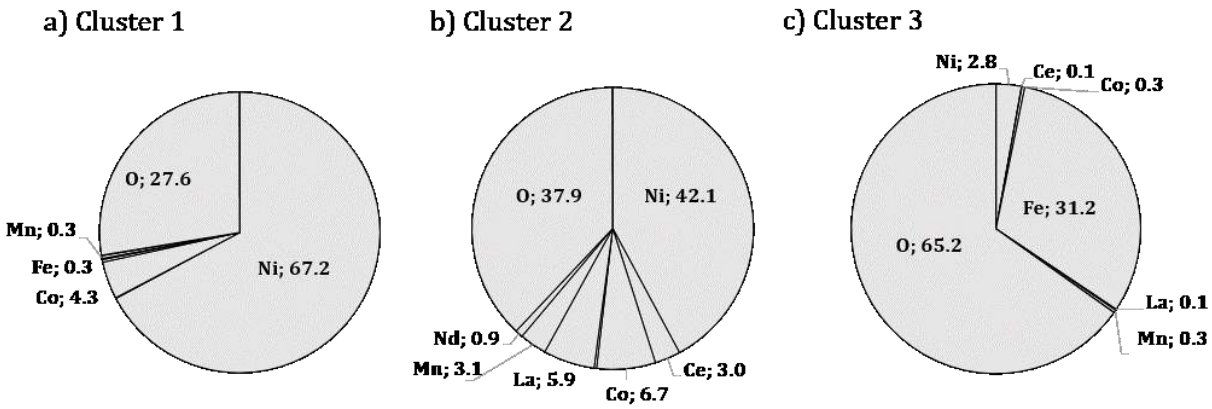


Figure 3.12 Compositions molaires [%mol] du (a) cluster 1, (b) cluster 2 et (c) cluster 3.

III.2.2.2 Identification de la nature des phases des groupes de particules

Les concentrations molaires déterminées avec l'algorithme de classification (Figure 3.12) ont servi de référence dans le paragraphe suivant, pour déterminer les phases présentes au sein de chaque cluster. Les hypothèses sont également appuyées par des diagrammes de phases obtenus avec le logiciel FactSage, et des analyses locales réalisées par microscopie électronique.

III.2.2.2.1 Cluster 1

L'algorithme de classification indique que le 1er cluster, qui correspond à 8,9 % des particules, est composé de 67,2 %mol Ni, 4,3 %mol Co et 27,6 %mol O ainsi que des traces de Mn et Fe (Figure 3.12). Cela correspond à un ratio molaire Co/(Ni+Co) de 0.06. Au vu des teneurs en nickel et en oxygène, il est probable que le cluster 1 corresponde aux particules provenant (i) du collecteur de courant de la cathode à base de filaments de nickel métallique qui ont pu être partiellement oxydés pendant la thermolyse, et (ii) de la masse active de la cathode constituée d'un mélange de $Ni(OH)_2$ et NiO(OH) qui a été déshydratée lors du traitement thermique. A cause de leurs compositions chimiques très similaires, ces deux types de particules ont été catégorisés dans le même cluster par l'algorithme de classification.

L'attribution des phases pour ce cluster est basée sur deux points. Premièrement, les réactions de déshydratation de $Ni(OH)_2$ et NiO(OH) se produisent entre 100 et 300 °C et forment toutes deux du monoxyde de nickel NiO, comme démontré dans l'étude d'Horanyi et coll. [132]. Deuxièmement, d'après le diagramme de phase du système ternaire Ni-O_2-Co calculé avec un ratio molaire Co/(Ni+Co) de 0,06 (Figure 3.13) et sachant que le traitement thermique est réalisé sans apport d'oxygène (-30 bar < log($PO_{2(g)}$) < -20 bar), l'oxyde stable est le monoxyde $Ni_{0.94}Co_{0.06}O$. Par conséquent, en négligeant Co, le bilan matière pour le 1er cluster correspond à un ratio de 59 %mol moles de $Ni_{(s)}$ et 41 %mol de NiO, ce qui revient à dire que 53,0 %m du nickel dans le 1er cluster est sous forme métallique. En outre, en multipliant la quantité totale de nickel dans la poudre de Black Mass déterminée par ICP-OES (44,98 %m, indiqué au Tableau 3.2) par la proportion du nickel attribuée au 1er cluster (14,9 %, indiqué sur la Figure 3.11) et la teneur massique de nickel

métallique dans le 1er cluster (53,0 %m), on obtient une teneur globale de 3,55 %m de nickel métallique dans l'échantillon. Cette valeur est du même ordre de grandeur que la quantité de nickel métallique déterminée par susceptibilité magnétique (2,16 %m).

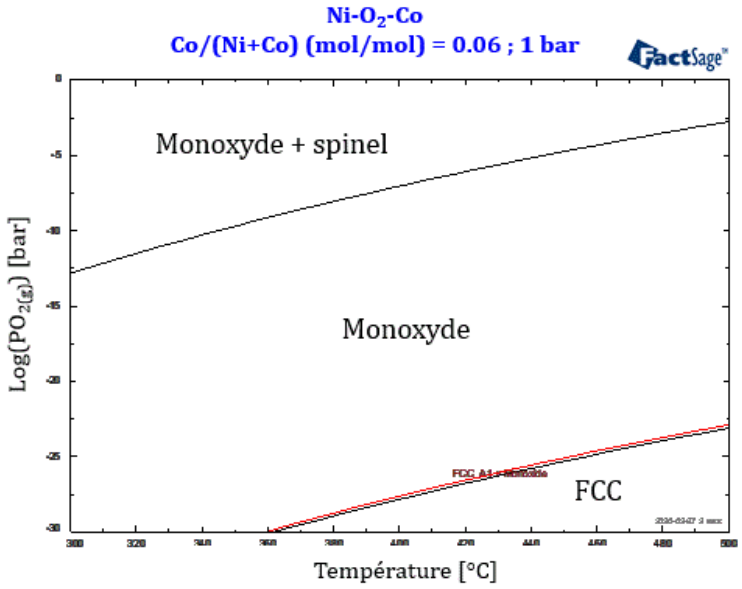


Figure 3.13 Diagramme de phase représentatif du cluster 1 : système ternaire Ni-O_2-Co calculé avec le logiciel FactSage pour Co/(Ni+Co) = 0.06 mol/mol, -30 bar < log($PO_{2(g)}$) < -20 et 300°C < T < 500 °C.

Les particules attribuées au 1er cluster par l'algorithme de classification ont été identifiées lors d'analyses locales quantitatives par µ-sonde électronique. Un exemple de micrographie pour chaque type de particule est donné sur la Figure 3.14, et les gammes de compositions molaires [%mol] des analyses locales correspondantes sont détaillées dans le Tableau 3.3. Les particules attribuées au collecteur de courant de la cathode (Figure 3.14) a) contiennent entre 97,4 – 97,7 %mol Ni et 1,2 – 1,4 %mol O, ce qui démontre que les filaments de nickel métallique ne sont que très peu oxydés. Pour les particules attribuées à la masse active de la cathode (Figure 3.14) b) leur morphologie correspond bien à la section de particules sphériques poreuses tel que référencé dans la littérature [17], [40]. Cependant, les teneurs observées en oxygène (Tableau 3.3) sont nettement plus faibles que celles attendues pour du monoxyde de nickel ; ce résultat peut s'expliquer par le fait que le dosage par microsonde d'un élément léger comme l'oxygène est délicat et imprécis du fait de la porosité des particules.

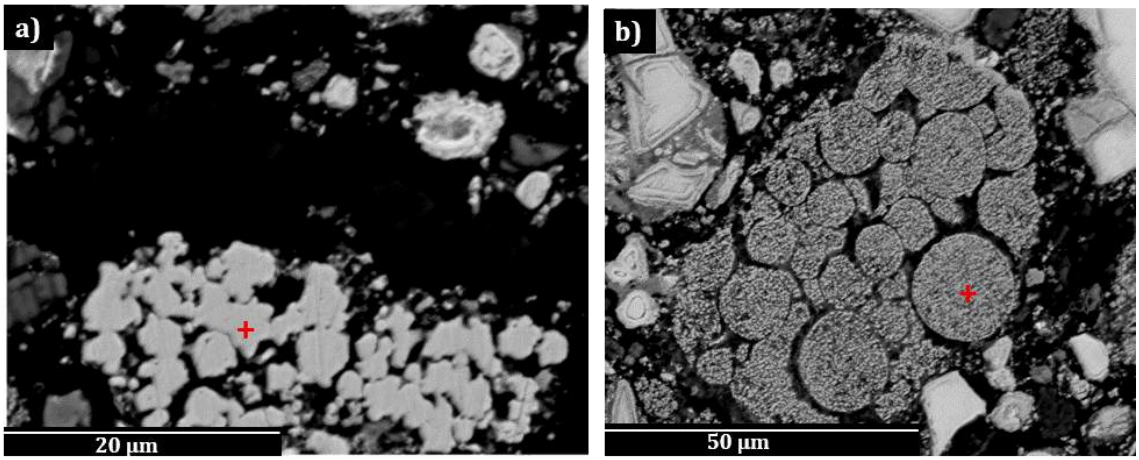


Figure 3.14 Micrographies par µ-sonde électronique des types de particules attribués au 1er cluster par l'algorithme de classification : (a) filaments de nickel métallique du collecteur de courant de la cathode, et (b) particules sphériques de la masse active de la cathode composées de $Ni(OH)_2$ et NiO(OH) déshydratées lors de la thermolyse.

%mol	O	Al	K	Mn	Co	Ni	Total
Particules attribuées au collecteur de courant de la cathode	1,2-1,4	0	0-0,1	0,1-0,2	0,3-0,9	97,4-97,7	100
Particules attribuées à la masse active de la cathode	2,0-8,1	0,2-0,4	0,2-1,4	0,1-0,4	2,9-7,3	62,0-93,6	92,0

Tableau 3.3 Gammes de compositions molaires [%mol] des particules attribuées au collecteur de courant de la cathode et à la masse active de la cathode lors d'analyses locales quantitatives par µ-sonde électronique.

III.2.2.2.2 Cluster 2

D'après l'algorithme de classification, le second cluster, qui comprend 84,7 % des particules, est constitué de 9,8 %mol de Terres Rares (TRs = La, Ce, Nd, Pr), 52,0 %mol de métaux de transition (M = Ni, Co, Mn) et 37,9 %mol d'oxygène (Figure 3.12) correspondant à des ratios molaires M/TRs, O/TRs et La/(Ni+La) de 5,32, 3,78 et 0,16, respectivement. Il est intéressant de constater que le ratio molaire M/TRs est très proche de 5, c'est-à-dire du ratio des particules de *mischmetal* de type AB_5 (A = La, Ce, Nd, Pr ; B = Ni, Co, Mn, Al) utilisées comme masse active de l'anode [17]. Etant donné la forte teneur en oxygène, nous stipulons que le 2ème cluster correspond aux particules de *mischmetal* ayant subi des transformations structurelles et chimiques non seulement lors des cycles de charge – décharge des batteries, mais également pendant le traitement thermique.

Le vieillissement des particules de masse active a été décrit au Chapitre I : lors d'une charge trop prononcée de la batterie, la concentration en hydrogène augmente dans l'hydrure métallique jusqu'à déformer sa maille cristalline, provoquant des fissures dans les particules

(phénomène dit de décrépitation). Par conséquent, au cours de l'utilisation de la batterie, des particules de plus en plus petites sont générées et la surface de contact entre l'électrode négative et l'électrolyte augmente. Par ailleurs, d'un point de vue thermodynamique, la corrosion des métaux les moins nobles que sont La, Nd, Pr et Ce ne peut être évitée en milieu alcalin. En effet, de nombreuses études montrent que des couches de corrosion se forment à la surface des particules d'hydrure métallique lors d'un cyclage prolongé en milieu KOH, retardant ainsi la vitesse de diffusion de l'hydrogène et dégradant le fonctionnement de la batterie. Il y a donc une corrélation directe entre la tendance de l'hydrure métallique à la décrépitation et la corrosion des particules [13], [25].

Maurel et coll. [133] ont notamment analysé par microscopie électronique à transmission (MET) des sections de particules de *mischmetal* de type AB_5 ayant été plongées dans une solution concentrée de KOH. Ils démontrent la formation de 3 couches de corrosion : (i) à l'interface avec le cœur de l'alliage non modifié se trouve une couche appauvrie en Terres Rares, qui est recouverte (ii) d'une couche dense de corrosion d'environ 200 nm d'épaisseur et constituée d'une solution solide de (Ni,Co) métallique dans laquelle est imbriquée (iii) une couche superficielle d'hydroxyde de Terres Rares de type $TRs(OH)_3$ sous forme d'aiguilles longues de 1.5 µm. Le mécanisme de corrosion proposé par les auteurs combine la diffusion des Terres Rares du cœur de la particule vers la surface, et la diffusion d'ions OH^- dans le sens inverse [133]. D'après Willems et coll. [134], l'alliage $LaNi_5$ subit une corrosion sélective en milieu aqueux alcalin selon l'équation (3.5) pour former de l'hydroxyde de lanthane et du nickel métallique.

$$LaNi_5 + 3H_2O \rightarrow La(OH)_3 + 5Ni + {}^3/_2\, H_{2(g)} \qquad (3.5)$$

Ainsi, plusieurs auteurs ont pu identifier par DRX la présence d'hydroxydes de Terres Rares et de nickel métallique sur des particules de *mischmetal* corrodées [135]–[137]. D'autres auteurs ont également mis en évidence la formation de nickel métallique en mesurant une augmentation du moment magnétique de la poudre après corrosion : en effet, l'alliage $LaNi_5$ et l'hydroxyde $La(OH)_3$ ne sont pas magnétiques tandis que le nickel métallique est ferromagnétique [138].

Outre les modifications engendrées lors du vieillissement des batteries, il est probable que l'étape de prétraitement thermique des batteries induise des évolutions structurelles supplémentaires. L'impact direct de l'oxydation thermique sur la morphologie des particules de Black Mass issues de batteries Ni-MH usagées n'a, à notre connaissance, pas encore été traité dans la littérature car lié à des problématiques nettement plus récentes que celle concernant le vieillissement des batteries. Toutefois, la simulation thermodynamique du système ternaire Ni-O_2-La indique que, pour un ratio molaire La/(Ni+La) de 0.16 et $\log(P(O_{2(g)}) < -20$ bar, les produits d'oxydation sont La_2O_3 et NiO (Figure 3.15). Ces résultats sont confirmés par les travaux de Blanco et coll. [139], Torresan et coll. [140] et Shirotsuka et coll. [141], [142] qui ont étudié la formation de composites métal-oxyde pendant la dégradation thermique de $LaNi_5$ sous air de 25 à 600 °C. Ils démontrent que le composé intermétallique s'oxyde en La_2O_3 et Ni à partir de 140 °C, puis que

le nickel s'oxyde progressivement en monoxyde. D'après les analyses DRX et EDS des produits d'oxydation, tous les auteurs indiquent que l'oxydation du La en La_2O_3 est complète avant la formation de NiO, à cause de la forte affinité des Terres Rares pour l'oxygène. Onoe et coll. [142], [143] démontrent les mêmes résultats après avoir étudié la stabilité thermique de $CeNi_5$ sous air dans des conditions similaires, où les produits d'oxydation sont Ni, NiO et CeO_2. En outre, l'analyse de la section des alliages oxydés indique la formation de fissures dans la couche de produits d'oxydation (La_2O_3/NiO ou CeO_2/NiO) mais non dans le cœur n'ayant pas été entièrement oxydé (La_2O_3/Ni ou CeO_2/Ni) [142], [143].

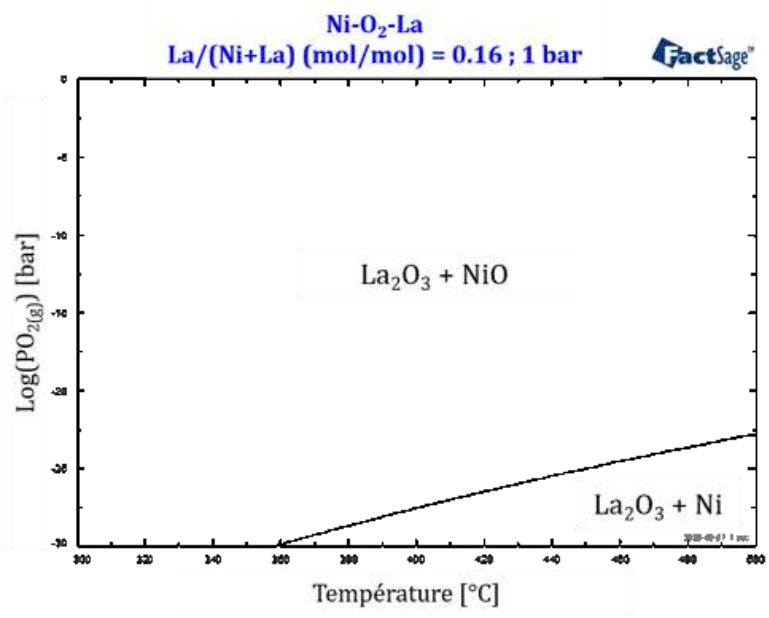


Figure 3.15 Diagramme de phase représentatif du cluster 2 - système ternaire Ni-O_2-La calculé avec le logiciel FactSage pour La/(Ni+La) = 0.16 mol/mol, -30 bar < log($PO_{2(g)}$) < -20 et 300°C < T < 500 °C

Les particules pouvant correspondre au 2ème cluster ont été identifiées lors d'analyses locales quantitatives par µ-sonde électronique. Un exemple de micrographie à faible grossissement est donné sur la Figure 3.16 et les gammes de compositions molaires [%mol] sont détaillées dans le Tableau 3.4. A cœur, les particules ont une composition moyenne de 38,0 %mol Ni, 34,9 %mol O et 4,1 %mol La, ce qui est très proche des concentrations molaires calculées par l'algorithme de classification (42,1 %mol Ni, 37,9 %mol O et 5,9 %mol La). De plus, les ratios molaires M/TRs (avec M = Ni, Co, Mn, Al ; TRs = La, Ce, Nd, Pr) sont compris entre 3,8 et 4,9 (Tableau 3.4) ; l'hétérogénéité de la matière première pourrait expliquer la gamme relativement étalée des ratio. Le cliché met également en évidence le phénomène de décrépitation, où on devine des particules éclatées en fragments, ainsi que des couches de corrosion entourant les particules.

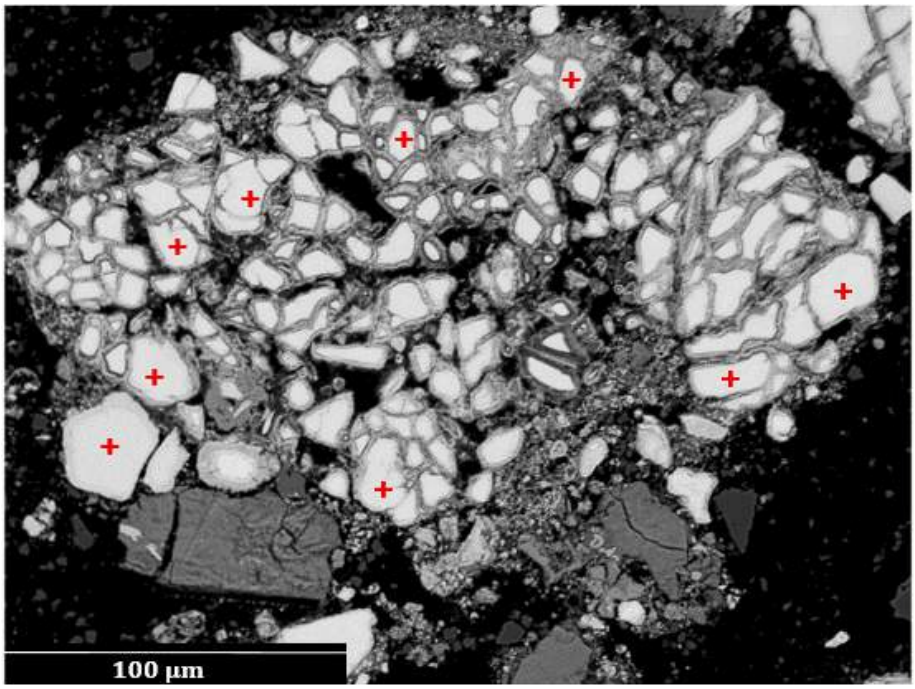


Figure 3.16 Micrographie par µ-sonde électronique de particules attribuées au 2ème cluster par l'algorithme de classification, correspondant aux particules de masse active de l'anode après vieillissement, traitement mécanique et thermique des batteries.

%mol	O	Al	K	Mn	Co	Ni	Pr	Nd	La	Ce	Total	M/TRs
Particules attribuées à la masse active de l'anode	31,8-36,9	2,8-4,4	0-0,9	3,9-5,4	5,8-7,8	35,6-41,0	0,5-0,6	1,4-2,2	3,5-4,7	4,7-6,5	100	3,8-4,9

Tableau 3.4 Gammes de compositions molaires [%mol] des particules attribuées à la masse active d'anode lors d'analyses locales quantitatives par µ-sonde électronique.

Les couches de corrosion identifiées ont été analysées par µ-sonde électronique à l'aide d'une micrographie à plus fort grossissement couplée à un profil de concentration [%mol] (Figure 3.17). Une structure de type cœur-coquille multicouches apparaît : un cœur entouré d'une couche appelée coquille, elle-même recouverte d'une couche superficielle poreuse (zones foncées sur les micrographies). De plus, la micrographie sur la Figure 3.17) b) montre que la coquille est divisée en deux sections : une zone présentant des fissures, et une zone dense. Le profil de concentration indique que la coquille (points à 1,8 µm et 3,5 µm de distance) contient en moyenne 1.35 fois plus de Ni et Co que le cœur de la particule (points < 1,8 µm et > 4,7 µm). Pour ce qui est de la matrice poreuse (point à 3.0 µm), elle présente de fortes teneurs en La, Ce et O de 23,9 %mol, 8,1 %mol et 20,1 %mol, respectivement, tandis que les concentrations en Ni et Co chutent à 8,8 %mol et 1,1 %mol, respectivement.

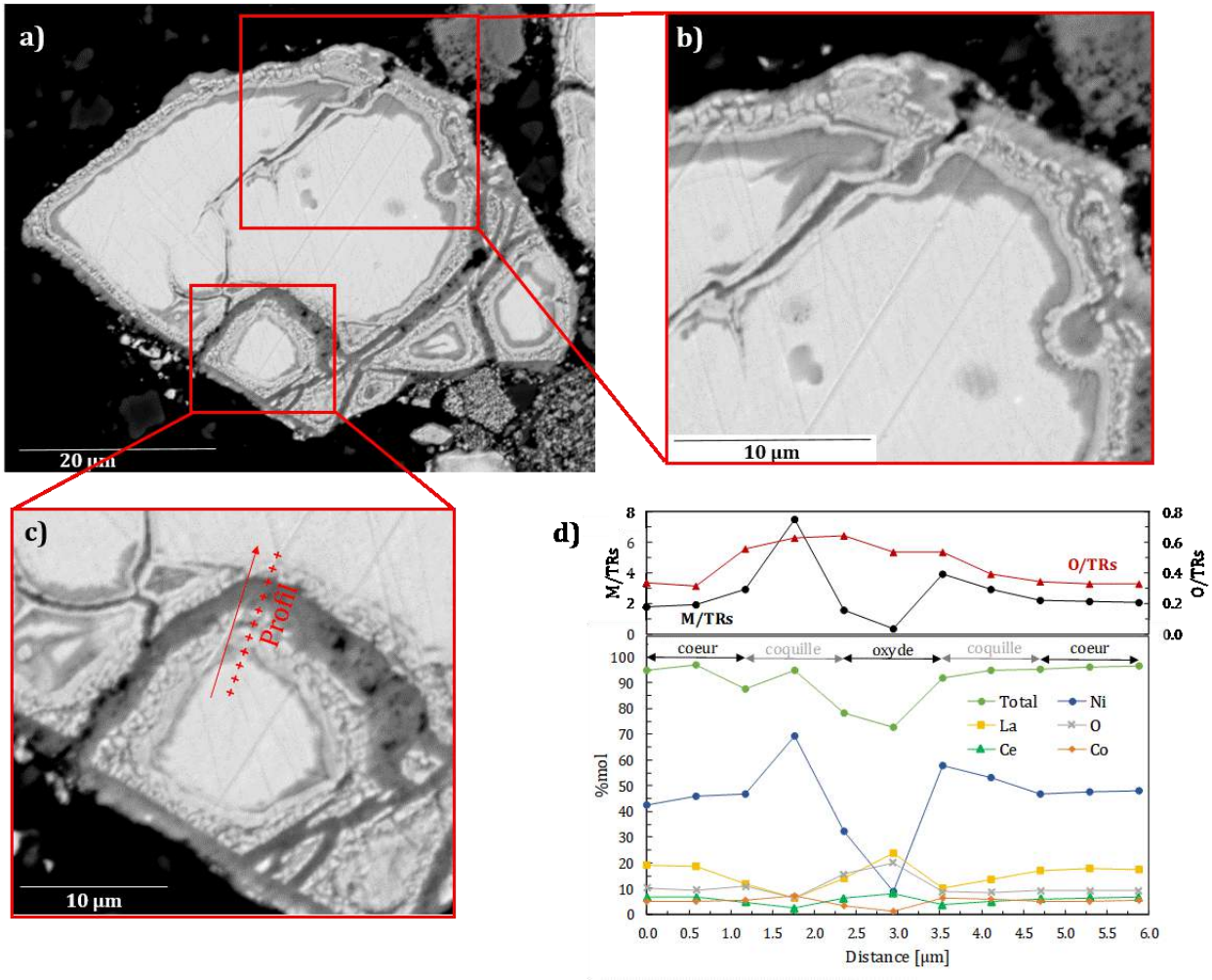


Figure 3.17 (a – c) Micrographies à fort grossissement des particules de la masse active de l'anode mettant en évidence des couches de corrosion, et (d) profil de concentration [%mol] dans la coupe correspondant à la zone indiquée sur le cliché (c).

Nous stipulons donc que la matrice poreuse superficielle correspond à la couche d'aiguilles d'hydroxyde de Terres Rares ayant été déshydratée pendant l'étape de traitement thermique : Walter et coll. [144] indiquent que l'hydroxyde de lanthane $La(OH)_3$ se transforme d'abord en LaOOH à partir de 330 °C puis une déshydratation totale est observée au-delà de 490 °C qui conduit à la formation de l'oxyde La_2O_3. En outre, sachant que des fissures sont observables uniquement dans les couches contenant les produits d'oxydation La_2O_3/NiO ou CeO_2/NiO [142], [143], et étant donné les fortes teneurs en oxygène observée à cœur dans les particules (Tableau 3.4) nous en déduisons que : (i) la partie de la coquille présentant des fissures est constituée d'un mélange de $(La, Pr, Nd)_2O_3$, CeO_2 et MO (avec M = Ni, Co, Mn) qui a été oxydé pendant le traitement thermique, (ii) la partie de la coquille ne présentant pas de fissures est principalement constituée d'un alliage métallique (Ni, Co, Mn) n'ayant pas été oxydé lors de la thermolyse, et (iii) le cœur dense est composé de $(La, Nd, Pr)_2O_3$, CeO_2 et M (avec M = Ni, Co, Mn).

En combinant la composition molaire du 2ème cluster obtenue grâce à l'algorithme de classification avec la compréhension des mécanismes de transformation de phases, il est possible de déduire la composition des phases présentes au sein des particules de masse active de l'anode. En faisant l'hypothèse que les Terres Rares sont entièrement oxydées, et pour des ratios molaires Ce/TRs (avec TRs = La, Nd, Pr, Ce), M/TRs (avec M = Ni, Co, Mn) et O/TRs de 0,30, 5,32 et 3,78, respectivement, il advient que les particules sont composées proportionnellement de 0,35 moles de TRs_2O_3 (avec TRs = La, Nd, Pr) pour 0.30 moles de CeO_2, 2,13 moles de MO et 3,19 moles de M (avec M = Ni, Co, Mn). Cette configuration indique que 40 %mol de la teneur métallique initiale des particules de *mischmetal* a été oxydée en monoxyde. La fraction métallique n'ayant pas été convertie en monoxyde pourrait correspondre au pic évasé attribué aux alliages Ni-Co sur le courbes de susceptibilité magnétique aux alentours de 417 °C (deuxième point d'inflexion sur la Figure 3.7). Les phases La_2O_3, Nd_2O_3 et Pr_2O_3 sont diamagnétiques et paramagnétiques et ne peuvent donc pas être identifiées par susceptibilité magnétique [145], [146]. La configuration proposée pour le 2ème cluster est également en accord avec la phase CeO_2 identifiée par DRX sur poudre (Figure 3.6) et l'oxyde de cérium dopé au coblat de type $Ce_{1-x}Co_xO_2$ ($0 < x < 0,05$) identifié par susceptibilité magnétique (troisième point d'inflexion sur la Figure 3.7).

III.2.2.2.3 Cluster 3

Selon l'algorithme de classification, 6,4 % de particules appartiennent au 3ème cluster et sont constituées de 31,2 %mol Fe, 65,2 %mol O et 3,4 %mol M (avec M = Ni, Co, Mn). Etant donné la forte teneur en Fe, ces particules ont été attribuées au collecteur de courant de l'anode (feuillard d'acier perforé et nickelé) et au boitier protecteur à base d'acier, qui sont oxydés au cours de la thermolyse. Un exemple de morphologie de ce type de particule a été obtenu par MEB-EDS (Figure 3.18) où l'analyse EDS confirme des teneurs élevées en Fe. Pour un ratio molaire Ni/(Ni+Fe) de 0,1 et $\log(PO_{2(g)}) < -20$ bar, le diagramme de phases du système Ni-O_2-Fe indique que les oxydes stables pouvant se former sont l'hématite Fe_2O_3 et une ferrite de nickel (phase spinelle) (Figure 3.19). En considérant que Ni, Co et Mn forment une ferrite de type $(Ni,Co,Mn)_xFe_{3-x}O_4$ avec $0 \leq x \leq 1$ et que le Fe restant est entièrement oxydé sous forme d'hématite, l'attribution de phase qui permet d'obtenir des ratios molaires Fe/M = 8,5, O/M = 19,0 et M/(M+Fe) = 0.1 équivalents à ceux du cluster 3 est la suivante : 1 mole de $M_{0.43}Fe_{2.57}O_4$ pour 0.54 moles de Fe_2O_3, autrement dit 29,6 %mol du Fe est sous forme Fe_2O_3. Cette configuration est en accord avec les pics observés autour de 545 °C sur les courbes de susceptibilité magnétique (Figure 3.7) attribués aux ferrites de nickel. L'hématite est antiferromagnétique avec une température de Néel de 675 °C [147] ce qui est au-dessus de la température maximale d'analyse (600 °C) ; toutefois, la présence de Fe_2O_3 pourrait justifier du signal magnétique restant à 600 °C (Figure 3.7).

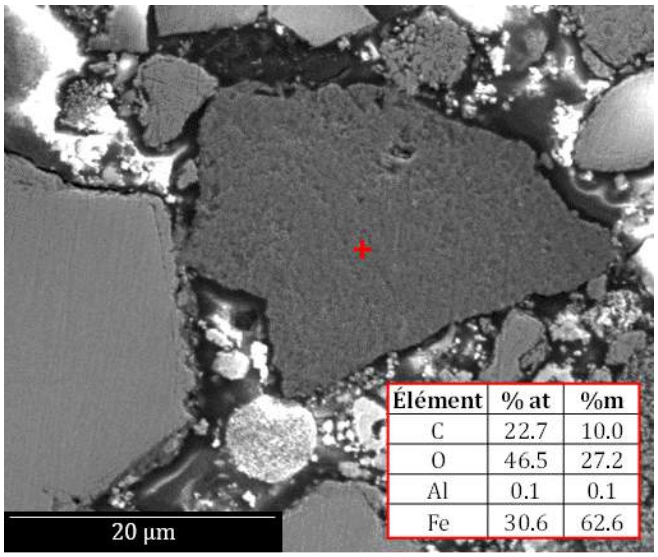


Figure 3.18 Micrographie MEB et analyse EDS correspondante d'une particule attribuée au collecteur de courant de l'anode à base d'acier nickelé et / ou au boitier protecteur de la batterie en acier.

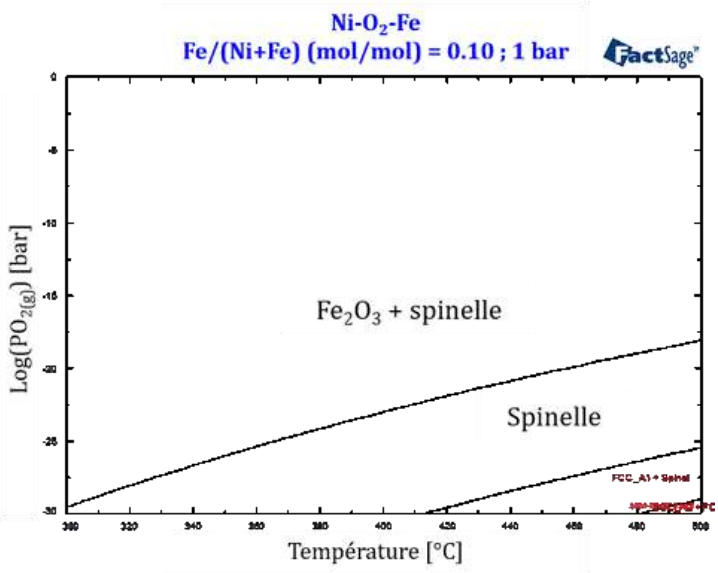


Figure 3.19 Diagramme de phase représentatif du cluster 3 - système ternaire Ni-O_2-Fe calculé avec le logiciel FactSage pour Fe/(Ni+Fe) = 0.1 mol/mol, -30 bar < log($PO_{2(g)}$) < -20 et 300 °C < T < 500 °C

III.2.3 Proposition d'un schéma de transformation de phases

En s'appuyant sur l'ensemble des résultats de caractérisation, un schéma de transformation des composants de batteries Ni-MH, tenant compte de l'impact du vieillissement des batteries et de l'étape de prétraitement thermique, est proposé sur la Figure 3.20. Ainsi, comme schématisé sur la Figure 3.20) a) les filaments de nickel métallique qui composent le collecteur de courant de la cathode sont légèrement oxydés pendant le prétraitement thermique des batteries, tandis que (b) les particules de masse active de la cathode sont complètement déshydratées en NiO. La Figure 3.20) c) représente les particules de *mischmetal* dont est constituée la masse active de l'anode, qui sont, d'une part, pulvérisées au cours des cycles de charge – décharge de la batterie, ce qui diminue la taille des particules et augmente la surface de contact avec l'électrolyte. D'autre part, un cyclage prononcé en milieu alcalin provoque la corrosion des particules en surface par diffusion à l'état solide des Terres Rares du cœur des particules vers la surface : une couche d'alliage métallique (Ni,Co) appauvrie en Terres Rares se forme, recouverte d'aiguilles d'hydroxydes de Terres Rares. Ensuite, lors du traitement thermique des batteries sous air sans apport d'oxygène, les hydroxydes sont transformés en oxydes de Terres Rares ; une partie de l'alliage (Ni,Co) est oxydé en monoxyde, qui se fissure à cause de changements de volumes de maille conséquents. Enfin, comme indiqué sur la Figure 3.20) d), le collecteur de courant de l'anode constitué d'un feuillard d'acier nickelé est également oxydé lors de la thermolyse.

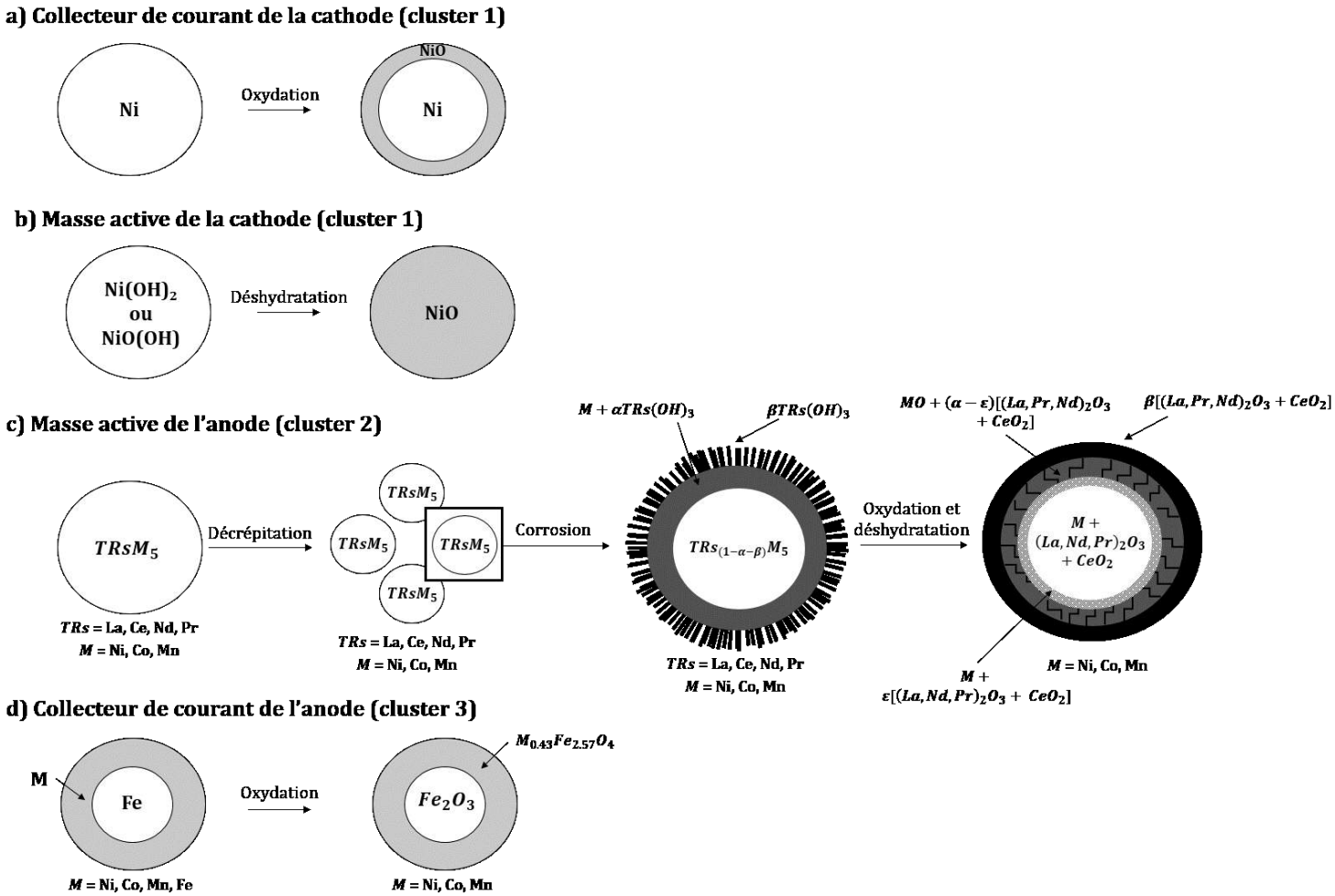


Figure 3.20 Proposition d'un schéma de transformation de phases des différents composants de batteries Ni-MH au cours du vieillissement puis du prétraitement thermique en vue du recyclage : (a) collecteur de courant de la cathode, (b) masse active de la cathode, (c) masse active de l'anode et (d) collecteur de courant de l'anode.

De manière globale, nous avons également déduit la proportion des phases identifiées au sein de la fraction 0 – 100 µm de la Black Mass issue de batteries cylindriques. En effet, d'après les résultats indiqués sur la Figure 3.11, nous pouvons considérer que (i) le nickel est réparti dans les 3 clusters, (ii) les Terres Rares se trouvent uniquement dans le 2ème cluster (99,5 % du La, 99,4 % du Ce, 98,6 % du Nd, 92,0 % du Pr), (iii) le Co et Mn sont présents dans le 2ème et le 3ème cluster (92,9 % du Co et 98,9% du Mn) et (iv) le Fe se trouve uniquement dans le 3ème cluster (92,3 %). A partir du bilan matière de composition obtenu par ICP-OES et de l'attribution des phases selon le schéma proposé sur la Figure 3.20, la proportion massique [%mas] des phases majoritaires qui en résulte est détaillée dans le Tableau 3.5.

Phase	%mas
Ni	3,55
NiO	3,46
La_2O_3	9,84
Pr_2O_3	0,51
Nd_2O_3	1,89
CeO_2	5,34
(Ni,Co,Mn)	27,43
(Ni,Co,Mn)O	23,28
Fe_2O_3	2,60
$(Ni, Co, Mn)_{0.43}Fe_{2.57}O_4$	9,03

Tableau 3.5 Proportion [%mas] des différentes phases identifiées au sein de la fraction 0 - 100 µm de la Black Mass issue de batteries cylindriques et respectant l'analyse élémentaire de la poudre.

III.3 Transposition de la méthode aux autres échantillons de BM

Le travail de caractérisation mis en œuvre sur la fraction 0 – 100 µm de la Black Mass issue de batteries cylindriques a permis *in fine* de catégoriser les particules en trois groupes en fonction de leur composition élémentaire, d'attribuer ces groupes à des composants spécifiques de batteries Ni-MH, de proposer un schéma de transformation de phases desdits composants, et de déterminer la proportion des différentes phases au sein de l'échantillon. Il s'agit à présent de déterminer si la coupe granulométrique et le type de batterie (cylindrique vs. prismatique) influent sur la composition chimique globale de la poudre, la nature et la proportion des phases identifiées.

III.3.1 Influence de la granulométrie et du type de batterie

Les fractions 100 – 250 µm et 250 – 600 µm de la Black Mass issue de batteries cylindriques et les fractions 0 – 100 µm, 100 – 250 µm et 250 – 600 µm de la Black Mass issue de batteries prismatiques ont été caractérisées par diffraction laser, adsorption d'azote, pycnométrie, ICP-OES, analyse élémentaire (carbone et oxygène), DRX sur poudre et susceptibilité magnétique. Les résultats sont comparés à ceux obtenus obtenus pour l'échantillon de référence.

En revanche, aucune mesure µ-sonde n'a été effectuée sur ces autres échantillons de Black Mass, étant donné que nous avons pu attribuer les particules de l'échantillon de référence à des composants spécifiques de la batterie : il a donc été supposé que les types de phases soient identiques pour les autres échantillons, et que seule la proportion de ces phases change.

Comme indiqué sur la Figure 3.21, les distributions granulométriques des fractions > 100 µm des batteries cylindriques sont monomodales et reserrées (*C.V.* < 0,45 calculés selon l'équation (3.5)) ce qui indique un tamisage efficace. La séparation par tamisage semble avoir été moins efficace sur la fraction 100 – 250 µm des batteries prismatiques étant donné la distribution bi-modale à 12,7 µm et 186 µm. Bien que le comportement des deux géométries de batterie semble identique par rapport au tamisage, les différences de diamètres moyens en masse d_{43} montrent que les fractions de batteries prismatiques sont constituées de particules légèrement plus fines que celles des batteries cylindriques.

Type de batteries	Tamisage	Dv(10) [µm]	Dv(50) [µm]	Dv(90) [µm]	D_{mode} [µm]	D_{43} [µm]	C.V.
Cylindriques	0-100 µm	5.5	23.5	79.2	24.1	32.9	1.01
	100-250 µm	96.2	181	301	186	176.2	0.45
	250-600 µm	273	490	810	454	477.9	0.43
Prismatiques	0-100 µm	3.5	16.9	64.0	16.4	24.8	1.03
	100-250 µm	6.51	139	285	186	130.6	0.76
	250-600 µm	266	464	762	454	455.4	0.42

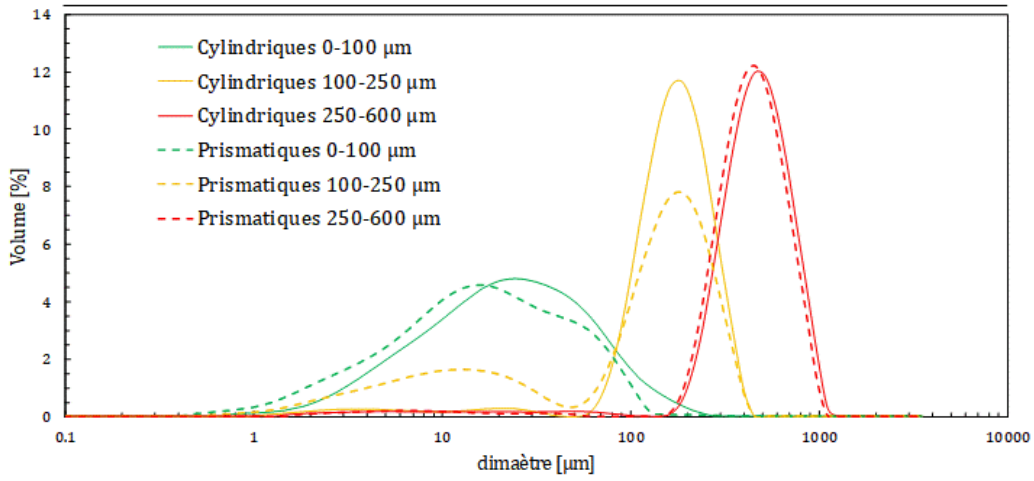


Figure 3.21 Distributions granulométriques de l'ensemble des échantillons de Black Mass obtenues en voie humide

Les fractions 100 – 250 µm et 250 – 600 µm des batteries cylindriques ont été analysées par adsorption d'azote et pycnométrie hélium, afin de déterminer, respectivement, la surface spécifique (méthode BET) et la densité des poudres. Les résultats sont comparés à ceux obtenus pour l'échantillon de référence dans le Tableau 3.6. On constate des masses volumiques relativement identiques, et une diminution des surfaces spécifiques BET avec l'augmentation de la taille de la fraction. En outre, les surfaces spécifiques ont été recalculées à partir des distributions granulométriques [%vol] obtenues par diffraction laser (DL) et des densités, en

faisant l'hypothèse de particules sphériques lisses ayant une masse volumique homogène. Dès lors, on remarque que les ratios des surfaces spécifiques recalculées à l'aide des mesures par DL sont largement inférieurs à ceux obtenus par BET. Ainsi, la surface spécifique BET de la fraction 100 – 250 µm vaut 0,87 fois celle de la fraction 0 – 100 µm, contre 0,12 fois lorsqu'elle est recalculée à l'aide des mesures par DL. De même, la surface spécifique de la fraction 250 - 600 µm vaut 0,64 fois celle de la fraction 0 – 100 µm d'après les mesures BET, contre 0,03 fois par les mesures par DL. Ces résultats indiquent que, sans tenir compte de facteurs de forme et de la porosité initiale des particules, les surfaces spécifiques calculées avec l'hypothèse de sphères lisses sont erronées, et ce d'autant plus avec l'augmentation de la taille de la fraction tamisée.

Type de batteries	Tamisage	Masse volumique [g/m^3]	Surface spécifique BET [m^2/g]	Ratio des surfaces BET	Surface spécifique DL recalculée [m^2/g]	Ratio des surfaces DL	Ratio BET/ DL
Cylindrique	0-100 µm	5,11	7,18	1,00	0,143	1,00	50
	100-250 µm	4,87	6,22	0,87	0,015	0,12	363
	250-600 µm	5,02	4,59	0,64	0,005	0,03	921

Tableau 3.6 Comparaison des masses volumiques [m^3/g], surfaces spécifiques mesurées avec la méthode BET [m^2/g] et surfaces spécifiques recalculées à partir des mesures de diffraction laser (DL) [m^2/g] pour les différentes fractions de Black Mass issues de batteries cylindriques.

Les bilans élémentaires [%m] pour l'ensemble des fractions obtenus par ICP-OES et analyses élémentaires sont détaillés dans le Tableau 3.7. Il est intéressant de remarquer que la teneur globale en nickel varie très peu pour toutes les fractions (42,4 – 45,0 %m). Pour un type de batterie donné, les teneurs en oxygène restent relativement équivalentes pour les différentes fractions granulométriques. Des teneurs en oxygène légèrement plus élevées pour les Black Mass issues de batteries prismatiques (15,4 – 16,2 %m) que pour celles issues de batteries cylindriques (13,1 – 14,1 %m) pourraient indiquer une plus forte oxydation des particules, provoquée par une corrosion plus avancée (cycles de charge – décharge plus longs, électrolyte alcalin plus concentré) et / ou d'une oxydation différente lors du traitement thermique. L'hypothèse d'un électrolyte alcalin plus concentré pour les batteries prismatiques est appuyée par des teneurs en K environ deux fois plus élevées. Les teneurs totales en Terres Rares (La, Ce, Nd, Pr) sont comprises entre 14.8 – 15.9 %m pour les fractions issues de batteries cylindriques, tandis que pour celles issues de batteries prismatiques les teneurs augmentent de 11,6 %m à 12,3 %m puis 17,8 %m avec l'augmentation de la coupe granulométrique.

Eléments	Composition chimique [%m]					
	Batteries cylindriques			Batteries prismatiques		
	0 – 100 µm	100 – 250 µm	250 – 600 µm	0 – 100 µm	100 – 250 µm	250 – 600 µm
Al	0,85	0,79	0,76	1,03	1,07	1,15
Cd	0,83	0,73	0,55	0,31	0,26	0,12
Co	5,45	4,55	4,62	4,75	3,79	2,42
Cu	0,51	1,16	2,77	0,11	0,15	0,22
Fe	2,90	4,43	4,11	1,21	1,51	1,57
K	2,17	2,40	2,19	4,36	4,25	3,64
Li	0,13	0,11	0,09	0,09	0,08	0,06
Mn	2,37	2,11	2,17	1,97	2,02	2,66
Na	< limite de détection	0,57	0,54	0,36	0,35	0,39
Zn	1,56	1,12	0,96	0,68	0,56	0,41
Ni	44,98	42,40	43,80	44,94	44,48	43,70
La	8,72	8,75	9,11	7,42	8,01	11,79
Ce	5,02	3,86	4,08	2,87	2,99	4,23
Nd	1,68	1,81	1,49	1,05	1,03	1,34
Pr	0,45	0,40	0,42	0,29	0,30	0,42
O	13,1	14,1	13,80	16,20	16,20	15,40
C	2,83	3,20	1,58	5,05	4,42	2,84
Total	93,65	92,50	93,04	92,68	91,49	92,34

Tableau 3.7 Comparaison des bilans de composition chimique [%m] de l'ensemble des fractions de Black Mass obtenus par ICP-OES et analyse élémentaire (carbone et oxygène).

Les diffractogrammes représentés sur la Figure 3.22 mettent en évidence les phases Ni, NiO, CeO_2 et graphite pour l'ensemble des fractions. La phase minoritaire d'oxalate d'aluminium $Al_2(C_2O_4)_3$ présente pour les fractions issues de batteries cylindriques n'a pas été identifiée dans celles issues de batteries prismatiques. Il est probable que cette phase provienne du boitier protecteur contenant les électrodes ; or, les batteries prismatiques provenant de VHE sont préalablement démantelées pour séparer notamment l'enceinte protectrice des cellules.

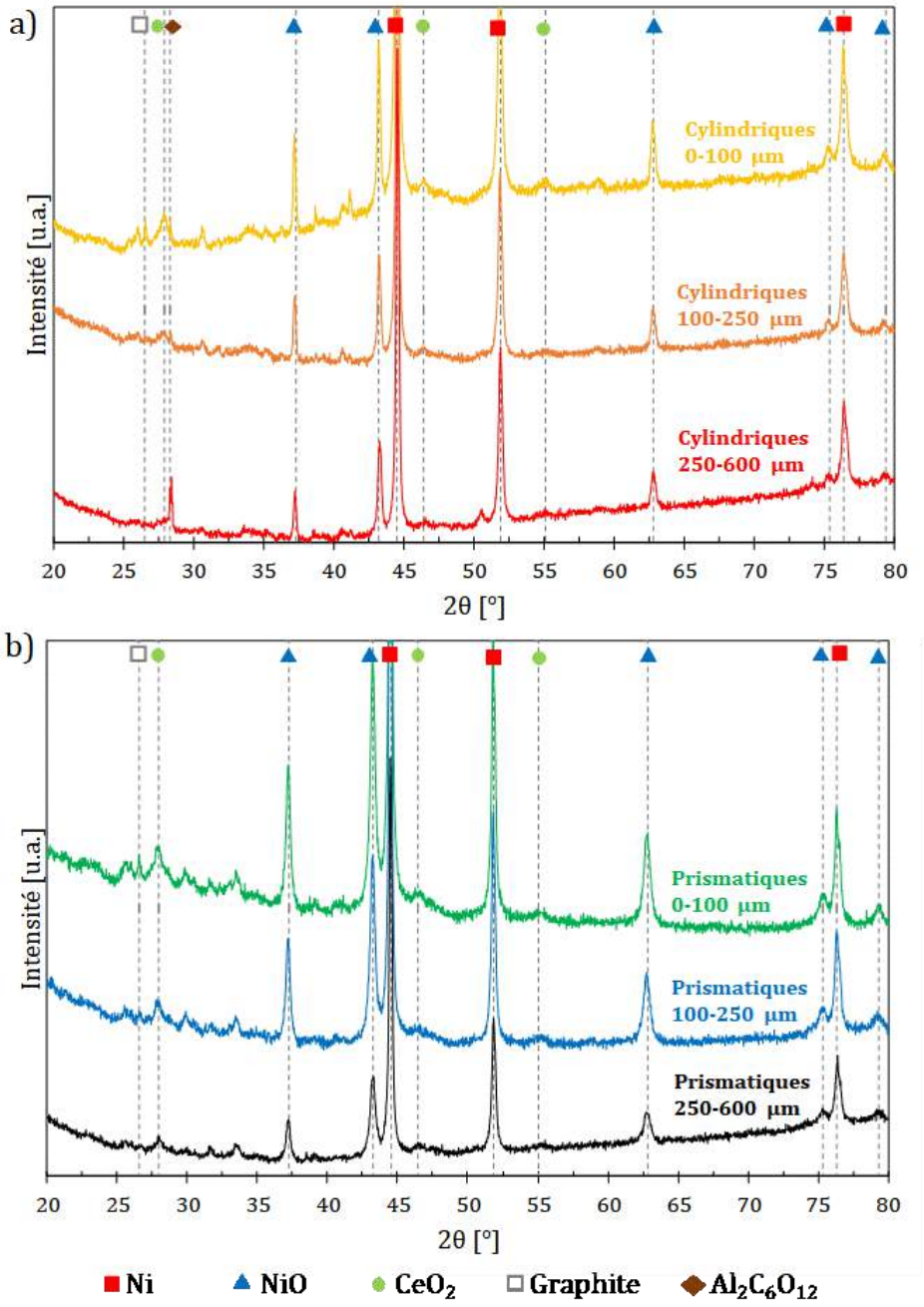


Figure 3.22 Diffractogrammes des fractions de Black Mass issues de (a) batteries cylindriques et (b) batteries prismatiques, obtenus par DRX sur poudre.

Les mesures de susceptibilité magnétique (Figure 3.23) montrent que, pour un type de batterie donné, toutes les fractions présentent des points d'inflexions aux mêmes températures de transition. Pour les fractions issues de batteries cylindriques, les phases Ni (≈ 360 °C [127]), alliages Ni-Co ou Ni-Fe (≈ 400 °C [128]), d'un oxyde de cérium dopé au coblat de type $Ce_xCo_{1-x}O_2$ avec $0 < x < 0{,}05$ ($467 < T_C < 600$ °C [129]) et ferrites de nickel $Ni_xFe_{3-x}O_4$ avec $0 \leq x \leq 1$ (517 – 570 °C [130]) sont identifiables. En revanche, les transitions magnétiques des fractions issues de batteries prismatiques ont uniquement été attribuées à Ni et aux alliages Ni-Co ou Ni-Fe.

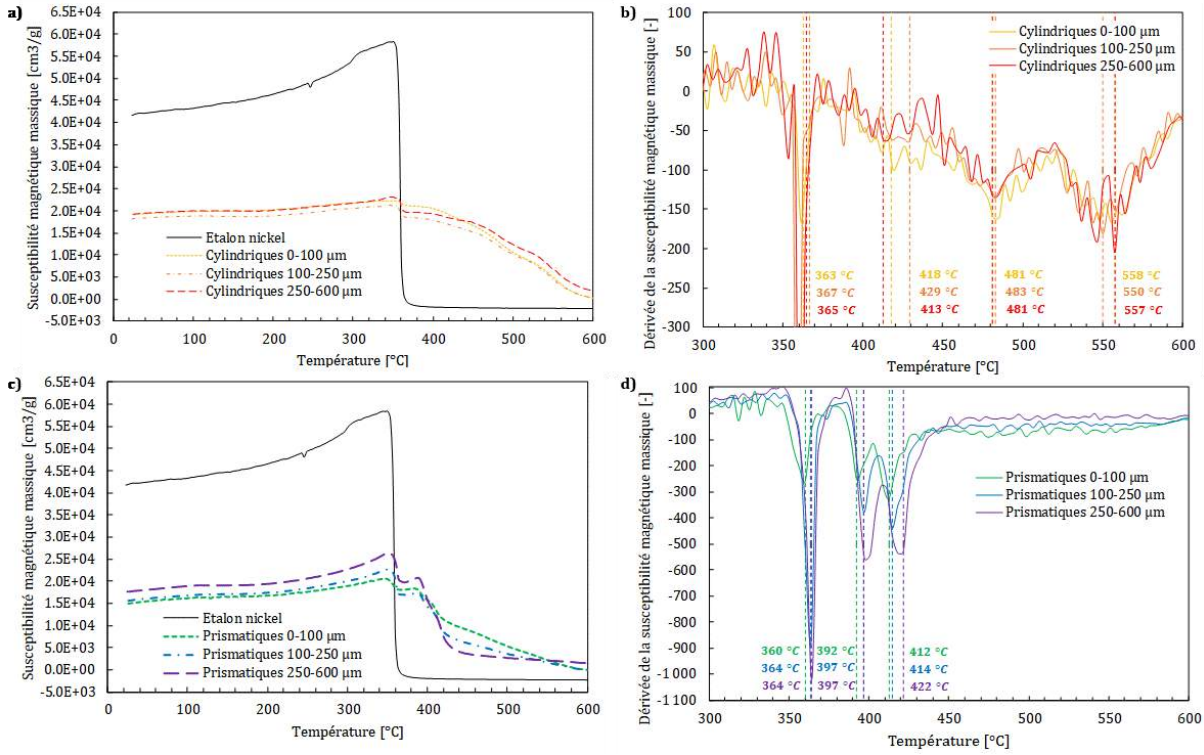


Figure 3.23 Courbes thermomagnétiques χ-T de chauffage et dérivées correspondantes des fractions de Black Mass issues de (a, b) batteries cylindriques et (c, d) batteries prismatiques.

Les résultats de la quantification de la teneur en nickel métallique au sein des échantillons sont détaillés dans le Tableau 3.8. En comparant le rapport des ratios entre la teneur en nickel métallique [%m] et la teneur globale en Ni [%m] (Tableau 3.7) des différents échantillons, deux tendances se dégagent. D'une part, pour une granulométrie donnée, la Black Mass issue de batteries prismatiques contient environ 2 fois plus de nickel métallique que celle issue de batteries cylindriques. D'autre part, pour un type de batterie donné, la fraction 250 – 600 µm contient environ 3 fois plus de nickel métallique que la fraction 0 – 100 µm, et la fraction 100 – 250 µm 2 fois plus. Sachant que le nickel métallique pur identifié par susceptibilité magnétique a été attribué au collecteur de courant de la cathode constitué de filaments de nickel, des comportements différents lors du broyage et du tamisage en fonction de la géométrie des batteries pourraient expliquer ces tendances.

Type de batteries	Teneur en nickel métallique [%m] des différentes fractions		
	0 – 100 µm	100 – 250 µm	250 – 600 µm
Cylindriques	2,16 ± 0,03	4,41 ± 0,02	6,50 ± 0,03
Prismatiques	4,63 ± 0,03	9,86 ± 0,03	12,66 ± 0,02

Tableau 3.8 Quantification de la teneur en nickel métallique [%m] dans les différentes fractions de Black Mass obtenue à partir des courbes thermomagnétiques de chauffage.

En effet, certains filaments métalliques sont visibles à l'œil nu dans les fractions 250 – 600 µm. Les travaux de Porvali et coll. [32] indiquent que les fibres issues des collecteurs de courant ont tendance à s'agglomérer lors du tamisage. De plus, la masse active de la cathode constituée de particules sphériques de $Ni(OH)_2$ et NiO(OH) devient très friable après le traitement thermique et facilement détachable des feuillets collecteurs de courant. Ces deux explications suggèrent qu'il serait logique de retrouver moins de NiO et plus de Ni (donc un ratio Ni:NiO plus élevé) au sein du 1er cluster pour les plus grosses fractions. En parallèle, la proportion des clusters est susceptible de changer à cause du tamisage, ce qui pourrait contrebalancer la remarque précédente : le ratio Ni:NiO dans le 1er cluster reste inchangé, mais la proportion des particules attribuées au 1er cluster augmente.

III.3.2 Limitations de la méthode

L'avantage de la méthode de caractérisation établie sur l'échantillon de référence (la fraction 0 – 100 µm issue de batteries cylindriques) est d'avoir permis de grouper les particules en familles de composition semblables et de relier les phases identifiées à des composants de batterie. Il est probable que les composants, et donc le type de phases, soient identiques pour les autres échantillons de Black Mass, et que seule la proportion de ces phases change. Toutefois, il est difficile de prévoir de quelle manière la répartition des phases varie, notamment à cause des deux effets antagonistes du tamisage que nous venons de mettre en évidence. Il est donc difficile de savoir dans quelle mesure l'augmentation de la teneur en nickel métallique observée pour les autres échantillons provient d'un enrichissement du 1er cluster en nickel métallique et / ou de l'augmentation de la proportion des particules attribuées au 1er cluster. Pour pallier cette problématique, l'idéal aurait été de pouvoir réaliser *a minima* une cartographie élémentaire par µ-sonde électronique sur chaque type d'échantillon. Malgré des coûts et des temps d'analyse conséquents pour effectuer une cartographie, l'outil de traitement statistique développé permet de catégoriser rapidement les particules *a posteriori* et donne accès à de nombreuses informations clés (composition et proportion des clusters, taux d'oxydation, …).

A défaut de cartographies µ-sonde systématiques, nous avons tenté de mettre au point une méthode globale dans l'objectif de déterminer, pour l'ensemble des échantillons, (i) la proportion [%] du nickel attribuée au 1er et au 2ème cluster, (ii) la proportion [%mol] du nickel sous forme métallique et oxydée dans chacun de ces clusters, et (iii) les teneurs massiques [%mas] des phases majoritaires au sein des poudres de Black Mass. L'intérêt de cette méthode est de chercher à se baser sur un nombre réduit de paramètres décrivant les échantillons : la composition chimique

obtenue par ICP-OES, l'analyse élémentaire de la teneur en oxygène, et la quantification de la teneur en nickel métallique par susceptibilité magnétique.

La méthode proposée se fonde sur les hypothèses suivantes :

- Les phases identifiées sur l'échantillon de référence sont considérées identiques pour les autres échantillons de Black Mass, car attribuées à des composants spécifiques de la batterie ;
- Comme détaillé sur la Figure 3.24, le 1er cluster est constitué d'un mélange des phases Ni et NiO. La teneur en Ni dans le 1er cluster correspond à la teneur en nickel métallique quantifiée par susceptibilité magnétique ;
- Le 2ème cluster contient la totalité des Terres Rares (dosée par ICP-OES) qui sont entièrement oxydées, ainsi qu'un alliage métallique (Ni,Co,Mn) qui est partiellement oxydé sous forme (Ni,Co,Mn)O (Figure 3.24). Dans ce 2ème cluster, le ratio (Ni,Co,Mn)/(La,Ce,Nd,Pr) = 5, ce qui correspond au ratio dans les particules initiales de *mischmetal* de type AB_5, et ce ratio est considéré comme invariant pour l'ensemble des échantillons. La totalité du Co et Mn dosée par ICP-OES est attribuée au 2ème cluster. De plus, nous avons considéré que Ni, Co et Mn dans le 2ème cluster présentent le même taux d'oxydation, dans la phase (Ni,Co,Mn)O.
- Le 3ème cluster est uniquement composé de Fe_2O_3, ce qui correspond à la totalité du Fe dosée par ICP-OES (Figure 3.24) ;
- Enfin, comme indiqué sur la Figure 3.24, un hypothétique 4ème cluster est constitué des autres éléments minoritaires dosés par ICP-OES, qui ont été considérés sous leur forme oxydée la plus stable dans la gamme de température de la thermolyse.

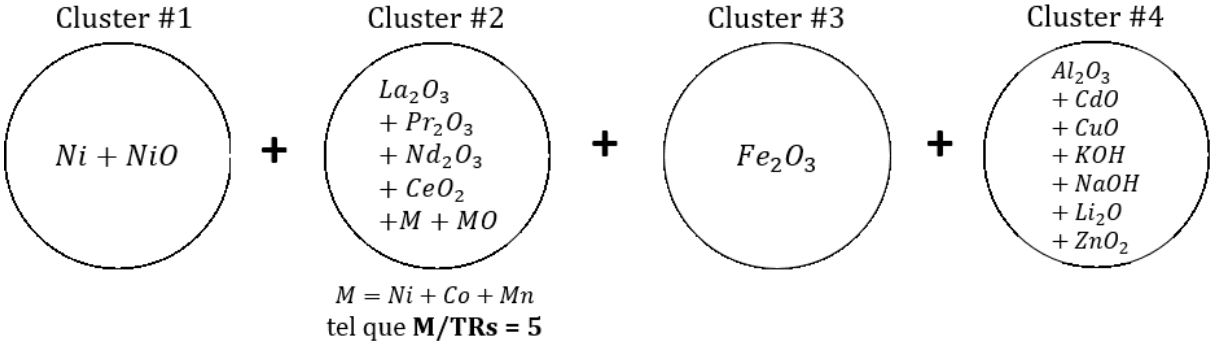


Figure 3.24 Hypothèse sur la répartition des phases au sein des différents clusters pour l'ensemble des échantillons de Black Mass, permettant la mise en œuvre de la méthode « bilan oxygène ».

L'ensemble de ces hypothèses permet alors de déterminer la teneur en oxygène dans la phase (Ni,Co,Mn)O du 2ème cluster par « bilan oxygène » : en soustrayant la teneur en oxygène attribué aux phases oxydées autre que (Ni,Co,Mn)O à la teneur globale en oxygène dans l'échantillon (déterminée par analyse élémentaire).

Dans un premier temps, les résultats obtenus sur l'échantillon de référence par la méthode « bilan oxygène » sont comparés avec ceux déduits du traitement statistique de la cartographie µ-sonde. Comme indiqué dans les Tableau 3.9 et Tableau 3.10, les deux techniques infèrent des résultats très différents. La méthode « bilan oxygène » indique que, pour la fraction 0 – 100 µm de la Black Mass issue de batteries cylindriques, le nickel est équitablement réparti entre le 1er et le 2ème cluster, contrairement aux résultats de la cartographie qui attribuent 14,9 % du nickel au 1er cluster, 84,3 % au 2ème cluster et 0,8 % au 3ème cluster (Figure 3.11). De plus, le taux d'oxydation du nickel dans le 1er cluster est nettement plus élevé avec la méthode « bilan oxygène » qu'à l'issue du traitement de la cartographie (90,4 %mol contre 41,0 %mol). A l'inverse, la méthode « bilan oxygène » indique que davantage de nickel est sous forme métallique dans le 2ème cluster par rapport au traitement de la cartographie (91,0 %mol contre 40,0 %mol). Par conséquent, les teneurs massiques globales de $Ni_{(s)}$, NiO, (Ni,Co,Mn) et (Ni,Co,Mn)O dans la poudre détaillées dans le Tableau 3.10 sont très différentes en fonction de la méthode utilisée.

Proportion calculée	**Méthode**	
	Traitement statistique de la cartographie µ-sonde	**Bilan oxygène**
Nickel attribuée au 1er cluster	14,9 %	49,2 %
Nickel attribuée au 2ème cluster	84,3 %	50,8 %
Nickel sous forme métallique dans le 1er cluster	59 %mol	9,6 %mol
Nickel sous forme oxydée dans le 1er cluster	41 %mol	90,4 %mol
Nickel sous forme métallique dans le 2ème cluster	60 %mol	91,0 %mol
Nickel sous forme oxydée dans le 2ème cluster	40 %mol	9,0 %mol

Tableau 3.9 Comparaison de la proportion du nickel attribuée au 1er et 2ème cluster et du taux d'oxydation du nickel dans ces deux clusters pour l'échantillon de référence (fraction 0 – 100 µm de la Black Mass issue de batteries cylindriques) tels que déterminés par le traitement statistique de la cartographie µ-sonde et par la méthode « bilan oxygène ».

Phase	**Proportion des phases [%mas]**	
	D'après le traitement statistique de la cartographie µ-sonde	**D'après le bilan oxygène**
Ni	3,5	2,2
NiO	3,5	20,3
La_2O_3	9,8	9,8
Pr_2O_3	0,5	0,5
Nd_2O_3	1,9	1,9
CeO_2	5,3	5,3
(Ni,Co,Mn)	27,4	28,1
(Ni,Co,Mn)O	23,3	2,8
Fe_2O_3	2,6	4,4
$(Ni, Co, Mn)_{0.43}Fe_{2.57}O_4$	9,0	-
Al_2O_3, CdO, CuO, KOH, NaOH, Li_2O, ZnO_2	-	16,2
Total	86,8	91,6

Tableau 3.10 Proportions massiques [%mas] des phases majoritaires au sein de l'échantillon de référence (fraction 0 – 100 µm de la Black Mass issue de batteries cylindriques)) tels que déterminés par le traitement statistique de la cartographie µ-sonde et par la méthode « bilan oxygène ».

De nombreuses sources d'incertitudes peuvent expliquer ces différences. La méthode « bilan oxygène » est très sensible au ratio molaire M/TRs dans le 2ème cluster : il est probable que ce ratio soit différent de 5 à cause des phénomènes de corrosion et d'oxydation des particules de *mischmetal*, et qu'il varie en fonction de la géométrie des batteries (prismatiques et cylindriques). De plus, la quantité d'oxygène contenue dans les phases dont les éléments non pas été analysés par ICP (Ti, Zr, Cr, V, Mg, Y, Sm) n'a pas été prise en compte dans le bilan oxygène. Afin d'affiner la méthode par « bilan oxygène », il serait alors souhaitable de boucler le bilan de composition par ICP, ainsi que de quantifier plus précisément la teneur des phases métalliques autre que le nickel pur (alliages de Ni, Co, Mn) par susceptibilité magnétique.

Malgré ces biais de calcul, la méthode « bilan oxygène » permet de proposer la représentation la plus aboutie de la répartition des phases pour l'ensemble des échantillons de Black Mass. Comme indiqué sur les Tableau 3.11 et Tableau 3.12, la répartition globale du nickel entre le 1er et 2ème cluster est relativement peu sensible à la géométrie de la batterie et à la fraction tamisée : le nickel est équitablement réparti entre ces deux clusters pour la plupart des échantillons, à part pour la fraction 250 – 600 µm de la Black Mass issue de batteries prismatiques (Tableau 3.11). Par conséquent, étant donné que la quantité de nickel métallique (déterminée par susceptibilité magnétique) attribuée à $Ni_{(s)}$ dans le 1er cluster augmente avec la fraction tamisée, la teneur massique [%mas] globale de NiO dans les échantillons diminue avec l'augmentation de la fraction tamisée. Selon la méthode par « bilan oxygène », le 1er cluster de la fraction 250 – 600 µm de la Black Mass issue de batteries prismatiques est même exempt d'oxyde de nickel. Autrement dit, les résultats suggèrent que la plus grosse fraction de la Black Mass issues de batteries prismatiques ne contient pas de particules provenant de la masse active de la cathode. Par ailleurs, comme précisé sur le Tableau 3.12, la quantité de (Ni,Co,Mn)O dans les poudres augmente considérablement avec la fraction tamisée pour une géométrie de batterie donnée, et les batteries prismatiques contiennent davantage de (Ni,Co,Mn)O que les batteries cylindriques pour une fraction équivalente.

Proportion calculée	Batteries cylindriques			Batteries prismatiques		
	0 – 100 µm	100 – 250 µm	250 - 600 µm	0 – 100 µm	100 – 250 µm	250 - 600 µm
Nickel attribuée au 1er cluster	49,2 %	42,7 %	43,4 %	60,9 %	55,1 %	26,5 %
Nickel attribuée au 2ème cluster	50,8 %	57,3 %	46,6 %	39,1 %	44,9 %	73,5 %
Nickel sous forme métallique dans le 1er cluster	9,6 %mol	24,4 %mol	34,2 %mol	16,9 %mol	40,2 %mol	100,0 %mol
Nickel sous forme oxydée dans le 1er cluster	90,4 %mol	75,6 %mol	65,8 %mol	83,1 %mol	59,8 %mol	0,0 %mol
Nickel sous forme métallique dans le 2ème cluster	91,0 %mol	66,5 %mol	63,0 %mol	41,5 %mol	16,0 %mol	18,0 %mol
Nickel sous forme oxydée dans le 2ème cluster	9,0 %mol	33,5 %mol	37,0 %mol	58,5 %mol	84,0 %mol	82,0 %mol

Tableau 3.11 Comparaison de la proportion du nickel attribuée au 1er et 2ème cluster et du taux d'oxydation du nickel dans ces deux clusters pour l'ensemble des échantillons de Black Mass, tels que déterminés par la méthode « bilan oxygène ».

%mas	Batteries cylindriques			Batteries prismatiques		
	0 – 100 µm	100 – 250 µm	250 - 600 µm	0 – 100 µm	100 – 250 µm	250 - 600 µm
Ni	2,2	4,4	6,5	4,6	9,9	12,7
NiO	20,3	13,7	12,5	22,7	14,6	0,0
La_2O_3	9,8	10,3	10,7	8,7	9,4	13,8
Pr_2O_3	0,5	0,5	0,5	0,3	0,3	0,5
Nd_2O_3	1,9	2,1	1,7	1,2	1,2	1,6
CeO_2	5,3	4,7	5,0	3,5	3,7	5,2
(Ni,Co,Mn)	28,1	20,6	19,9	10,1	4,1	6,7
(Ni,Co,Mn)O	2,8	10,4	11,7	14,2	21,7	30,5
Fe_2O_3	4,4	6,3	5,9	1,7	2,2	2,2
Autres oxydes	16,2	15,2	14,2	17,0	15,4	12,4

Tableau 3.12 Comparaison des proportions massiques [%mas] des phases majoritaires au sein des différents échantillons de Black Mass, tels que déterminés par la méthode « bilan oxygène » (autres oxydes = Al_2O_3, CdO, CuO, KOH, NaOH, Li_2O, ZnO_2.

III.4 Conclusion

La fraction 0 – 100 µm issue de batteries cylindriques a servi de référence pour des caractérisations approfondies, afin de déterminer les propriétés physico-chimiques globales de la poudre de Black Mass. D'un point de vue physique, les analyses montrent qu'en guise de première approche, la poudre peut être considérée comme étant constituée de particules sphériques (circularité moyenne de 0,94) non poreuses (surface spécifique de 7,18 m^2/g avec un volume poreux total négligeable de 0,016 m^3/g), ayant une masse volumique de 5,11 g/cm^3 et dont la distribution granulométrique est connue (mesurée par diffraction laser). L'ensemble de ces mesures a pu servir de données d'entrée pour modéliser la cinétique de lixiviation de cette fraction. Il faut néanmoins souligner que des écarts très importants ont été constatés entre la surface spécifique de la poudre telle que mesurée par adsorption d'azote (méthode BET) et celle recalculée à partir des mesures de diffraction laser, en faisant l'hypothèse de particules sphériques lisses de masse volumique homogène. En effet, avec ces hypothèses, la surface

spécifique calculée sous-estime grandement la surface spécifique réelle des poudres. Afin de pouvoir recalculer une surface spécifique plus proche de la mesure par adsorption d'azote, il serait alors intéressant de mieux décrire la morphologie des particules en tenant compte de certains facteurs de forme (rugosité, agglomération, porosité).

D'un point de vue chimique, un bilan de composition a été obtenu (ICP-OES, analyses élémentaires carbone et oxygène) et les phases principales ont pu être identifiées, à la fois par DRX sur poudre et par mesure de susceptibilité magnétique. Grâce à cette dernière technique, la teneur en nickel métallique pur au sein de l'échantillon a également été quantifiée.

Le traitement statistique d'une cartographie élémentaire réalisée par µ-sonde électronique sur une section représentative de l'échantillon de référence a permis de (i) catégoriser les particules en trois groupes par rapport à leur composition chimique, (ii) calculer la proportion des particules attribuée à chaque groupe et (iii) déterminer la nature et la proportion des phases au sein de chaque groupe. Ces résultats statistiques ont été confirmés avec des analyses locales par microscopie électronique. En combinant l'ensemble des techniques, il est alors possible de relier les phases identifiées à des composants de batteries et de proposer un schéma de transformation des phases tenant compte à la fois des mécanismes de vieillissement de la batterie (décrépitation, corrosion) et de l'oxydation des particules lors du traitement thermique. En l'occurrence, 85 % des particules dans l'échantillon de référence proviennent de la masse active de l'anode ayant subi des modifications structurelles qui engendrent une morphologie de type cœur-coquille. Le cœur des particules est riche en oxygène et appauvri en Terres Rares, et entouré d'une double couche de corrosion : une couche riche en (Ni,Co) recouvert d'une couche d'oxyde de Terres Rares.

Dans un second temps, d'autres échantillons de Black Mass ont été caractérisés pour évaluer l'influence du tamisage et du type de batterie sur la composition chimique globale de la poudre, la nature et la proportion des phases identifiées. Il est probable que les composants, et donc le type de phases, soient identiques pour les autres échantillons, et que seule la proportion de ces phases change. La composition élémentaire des poudres est relativement équivalente dans la gamme 0 – 600 µm et les mêmes phases ont pu être identifiées pour l'ensemble des échantillons. Les mesures de susceptibilité magnétique montrent d'une part que, pour une granulométrie donnée, la Black Mass issue de batteries prismatiques contient environ 2 fois plus de nickel métallique que celle issue de batteries cylindriques. D'autre part, pour un type de batterie donné, la fraction 250 – 600 µm contient environ 3 fois plus de nickel métallique que la fraction 0 – 100 µm, et la fraction 100 – 250 µm 2 fois plus. Toutefois, avec ces seuls résultats, il reste difficile de savoir dans quelle mesure l'augmentation de la teneur en nickel métallique provient d'un enrichissement du 1er groupe de particules (correspondant aux particules issues de collecteur de courant et de la masse active de la cathode) en nickel métallique et / ou de l'augmentation de la proportion des particules attribuées au 1er groupe.

Afin de tenter de répondre à cette problématique, une méthode globale par « bilan oxygène » a été mise en œuvre en combinant un nombre réduit de paramètres caractérisant les échantillons de Black Mass (composition ICP, teneur globale en oxygène, quantité de nickel métallique). La représentation la plus aboutie des proportions des différentes phases au sein de l'ensemble des échantillons a ainsi pu être proposée. Les résultats indiquent que la réparation globale du nickel entre le 1er et 2ème cluster est relativement peu sensible à la géométrie de la batterie et à la fraction tamisée, et que par conséquent la proportion du nickel sous forme métallique dans le 1er cluster augmente avec la taille de la fraction tamisée pour un même type de géométrie de batterie. Toutefois, des analyses supplémentaires seraient nécessaires pour affiner cette méthode, notamment en visant à encore améliorer le bilan de composition (environ 8 -16 % de la masse n'est pas attribuée dans le bilan actuel) et à quantifier la teneur des phases métalliques autre que le nickel pur (alliages de Ni, Co, Mn) par susceptibilité magnétique.

La caractérisation approfondie de la matière initiale fournit à présent des clés pour une meilleure compréhension des mécanismes à l'œuvre lors de l'étape de lixiviation., qui fait l'objet du chapitre suivant.

CHAPITRE IV.
ÉTUDE DU PROCÉDÉ DE LIXIVIATION

Dans ce quatrième chapitre, une étude paramétrique du procédé de lixiviation a été réalisée afin d'appréhender l'influence de plusieurs paramètres opératoires (température, pH, type d'acide, taille des particules) sur les rendements de dissolution des Terres Rares et du nickel, et de fournir une meilleure compréhension des mécanismes de dissolution. Les données expérimentales obtenues ont permis dans un second temps de mettre en place un modèle thermocinétique semi-prédictif pour déterminer le régime limitant de la dissolution des Terres Rares et du nickel. Une partie des résultats de l'étude paramétrique a fait l'objet de la publication suivante :

M. Zielinski, L. Cassayre, P. Destrac, N. Coppey, G. Garin, B. Biscans, Leaching mechanisms of industrial powders of spent nickel metal hydride batteries in a pilot-scale reactor, ChemSusChem. 4 (2020) 616–628. doi:10.1002/cssc.201902640.

CHAPITRE IV. ÉTUDE DU PROCÉDÉ DE LIXIVIATION..... 125

IV.1 Résultats expérimentaux..... 125

IV.1.1 Lixiviation en milieu chlorhydrique..... 125
IV.1.2 Lixiviation en milieu sulfurique..... 147
IV.1.3 Bilan des essais de lixiviation..... 164

IV.2 Modélisation thermocinétique de la lixiviation en milieu chlorhydrique..... 166

IV.2.1 Hypothèses et données initiales..... 166
IV.2.2 Identification paramétrique sur l'échantillon de référence..... 171
IV.2.3 Modélisation semi-prédictive sur d'autres échantillons..... 182
IV.2.4 Bilan de la modélisation..... 187

CHAPITRE IV. ÉTUDE DU PROCÉDÉ DE LIXIVIATION

IV.1 Résultats expérimentaux

Des campagnes expérimentales ont été réalisées sur le pilote 10 L à la SNAM (dont le dispositif est décrit au paragraphe II.2.1.1 du Chapitre II) afin d'évaluer l'influence de plusieurs paramètres opératoires sur les rendements et cinétiques de lixiviation des éléments contenus dans la Black Mass : température, pH, type d'acide, lavage préalable ou non de la Black Mass, granulométrie et type de batterie. La dissolution de la fraction 0 – 100 µm de la Black Mass issue de batteries cylindriques en milieu chlorhydrique régulée à pH 3 et 40 °C, a servi de référence pour le reste de l'étude paramétrique.

IV.1.1 Lixiviation en milieu chlorhydrique

IV.1.1.1 Choix du domaine de pH d'après les équilibres thermodynamiques

Le choix du domaine de pH s'est basé sur des calculs d'équilibres thermodynamiques du système en milieu chlorhydrique, réalisés à l'aide du logiciel PhreeqC (loi étendue de Debye-Hückel de type b-dot, base de données Thermoddem v1.10.2017). En guise de première approche, étant donné le nombre important de constituants dans la Black Mass, le système a été restreint au système Ni-La-H_2O-HCl sachant que Ni et La sont les éléments majoritaires. Les concentrations molaires totales de La et Ni dans le système (respectivement 1,15 et 0,0965 mol/kgw) sont déduites de la composition de la Black Mass (données du Tableau 3.1), pour un ratio solide-liquide de 15 %. La nature des espèces prédominantes de Ni et La calculées à 40 °C est représentée sur la Figure 4.1 sous forme de diagrammes Eh-pH, avec une liste des phases solides et espèces aqueuses prises en compte. Les mêmes calculs ont été réalisés à 25 et 60 °C.

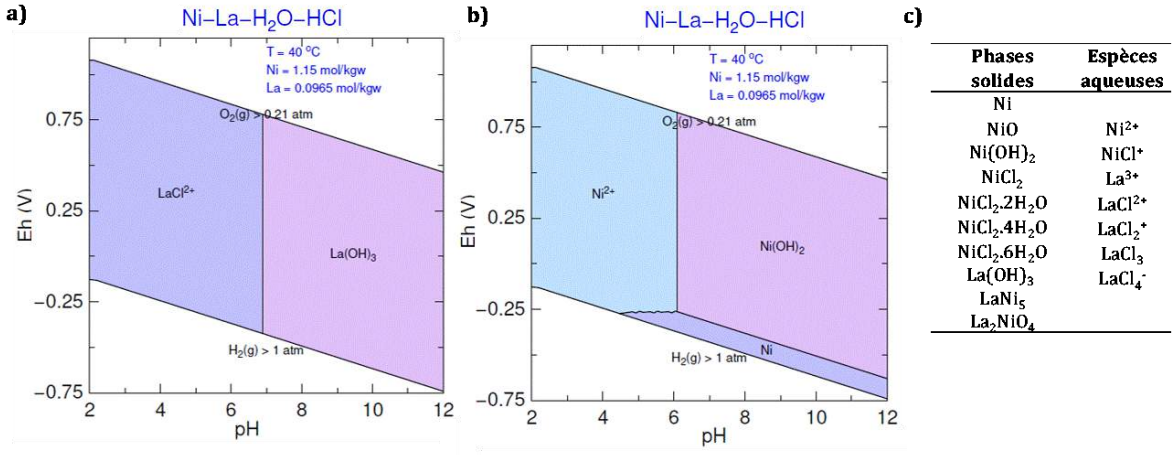


Figure 4.1 Diagrammes Eh-pH calculés avec PhreeqC pour (a) La et (b) Ni, dans le système Ni-La-H_2O-HCl à 40°C, avec [La] = 0.0965 mol/kgw (kgw = kilogrammes d'eau) et [Ni] = 1.150 mol/kgw (ratio S/L = 15 %). (c) liste des phases solides et espèces aqueuses considérées.

Comme indiqué sur la Figure 4.1) a), La n'est jamais stable sous sa forme métallique en milieu aqueux. Pour pH ≤ 6,8 à 40 °C (ou pH ≤ 7,1 à 25 °C, pH ≤ 6,3 à 60°C), La est soluble, majoritaire sous forme $LaCl^{2+}$. Pour des pH plus élevés, La est sous forme d'hydroxyde $La(OH)_3$. En ce qui concerne le nickel (Figure 4.1) b) des pH plus faibles sont requis pour assurer sa solubilisation (pH ≤ 4,2 à 40°C) et Ni^{2+} est l'espèce aqueuse majoritaire, le complexe $NiCl^+$ n'étant présent que dans une moindre mesure. Au-delà de pH 4,2 à 40°C, le nickel métallique est stable et n'est pas oxydé par les ions H^+. Ni(II) est soluble jusqu'à pH 6 puis forme la phase hydroxyde $Ni(OH)_2$ à des pH plus élevés. Il est intéressant de constater que les solides $LaNi_5$ et La_2NiO_4 n'apparaissent pas sur les diagrammes, ce qui implique que les principaux alliages ou solutions solides contenus dans la Black Mass ne sont pas stable d'un point de vue thermodynamique dans les conditions de lixiviation.

Ces calculs préliminaires indiquent que La et Ni sont solubles pour des pH ≤ 4.2 à 40 °C, indépendamment de leur degré d'oxydation initial. Pour 4,2 < pH < 6, La(III) et Ni(II) sont solubles mais le nickel métallique reste stable. Entre 6 < pH < 6,8, La(III) est soluble tandis que tous les degrés d'oxydation du nickel sont sous forme solide. Au-delà de pH 6,8, les deux éléments sont stables sous une forme solide. Ces résultats laissent donc envisager une fenêtre opératoire sélective des conditions de lixiviation, pour lesquelles La est stable en phase aqueuse sous forme $LaCl^{2+}_{(aq)}$, tandis que Ni reste sous forme solide $Ni_{(s)}$ et $Ni(OH)_{2(s)}$. Ainsi, l'influence du pH à 40 °C en milieu chlorhydrique a été étudiée pour une lixiviation régulée à pH 3, 4 et 5,5 où dans le dernier cas, d'un point de vue thermodynamique, le nickel métallique n'est pas oxydable par les ions H^+.

IV.1.1.2 Essai de référence à pH 3 et 40 °C

Deux essais de dissolution sur la fraction 0 – 100 µm de la Black Mass issue de batteries cylindriques en milieu chlorhydrique à pH 3 et 40 °C ont été réalisés afin de juger de la répétabilité. Les temps de prélèvements étaient identiques, le premier essai a été arrêté après 6 h de dissolution, le second après 22 h. Pour chaque temps de prélèvement, un rendement peut donc être calculé entre les rendements des deux essais (calculés selon l'équation (2.3) détaillée au Chapitre II), à part à 22 h où le point expérimental correspond uniquement au rendement obtenu à la fin du second essai. L'évolution de la moyenne des rendements au cours du temps et les écarts associés sont représentés sur les Figure 4.2) a) et b) ; la ligne pointillée verticale correspond au temps de fin d'ajout de la Black Mass (environ 23 min). Hormis pour K et Mn, des écarts relatifs de 3,0 %, en moyenne, sont obtenus sur l'ensemble des rendements de dissolution. De plus, l'évolution du volume d'acide HCl 12 M consommé au cours des deux essais présente des écarts relatifs inférieurs à 3,6 % en moyenne, ce qui atteste d'une bonne répétabilité de l'expérience.

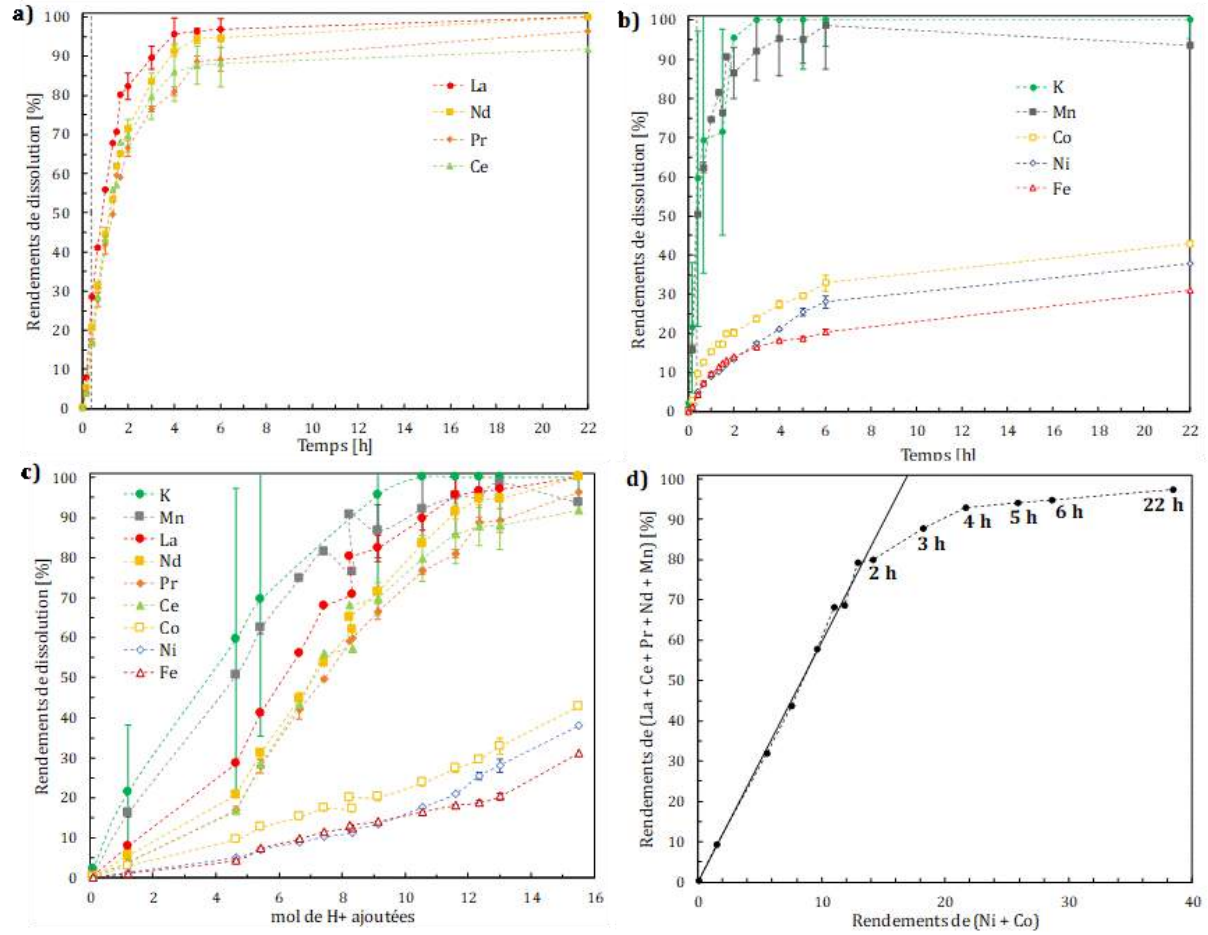


Figure 4.2 Essais de dissolution de la fraction 0 - 100 µm de la Black Mass issue de batteries cylindriques, à pH 3 et 40 °C : rendements moyens et écarts types associés de (a) La, Nd, Pr et Ce, (b) K, Mn, Co, Ni et Fe en fonction du temps, (c) rendements de K, Mn, La, Nd, Pr, Ce, Co, Ni et Fe en fonction du nombre de moles de H^+ ajoutées, (d) rendements de (La + Ce + Nd + Pr + Mn) en fonction des rendements de (Ni + Co).

D'un point de vue purement thermodynamique, la dissolution ne devrait pas être sélective car les phases constitutives de la Black Mass (Ni, NiO, $LaNi_5$ et La_2NiO_4) sont susceptibles de se dissoudre à pH 3 et 40 °C pour former $LaCl^{2+}_{(aq)}$ et $Ni^{2+}_{(aq)}$ (Figure 4.1). Il est possible de comparer les cinétiques de dissolution des différents éléments en exprimant l'évolution des rendements soit en fonction du temps (Figure 4.2) a) et b), soit en fonction du nombre de moles de H^+ ajoutées afin de réguler le pH à la consigne (Figure 4.2) c). Comme indiqué sur la Figure 4.2) a), les Terres Rares (La, Nd, Pr, Ce) présentent un comportement quasi similaire vis-à-vis de la dissolution : un plateau est atteint après environ 6 h, où plus de 97 % du La, 95 % du Nd, 89 % du Pr et 88 % du Ce sont dissous. Ainsi, pour la suite de l'étude paramétrique, seul l'élément La sera considéré pour évaluer le comportement des Terres Rares. Le manganèse semble avoir une cinétique de dissolution comparable à celle des Terres Rares (Figure 4.2) b et c). On constate également qu'en milieu chlorhydrique, l'intégralité du K est solubilisée.

A l'inverse, les cinétiques de dissolution de Ni, Co et Fe sont très similaires mais nettement moins rapides : leurs rendements n'atteignent respectivement que 38 %, 43 % et 31 % après 22 h de traitement, ce qui indique un blocage cinétique de la lixiviation (Figure 4.2) b). Ceci est en cohérence avec plusieurs travaux antérieurs, qui ont montré que les formes métalliques et oxydées du nickel présentent des cinétiques de dissolution lentes en milieu HCl. Ainsi, Petranikova et al. [35] ont démantelé manuellement des batteries Ni-MH usagées n'ayant pas subi de prétraitement thermique, afin de pouvoir étudier séparément la dissolution de la cathode et de l'anode, en milieu HCl régulé à pH 3 à 30 °C. Le nickel contenu dans la cathode est sous forme métallique et hydroxyde : le rendement global du nickel se stabilise à 22 % après 1 h de dissolution. D'autre part, Bellefleur et coll. [52] ont calculé les vitesses de dissolution d'une poudre d'oxyde de nickel en milieu chlorhydrique (pH 3 à 5) jusqu'à 130 °C, et obtiennent une vitesse apparente de dissolution de NiO lente d'environ $k_{app} \approx 10^{-9.7}$ mol/m^2/sec à pH 3 et 50 °C. De plus, comme mentionné au Chapitre I (section I.2.2.1), bien que la dissolution du nickel métallique en milieu chlorhydrique à pH 3 et 40 °C soit thermodynamiquement possible, une surtension anodique d'environ 0.3 V ralentit fortement la cinétique de dissolution. Il est donc probable que, dans les conditions de notre système de lixiviation, le potentiel d'oxydo-réduction ne soit pas suffisant pour assurer une surtension électrochimique nécessaire à une dissolution quantitative du nickel métallique.

Nous avons montré au chapitre précédent (section III.2.2.1) que pour cet échantillon de Black Mass, plus de 92 % des Terres Rares et du Mn sont dans le même groupe de particules, provenant de la masse active de l'anode. La sélectivité de la dissolution peut alors être appréhendée en rapportant les rendements cumulés des Terres Rares et du Mn à chaque prélèvement en fonction de ceux du Ni et Co, les rendements cumulés étant définis selon les équations (4.1) et (4.2).

$$rdmt(La,Ce,Nd,Pr,Mn)_t = 100 * \frac{n(La)_t + n(Ce)_t + n(Nd)_t + n(Pr)_t + n(Mn)_t}{n(La)_{BM} + n(Ce)_{BM} + n(Nd)_{BM} + n(Pr)_{BM} + n(Mn)_{BM}} \quad (4.1)$$

$$rdmt(Ni,Co)_t = 100 * \frac{n(Ni)_t + n(Co)_t}{n(Ni)_{BM} + n(Co)_{BM}} \quad (4.2)$$

Les résultats, représentés sur la Figure 4.2) c), indiquent que le rapport des rendements cumulés est proportionnel jusqu'à 2 h de dissolution, et que pendant cette période la cinétique globale de dissolution des Terres Rares et du Mn est 6.1 fois plus rapide que celle du Ni et Co. En raisonnant en termes de rendements, il pourrait être souhaitable d'arrêter la dissolution après 2 h de traitement à pH 3 et 40 °C afin d'obtenir des conditions de dissolution relativement sélectives : 80 % du La, Ce, Nd, Pr et Mn sont extraits en solution tandis que 87 % du Ni et Co restent dans les insolubles de dissolution. Toutefois, en termes de concentrations, cela correspond à des teneurs relativement équivalentes : 0,17 mol/L de Terres Rares et Mn d'une part, et 0,16 mol/L de Ni et Co d'autre part. Pour des temps de dissolution plus longs, une rupture de pente est observée car les vitesses de dissolution des Terres Rares et du Mn ralentissent contrairement à

celles de Ni et Co qui restent constantes. Après 22 h de lixiviation à pH 3 et 40 °C, le cumul des concentrations des Terres Rares et du Mn équivaut 0,19 mol/L, contre 0,43 mol/L pour les concentrations cumulées de Ni et Co.

Des prélèvements de la suspension (sur filtre Büchner) au cours du temps ont permis de déterminer l'évolution du taux solide-liquide (mesure de la masse et de la densité du liquide, et de la masse humide et sèche du solide) et de la composition chimique des insolubles après minéralisation, et ainsi d'établir des bilans matière par élément. Ce bilan élémentaire est établi ajoutant la quantité de l'élément contenue dans la phase liquide à celle contenue dans la phase solide, puis à comparer cette valeur à la quantité de l'élément introduite initialement dans le réacteur. Les mesures montrent que le ratio solide-liquide de la suspension passe de 15 % initialement, à 10,6 % après 1 h de traitement, 7,7 % après 3 h et 5,8 % après 22 h. Les bilans élémentaires des principaux constituants sont représentés sur la Figure 4.3 et bouclent globalement très bien (+/- 10 %mol d'erreur pour tous les éléments). D'un point de vue méthodologique, ces résultats montrent donc que les analyses de la concentration des jus suffisent à établir un bilan élémentaire, aux incertitudes de mesure près. En outre, les insolubles après 1 h, 3 h et 22 h de dissolution ont été caractérisées par DRX sur poudre : les analyses mettent en évidence la présence des phases Ni, NiO et graphite, ce qui démontre que les phases à la fois métalliques et oxydées du nickel ne sont pas entièrement dissoutes même après 22 h de lixiviation.

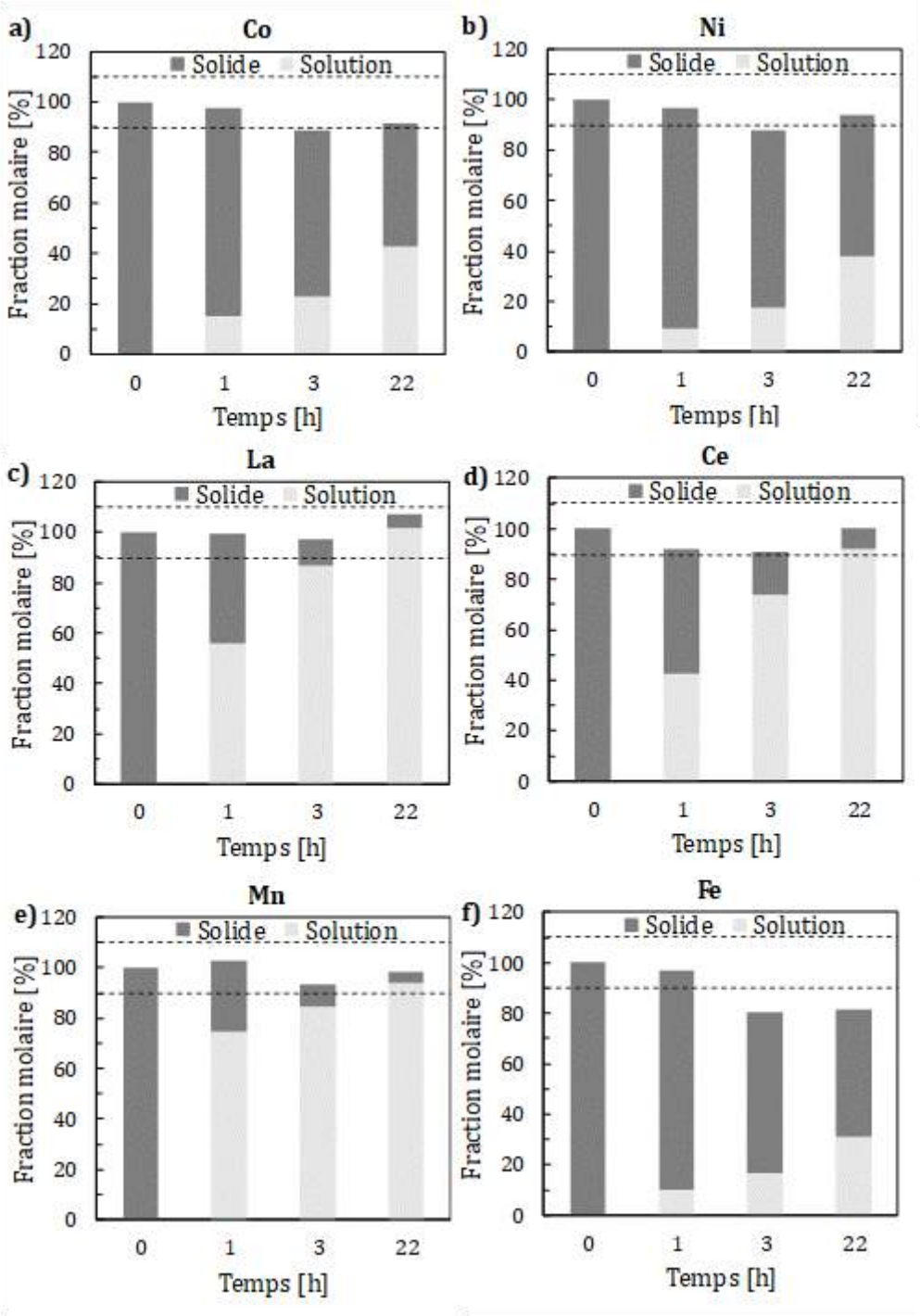


Figure 4.3 Evolution des bilans élémentaires (sommes des fractions molaires dans le solide et dans la solution, comparée à la quantité introduite dans le réacteur [%]) après 1 h, 3 h et 22 h de dissolution de la fraction 0 - 100 µm de la Black Mass issue de batteries cylindriques en milieu HCl à pH 3 et 40 °C : (a) Co, (b) Ni, (c) La, (d) Ce, (e) Mn, (f) Mn.

IV.1.1.3 Influence de la température à pH 3

L'influence de la température a été évaluée entre 25 et 60 °C, pour une lixiviation en milieu chlorhydrique régulée à pH 3 sur la fraction 0 – 100 µm de la Black Mass issue de batteries cylindriques. L'évolution des rendements de dissolution et des concentrations de La, Ni, Mn et Co pour les différentes températures en fonction du temps et du nombre de moles de H^+ est indiquée sur les Figure 4.4 et Figure 4.5. Le lanthane sert de référence pour représenter les autres Terres Rares. Afin d'appréhender la sélectivité de la dissolution, les rendements cumulés des Terres Rares et du Mn ont été exprimés en fonction de ceux du Ni et Co (calculés selon les équations (4.1) et (4.2) sur la Figure 4.6. Il est intéressant de remarquer qu'en raisonnant en fonction du nombre de moles de HCl ajoutées (Figure 4.4) e et f) et Figure 4.5) e), l'évolution des concentrations de Ni, Co et La est indépendant de la température. Cela implique que, à ce pH, les réactions de dissolution sont identiques entre 25 et 60 °C. En revanche, l'élévation de la température accélère ces réactions. Les rendements du lanthane et des autres Terres Rares convergent à 100 % après 22 h de traitement pour toutes les températures (Figure 4.4) a) ce qui correspond à 0,080 mol/L (Figure 4.4) c). Le rendement maximal du nickel atteint 58 % après 22 h dissolution à 60 °C, et diminue avec la température. Du fait de l'influence uniquement cinétique de la température, les mêmes conditions de sélectivité sont obtenues pour l'ensemble des températures, soit environ 80 % du La, Ce, Nd, Pr et Mn en solution tandis 87 % du Ni et Co reste dans les insolubles, mais le temps nécessaire pour atteindre ces rendements est fortement réduit : il passe de 4 h à 25 °C, 2 h à 40 °C et 1 h à 60 °C (Figure 4.6).

De plus, la quantité totale de nickel en solution après 22 h de dissolution à 60 °C correspond à 5.41 moles. D'après les résultats de caractérisation du chapitre précédent et le schéma de transformation de phase proposé (section III.2.2.2), nous avons montré que cet échantillon de Black Mass est constitué d'un total de 3,74 moles de Ni sous forme oxydée (0,56 moles de NiO correspondant au 1er groupe de particules et 3,18 moles de Ni sous forme de solution solide (Ni,Mn,Co)O correspondant au 2ème groupe de particules). Comme le nombre de moles de Ni en solution à 60 °C est supérieur au nombre calculé de moles de Ni sous forme oxydée, cela implique qu'une partie du nickel métallique se dissout à pH 3 et 60 °C. Il est toutefois difficile de juger, avec ces seuls résultats, de l'impact spécifique de la température sur la cinétique des phases métalliques de nickel d'une part, et des phases oxydées de nickel d'autre part, mais on peut raisonnablement penser qu'elles suivent une même tendance étant donnée la superposition quasi parfaite des courbes de la Figure 4.4) f).

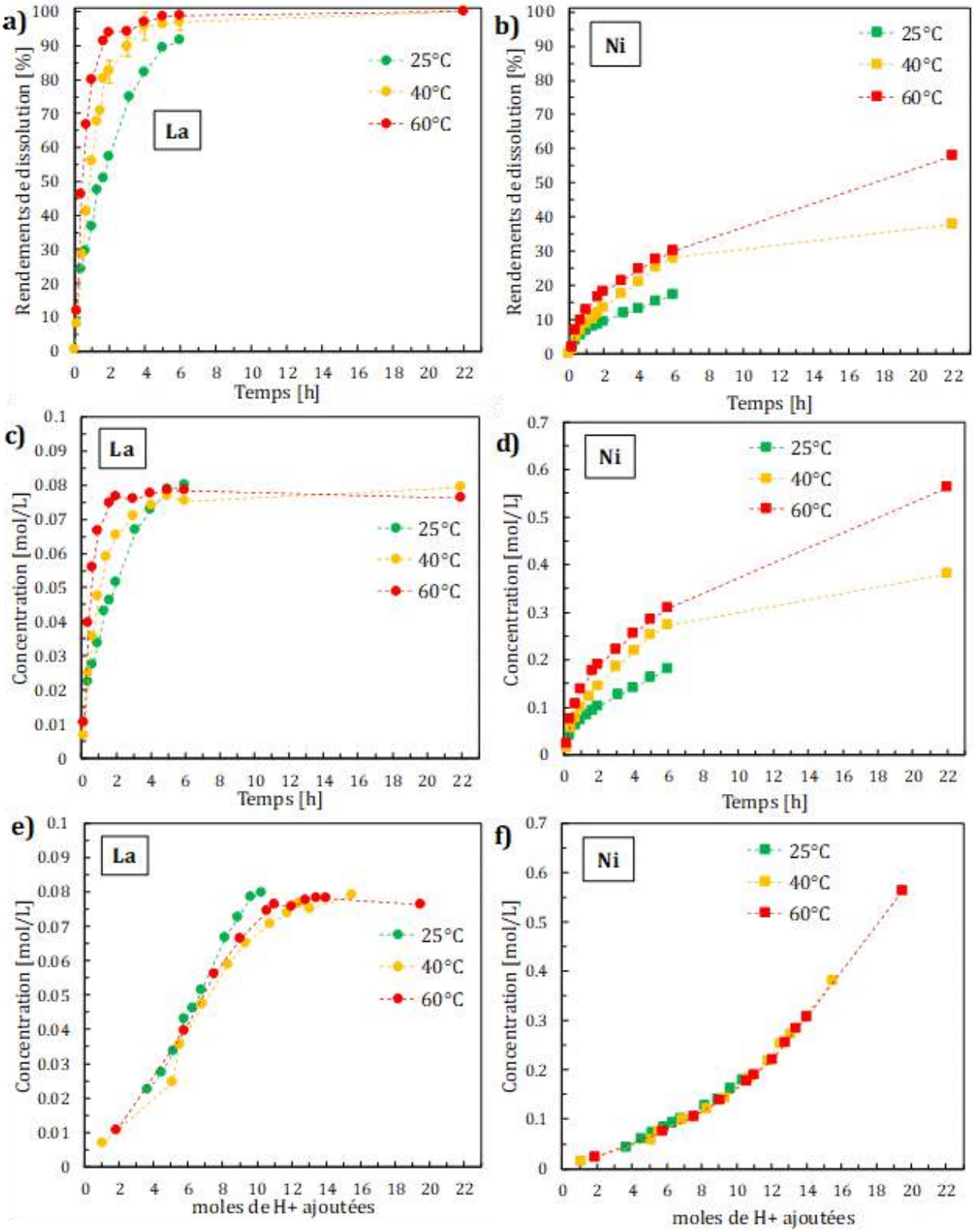


Figure 4.4 Influence de la température (25 – 60 °C) sur les rendements de dissolution et les concentrations de (a, c, e) La (référence pour Nd, Ce, Pr) et (b, d, f) Ni en fonction du temps et / ou du nombre de moles de H^+ ajoutées en milieu HCl à pH 3, lors de la lixiviation de la fraction 0 – 100 µm de la Black Mass issue de batteries cylindriques.

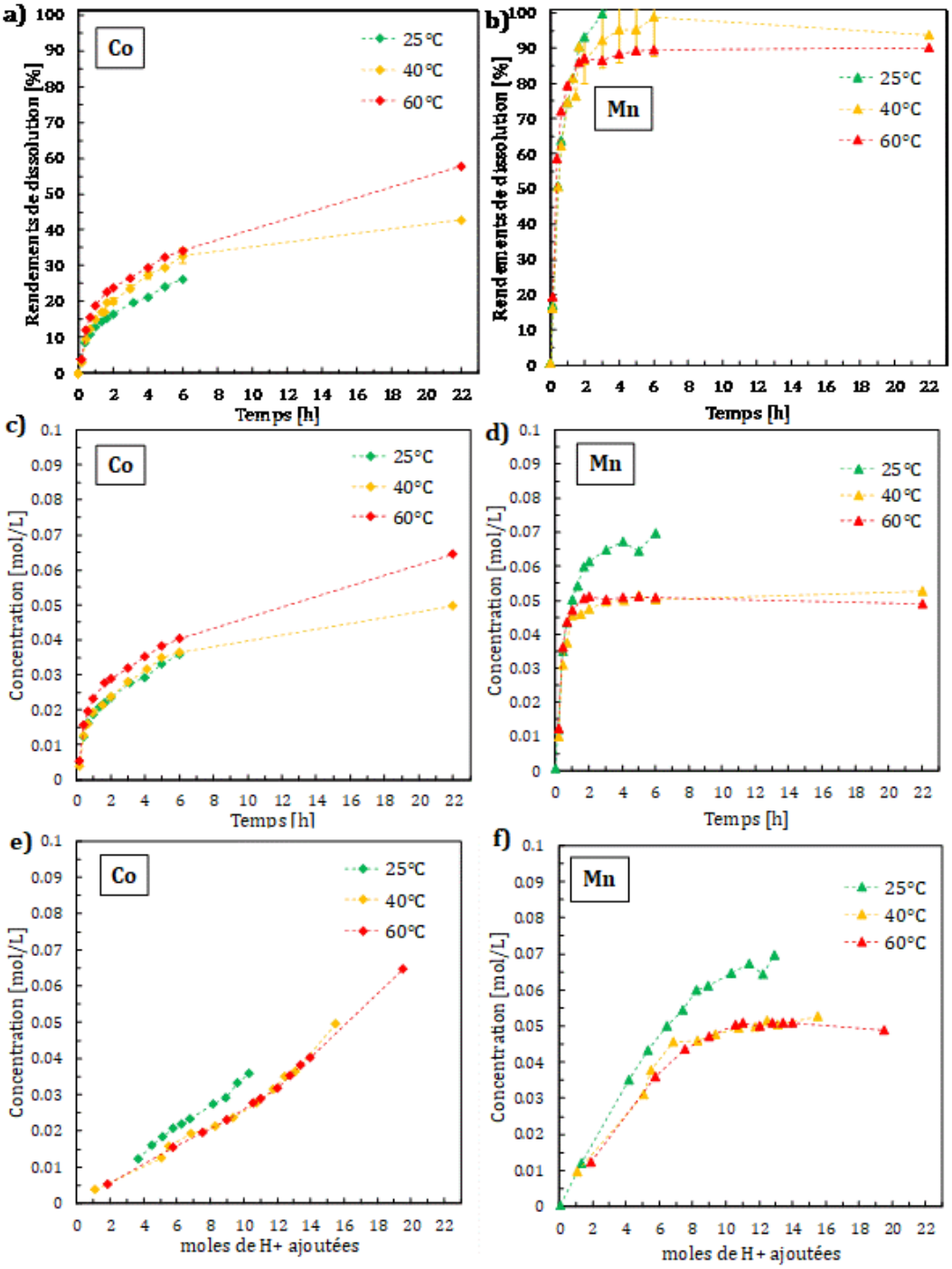


Figure 4.5 Influence de la température (25 – 60 °C) sur les rendements de dissolution et les concentrations de (a, c, e) Co et (b, d, f) Mn en fonction du temps et / ou du nombre de moles de H^+ ajoutées en milieu HCl à pH 3, lors de la lixiviation de la fraction 0 – 100 µm de la Black Mass issue de batteries cylindriques.

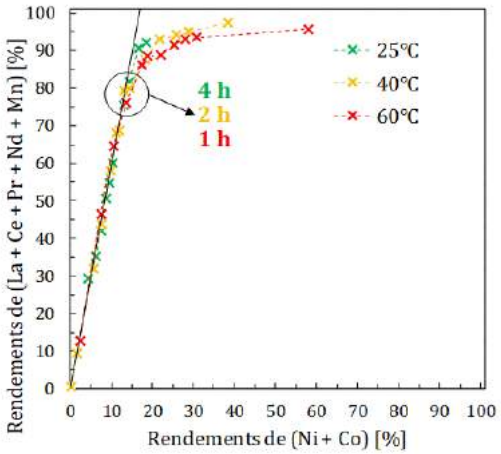


Figure 4.6 Influence de la température (25 – 60 °C) sur les rendements de dissolution cumulés de La, Ce, Nd, Pr et Mn [%] en fonction des rendements cumulés de Ni et Co [%] pour une dissolution en milieu HCl à pH 3 de la fraction 0-100 µm de la Black Mass issue de batteries cylindriques.

La caractérisation des insolubles au cours du temps permet de mieux appréhender le mécanisme de dissolution des particules majoritaires, c'est-à-dire les particules de *mischmetal* issues de la masse active de l'anode. Nous avons montré dans le paragraphe III.2.3. que ce type de particules présente initialement une structure de type cœur – coquille : le cœur étant composé d'un mélange d'alliage métallique (Ni,Co,Mn) et d'oxydes de Terres Rares (La_2O_3, Pr_2O_3, Nd_2O_3 et CeO_2), entouré d'une coquille dense constituée d'un alliage métallique (Ni,Co,Mn) appauvri en Terres Rares, d'une coquille fissurée constituée d'une solution solide (Ni,Co,Mn)O appauvrie en Terres Rares, et recouverte d'une couche externe d'oxydes de Terres Rares.

Les insolubles provenant de l'essai réalisé à 60 °C ont été filtrés sur Büchner après 1 h de dissolution et analysés par µ-sonde électronique après enrobage et polissage des particules. Ce temps de prélèvement coïncide avec la période où la sélectivité est maximale entre les Terres Rares et le nickel. La morphologie et les compositions des différentes particules, détaillées sur la Figure 4.7 et le Tableau 4.1, illustrent le mécanisme de lixiviation. En effet, la structure initiale de type cœur – coquille est encore observable. Le cœur des particules (points 1 et 4) contient environ 30.0 %mol de Terres Rares, tandis que la couche intermédiaire (points 2 et 5) et la coquille (points 3 et 7) n'en contiennent que 2,6 %mol et 3,3 %mol, respectivement. A l'inverse, la coquille comporte de fortes teneurs en nickel (75,6 %mol) et est enrichie en cobalt (14 %mol). Un profil de concentration mesuré le long d'une particule insoluble plus large (Figure 4.8) confirme ces analyses ponctuelles (70 – 90 %mol Ni et 10 – 20 %mol Terres Rares). La composition de la coquille des insolubles est proche de celle des particules initiales, qui est constituée 69,2 %mol Ni et 7,3 %mol Co (Figure 3.17). En outre, les couches d'oxyde de Terres Rares et de solution solide (Ni,Co,Mn)O fissurée, initialement présentes ne sont plus observables sur les micrographies des insolubles après 1 h de dissolution. Dans l'ensemble, ces observations confirment la dissolution préférentielle des Terres Rares, aussi bien depuis la couche externe d'oxyde que depuis le cœur des particules, et de la phase oxydée du nickel par rapport au nickel métallique.

Le même mécanisme de dissolution est mis en évidence par l'analyse des insolubles après 22 h de traitement à pH 3 et 60 °C. Dans ce cas, la structure des particules restantes est soit une coquille poreuse qui semble s'être vidée de son cœur (zone 3 sur la Figure 4.7), soit de type cœur – coquille avec un cœur non dissous (zone 4 sur la Figure 4.7). Les coquilles des particules creuses sont composées d'approximativement 62,1 %mol Ni, 8,9 %mol Co et moins de 0,5 %mol de Terres Rares. Les coquilles des particules pleines ont une composition similaire, tandis que leur cœur est constitué de 50,0 %mol Ni, 7,2 %mol Co, 40,4 %mol O et moins de 1,5 %mol de Terres Rares. Ces résultats montrent que les phases métalliques présentes dans le cœur et la coquille dense des particules de *mischmetal* se dissolvent peu, même après 22 h de dissolution à pH 3 et 60 °C en milieu HCl.

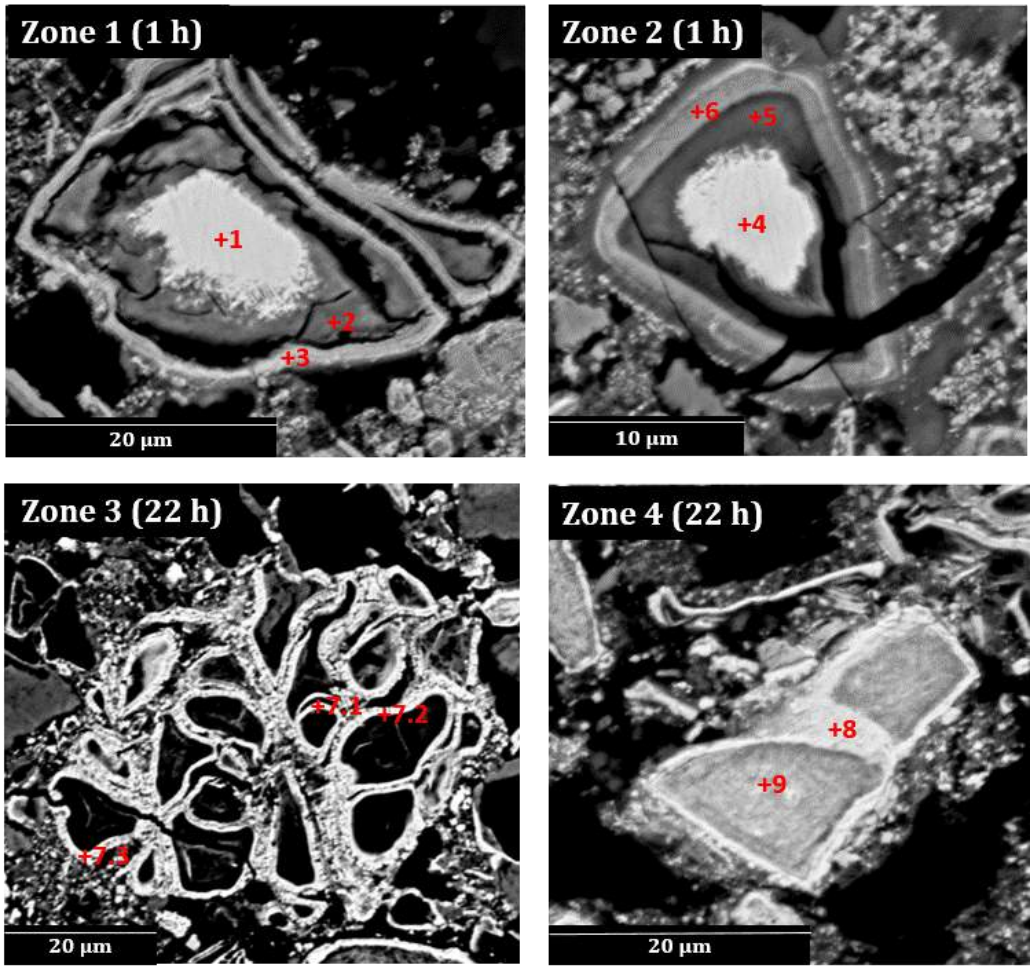


Figure 4.7 Micrographies des sections de particules insolubles provenant de la lixiviation en milieu HCl à pH 3 et 60 °C de la fraction 0 – 100 µm de la Black Mass issue de batteries cylindriques, après 1 h de dissolution (zones 1 et 2) et 22 h de dissolution (zones 3 et 4).

%mol		O	Al	K	Mn	Co	Ni	Pr	Nd	La	Ce	Total
Zone 1	1	9,2	1,6	0,0	3,6	9,3	44,1	1,5	5,2	10,3	12,7	97,4
	2	15,1	0,2	0,3	0,1	6,5	42,6	0,2	0,4	0,9	1,2	67,6
	3	4,2	0,0	0,1	0,2	14,0	75,6	0,2	0,4	1,6	1,0	97,5
Zone 2	4	9,5	1,7	0,0	4,6	8,5	42,1	1,2	4,2	10,7	13,8	96,5
	5	16,0	0,0	0,2	0,0	6,6	41,0	0,1	0,1	0,1	0,1	64,2
	6	13,6	0,2	0,1	0,0	8,4	47,6	0,0	0,2	0,3	0,6	70,9
Zone 3*	7	26,8	1,0	0,0	0,1	8,9	62,1	0,0	0,1	0,2	0,2	101,5
Zone 4	8	24,5	0,9	0,0	0,1	9,6	63,2	0,0	0,1	1,1	0,5	100
	9	40,4	0,8	0,1	0,1	7,2	50,0	0,0	0,1	0,9	0,5	100
Zone 5	10	1,2	0,0	0,0	0,0	0,31	98,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100

*Moyenne des points 7.1, 7.2 et 7.3

Tableau 4.1 Compositions [%mol] des points correspondants à la Figure 4.7 d'après les analyses locales quantitatives par µ-sonde électronique.

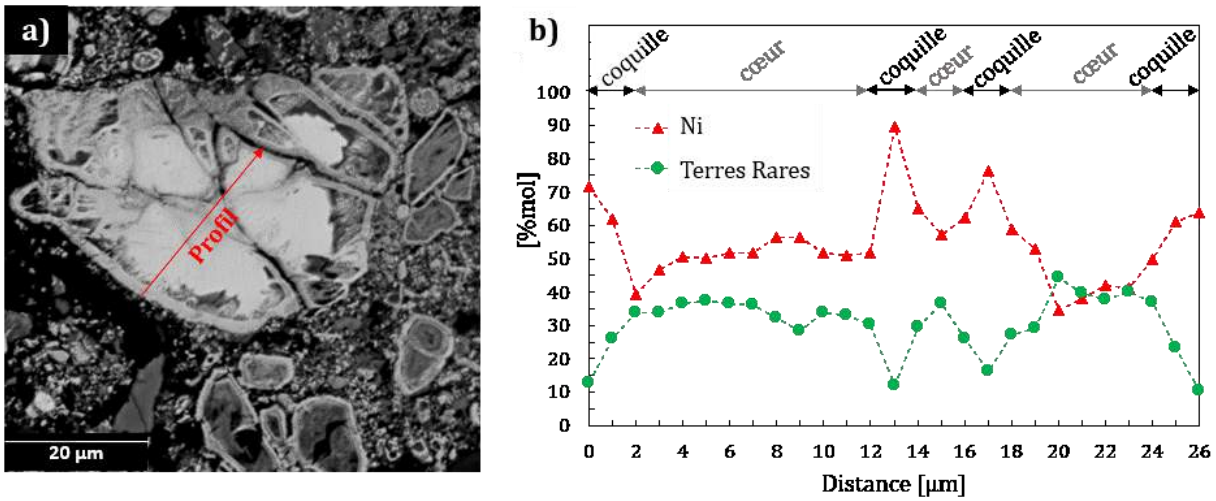


Figure 4.8 (a) Profil de concentration de la section d'une particule insoluble provenant de la fraction 0 – 100 µm de la Black Mass issue de batteries cylindriques, après 1 h de dissolution en milieu HCl à pH 3 et 60 °C, et (b) concentrations molaires quantitatives [%mol] correspondantes du Ni et des Terres Rares.

IV.1.1.4 Influence du pH à 40 °C

L'influence du pH a été étudiée entre 3 – 5,5, pour une lixiviation en milieu chlorhydrique à 40 °C jusqu'à 22 h de la fraction 0 – 100 µm de la Black Mass issue de batteries cylindriques. L'essai à pH 5,5 a été régulé par ajout d'HCl 6 M plutôt que 12 M pour faciliter la régulation. L'évolution des rendements de dissolution et des concentrations de La, Ni, Co et Mn pour les différents pH en fonction du temps et / ou du nombre de moles d'HCl ajoutées sont indiquées sur les Figure 4.9 et Figure 4.10. Le lanthane sert de référence pour représenter les autres Terres Rares.

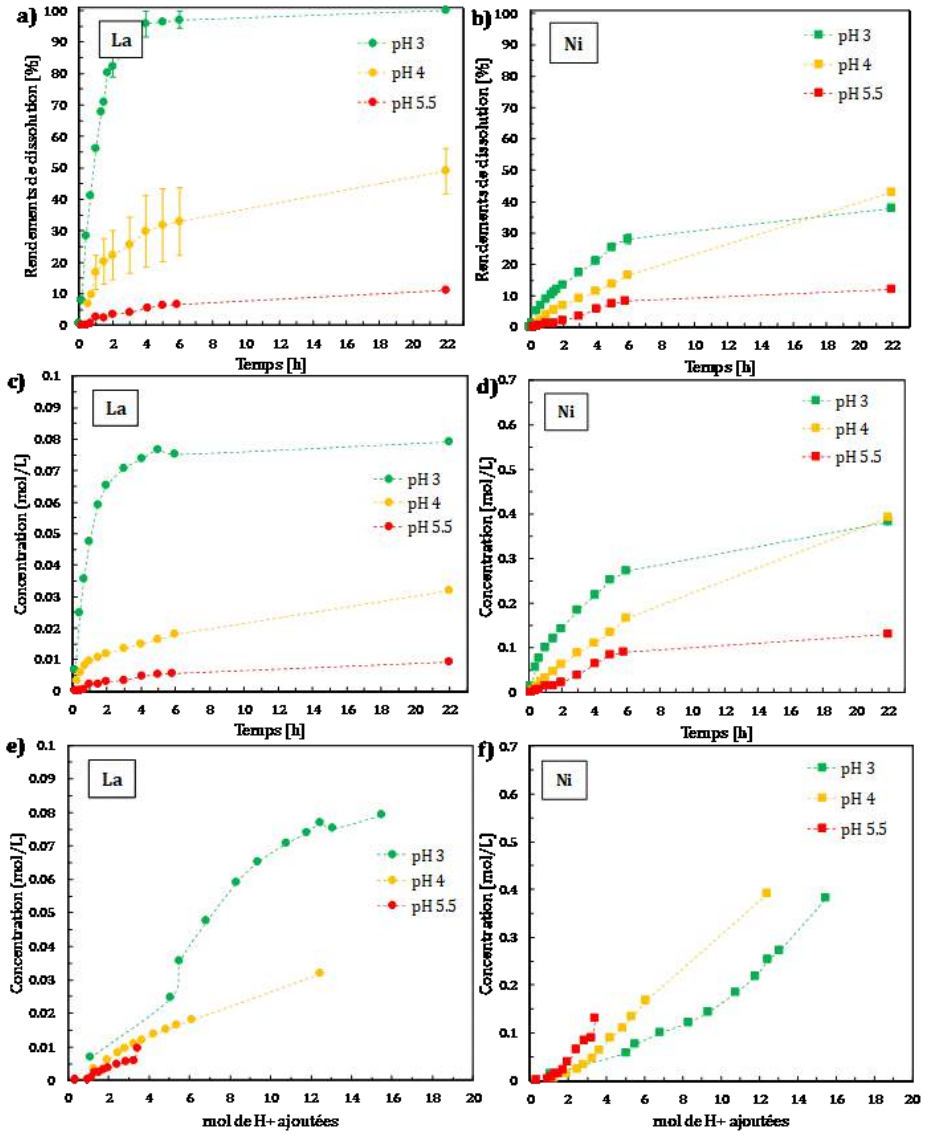


Figure 4.9 Influence du pH (3 – 5.5) sur les rendements de dissolution et les concentrations de (a, c, e) La (référence pour Nd, Ce, Pr) et (b, d, f) Ni en fonction du temps et / ou du nombre de moles de H^+ ajoutées en milieu HCl à 40 °C, lors de la lixiviation de la fraction 0 – 100 µm de la Black Mass issue de batteries cylindriques.

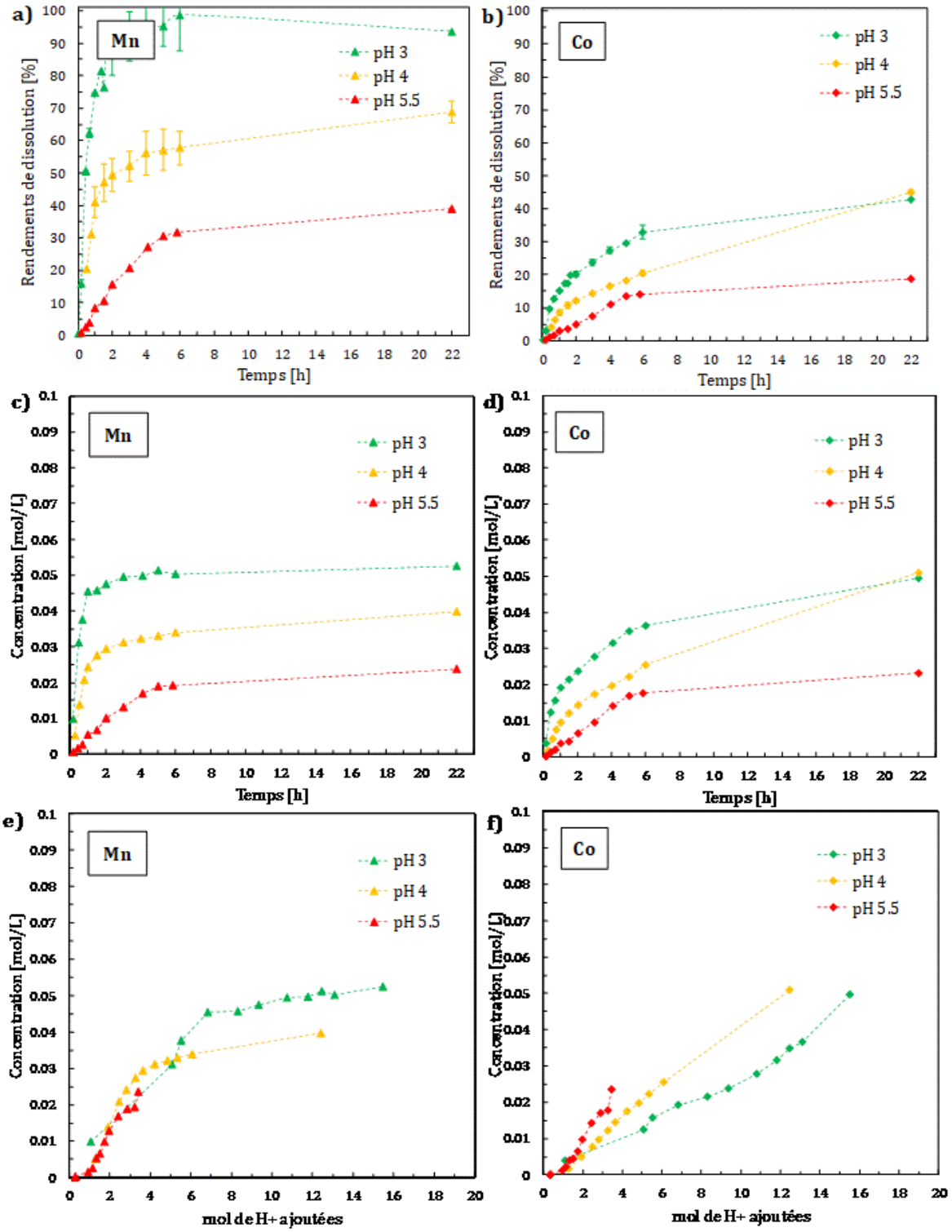


Figure 4.10 Influence du pH (3 – 5.5) sur les rendements de dissolution et les concentrations de (a, c, e) Mn et (b, d, f) Co en fonction du temps et / ou du nombre de moles de H^+ ajoutées en milieu HCl à 40 °C, lors de la lixiviation de la fraction 0 – 100 µm de la Black Mass issue de batteries cylindriques.

Comme indiqué sur la Figure 4.9) a), la vitesse de dissolution et le rendement du lanthane augmente avec l'acidité. Par exemple, son rendement après 6 h de traitement passe de près de 97 % à pH 3 (pour 13 moles d'HCl ajoutées) contre 32 % à pH 4 (pour 6.7 moles d'HCl ajoutées) et 6 % à pH 5,5 (pour 3,2 moles d'HCl ajoutées). Une diminution des concentrations de lanthane en solution avec le pH est également observée en fonction du nombre de moles de HCl ajoutées (Figure 4.9) e). Par exemple, pour environ 6,6 moles d'HCl ajoutées, la concentration de lanthane en solution atteint seulement 0,018 mol/L à pH 4 après 6 h (32 % de dissolution), contre 0,047 mol/L à pH 3 après uniquement 1 h de lixiviation (56 % de dissolution). Le fait que les rendements et les cinétiques de dissolution des Terres Rares diminuent avec l'augmentation du pH, à la fois en fonction du temps et du nombre de moles d'HCl ajoutées, suggère que le régime cinétique est proportionnel à la concentration en H^+ et limité par la réaction chimique. Ces résultats sont cohérents avec l'étude de Yang et coll. (2014) qui ont montré que la cinétique de dissolution des Terres Rares contenues dans une fraction 0 – 74 µm de Black Mass issue de batteries Ni-MH usagées (pas de prétraitement thermique) est limitée par la réaction chimique avec une énergie d'activation de 44 kJ/mol et un ordre de réaction par rapport à HCl de 0,64 (50 °C < T < 70 °C ; 5 %m < [HCl] < 20 %m). Un comportement de dissolution similaire vis-à-vis du pH est observé pour le manganèse et les autres Terres Rares (Figure 4.10) a, c, e), ce qui pourrait indiquer que la cinétique de dissolution du manganèse est également limitée par la réaction chimique et que sa dissolution est congruente à celles des Terres Rares.

L'évolution des rendements de dissolution du cobalt et du nickel en fonction du temps pour les différents pH est très similaire : ils diminuent avec l'augmentation du pH (Figure 4.9) b) et Figure 4.10) b). A titre indicatif, le rendement du nickel après 22 h de traitement passe de 38 % à pH 3 à 12 % à pH 5,5. Cependant, pour un même nombre de moles d'HCl ajoutées, les concentrations de Co et Ni en solution augmentent avec l'augmentation du pH, contrairement au manganèse et aux Terres Rares. En effet, comme indiqué sur la Figure 4.9) f), pour environ 6,6 mol d'HCl ajoutées, la concentration de nickel en solution atteint 0,099 mol/L à pH 3 après 1 h de dissolution (9 % de rendement) alors qu'elle vaut 0,166 mol/L à pH 4 mais après 6 h de dissolution (17 % de rendement).

Le fait que le nickel et le cobalt soient présents à la fois sous forme métallique et oxydée au sein de la Black Mass, complexifie l'analyse de ces réactions de dissolution. La dissolution d'une poudre d'oxyde de nickel proche de la granulométrie de notre étude ($d_v(50) \approx 3$ µm), a d'une part été étudiée par Bellefleur et coll. (2012) en milieu HCl à pH 3, pH 4.5 et pH 5 pour des températures comprises entre 50 et 130 °C [52]. Leurs résultats indiquent que, à température constante, les vitesses de dissolution diminuent avec l'augmentation du pH, et que l'ordre de réaction par rapport à H^+ entre 25 °C et 50 °C vaut environ 0,37. De plus, les auteurs ont calculé les énergies d'activation apparentes et constatent des différences importantes en fonction du pH (pH 3 Ea = 57,6 kJ/mol, pH 4,5 Ea = 32,9 kJ/mol et pH 5 Ea = 7,5 kJ/mol) qu'ils expliquent par le fait que les énergies d'activation apparentes mesurées correspondent à la combinaison de l'énergie d'activation de la réaction de rupture des liaisons métal-oxygène et l'enthalpie de la réaction de

protonation des sites de surface ($\equiv Ni - OH_2{}^+{}_{(ads)}$). Ainsi, pour calculer l'énergie d'activation réelle de la réaction de dissolution de NiO, il est nécessaire de connaître la concentration des sites de surface protonés en fonction du pH et de la température, concentration que les auteurs ont pu modéliser à l'aide d'un modèle *2pK monosite* à couche diffuse. L'énergie d'activation réelle est alors de 56,5 kJ/mol pour un facteur pré-exponentiel de log(A_0) = 10,7 mol/m^2/sec et un ordre de réaction de 2 par rapport aux sites ($\equiv Ni - OH_2{}^+{}_{(ads)}$), ce qui suggère que la dissolution de NiO en milieu HCl pour des pH compris entre 3 – 5 est limitée par la réaction chimique. Le passage des sites de surface protonés en solution est proposée comme étape limitante de la cinétique de dissolution de l'oxyde de nickel [52]. Des résultats semblables ont été obtenus par Pichugina et coll. (2002) qui ont déterminé une énergie d'activation de 71,9 kJ/mol pour la dissolution d'une poudre de NiO en milieu HCl (0.4 M < [HCl] < 1,65 M) [148].

Par ailleurs, les travaux de Bengali et coll. (1979) montrent que deux mécanismes distincts régissent la dissolution anodique du nickel métallique en milieu HCl en fonction des concentrations en H^+ et en Cl^-, sous réserve qu'une surtension anodique suffisante soit appliquée [60]. En effet, lorsque [H^+] > 1 M et [Cl-] > 5 M, les ordres de réaction par rapport à H^+ et Cl^- sont tous deux proches de l'unité, ce qui indique que la réaction de dissolution du nickel métallique est favorisée lorsque le pH diminue. Cependant, pour [H^+] < 1 M et [Cl-] < 1 M, les ordres de réaction par rapport à H^+ et Cl^- valent, respectivement, -0,5 et 0,5. Autrement dit, dans des conditions de lixiviation peu concentrée en HCl (pH > 0), la vitesse de dissolution du nickel métallique devient inversement proportionnelle à la concentration en protons et augmente lorsque la concentration en ions chlorure augmente. Les auteurs proposent le mécanisme réactionnel suivant, où l'étape cinétiquement limitante est la désorption de ($\equiv NiClOH^-{}_{(ads)}$).

$$Ni_{(s)} + H_2O + Cl^- = NiClOH^-{}_{ads} + H^+ + e^-$$

$$NiClOH^-{}_{ads} \rightarrow NiClOH_{(aq)} + e^-$$

$$NiClOH_{(aq)} + H^+ = Ni^{2+} + H_2O + Cl^-$$

Etant donné que, d'une part, le nickel contenu dans l'échantillon de Black Mass étudié est majoritairement sous forme métallique (section III.2.2.2) et que, d'autre part, lors de nos expériences de lixiviation l'apport d'ions chlorure provient uniquement de la quantité d'HCl ajoutée, le mécanisme proposé par Bengali et coll. (1979) pour des pH faiblement acides pourrait en partie expliquer le fait que les concentrations de nickel en solution soient supérieures à pH 5,5 > pH 4 > pH 3 pour une même quantité d'HCl ajoutée, en particulier pour des temps longs de dissolution.

En ce qui concerne la sélectivité de la dissolution à 40 °C pour des pH compris entre 3 et 5.5, nous avons montré précédemment que d'un point de vue purement thermodynamique, la dissolution pourrait être sélective à pH 5.5 car la phase de nickel métallique ne peut pas être oxydée par H^+ (Figure 4.1). Cependant, une chute de la sélectivité est observée avec l'augmentation du pH à cause d'un blocage cinétique. Comme indiqué sur la Figure 4.11, les

courbes exprimant l'évolution des rendements cumulés de La, Ce, Nd, Pr et Mn en fonction de ceux de Ni et Co présentent une pente initialement linéaire de coefficient 6,1 à pH 3 : ce coefficient diminue avec l'augmentation du pH pour se rapprocher de l'unité. Cette chute de sélectivité illustre les observations précédentes qui montrent que les rendements de Terres Rares et de manganèse diminuent tandis que ceux de Ni et Co augmentent, pour une même quantité d'HCl ajoutée. La chute de sélectivité avec l'augmentation du pH est confirmée par l'analyse par µ-sonde électronique des insolubles attribués aux particules de *mischmetal* après 22 h de dissolution à pH 5,5 et 40 °C. La morphologie des particules identifiées (Figure 4.12) est identique à la structure de type cœur – coquille des particules initiales de *mischmetal*, autrement dit le cœur riche en Terres Rares ne semble pas s'être dissous. De plus, même s'il existe une couche de diffusion interne, cette dernière est de très faible épaisseur car le cœur (points 1, 3 et 5) et l'interface avec la coquille (points 2, 4, 6 et 7) ont sensiblement la même composition, particulièrement en Terres Rares (Tableau 4.2).

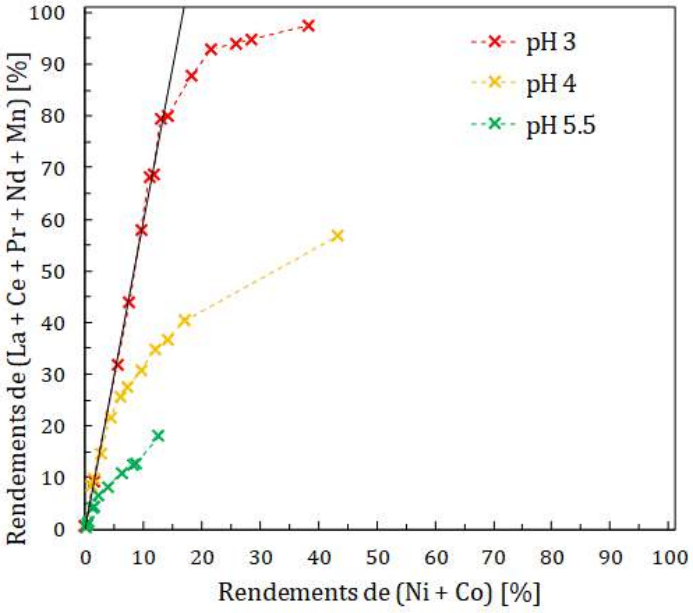


Figure 4.11 Influence du (3 – 5.5) sur les rendements de dissolution cumulés de La, Ce, Nd, Pr et Mn [%] en fonction des rendements cumulés de Ni et Co [%] pour une dissolution en milieu HCl à 40 °C de la fraction 0-100 µm de la Black Mass issue de batteries cylindriques.

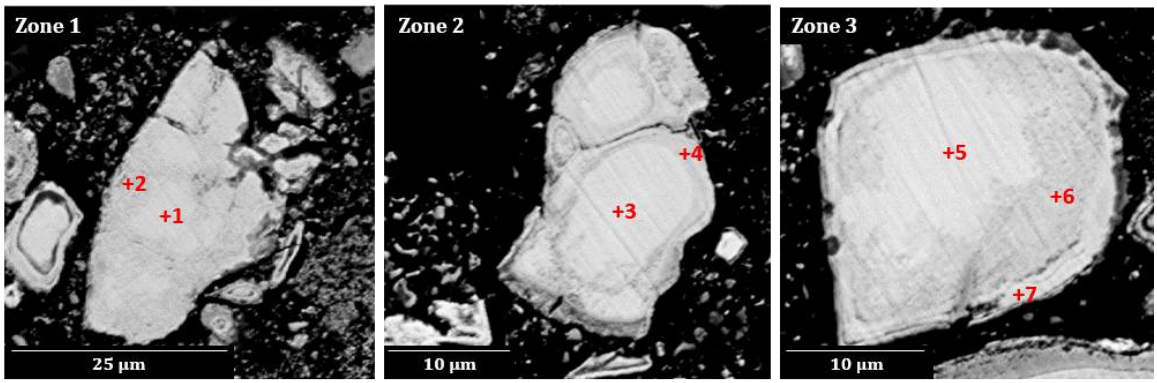


Figure 4.12 Micrographies des sections de particules insolubles provenant de la lixiviation en milieu HCl 6 M à pH 5.5 et 40 °C de la fraction 0 – 100 µm de la Black Mass issue de batteries cylindriques, après 22 h de dissolution.

%mol		O	Al	K	Mn	Co	Ni	Pr	Nd	La	Ce	Total
Zone 1	1	35,7	3,7	0,0	4,3	4,4	39,6	0,3	1,0	7,6	3,3	99,9
	2	44,2	3,6	0,2	5,3	3,7	31,8	0,3	1,1	7,0	3,0	99,9
Zone 2	3	36,6	2,6	0,0	4,8	7,2	35,9	0,2	1,0	8,7	3,1	99,9
	4	35,9	2,5	0,9	4,7	7,4	36,8	0,2	0,9	8,0	2,8	100
Zone 3	5	32,3	2,5	0,0	4,6	8,2	40,8	0,2	0,9	7,5	3,1	99,8
	6	38,1	2,5	0,9	4,7	6,9	34,9	0,3	0,9	7,6	3,2	99,9
	7	25,0	1,1	0,7	0,7	10,2	53,4	0,2	0,8	4,8	3,0	100

Tableau 4.2 Compositions [%mol] des points correspondants à la Figure 4.12 d'après les analyses locales quantitatives par µ-sonde électronique.

Par conséquent, bien que la thermodynamique indique qu'il pourrait être intéressant d'effectuer une dissolution à pH 5,5 pour dissoudre sélectivement les Terres Rares et autres phases oxydées par rapport au nickel métallique, un blocage cinétique fait chuter cette sélectivité et l'ensemble des rendements de dissolution est inférieur à 15 % en moyenne même après 22 h de traitement à 40 °C en milieu HCl.

IV.1.1.5 Influence de la granulométrie à pH 3 et 40 °C

L'impact de la taille des particules sur les rendements de dissolution et les concentrations de La, Ni, Co et Mn a été évalué en milieu chlorhydrique à pH 3 et 40 °C sur les fractions 0 – 100 µm, 100 – 250 µm et 250 – 600 µm de la Black Mass issue de batteries cylindriques (Figure 4.13 et Figure 4.14).

Pour la lixiviation des fractions 0 – 100 µm et 100 – 250 µm, nos données expérimentales montrent que la taille des particules ne semble pas avoir d'influence sur la cinétique, les rendements ou les mécanismes de dissolution de La, Ni et Co jusqu'à 6 h de traitement. En effet, pour un même temps de lixiviation inférieur à 6 h, la quantité d'HCl ajoutée est identique et les concentrations et rendements de La, Ni et Co sont équivalents (Figure 4.13 et Figure 4.14) b, d, f). Pour 6 h de lixiviation, les rendements de La, Ni et Co atteignent, respectivement, environ 100 %, 30 % et 35 % pour les deux fractions. Au-delà de 6 h de traitement, le rendement du lanthane cesse d'évoluer dans les deux cas car il est dissous dans son intégralité. Pour la fraction 0 – 100 µm, les concentrations en Ni et Co n'évoluent que très peu et passent, respectivement, de 0,272 mol/L et 0.036 mol/L après 6 h de dissolution à 0,381 mol/L et 0,050 mol/L après 22 h de dissolution. En revanche, pour la fraction 100 – 250 µm, une quantité nettement plus importante de Ni et Co est dissoute après 22 h de traitement, respectivement 0,593 mol/L et 0,067 mol/L. La réaction de dissolution de Ni et Co est toutefois semblable pour les deux fractions étant donné que, même au-delà de 6 h de traitement, l'évolution des concentrations de Ni et Co en fonction du nombre de moles de H^+ ajoutées est superposable (Figure 4.13) f) et Figure 4.14) f).

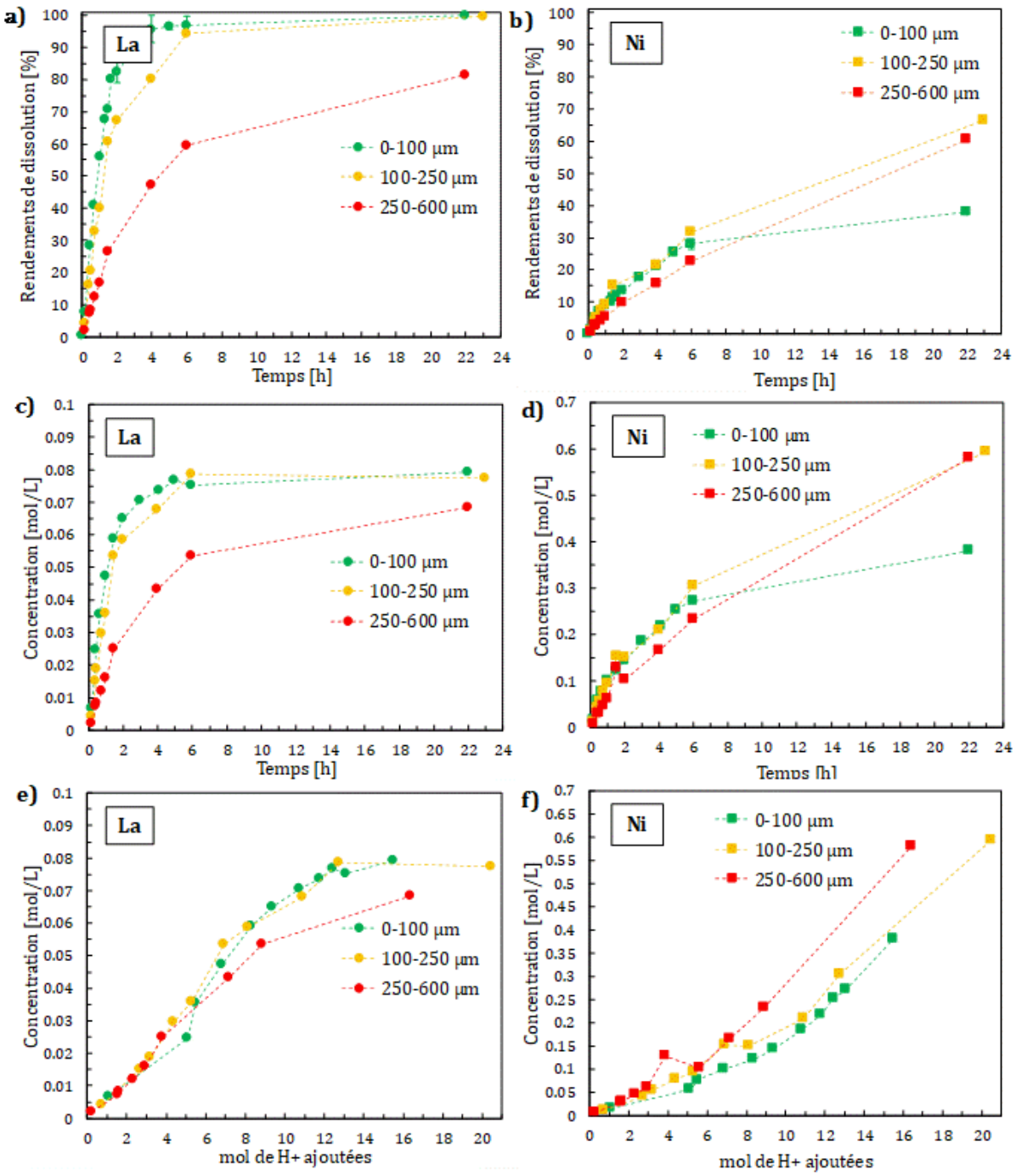


Figure 4.13 Influence de la taille des particules (0–100 µm, 100-250 µm et 250-600 µm) sur les rendements de dissolution et les concentrations de (a, c, e) La (référence pour Nd, Ce, Pr) et (b, d, f) Ni en fonction du temps et / ou du nombre de moles de H^+ ajoutées en milieu HCl à pH 3 et 40 °C, lors de la lixiviation de la fraction 0 – 100 µm de la Black Mass issue de batteries cylindriques.

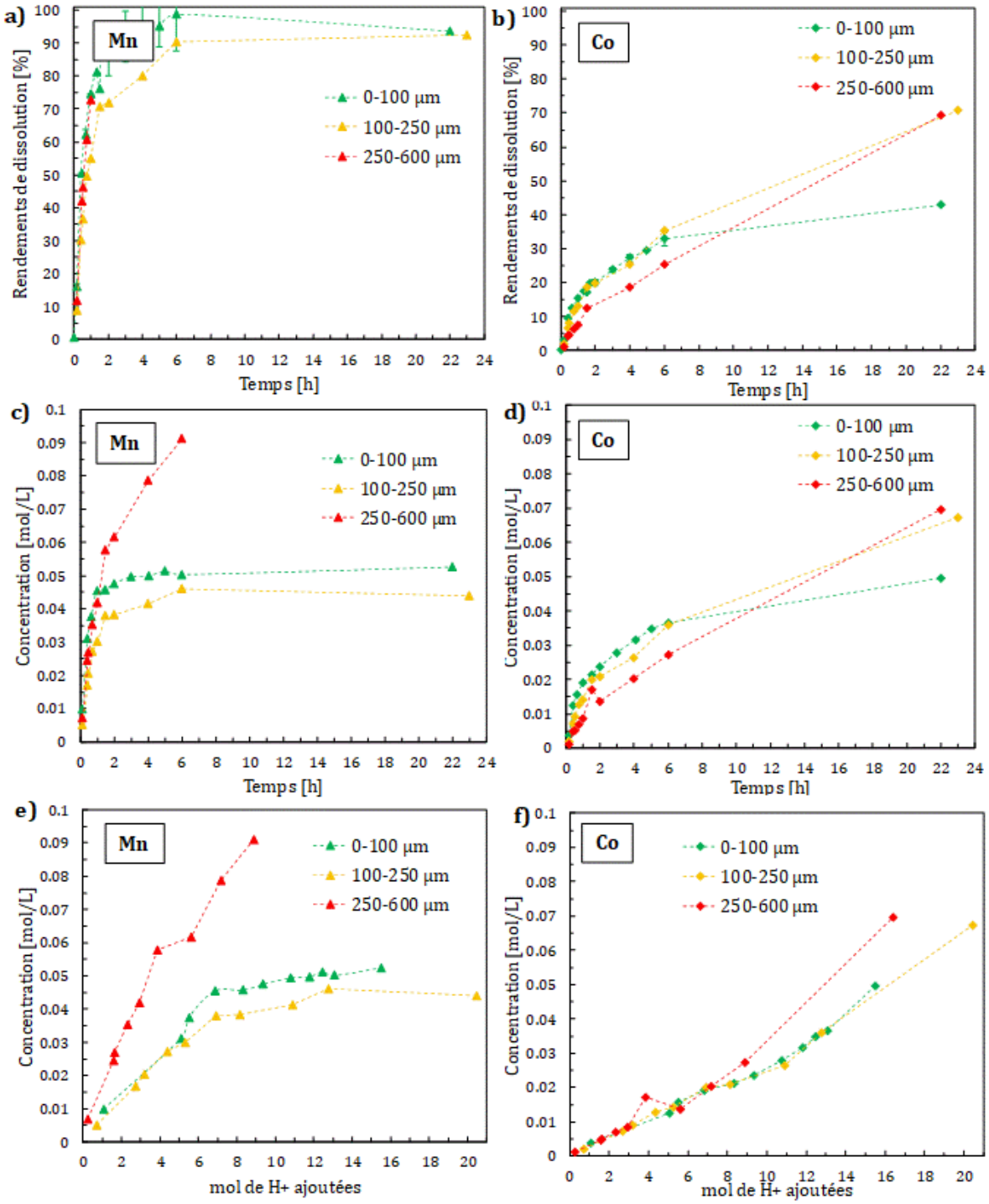


Figure 4.14 Influence de la taille des particules (0–100 µm, 100-250 µm et 250-600 µm) sur les rendements de dissolution et les concentrations de (a, c, e) Mn et (b, d, f) Co en fonction du temps et / ou du nombre de moles de H^+ ajoutées en milieu HCl à pH 3 et 40 °C, lors de la lixiviation de la fraction 0 – 100 µm de la Black Mass issue de batteries cylindriques.

En ce qui concerne la dissolution de la fraction 250 – 600 µm, les rendements de dissolution et les concentrations du lanthane en fonction du temps (Figure 4.13) a et c) diminuent par rapport aux fractions plus fines. En parallèle, les rendements de dissolution et les concentrations de Ni et Co en fonction du temps obtenus pour la fraction 250 – 600 µm sont très proches de ceux obtenus sur la fraction 100 – 250 µm (Figure 4.13) b et d, Figure 4.14) b et d). Par conséquent, après 22 h de lixiviation de la fraction 250 – 600 µm, les concentrations en solution de Ni et Co sont identiques à celles de la fraction 100 – 250 µm mais une quantité globale d'HCl plus faible a été consommée.

L'ensemble de ces résultats est à mettre en parallèle avec les conclusions tirées de la caractérisation des différentes fractions de Black Mass issue de batteries cylindriques. En effet, nous avons montré au chapitre précédent (section III.3.1.) que les teneurs globales [%m] de Terres Rares, Ni et Co au sein des différentes fractions issues de batteries cylindriques sont très proches. Etant donné que les phases identifiées pour la fraction 0 – 100 µm ont pu être attribuées à des composants initiaux de la batterie, nous avons stipulé que la nature des phases est identique pour l'ensemble des fractions de Black Mass. De plus, nous avons considéré pour l'ensemble des fractions que (i) les Terres Rares étaient entièrement oxydées et que, (ii) par conséquent seule la proportion de phases métalliques et oxydées contenant du nickel varie à cause du prétraitement mécanique.

D'autre part, les mesures d'adsorption d'azote détaillées au Chapitre III (voir Tableau 3.6 au paragraphe III.3.1.) sur les différents échantillons ont montré que la surface spécifique (méthode BET) des particules ne diminue que très légèrement avec l'augmentation de la taille de la fraction tamisée. En effet, la surface spécifique de la fraction 100 – 250 µm n'est que 0,87 fois plus faible que celle de la fraction 0 – 100 µm, et celle de la fraction 250 – 600 µm 0.64 fois plus faible. Ces résultats indiquent que l'écart de surface réactive disponible à la dissolution entre la fraction 0 – 100 µm et 100 – 250 µm n'est pas suffisant pour induire une diminution notable des vitesses de dissolution. La fraction 100 – 250 µm semble donc encore contenir de nombreuses fines particules, probablement du fait d'un tamisage réalisé à échelle industrielle. Le tamisage à 250 – 600 µm paraît en revanche plus discriminant pour éliminer les fines particules, ce qui explique que des rendements de dissolution plus faibles sont observés pour les Terres Rares sur cette fraction.

En résumé, le tamisage industriel des échantillons à 0 – 100 µm, 100 – 250 µm et 250 – 600 µm n'est pas suffisamment discriminant pour induire une baisse notable de la surface spécifique disponible : lors de la lixiviation des poudres, de faibles écarts de rendements sont donc observés.

IV.1.2 Lixiviation en milieu sulfurique

Une campagne expérimentale a également été réalisée en milieu sulfurique afin d'évaluer l'influence du type d'acide sur les rendements et les cinétiques de dissolution du nickel et des Terres Rares. Outre ces considérations mécanistiques, il est également préférable de chercher à travailler en milieu sulfurique d'un point de vue industriel, pour des raisons de coûts de l'intrant chimique ainsi que des coûts associés aux phénomènes de corrosion beaucoup plus importants en milieu chlorhydrique (notamment du fait de la forte volatilité du composé HCl).

IV.1.2.1 Mise en évidence de phénomènes simultanés de précipitation à pH = 3

L'évolution des rendements et des concentrations de La, K et Ni en fonction du temps lors de la lixiviation en milieu sulfurique de la fraction 0-100 µm de la Black Mass issue de batteries cylindriques à pH 3 et 25 °C < T < 60 °C est comparée aux résultats obtenus en milieu chlorhydrique dans les mêmes conditions sur la Figure 4.15. Les résultats de Ce, Nd et Pr ne sont pas représentés mais sont semblables à ceux de La. Sachant que les deux acides sont totalement dissociés à pH 3 (pK_a (HCl/Cl^-) = -6.3, pK_a (H_2SO_4/HSO_4^-) = -3 et pK_a (HSO_4^-/SO_4^{2-}) = 2 à 25 °C) il est également possible d'exprimer les résultats en fonction du nombre de moles de H^+ ajoutées, en considérant qu'une mole d'HCl libère une mole de H^+, tandis qu'une mole de H_2SO_4 en libère deux (Figure 4.15). L'essai réalisé à 60 °C en milieu H_2SO_4 a été interrompu après seulement 45 min car le volume maximal de solution pouvant être contenu dans le réacteur a été atteint, du fait de l'ajout important d'acide lié à une cinétique de dissolution très rapide.

Comme indiqué sur la Figure 4.15) i), les concentrations de Ni en fonction du nombre de moles de H^+ à 25 °C et 40 °C en milieu sulfurique et chlorhydrique sont superposables aux incertitudes de mesure près, ce qui suggère que les réactions de dissolution sont identiques pour les deux acides dans cette gamme de température. Toutefois, la cinétique de dissolution est plus rapide en milieu chlorhydrique qu'en milieu sulfurique : à 25 °C après 5 h de dissolution, la concentration du nickel atteint 0,162 mol/L pour 9,7 moles de H^+ ajoutées en milieu HCl contre 0,130 mol/L pour 8,4 moles de H^+ ajoutées en milieu H_2SO_4. De même, après 5 h de dissolution à 40 °C, la concentration du nickel atteint 0,253 mol/L pour 12,3 moles de H^+ ajoutées en milieu HCl contre 0,215 mol/L pour 10,9 moles de H^+ ajoutées en milieu H_2SO_4. Plusieurs études électrochimiques ont montré que, dans le cas de la dissolution anodique du nickel métallique, le type d'électrolyte impacte le potentiel anodique pour une densité de courant donnée, et notamment que ce potentiel est légèrement plus faible en milieu chlorhydrique qu'en milieu sulfurique, à cause de différences d'adsorption entre les anions Cl^- et SO_4^{2-} sur les sites protonés [59], [149]. Saraby-Reintjes (1985) explique que les anions participent à la formation de l'espèce intermédiaire adsorbée et que la dissolution anodique est plus efficace en présence de Cl^- qu'en présence de SO_4^{2-} [149]. Pichugina et coll. (2002) ont montré que ce raisonnement est également valable pour la dissolution de poudres de NiO où la cinétique de dissolution est plus rapide en milieu HCl qu'en milieu H_2SO_4 [148]. L'ensemble de ces éléments est donc cohérent avec nos résultats expérimentaux.

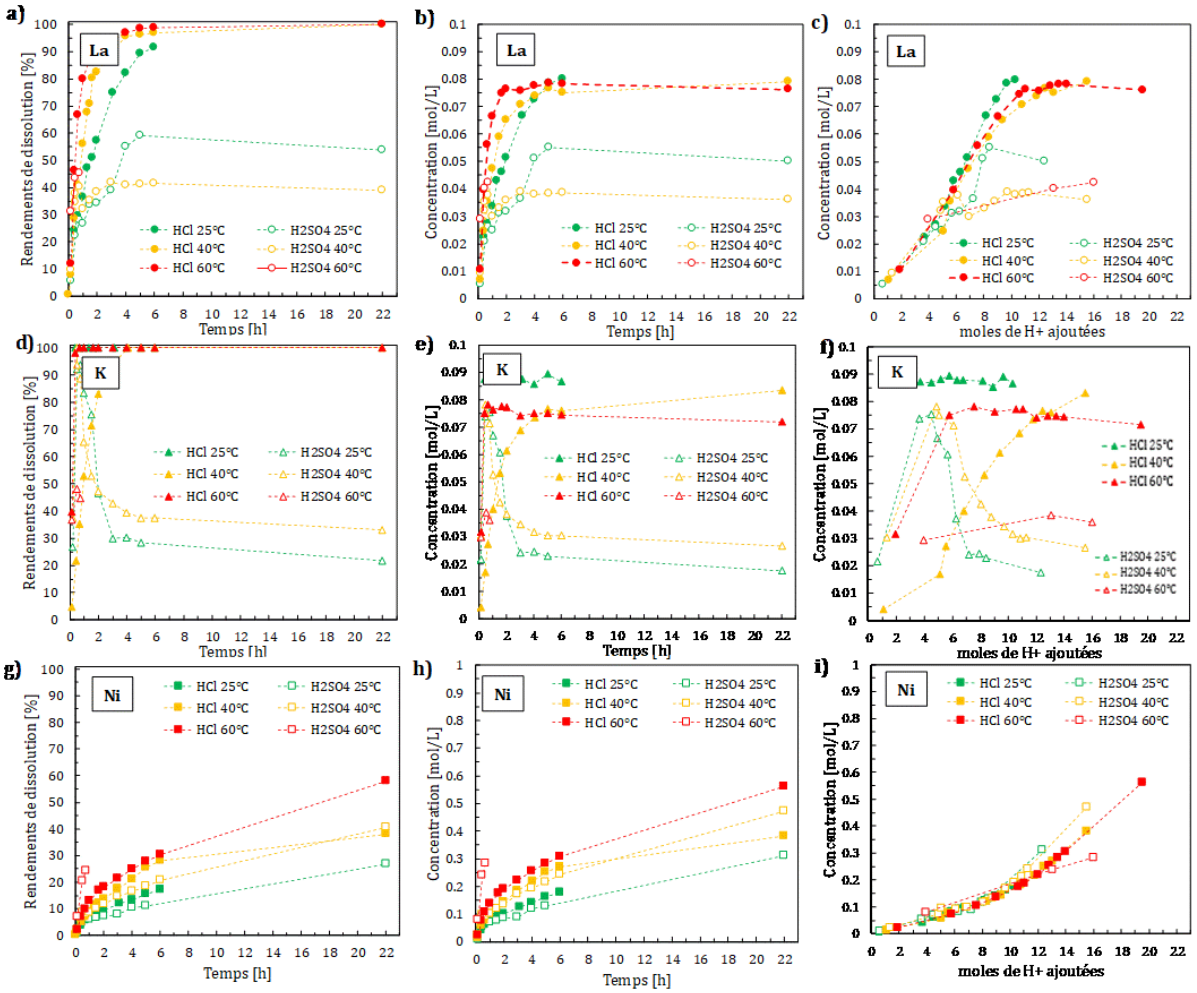


Figure 4.15 Influence du type d'acide (HCl et H_2SO_4) sur les rendements [%] et les concentrations [mol/L] de (a – c) La, (d – f) K et (g – i) Ni en fonction du temps et / ou du nombre de moles de H^+ ajoutées, à 25 °C < T < 60 °C et pH 3 lors de la de lixiviation de la fraction 0 – 100 µm de la Black Mass issues de batteries cylindriques

A 60 °C, le mécanisme de dissolution du nickel en milieu sulfurique semble être différent de celui constaté dans le même milieu à des températures plus faibles, et de celui en milieu chlorhydrique pour la même température (Figure 4.15) i). Ainsi, pour des temps de dissolution inférieurs à 30 min, la cinétique est nettement plus rapide en milieu sulfurique. Par exemple, pour t = 30 min, la concentration du nickel est de 0,238 mol/L pour 13 moles de H^+ ajoutées dans le système H_2O-H_2SO_4 contre seulement 0,090 mol/L pour 7,5 moles de H^+ ajoutées dans H_2O-HCl. Un tel changement de mécanisme a également été observé par Hosseini et coll. (2017) qui ont étudié les cinétiques de dissolution du nickel contenu dans des résidus miniers sous forme de NiO et de spinelle $NiFe_2O_4$ (H_2SO_4 4 M, 25 °C < T < 80 °C) [150]. Les auteurs observent une nette augmentation de la vitesse de dissolution à 60 °C après 1 h de dissolution, et suggèrent qu'en-dessous de 40 °C seuls les oxydes simples se dissolvent tandis que la phase spinelle commence à se dissoudre au-delà de 60 °C ; la cinétique devient alors contrôlée par la réaction chimique [150]. En outre, au-delà de 13 moles de H^+ ajoutées, la quantité de nickel en solution en milieu H_2SO_4 à 60 °C devient inférieure à celles obtenues pour l'ensemble des autres essais (Figure 4.15) i). Cette

observation sera à mettre en parallèle avec les résultats de lixiviation obtenus pour le potassium et les Terres Rares en milieu sulfurique.

Comme illustré sur la Figure 4.15) d), le potassium est entièrement solubilisé lors des essais de lixiviation en milieu chlorhydrique. A l'inverse, en milieu sulfurique à 25 °C et 40 °C, le la quantité de potassium en solution passe par un maximum après 30 min de dissolution (92 % de rendement à 25 °C soit 0,074 mol/L, et 100 % de rendement à 40 °C soit 0,078 mol/L) ce qui correspond au moment où l'intégralité de la Black Mass a été ajoutée. A partir de 30 min, la quantité de potassium en solution chute, témoignant de la précipitation d'une phase impliquant le potassium. La cinétique de précipitation du potassium semble plus rapide à 25 °C qu'à 40 °C, et davantage de potassium précipite pour des températures plus faibles : en effet, après 22 h de traitement, la concentration de K atteint 0,017 mol/L à 25 °C (soit 75,5 % du potassium ayant précipité), contre 0,026 mol/L à 40 °C (soit 61,5 % de précipitation).

En parallèle, à 25 °C et 40 °C, la quantité de lanthane solubilisé dans le système H_2O-H_2SO_4 est équivalente à celle obtenue dans H_2O-HCl jusqu'à environ 45 min (Figure 4.15) b). A partir de 45 min, la concentration de La dans H_2O-H_2SO_4 devient inférieure à celle dissoute dans HCl-H_2O, ce qui indique que les Terres Rares précipitent également. La concentration de La en solution continue d'augmenter jusqu'à environ 5 h de dissolution car la dissolution de la Black Mass se poursuit. Après 22 h de traitement en milieu sulfurique, la concentration de La équivaut à 0,050 mol/L à 25 °C, contre 0,036 mol/L à 40 °C (Figure 4.15) a) et b). Sachant qu'en milieu chlorhydrique, les rendements de dissolution des Terres Rares convergent vers 100 % après 22 h pour toutes les températures, il est envisageable que l'écart à la fin des essais de lixiviation en milieu sulfurique corresponde à la proportion des Terres Rares ayant précipité. Ces proportions sont rapportées dans le Tableau 4.3. Les rapports entre nombre de moles de K et de Terres Rares dans les précipités, pour les différentes températures sont également déterminés. La quantité de Terres Rares qui précipite augmente avec la température tandis que celle du potassium diminue, ce qui indique que la température modifie le type de précipité obtenu et / ou que la solubilité du précipité diminue avec la température. De plus, des ratios molaires (K:TRs) valent 0,84 à 25 °C, 0,52 à 40 °C et 0,43 à 60 °C ce qui indique que les précipités contiennent davantage de Terres Rares que de potassium, en particulier lorsque la température de traitement augmente

Conditions de dissolution en milieu H_2SO_4 à pH 3		Proportion de l'élément ayant précipité [%]						Ratio molaire (K:TRs) dans le précipité
Température	Temps	La	Nd	Pr	Ce	TRs	K	
25 °C	22 h	46,2	44,2	48,0	41,6	44,7	75,5	0,84
40 °C	22 h	61,1	50,1	57,6	58,4	59,1	61,5	0,52
60 °C	45 min	54,5	51,1	56,5	57,3	55,1	54,5	0,43

Tableau 4.3 Proportion molaire [%] de La, Nd, Pr, Ce et K ayant précipité à la fin des différents essais de dissolutions en milieu H_2SO_4 à pH 3 et ratio molaires (K:TRs) dans les précipités correspondants, calculés d'après les analyses ICP des solutions.

Les particules solides issues des essais en milieu H_2SO_4 (qui ne sont plus strictement des résidus de lixiviation puisqu'ils contiennent également des précipités) ont été analysés par DRX sur poudre afin d'attester, d'une part, de la dissolution des phases présentes initialement et de la présence de nouvelles phases (Figure 4.16) a), et d'autre part, de l'influence de la température sur la nature des précipités obtenus en fin de dissolution (Figure 4.16) b). Comme indiqué sur la Figure 4.16) a), le diffractrogramme obtenu après 30 min de dissolution à pH 3 et 40 °C est semblable à celui de la matière initiale et aucune phase supplémentaire n'est identifiable, ce qui confirme que la précipitation n'a pas encore débutée. L'oxyde de cérium CeO_2 se dissout à 40 °C car l'intensité des pics attribués à cette phase diminue, et n'est plus identifiable après 22 h de dissolution. Les phases initiales majoritaires Ni, NiO, et le graphite sont toujours présentes au sein des particules en fin de dissolution, et ce pour l'ensemble des températures (Figure 4.16) b). La fraction solide obtenue après 22 h de dissolution à 25 °C contient les phases minoritaires $Ce_{0.75}Nd_{0.25}O_{1.875}$ et $Pr_{10}OS_{14}$ qui ne sont pas présentes au-delà de 40 °C, ce qui confirme que la température influe sur le type de phase qui précipite. De plus, une nouvelle phase cristalline apparaît à partir d'1 h de dissolution à 40 °C, qui pourrait être attribuée à la phase $NaLa(SO_4)_2.H_2O$ ou $KLa(SO_4)_2.H_2O$, sans qu'il soit possible de trancher vu la proximité des spectres de référence. Cette nouvelle phase est également identifiable après 45 min de dissolution 60 °C et 22 h de dissolution à 25 °C. Etant donné que la fraction 0 – 100 µm de la Black Mass issue de batteries cylindriques contient 2,2 %m K mais aucune trace de Na et que de l'eau déminéralisée est utilisée pour réaliser les essais de lixiviation, on peut en conclure qu'une phase de type double sulfates potassium – Terres Rares hydratée ait précipité plutôt que des doubles sulfate à base de sodium.

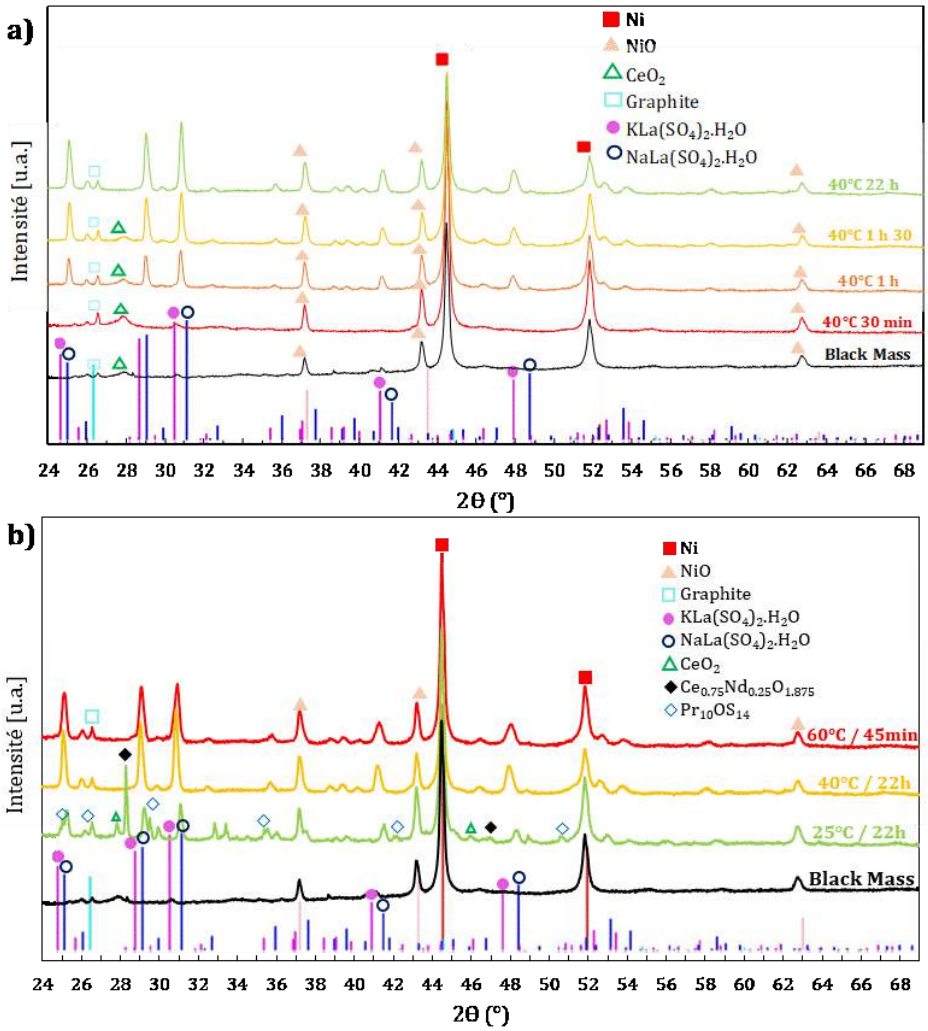


Figure 4.16 Diffractogrammes de la fraction 0 – 100 µm de la Black Mass issue de batteries cylindriques (noire) et des insolubles issus des dissolutions en milieu H_2SO_4 à pH 3 et (a) 40 °C après 30 min (rouge), 1 h (orange), 1 h 30 (jaune) et 22 h (vert), et (b) à 25 °C après 22 h (vert), à 40 °C après 22 h (jaune) et à 60 °C après 45 min (rouge).

Pour ce qui est de la stœchiométrie des précipités, il apparaît sur les diffractogrammes (Figure 4.16) a) et b) que les plans diffractants des échantillons ne correspondent pas exactement à ceux du double sulfate où le ratio molaire est (K:La) = 1,0, car les pics sont légèrement décalés vers la droite par rapport au spectre de référence de $KLa(SO_4)_2.H_2O$. Ce décalage peut être induit par une composition modifiée de type solution solide (substitution ou insertion), qui induirait notamment un déplacement des pics vers la droite (2θ plus élevés) si les atomes natifs sont substitués par des atomes étrangers plus petits selon la loi de Bragg ($n\lambda = 2dsin\theta$). En milieu H_2O-H_2SO_4, Das et coll. (2019) ont montré que les Terres Rares sont susceptibles de précipiter sous forme de sulfates simples hydratés $TRs_2(SO_4)_3.xH_2O$ avec x = 8 ou 9, dont la solubilité diminue avec l'augmentation de la température comme indiqué sur la Figure 4.17 [65]. Il est intéressant de remarquer que la solubilité du lanthane est plus faible que celle des autres Terres Rares dans la gamme 15 °C < T < 65 °C. Toutefois, en présence de potassium, les Terres Rares peuvent

précipiter sous forme de doubles sulfates hydratés $KTRs(SO_4)_2.H_2O$ dont la solubilité est nettement inférieure à celle des sulfates simples à 20 °C (Figure 4.17) [68], [151]. A ce jour, nous n'avons trouvé aucune donnée dans la littérature sur la variation de la solubilité de doubles sulfates potassium – Terres Rares hydratés en fonction de la température dans le système La_2O_3-K_2SO_4-H_2O-H_2SO_4. En comparant les limites de solubilité des Terres Rares dans les systèmes TRs_2O_3-H_2SO_4-H_2O et TRs_2O_3-K_2O-H_2SO_4-H_2O aux concentrations obtenues à la fin des essais de lixiviation à pH 3, il apparaît que les teneurs en La et Ce sont très proches de la limite de précipitation de leurs doubles sulfates respectifs, tandis que celles de Nd et Pr sont inférieures. Etant donné que les doubles sulfates potassium – Ce, – Nd et – Pr ont la même structure cristallographique (Tableau 4.4) il est probable qu'une solution solide de type $K(Ce,Nd,Pr)(SO_4)_2.H_2O$ se soit formée entre Ce, Nd et Pr. De plus, le rayon ionique des lanthanides diminue avec l'augmentation du numéro atomique (phénomène dit de « *contraction lanthanidique* »), ce qui pourrait en partie justifier le décalage des pics vers la droite sur les diffractogrammes (Figure 4.16) par rapport au spectre de référence de $KLa(SO_4)_2.H_2O$.

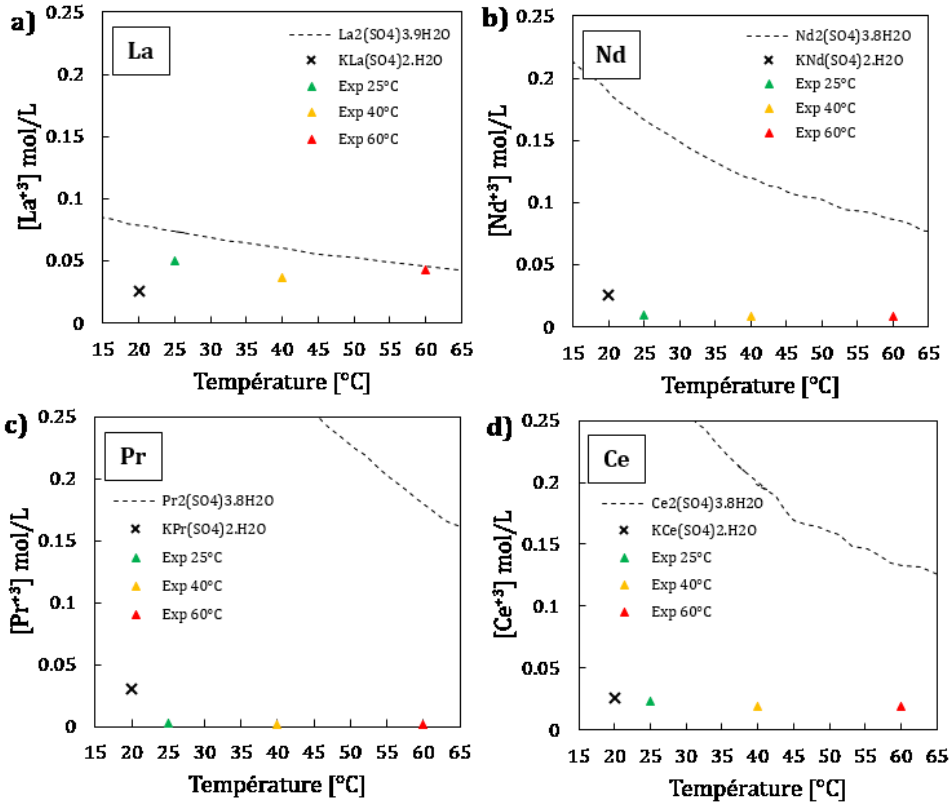


Figure 4.17 Limites de solubilité [mol/L] de (a) La, (b) Nd, (c) Pr et (d) Ce dans le système TRs_2O_3-H_2SO_4-H_2O à pH 3 pour 15 °C < T < 65 °C [65] *et le système TRs_2O_3-K_2O-H_2SO_4-H_2O (TRs = La, Nd, Pr ou Ce) à pH 3 et 20 °C* [68], [151] *(TRs = La, Nd, Pr ou Ce). Concentrations [mol/L] des Terres Rares en solution lors de la dissolution de la fraction 0 – 100 µm de la Black Mass issue de batteries cylindriques, en milieu H_2SO_4 à pH 3 et 25 °C / 22 h (vert), 40 °C / 22 h (jaune) et 60 °C / 45 min (rouge).*

Phase	Structure cristallographique	Groupe d'espace	a [Å]	b [Å]	c [Å]	Référence
$KLa(SO_4)_2.H_2O$	Trigonale	$P3_{1/c}$	7,1	7,1	13,2	[152]
$KNd(SO_4)_2.H_2O$	Monoclinique	$P2_{1/c}$	10,0	8,5	10,4	[152]
$KPr(SO_4)_2.H_2O$	Monoclinique	$P2_{1/c}$	10,9	15,4	10,0	[153]
$KCe(SO_4)_2.H_2O$	Monoclinique	$P2_{1/c}$	10,1	8,6	10,4	[154]

Tableau 4.4 Structure cristallographique, groupe d'espace, et paramètres de maille des différents doubles sulfates potassium – Terres Rares hydratés.

La fraction solide obtenue à la fin de la dissolution en milieu sulfurique à pH 3 et 40 °C a également été analysée par µ-sonde électronique. Comme indiqué sur la Figure 4.18 et le Tableau 4.5, des particules ayant une structure de type cœur-coquille et de composition similaire aux insolubles de dissolution en milieu HCl sont identifiables. De nombreux précipités sont aussi observables autour des particules insolubles (points 5 – 10 sur la Figure 4.18) et contiennent en moyenne 65,9 %mol O, 12,7 %mol S, 8,5 %mol Terres Rares, 8,3 %mol Ni, 3,4 %mol K et 0,7 %mol Co (Tableau 4.5). Ces analyses locales quantitatives confirment les conclusions précédentes sur la précipitation des Terres Rares et du potassium. De plus, les compositions quantitatives des précipités indiquent une co-précipitation du nickel et du cobalt, ce qui pourrait en partie justifier la baisse des rendements de Ni et Co à 40 °C par rapport à l'essai en milieu chlorhydrique réalisé dans les mêmes conditions. Dans le système $NiSO_4$-$CoSO_4$-K_2SO_4-H_2SO_4-H_2O, de nombreux précipités sont susceptibles de se former, tels que α-$NiSO_4.xH_2O$, α-$CoSO_4.xH_2O$ (x = 6 ou 7), $K_2Ni(SO_4)_2.6H_2O$, $K_2Co(SO_4)_2.6H_2O$ ou $K_2Ni_xCo_{1-x}(SO_4)_2.6H_2O$ ($0 < x < 1$) dont les solubilités varient en fonction de la concentration des sels et de la température [155]–[158].

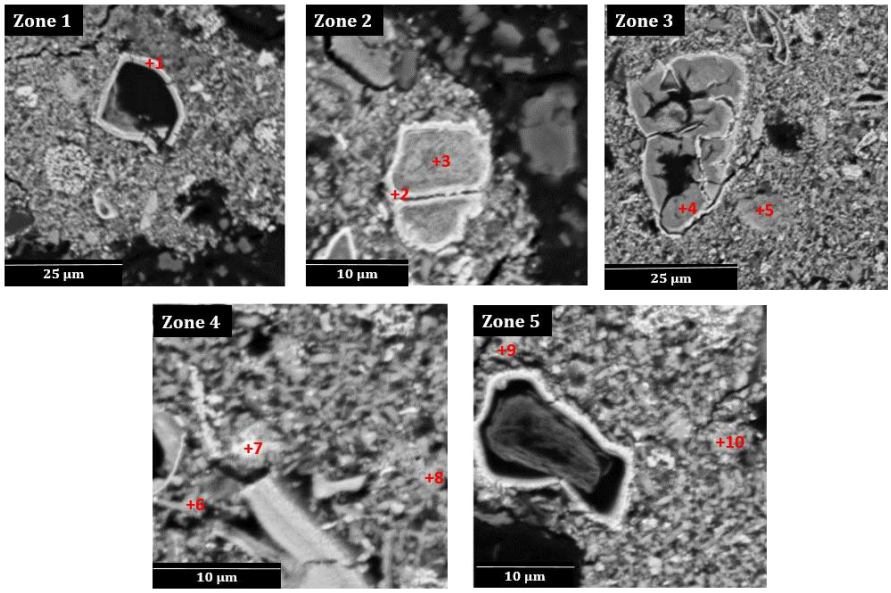


Figure 4.18 Micrographies des particules provenant de la lixiviation en milieu H_2SO_4 à pH 3 et 40 °C de la fraction 0 – 100 µm de la Black Mass issue de batteries cylindriques, après 22 h de dissolution.

[%mol]		O	Al	K	Mn	Co	Ni	Pr	Nd	La	Ce	S	Total
Zone 1	1	35,3	2,2	0,4	0,1	4,7	54,0	0,0	0,1	0,5	0,3	2,6	100
Zone 2	2	28,1	1,1	0,2	0,1	13,9	54,5	0,0	0,1	0,4	0,2	1,4	100
	3	45,5	2,2	0,1	0,0	6,4	42,6	0,0	0,1	0,2	0,1	2,6	100
Zone 3	4	60,6	4,8	0,3	0,0	3,6	27,0	0,0	0,1	0,3	0,2	3,1	100
	5	64,8	1,5	3,9	0,1	1,0	8,1	0,2	0,8	5,5	2,2	12,8	100
Zone 4	6	68,9	0,1	2,2	0,1	0,6	7,6	0,3	0,8	5,0	2,2	12,4	100
	7	62,8	0,2	4,8	0,1	0,7	9,8	0,2	0,7	5,3	2,2	13,1	100
	8	64,8	0,2	3,7	0,1	0,7	8,2	0,3	0,9	5,3	2,6	13,2	100
Zone 5	9	66,8	0,2	4,3	0,1	0,7	8,4	0,2	0,7	4,7	1,9	11,9	100
	10	67,6	0,2	2,4	0,1	0,6	7,4	0,3	0,7	5,5	2,3	12,8	100

Tableau 4.5 Compositions [%mol] des points correspondants à la Figure 4.18 d'après les analyses locales quantitatives par µ-sonde électronique.

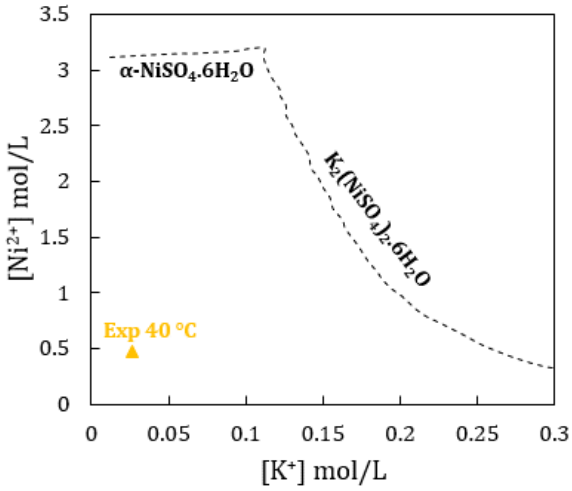


Figure 4.19 Solubilité de Ni dans le système $NiSO_4$-K_2SO_4-H_2O à 40 °C [155] *et concentrations de Ni et K en solution après 22 h de dissolution de la fraction 0 – 100 µm de la Black Mass issue de batteries cylindriques à pH 3 et 40 °C en milieu H_2SO_4.*

En résumé, en milieu H_2O-H_2SO_4, la dissolution rapide du potassium présent dans la Black Mass provoque une précipitation importante des Terres Rares sous forme de doubles sulfates $KTRs(SO_4)_2.H_2O$, ainsi que d'une petite proportion du Ni et du Co sous une forme probablement similaire. Ce phénomène, observé lors de travaux antérieurs [37], [41], [48], diminue l'efficacité de la lixiviation par rapport aux essais réalisés en milieu chlorhydrique dans les mêmes conditions.

En conséquence de ces observations, nous avons alors cherché à éliminer les traces d'alcalins présentes initialement dans la Black Mass afin de s'affranchir des problématiques de précipitation *in-situ* et maximiser la valorisation du nickel et des Terres Rares.

IV.1.2.2 Mise en place d'un protocole de lavage préalable de la Black Mass

Il est important de souligner à ce stade que la technique d'élimination des alcalins a été mise en place sur la fraction 0 – 600 µm de la Black Mass issue de batteries prismatiques et non sur la fraction 0 – 100 µm de la Black Mass issue de batteries cylindriques. En effet, nous avons vu lors des essais de dissolution des différentes fractions de Black Mass issues de batteries cylindriques, que les rendements de lixiviation ne varient qu'insensiblement avec la fraction tamisée, nous avons donc fait le choix de travailler sur une granulométrie plus large afin d'éviter de tamiser davantage la Black Mass. D'autre part, les bilans de compositions élémentaires des différentes Black Mass ont montré que les fractions issues de batteries prismatiques contiennent davantage d'alcalins que celles issues de batteries cylindriques (Tableau 3.6) ce qui permet d'étudier le cas le plus défavorable en vue de l'élimination des alcalins. Ainsi, la fraction 0 – 600 µm de la Black Mass issue de batteries prismatiques a fait l'objet du développement d'une technique d'élimination des alcalins, et de l'optimisation ultérieure du procédé de lixiviation en milieu sulfurique.

Parmi les techniques possibles permettant d'éliminer les traces d'alcalins, nous avons choisi d'explorer un protocole de lavage préalable de la Black Mass en milieu faiblement acide : dissolution à pH 6 et 40 °C dans H_2O-H_2SO_4 pour un ratio solide – liquide de 20 %. Ceci dans l'objectif de solubiliser les sels alcalins, principalement KOH et NaOH, tout en limitant la dissolution des métaux et oxydes avant la mise en œuvre de la lixiviation.

Comme indiqué sur la Figure 4.20) a), lors du lavage à pH 6 et 40 °C en milieu H_2SO_4, 79,9 % du potassium est dissous après 1 h de lavage, et 83,6 % après 3 h. Des résultats semblables sont obtenus pour Na, où 70,0 % est dissous après 3 h. A l'inverse, moins de 0,5 % des autres éléments passe en solution.

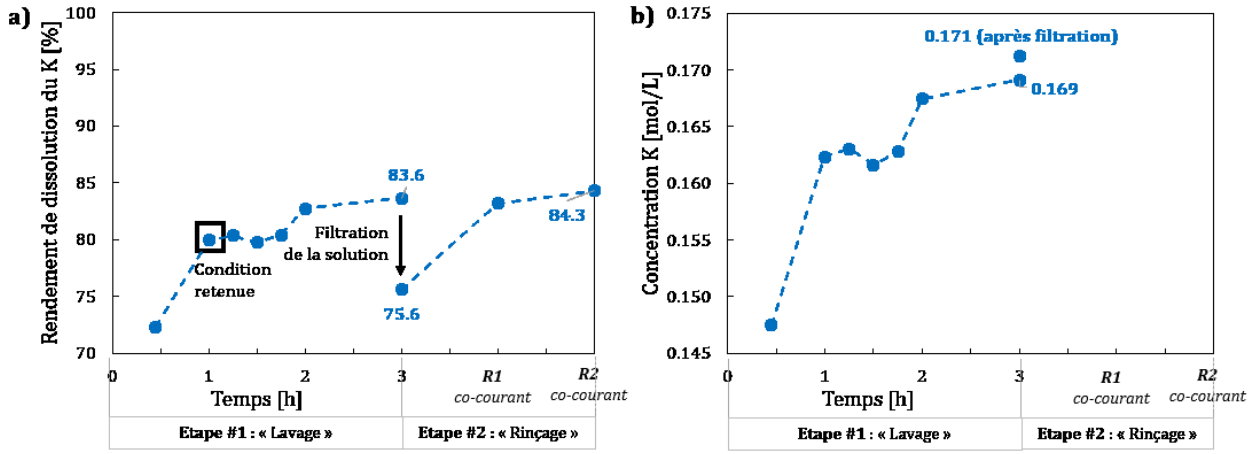


Figure 4.20 (a) Evolution du rendement de dissolution [%] et (b) de la concentration [mol/L] en solution du potassium en fonction du temps, lors du lavage et rinçage de la fraction 0 – 600 µm de la Black Mass issue de batteries cylindriques (pH 6, H_2SO_4, 40 °C, ratio solide-liquide 20 %m).

La suspension est ensuite filtrée par filtre-presse, le volume et la densité de la fraction liquide sont mesurés et la concentration en potassium est dosée. Les concentrations en potassium dans la suspension avant filtration et dans la solution après filtration sont équivalentes (Figure 4.20) b) mais la quantité de potassium récupérée dans la solution après filtration est inférieure à celle contenue dans la suspension. Cet écart provient du fait qu'environ 10 % du potassium est piégé dans l'humidité du gâteau de filtration. Deux rinçages de la fraction solide à co-courant avec de l'eau déminéralisée permettent alors d'éliminer les 10 % de potassium restants dans l'humidité du gâteau (Figure 4.20) a). Enfin, le gâteau de filtration est séché avant d'être utilisé pour les essais de lixiviation. Les compositions moyennes de plusieurs échantillons de Black Mass avant et après 1 h de lavage sont rapportées dans le Tableau 4.6 : la teneur en K passe de 3,8 %m à 1,0 %m, et celle de Na de 0,4 %m à 0,2 %m. En conséquence, le lavage de la poudre augmente la proportion massique de tous les autres éléments présents dans la Black Mass (Tableau 4.6).

[%m]	Al	Ce	Co	Fe	K	La	Mn	Na	Nd	Ni	Pr	Y	Zn	Reste
Avant lavage(i)	0,9	3,4	4,0	1,6	3,8	8,8	2,2	0,4	1,2	43,1	0,3	0,7	0,6	28,6
Après lavage(ii)	1,0	4,0	3,4	1,5	1,0	10,7	2,5	0,2	1,4	46,5	0,4	0,7	0,5	21,2

Tableau 4.6 Composition [%m] de la fraction 0 – 600 µm de la Black Mass issue de batteries prismatiques avant et après lavage (1 h, pH 6, 40 °C, H2SO4, ratio solide-liquide 20%, filtration et deux rinçages à co-courant). Compositions moyennées sur (i) 4 échantillons et (ii) 10 échantillons.

Bien que les éléments métalliques ne se dissolvent que très peu lors de l'étape de lavage, des pertes massiques importantes sont constatées : en moyenne, 15 % de la masse de Black Mass initialement introduite est perdue, principalement dans les toiles et la tuyauterie du système de filtration, ce qui représente un inconvénient important de l'opération de lavage.

Deux essais de lixiviation ont été réalisés sur la fraction 0 – 600 µm de la Black Mass issue de batteries prismatiques, à pH 3 et 40 °C en milieu H_2SO_4, ratio solide – liquide initial de 15 %, afin d'évaluer l'influence du lavage préalable de la poudre sur les rendements et les concentrations de La, K et Ni au cours du temps (Figure 4.21). Les rendements et les concentrations de Ce, Nd et Pr en fonction du temps ne sont pas représentés car ils montrent un comportement similaire à celui de La.

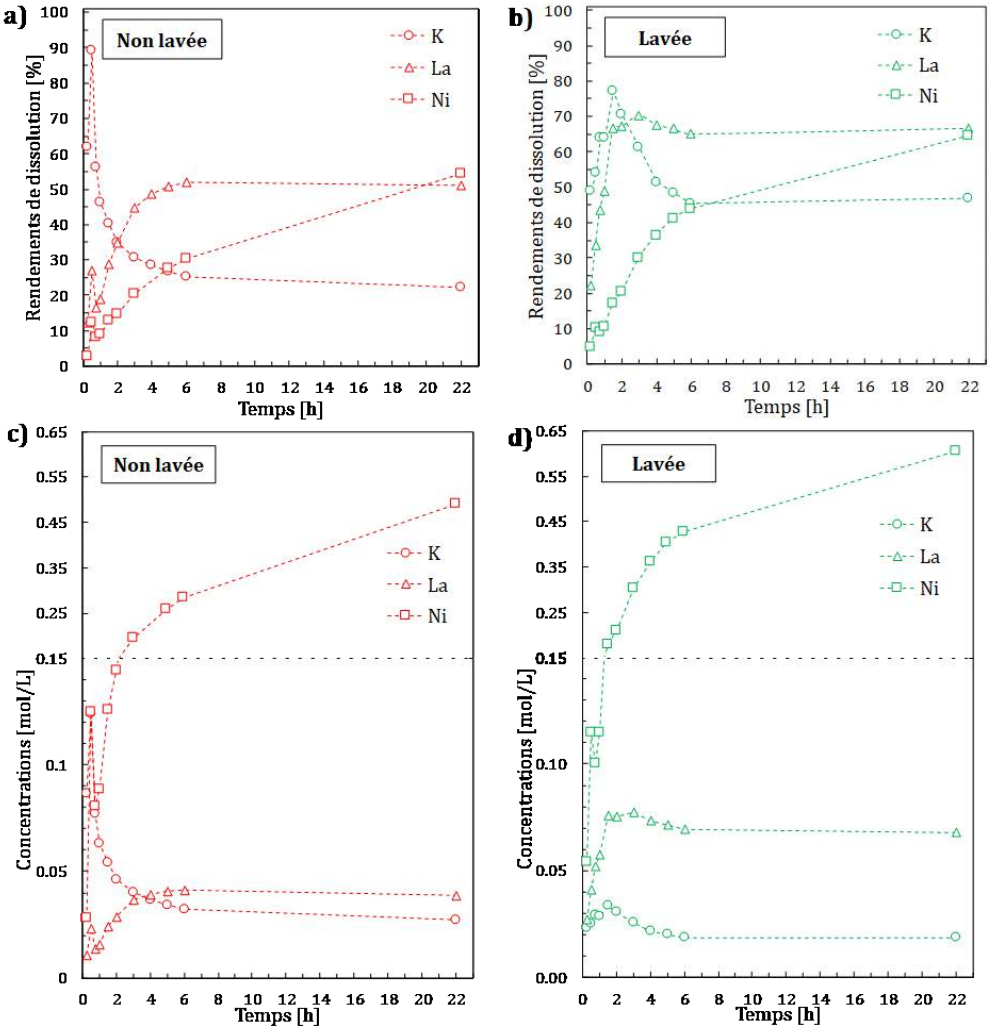


Figure 4.21 Evolution (a, b) des rendements de dissolution [%] et (c, d) des concentrations [mol/L] de K, La et Ni au cours du temps lors de la lixiviation de la fraction 0 – 600 µm de la Black Mass issue de batteries prismatiques à pH 3 et 40 °C en milieu H_2SO_4 (S-L 15 %), (a, c) sans lavage préalable de la poudre et (b, d) avec lavage préalable de la poudre.

Sans lavage préalable de la Black Mass, environ 50 % du La est dissous après 22 h de traitement pour une concentration en solution de 0,039 mol/L, et 80 % du K précipite (concentration finale en solution de 0,027 mol/L). Cette valeur est proche de la limite de solubilité de K dans les systèmes TRs_2O_3-K_2O-H_2SO_4-H_2O (TRs = La, Ce, Nd ou Pr) à 20 °C rapportée par Lokshin et coll. (2005, 2007), soit environ 0.02 mol/L [68], [151]. De même, 44 % du Na a précipité après 22 h de traitement pour une concentration en solution de 0,008 mol/L (non représenté) en cohérence avec la limite de solubilité dans les systèmes TRs_2O_3-Na_2O-H_2SO_4-H_2O (TRs = La, Ce, Nd ou Pr) à 20 °C donnée par Lokshin et coll. (2005, 2007) (environ 0.01 mol/L de Na [68], [151]). Ces résultats suggèrent que le potassium et le sodium précipitent principalement sous forme $(K,Na)TRs(SO_4)_2.H_2O$. La quantité de Terres Rares ayant précipité (calculée par la différence entre la quantité de Terres Rares dans la Black Mass et la quantité de Terres Rares en solution) est inférieure à celle du potassium et du sodium, et le ratio molaire (K:TRs) dans le précipité vaut 1,9.

Lorsque la Black Mass est préalablement lavée, seulement 53 % du K précipite après 22 h de traitement, pour une concentration en solution de 0,018 mol/L. Cette valeur est également très proche de la solubilité de K dans les systèmes étudiés par Lokshin et coll. (2005, 2007) mentionnés ci-dessus. On peut donc en conclure que le potassium précipite également sous la forme $KTRs(SO_4)_2.H_2O$ avec la Black Mass lavée [68], [151]. De plus, l'intégralité du sodium a précipité. Toutefois, dans ces conditions, la quantité de Terres Rares ayant précipité après 22 h de traitement devient supérieure à celle du potassium et du sodium ayant précipité, ce qui indique qu'un phénomène supplémentaire de précipitation des Terres Rares a lieu.

En parallèle, il est intéressant de constater que les proportions molaires de chaque Terre Rare par rapport à la quantité totale de Terres Rares dans la Black Mass lavée, sont équivalentes à celles retrouvées en solution à la fin de la lixiviation (Tableau 4.7). Il est donc probable que le ratio molaire des Terres Rares dans la fraction ayant précipité soit le même que celui de la Black Mass initiale, autrement dit que la stœchiométrie des doubles sulfates soit $(K,Na)(La_{0.65}Ce_{0.24}Nd_{0.08}Pr_{0.02})(SO_4)_2.H_2O$. Dans ce cas, la concentration de lanthane attendue en solution sans phénomène supplémentaire de précipitation serait de 0,080 mol/L. Or, la concentration de La en solution atteint une valeur maximale de 0,077 mol/L après 3 h de traitement (70 % du La est dissous) puis diminue jusqu'à se stabiliser à 0,068 mol/L (67 % du La est dissous). Cette valeur est très proche de la limite de solubilité de La dans le système La_2O_3-H_2SO_4-H_2O à 40 °C indiquée par Das et coll. (2019), soit 0,060 mol/L, ce qui indique que la fraction supplémentaire des Terres Rares qui précipite à partir de 3 h est sous la forme $TRs_2(SO_4)_3.9H_2O$. Dans cette hypothèse, 33 % du La précipite après 22 h de traitement, dont 2/3 sont sous la forme $(K,Na)TRs(SO_4)_2.H_2O$ et 1/3 sous la forme $TRs_2(SO_4)_3.9H_2O$. Il aurait été intéressant de caractériser la fraction solide obtenue par DRX afin de confirmer ces hypothèses.

	Proportion molaire [%]			
[%m]	**(La:TRs)**	**(Ce:TRs)**	**(Nd:TRs)**	**(Pr:TRs)**
Black Mass lavée	65,4	24,2	7,9	2,4
Solution après dissolution de la Black Mass lavée	65,0	24,0	8,5	2,4

Tableau 4.7 Proportions molaires [%] des Terres Rares dans la fraction 0 – 600 µm de Black Mass issue de batteries prismatiques après lavage préalable (minéralisation de la poudre lavée et analyse ICP), et dans la solution (analyse ICP de la solution) après 22 h de dissolution de cette fraction à pH 3 et 40 °C en milieu H_2SO_4.

Ce phénomène supplémentaire de précipitation met en évidence le fait qu'il faut apporter une attention particulière à la fois à la teneur massique en alcalins et en lanthane au sein de la Black Mass lavée. En effet, lors de la lixiviation de la Black Mass non lavée à pH 3 et 40 °C, la précipitation de $TRs_2(SO_4)_3.9H_2O$ n'est pas constatée car les teneurs en alcalins et en Terres Rares sont, respectivement, suffisamment importantes et suffisamment faibles, pour que les Terres Rares précipitent uniquement sous forme de double sulfates. Dans ces conditions, seulement 50 % du La est dissous ce qui correspond à 4,3 %m de la masse de Black Mass initiale. Par ailleurs, le lavage induit un enrichissement de la matière en lanthane, or les lixiviations ont été réalisées à des ratio solide – liquide équivalents, soit 15 %. Par conséquent, même si une partie du lanthane précipite avec les plus faibles traces d'alcalins présentes, la teneur massique en lanthane dans la Black Mass lavée est suffisamment élevée pour dépasser la solubilité du lanthane au cours de la lixiviation qui précipite sous forme de sulfates simples. Néanmoins, dans ces conditions, il est possible de dissoudre davantage de lanthane que lors de la lixiviation de la Black Mass non lavée, soit 60 % du La correspondant à 6,5 %m de la masse de Black Mass.

Afin d'éviter *a minima* une précipitation des doubles sulfates, on peut estimer qu'il faudrait diminuer le ratio solide – liquide à 2,0 % pour une lixiviation de la Black Mass sans lavage préalable, ou 7,8 % pour une lixiviation de la Black Mass avec lavage préalable. Or, de tels ratio solide – liquide engendrent des contraintes environnementales en termes de volume d'effluent généré. De plus, s'il est nécessaire de maintenir un ratio solide-liquide initial suffisamment élevé (≥ 15 %), il n'est pas non plus souhaitable de chercher à diminuer davantage la teneur en potassium dans la Black Mass lavée. En effet, pour un ratio S-L de 15 %, afin d'éviter toute précipitation des doubles sulfates, il faut réduire la teneur massique du potassium dans la Black Mass lavée à ≤ 0,52 %m. Or, cela aurait pour conséquence d'enrichir la Black Mass en lanthane : avec une teneur hypothétique de 12,5 %m La et pour un ratio S-L de 15 %, cela reviendrait à ne dissoudre que 52 % du lanthane ce qui correspond également à 6,5 %m de la masse de Black Mass.

En résumé, afin d'éliminer les traces d'alcalins au sein de la Black Mass, nous avons développé une technique qui consiste à laver au préalable la poudre dans une solution faiblement acide puis à filtrer la suspension, avant de réutiliser la fraction solide pour les essais de lixiviation. Ceci permet de réduire la quantité de Terres Rares et nickel qui co-précipite avec les alcalins et ainsi d'augmenter leurs rendements de dissolution. Cependant, le lavage préalable a pour conséquence d'enrichir la poudre en éléments métalliques, notamment en lanthane. De ce fait, dans les conditions opératoires de la lixiviation à ratio S/L fixe de 15% avec la Black Mass lavée, une partie du lanthane précipite sous forme de sulfates simples. L'influence du pH sur ces réactions pénalisantes pour l'opération de lixiviation a été évaluée dans ce qui suit.

IV.1.2.3 Influence du pH à 40 °C

Nous avons ainsi étudié l'influence du pH en milieu sulfurique (1 < pH < 3, 40 °C, S-L 15 %) sur la dissolution de la fraction 0 – 600 µm de la Black Mass issue de batteries prismatiques préalablement lavée (pH 6, 40 °C, H_2SO_4, 1 h, S-L 20 %). A noter que pour l'essai réalisé à pH 1, aucune trace de sodium n'a été détectée au sein de la Black Mass lavée, donc les rendements du sodium sont nuls.

Comme indiqué sur les Figure 4.22) c – f), K et Na précipitent pour l'ensemble des pH et les concentrations obtenues en fin de dissolution sont relativement équivalentes. Il est donc probable que les alcalins aient également précipité sous forme de doubles sulfates à pH 2 et pH 1, d'autant que Lokshin et coll. (2005) ont mesuré une très faible influence de la concentration en H_2SO_4, (dans la gamme 1 < pH < 3 à 20 °C) sur la solubilité des double sulfates (K, Na) – (La, Ce) [68]. En revanche, la cinétique de précipitation semble légèrement plus rapide à pH 3 : pour une même durée de traitement, davantage de K et Na est solubilisé à pH 2 qu'à pH 3 (Figure 4.22) c) et e). Ceci se traduit par une quantité d'acide ajoutée plus importante à pH 2 qu'à pH 3 pour précipiter une quantité équivalente de K et Na (Figure 4.22) d) et f).

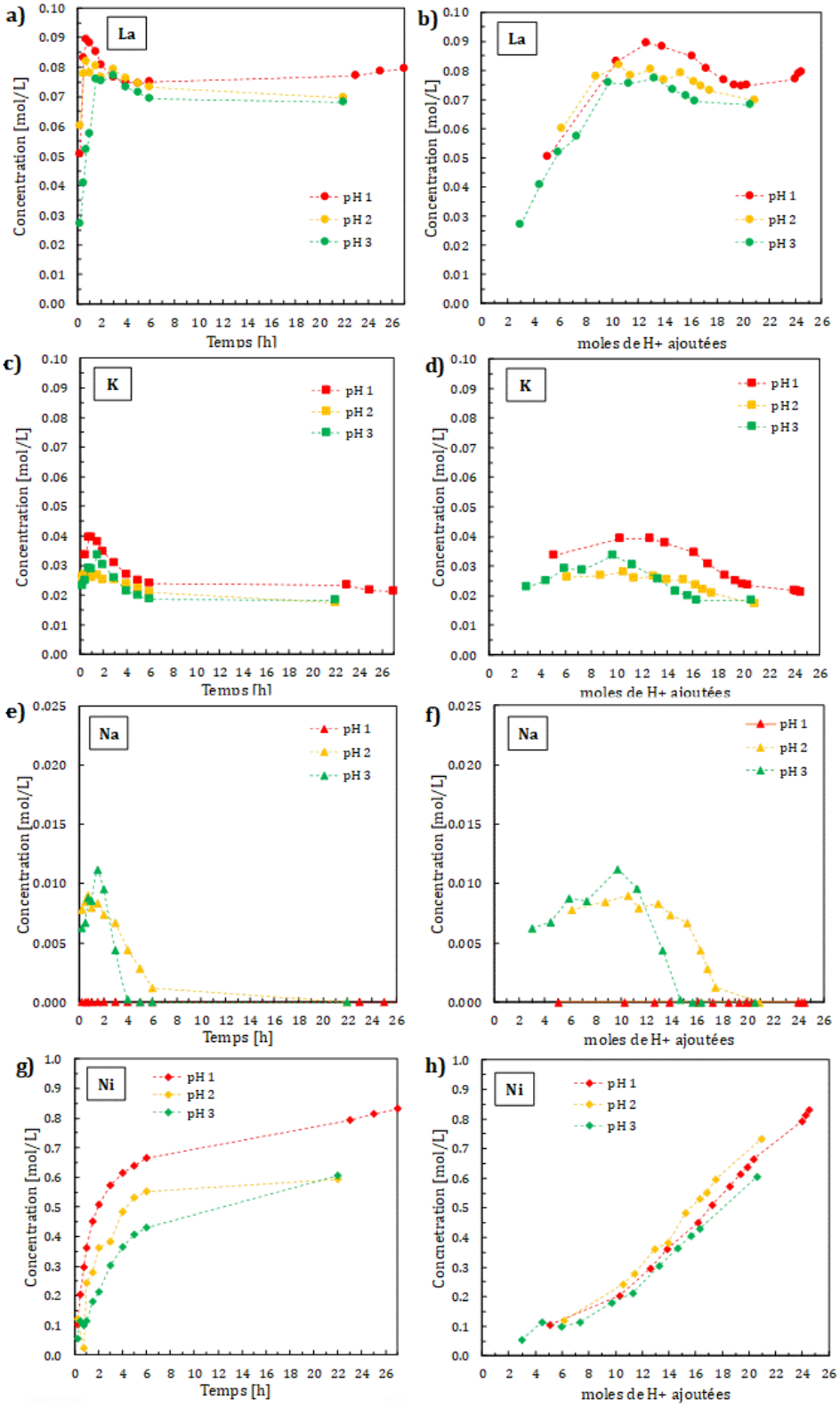


Figure 4.22 Influence du pH (1 < pH < 3) en milieu H_2SO_4 à 40 °C sur les concentrations de (a, b) La, (c, d) K, (e, f) Na et (g, h) Ni contenus dans la fraction 0 – 600 µm de la Black Mass issue de batteries prismatiques préalablement lavée, en fonction du temps et des moles de H^+ ajoutées.

Les phénomènes de précipitation du La préalablement observés lors de la lixiviation de la Black Mass lavée à pH 3 semblent identiques à pH 2 et pH 1. En effet, la concentration de La en solution à la fin de la lixiviation est d'environ 0,07 mol/L pour l'ensemble des essais, ce qui indique que la solubilité des sulfates simples à 40 °C est peu sensible à la valeur du pH dans la gamme 1 < pH < 3. Ce résultat est confirmé par les récents travaux de Das et coll. (2019) comme indiqué sur la Figure 4.23 dans le cas du cérium. Ainsi, parmi la fraction des Terres Rares qui précipite, la proportion qui se trouve sous forme de doubles sulfates et de sulfates simples est équivalente pour l'ensemble des pH, soit 2/3 sous la forme $(K,Na)TRs(SO_4)_2.H_2O$ et 1/3 sous la forme $TRs_2(SO_4)_3.xH_2O$.

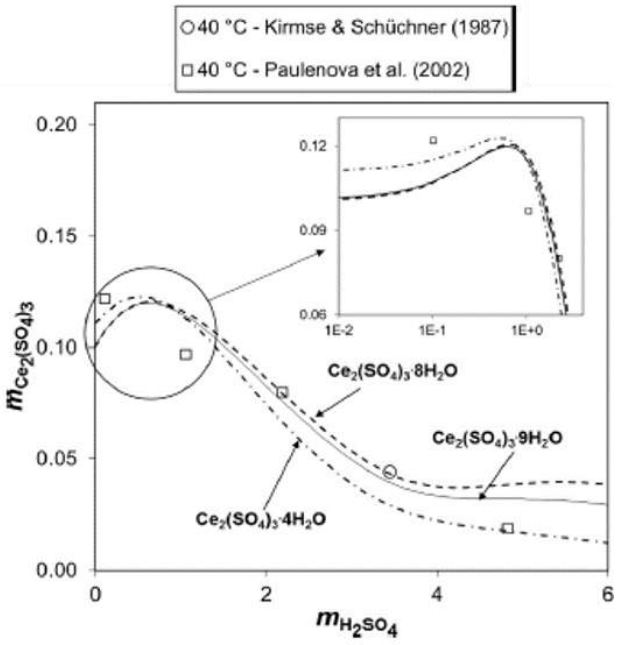


Figure 4.23 Solubilités de $Ce_2(SO_4)_3$ en milieu H_2SO_4-H_2O en fonction de la concentration de H_2SO_4 à 40 °C selon l'étude de Das et coll. (2019) [65].

Enfin, le pH ne semble pas modifier le mécanisme de dissolution du nickel car, pour un même nombre de moles de H^+ ajoutées, les concentrations de nickel en solution sont relativement équivalentes dans la gamme 1 < pH < 3 à 40 °C (Figure 4.22) h). Cependant, la cinétique de dissolution du nickel est plus rapide lorsque le pH diminue. En effet, après 6 h de traitement, la concentration de nickel en solution vaut 0,66 mol/L à pH 1, contre 0,55 mol/L à pH 2 et seulement 0,43 mol/L à pH 3.

En résumé, nous venons de voir que pour une dissolution en milieu sulfurique à 40 °C, la diminution du pH de 3 et 1 n'affecte pas sensiblement la solubilité des phases de Terres Rares qui précipitent, des cinétiques et des concentrations de Terres Rares en solution similaires sont donc obtenues en fin de traitement. A l'inverse, la cinétique de dissolution du nickel est grandement améliorée lorsque le pH de dissolution diminue.

IV.1.3 Bilan des essais de lixiviation

Une étude paramétrique du procédé de lixiviation a été réalisée afin d'appréhender l'influence de la température (25 °C < T < 60 °C), de l'acidité de la solution (1 < pH < 5,5), de la taille des particules (0 – 100 µm, 100 – 250 µm et 250 – 600 µm) et du milieu lixiviant (HCl-H_2O ou H_2SO_4-H_2O) sur les rendements de dissolution des différents éléments, en particulier du nickel et des Terres Rares. Un des enjeux de cette étape était de savoir si une fenêtre de dissolution sélective est envisageable. Par ailleurs, il s'agissait à la fois de fournir une meilleure compréhension des mécanismes de dissolution des éléments, et de guider leur mise en équation pour modéliser ultérieurement les cinétiques de lixiviation.

En milieu HCl-H_2O à pH 3, un impact cinétique de la température sur les rendements de dissolution est observé et les réactions de dissolution des particules sont identiques. Dans ce même milieu, le fait d'augmenter le pH de 3 à 5,5 diminue fortement la cinétique de dissolution des Terres Rares et modifie leur mécanisme de dissolution. Par ailleurs, le tamisage industriel des échantillons à 0 – 100 µm, 100 – 250 µm et 250 – 600 µm n'est pas suffisamment discriminant pour induire une baisse notable de la surface spécifique disponible : ainsi, lors de la lixiviation des poudres, de faibles écarts de rendements pour les Terres Rares, Ni et Co sont donc observés.

Les essais de lixiviation réalisés en milieu H_2SO_4-H_2O à pH 3 indiquent que les réactions de dissolution des Terres Rares et du nickel sont très semblables à celles en milieu chlorhydrique, mais que la présence conjointe d'alcalins (K et Na), de Terres Rares et d'ions sulfates en solution provoque la précipitation *in-situ* de doubles sulfates de (K,Na)TRs$(SO_4)_2$.H_2O et la co-précipitation d'une faible partie du nickel, pour l'ensemble des températures. Un protocole de lavage préalable de la Black Mass a donc été développé afin de solubiliser les sels alcalins tout en limitant la dissolution des autres éléments. Lors de la lixiviation de la Black Mass lavée, la quantité de Terres Rares qui précipite avec les alcalins est alors réduite. Cependant, le lavage préalable de la Black Mass a pour conséquence de concentrer les autres éléments de la poudre, notamment en lanthane. La teneur massique en lanthane dans la Black Mass lavée est alors suffisamment importante pour provoquer la précipitation du sulfates simples $La_2(SO_4)_3.9H_2O$ au cours de la dissolution en milieu H_2SO_4-H_2O pour un ratio solide – liquide de 15 %. Dans ces conditions, le fait de diminuer le pH de 3 à 1 augmente significativement la cinétique de dissolution du nickel, mais ne modifie pas significativement les solubilités des Terres Rares qui précipitent donc sous forme de doubles sulfates et sulfates simples.

Des analyses par µ-sonde électronique de la fraction insoluble au cours du temps ont permis de fournir une meilleure compréhension des mécanismes de dissolution des particules majoritaires, c'est-à-dire les particules de *mischmetal* contenues dans la masse active de l'anode. Ce type de particules présente initialement une structure de type cœur – coquille, le cœur étant composé d'un mélange d'alliage métallique (Ni,Co,Mn) et d'oxydes de Terres Rares entouré d'une coquille qui contient un mélange d'alliage métallique (Ni,Co,Mn) et d'une solution solide (Ni,Co,Mn)O appauvrie en Terres Rares, elle-même recouverte d'une couche externe d'oxydes de

Terres Rares. L'analyse des insolubles montrent que les oxydes de Terres Rares se dissolvent progressivement tandis que les phases métalliques présentes dans le cœur et la coquille des particules se dissolvent peu, même après 22 h de dissolution à pH 3 et 60 °C en milieu HCl-H_2O. Ces observations indiquent une dissolution préférentielle des oxydes de Terres Rares par rapport au nickel métallique.

Le jeu de données expérimentales obtenu en milieu HCl-H_2O et le mécanisme de dissolution préférentiel des particules de *mischmetal* identifié à l'aide de l'analyse des insolubles, serviront de base de réflexion pour la mise en place d'un modèle thermocinétique de la lixiviation, traitée dans la suite de ce chapitre.

Par ailleurs, dans l'objectif de développer un procédé de lixiviation extrapolable à l'échelle industrielle, il est préférable d'effectuer la lixiviation (i) en milieu sulfurique plutôt qu'en milieu chlorhydrique (coût de l'intrant chimique, problématiques de corrosion), et (ii) de maintenir un ratio solide – liquide suffisamment élevée (≈ 15 %) pour limiter l'impact environnemental du procédé lié aux volumes d'effluent générés. Compte tenu de ces contraintes, les conditions opératoires retenues pour le procédé de lixiviation permettant de maximiser les quantités de Terres Rares et de nickel valorisables sont les suivantes. La fraction 0 – 600 µm Black Mass issue de batteries prismatiques est préalablement lavée (pH 6, H_2SO_4, 40 °C, 1 h) puis lixiviée en milieu sulfurique à pH 1 et 40 °C pendant 27 h, ce qui permet d'atteindre 85 % de rendement de dissolution pour les Terres Rares et 90 % pour le nickel. La composition moyenne de la solution obtenue dans ces conditions après filtration est détaillée dans le Tableau 4.8. Ce lixiviat expérimental sera utilisé pour réaliser les essais de précipitation dans la suite de cette étude.

Al	**Cd**	**Ce**	**Co**	**Fe**	**K**	**La**	**Li**	**Mn**	**Nd**	**Ni**	**Pr**	**Zn**
0,047	0,003	0,027	0,067	0,031	0,020	0,070	0,006	0,047	0,009	0,756	0,003	0,005

Tableau 4.8 Concentration moyenne [mol/L] des éléments contenus dans le lixiviat après dissolution de la fraction 0 – 600 µm de la Black Mass issue de batteries prismatiques préalablement lavée, à pH 1 et 40 °C après 27 h de traitement et pour S-L 15 %.

IV.2 Modélisation thermocinétique de la lixiviation en milieu chlorhydrique

Sur la base des nombreuses données expérimentales générées, nous avons entrepris de chercher à modéliser les vitesses de dissolution des Terres Rares et du nickel lors de la lixiviation de la Black Mass. Pour cela, nous avons procédé dans un premier temps à une identification paramétrique à partir du jeu de données expérimentales obtenu en milieu HCl-H_2O sur l'échantillon de référence, à l'aide de l'outil numérique couplant les logiciels PhreeqC (calculs d'équilibres thermodynamiques et cinétiques de dissolution) et Python (algorithme de minimisation) décrit au chapitre 2. Dans un second temps, ces paramètres ont été confrontés aux données expérimentales obtenues sur d'autres échantillons Black Mass pour évaluer la robustesse des paramètres et du modèle. L'objectif *in fine* est de pouvoir s'appuyer sur un modèle semi-prédictif pour simuler, en fonction du temps, le bilan matière de la dissolution d'une poudre de Black Mass donnée (définie par sa composition chimique, sa masse molaire, sa masse volumique, sa distribution granulométrique) dans un système donné (défini par sa température, le type et la concentration d'acide, le ratio solide – liquide). Dans le cadre de ce travail, nous avons restreint l'étude au système H_2O-HCl, ce qui permet de s'affranchir des phénomènes de reprécipitation mis en évidence lors de la lixiviation dans l'acide sulfurique.

IV.2.1 Hypothèses et données initiales

IV.2.1.1 Principe du modèle

Le principe général du modèle et l'outil numérique mis en place ont été décrits au Chapitre II (paragraphe II.2.2.). Pour rappel, l'approche de la simulation consiste à combiner, au cours d'une succession de calculs intégrés sur des pas de temps :

- un équilibre thermodynamique de type solide-liquide destiné à prévoir quelles phases se dissolvent et éventuellement précipitent, et la spéciation des produits de dissolution,

- une loi cinétique représentant l'étape limitante du processus de dissolution, classiquement une réaction chimique ou un phénomène de diffusion.

Les paramètres du modèle thermodynamique sont fixés, et issus de la base de données Thermoddem [114]. Les paramètres des lois cinétiques sont déterminés par minimisation de l'écart entre les données expérimentales et les grandeurs calculées (évolution de la concentration des espèces en solution au cours du temps).

Les hypothèses suivantes sont appliquées dans la simulation :

- La vitesse d'agitation est considérée suffisante pour la mise en suspension totale des particules, et le mélange est considéré comme parfait ;
- La température est constante et les gradients thermiques au sein du fluide sont négligés ;

- Les particules, supposée sphériques, sont réparties en plusieurs classes granulométriques définies par un diamètre et une masse ;
- La consommation du solide est uniforme sur toute la surface externe des particules.

IV.2.1.2. Description du système

Le système initial est constitué d'un volume de solution (H_2O+HCl). A partir de t = 0, la Black Mass est introduite à une vitesse fixe de 50 g/min, jusqu'à atteindre la quantité choisie (1,2 kg). En parallèle, pour toute la durée de la simulation, le pH de la solution est maintenu constant par ajout, à chaque pas de calcul, d'un composé de formule chimique $H_{7.90}O_{3.45}Cl$ qui représente la composition de l'acide chlorhydrique 12 M utilisé (mélange d'acide chlorhydrique et d'eau).

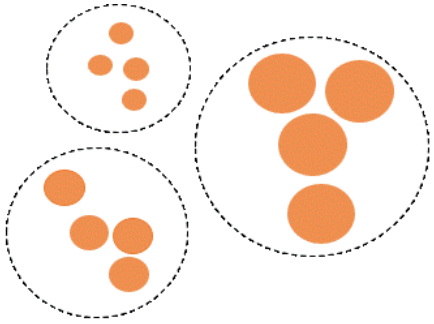
Bien que le modèle repose sur des principes simples et bien établis, l'une des difficultés spécifiques à cette étude réside dans le fait que la Black Mass est une matière complexe et hétérogène. De ce fait, un certain nombre d'hypothèses simplificatrices ont été appliquées quant aux paramètres physico-chimiques de la poudre :

- A l'issue du broyage et du tamisage, les particules sont considérées comme sphériques ;
- La surface externe des particules est non poreuse et la réaction n'a lieu qu'à cette surface ;
- La distribution granulométrique des particules est la même quel que soit le type de phase considérée, et correspond à celle mesurée par diffraction laser ;
- La masse volumique est identique pour l'ensemble des particules quel que soit le type de phase considérée, et correspond à la valeur mesurée par pycnométrie ;
- La masse molaire est identique pour l'ensemble des particules, et est calculée à partir de la composition chimique de la phase considérée.

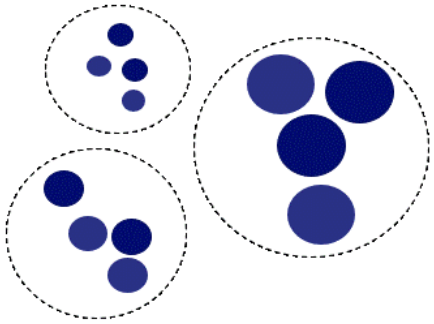
En ce qui concerne le type de phases considérées, nous avons montré au Chapitre III (paragraphe III.3.) que les échantillons de Black Mass sont majoritairement constitués de particules de $Ni_{(s)}$ et NiO issues de la cathode, de particules contenant une mélange de La_2O_3, Pr_2O_3, Nd_2O_3, sceptibilité magnétique, (Ni,Co,Mn), (Ni,Co,Mn)O issues de la masse active de l'anode (*mischmetal*), et de particules de Fe_2O_3 issues du collecteur de courant de l'anode. Dans notre approche, seule la dissolution des phases oxydées de Ni, Co, Mn et des Terres Rares a été considérée. En effet, lors des essais de dissolution en milieu HCl-H_2O, l'analyse des insolubles par µ-sonde électronique a montré que le nickel métallique contenu dans les particules de *mischmetal* ne se dissout que très peu par rapport aux oxydes de Terres Rares et de Ni, Co et Mn. Ceci est en accord avec certains travaux de la littérature qui montrent que la dissolution du nickel métallique est inhibée à cause de fortes surtensions pour le dégagement d'hydrogène dans ces conditions opératoires [56]–[60]. De ce fait, nous avons également négligé la dissolution du nickel métallique issu des filaments du collecteur de courant de la cathode.

Ainsi, comme schématisé sur la Figure 4.24, cela permet de simplifier l'étude à la dissolution de deux phases majoritaires. Une première phase contenant les oxydes de Terres Rares et de Ni, Co et Mn issus des particules de la masse active de l'anode, et une deuxième phase

contenant uniquement NiO issu de la cathode. Pour déterminer les compositions chimiques des deux phases pour chaque échantillon modélisé, les proportions massiques calculées avec la méthode « bilan oxygène » ont été utilisées (voir le Tableau 3.12 au Chapitre III). Les compositions chimiques et les masses molaires correspondantes sont détaillées dans le Tableau 4.9.



- **Phase 1** = $(LaNdPr)_2O_3 + (NiCoMn)O + CeO_2$
- Taille des classes de particules = discrétisation de la distribution granulométrique de la Black Mass (diffraction laser)
- Masse molaire = **constante$_1$**
- Masse volumique = constante = densité de la poudre de Black Mass (pycnométrie)



- **Phase 2** = NiO
- Taille des classes de particules = discrétisation de la distribution granulométrique de la Black Mass (diffraction laser)
- Masse molaire = **constante$_2$**
- Masse volumique = constante = densité de la poudre de Black Mass (pycnométrie)

Figure 4.24 Schématisation des propriétés deux phases considérées lors de la modélisation de l'étape de lixiviation.

Géométrie des batteries :	**Cylindriques**			**Géométrie des batteries :**	**Cylindriques**		
Fraction :	**0 – 100 µm**			**Fraction :**	**100 - 250 µm**		
Phase 1 $(LaNdPr)_2O_3$ (NiCoMn)O CeO_2		**Phase 2 NiO**		**Phase 1 $(LaNdPr)_2O_3$ (NiCoMn)O CeO_2**		**Phase 2 NiO**	
n(La)	0,7249 mol	n(La)	0,0000 mol	n(La)	0,7559 mol	n(La)	0.0000 mol
n(Nd)	0,1398 mol	n(Nd)	0,0000 mol	n(Nd)	0,1506 mol	n(Nd)	0.0000 mol
n(Pr)	0,0371 mol	n(Pr)	0,0000 mol	n(Pr)	0,0341 mol	n(Pr)	0.0000 mol
n(Ce)	0,3725 mol	n(Ce)	0,0000 mol	n(Ce)	0,3306 mol	n(Ce)	0.0000 mol
n(Ni)	0,4283 mol	n(Ni)	4,1492 mol	n(Ni)	1,6658 mol	n(Ni)	2.7990 mol
n(Co)	0,0971 mol	n(Co)	0,0000 mol	n(Co)	0,3106 mol	n(Co)	0.0000 mol
n(Mn)	0,0470 mol	n(Mn)	0,0000 mol	n(Mn)	0,1545 mol	n(Mn)	0.0000 mol
n(O)	2,1040 mol	n(O)	4,1492 mol	n(O)	3,7070 mol	n(O)	2.7990 mol
Masse molaire	0,2447 kg/mol	Masse molaire	0,3099 kg/mol	Masse molaire	0,3617 kg/mol	Masse molaire	0.2091 kg/mol
Coeff. stchmtrq. H^+	5,3255	Coeff, stchmtrq, H^+	8,2984	Coeff, stchmtrq, H^+	8,4058	Coeff, stchmtrq, H^+	5,5980
Géométrie des batteries :	**Prismatiques**			**Géométrie des batteries :**	**Cylindriques**		
Fraction :	**0 – 100 µm**			**Fraction :**	**250 - 600 µm**		
Phase 1 $(LaNdPr)_2O_3$ (NiCoMn)O CeO_2		**Phase 2 NiO**		**Phase 1 $(LaNdPr)_2O_3$ (NiCoMn)O CeO_2**		**Phase 2 NiO**	
n(La)	0,6410 mol	n(La)	0,0000 mol	n(La)	0,7870 mol	n(La)	0.0000 mol
n(Nd)	0,0874 mol	n(Nd)	0,0000 mol	n(Nd)	0,1240 mol	n(Nd)	0.0000 mol
n(Pr)	0,0247 mol	n(Pr)	0,0000 mol	n(Pr)	0,0358 mol	n(Pr)	0.0000 mol
n(Ce)	0,2458 mol	n(Ce)	0,0000 mol	n(Ce)	0,3494 mol	n(Ce)	0.0000 mol
n(Ni)	2,1033 mol	n(Ni)	4,6449 mol	n(Ni)	1,8733 mol	n(Ni)	2.5602 mol
n(Co)	0,5656 mol	n(Co)	0,0000 mol	n(Co)	0,3479 mol	n(Co)	0.0000 mol
n(Mn)	0,2516 mol	n(Mn)	0,0000 mol	n(Mn)	0,1753 mol	n(Mn)	0.0000 mol
n(O)	4,1730 mol	n(O)	4,6449 mol	n(O)	3,9912 mol	n(O)	2.5602 mol
Masse molaire	0,3769 kg/mol	Masse molaire	0,3469 kg/mol	Masse molaire	0,3851 kg/mol	Masse molaire	0.1912 kg/mol
Coeff. stchmtrq. H^+	9,0834	Coeff, stchmtrq, H^+	9,2897	Coeff, stchmtrq, H^+	9,0306	Coeff, stchmtrq, H^+	5,1204

Tableau 4.9 Compositions chimiques [mol] et masses molaires [kg/mol] des deux phases considérées pour l'ensemble des échantillons de Black Mass modélisés. Le coefficient stœchiométrique par rapport à H^+ dans le mécanisme réactionnel de dissolution de chacune des phases est également renseigné.

IV.2.1.3. Réactions de dissolution

Les réactions correspondant à la dissolution de la Phase 1 et de la Phase 2 que nous venons de définir peuvent donc s'écrire selon les équations (4.3) et (4.4), respectivement, en considérant que le proton H^+ est le seul réactif catalysant la réaction de dissolution. Comme détaillé au Chapitre II (paragraphe II.2.2.4.), le modèle considère que les cinétiques de dissolution de ces phases peuvent être limitées par la réaction chimique, la diffusion interne ou la diffusion externe. Dans ces deux derniers cas, l'expression de la loi cinétique nécessite de renseigner le coefficient stœchiométrique de H^+ par rapport à 1 mole de solide dans la réaction de dissolution. Les valeurs des coefficients par rapport à H^+ pour chaque phase modélisée sont résumées dans le Tableau 4.9.

$$La_wNd_xPr_yCe_zNi_kCo_lMn_mO_n + [2(k+l+m)+3(w+x+y)+4z-2n]H^+ \rightarrow wLa^{3+} + xNd^{3+} + yPr^{3+} + zCe^{4+} + kNi^{2+} + lCo^{2+} + mMn^{2+} + nH_2O \quad (4.3)$$

$$NiO + 2H^+ \rightarrow Ni^{2+} + H_2O \quad (4.4)$$

IV.2.1.4. Stratégie adoptée pour l'identification paramétrique

En considérant que la dissolution des éléments au sein d'une même phase est congruente et étant donné que les deux phases se dissolvent simultanément, nous avons appliqué une méthodologie séquentielle pour déterminer les paramètres cinétiques des lois de dissolution des Terres Rares et du nickel. Dans un premier temps, la dissolution de la Phase 1 permet de déterminer les paramètres cinétiques de la dissolution des Terres Rares selon la réaction décrite à l'équation (4.3). Les paramètres cinétiques déterminés pour les Terres Rares sont utilisés pour calculer la quantité de nickel solubilisée lors de la dissolution de la Phase 1. Dans un second temps, les deux phases sont dissoutes simultanément, et la quantité de nickel correspondant à la dissolution de la Phase 1 est déduite de la quantité globale de nickel en solution, afin de déterminer les paramètres cinétiques du nickel dans la Phase 2 selon la réaction (4.4).

IV.2.2 Identification paramétrique sur l'échantillon de référence

L'identification du régime cinétique limitant la dissolution des Terres Rares et du nickel ainsi que les paramètres cinétiques associés, ont été déterminés à partir du jeu de données expérimentales (3 < pH < 5,5 ; 25 °C < T < 60 °C) obtenu lors des essais de dissolution de la fraction 0 – 100 µm de la Black Mass issue de batteries cylindriques. Trois types de régimes cinétiques ont été considérés selon le modèle à cœur rétrécissant : le régime cinétique contrôlé par la réaction chimique (*RC*), le régime limité par la diffusion dans la couche de transfert externe (*RDE*) ou le régime limité par la diffusion dans la couche de transfert interne (*RDI*). Que ce soit pour les Terres Rares ou le nickel, une première régression est effectuée à température constante sur les résultats des essais réalisés à différents pH afin de déterminer l'ordre de réaction par rapport à H^+ dans le cas où la cinétique serait limitée par la réaction chimique. Puis, les résultats des essais réalisés à pH constant à différentes températures sont utilisés pour déterminer l'énergie d'activation de la réaction de dissolution et le facteur pré-exponentiel.

IV.2.2.1 Dissolution des Terres Rares

Etant donné la nature séquentielle de la démarche d'identification paramétrique, le régime cinétique limitant de la Phase 1 a été déterminé en premier lieu. Nous avons vu lors des essais de lixiviation en milieu chlorhydrique (3 < pH < 5,5 ; 25 °C < T < 60 °C) que les Terres Rares présentent le même comportement vis-à-vis de la dissolution, les paramètres cinétiques ont donc été régressés sur les résultats expérimentaux de l'ensemble des Terres Rares (La, Nd, Pr, Ce), en vue de déterminer un jeu de paramètres communs à ces quatre éléments. Une identification paramétrique pour chaque pH (3, 4 et 5,5) à une température fixe de 40 °C, a d'abord été effectuée afin de déterminer si la nature de régime cinétique limitant dépend du pH. Les résultats détaillés en Annexe (Figure A.3) montrent qu'à pH 3 ou pH 4, les régimes cinétiques limités par la réaction chimique ou par la diffusion de transfert externe représentent les points expérimentaux de manière équivalente, avec des coefficients de détermination R^2 élevés (Tableau A 1). A l'inverse, le régime limité par la diffusion interne ne permet pas de représenter de manière satisfaisante les points expérimentaux. De plus, à pH 5,5, aucun des trois régimes cinétiques n'est adapté pour décrire la dissolution de l'ensemble des Terres Rares. Par conséquent, l'essai à pH 5,5 a été écarté pour la suite des simulations. Ceci traduit le fait que le mécanisme de dissolution se produisant à ce pH est différent des pH plus acides, en cohérence avec les calculs thermodynamiques (diagrammes Eh-pH de la Figure 4.1) qui indiquent que la nature des phases à l'équilibre est différente.

Dans un second temps, les paramètres cinétiques ont été régressés sur l'ensemble des points expérimentaux obtenus à 40 °C, pH 3 et pH 4 pour toutes les Terres Rares, selon le régime chimique ou le régime limité par la diffusion externe : les résultats sont regroupés sur la Figure 4.25. Le régime chimique représente le mieux la dissolution de l'ensemble des Terres Rares à pH 3 et pH 4, avec des coefficients de détermination R^2 plus élevés que ceux obtenus selon le régime

de diffusion externe. Ainsi, pour la dissolution de la Phase 1, un ordre de réaction par rapport à H^+ de 1,5620 et une constante de vitesse apparente k_{app} de 5,889 x 10^{-4} mol/sec sont déterminés. Certains auteurs ont montré qu'un ordre de réaction fractionnaire par rapport aux protons signifie que plusieurs cations métalliques centraux sont impliqués dans les processus protonation et déprotonation des sites de surfaces lors de la dissolution [159].

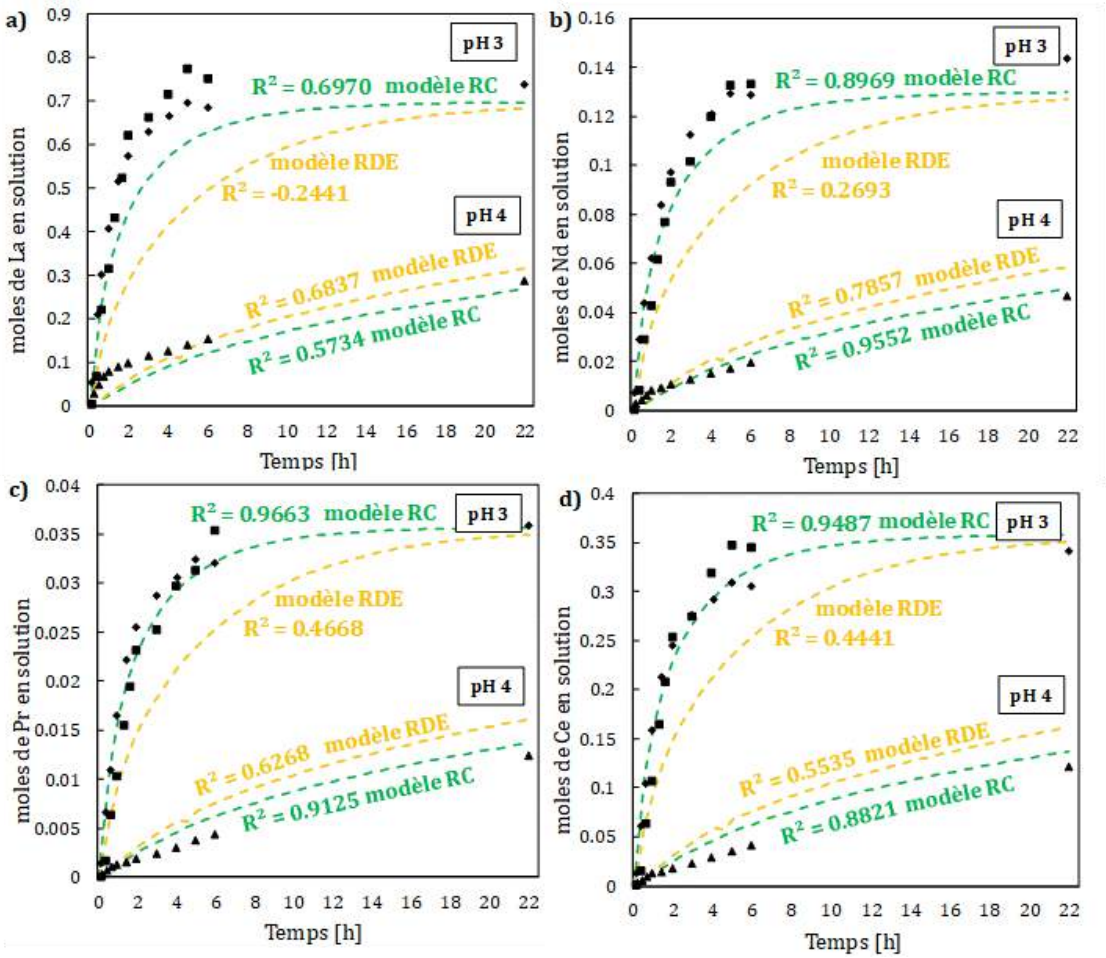


Figure 4.25 Identification paramétrique de la cinétique de lixiviation des oxydes de (a) La, (b) Nd, (c) Pr et (d) Ce contenus dans la première phase de la fraction 0 – 100 µm de la Black Mass issue de batteries cylindriques, en milieu HCl-H_2O à 40 °C et à pH 3 et 4, selon le régime cinétique contrôlé par la réaction chimique (RC, vert) ou par la diffusion dans la couche de transfert externe (RDE, jaune).

Les résultats des essais réalisés à pH 3 et à différentes températures ont ensuite été régressés selon le régime limité par la réaction chimique avec un ordre de réaction fixe par rapport à H^+ (1,562) pour déterminer la variation k_{app} en fonction de la température. Les résultats sont détaillés sur la Figure 4.26.

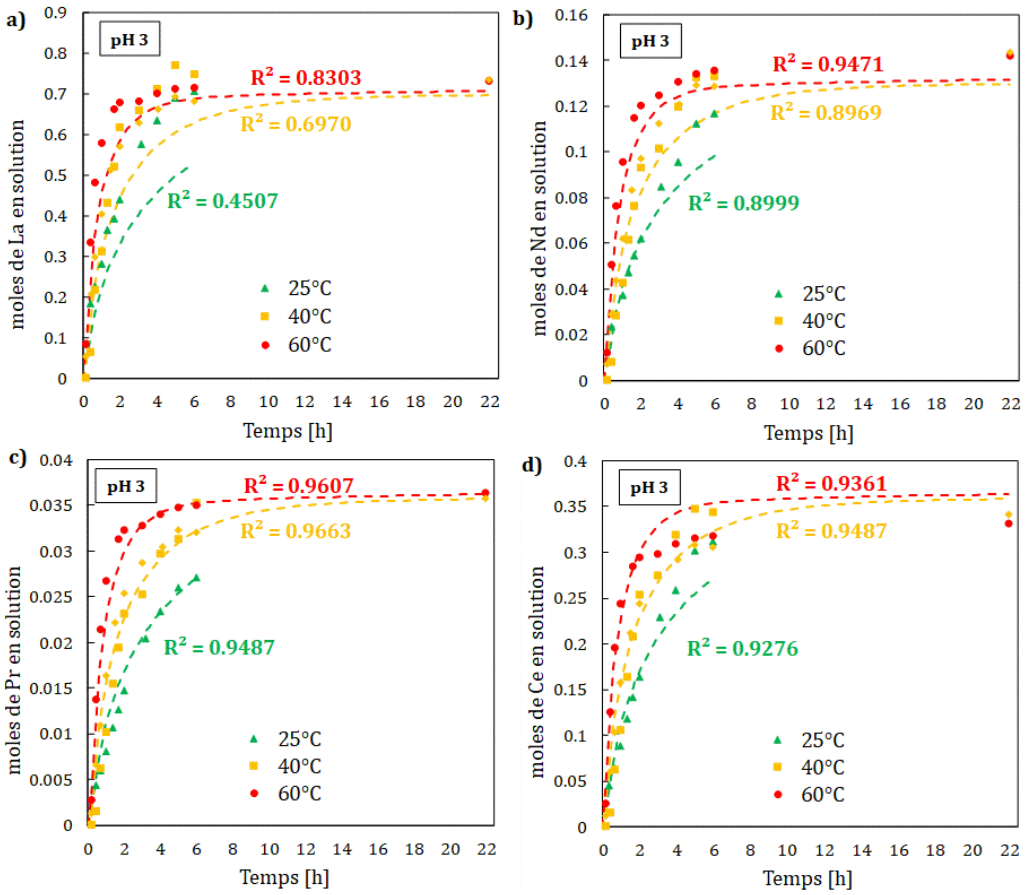


Figure 4.26 Identification paramétrique de la cinétique de lixiviation des oxydes de (a) La, (b) Nd, (c) Pr et (d) Ce contenus dans la première phase de la fraction 0 – 100 µm de la Black Mass issue de batteries cylindriques, en milieu HCl-H_2O à pH 3 et pour 25 °C < T < 60 °C, selon le régime cinétique contrôlé par la réaction chimique avec un ordre de réaction par rapport à H^+ fixé à 1.562.

La loi d'Arrhenius, rappelée à l'équation (4.5), a ensuite été utilisée pour exprimer l'évolution de k_{app} en fonction d'une énergie d'activation E_A [J/mol] et d'un facteur pré-exponentiel k_0 [mol/m/s].

$$\ln(k_{app}) = \ln(k_0) - \frac{E_A}{RT} \tag{4.5}$$

Comme l'indique la Figure 4.27, les valeurs régressées sont de 566,06 mol/sec pour le facteur pré-exponentiel k_0 et de 35,84 kJ/mol pour l'énergie d'activation, ce qui est dans l'ordre de grandeur caractéristique des réactions limitées par une réaction chimique de surface (40 – 80 kJ/mol). On peut également noter que cette valeur est très proche de l'énergie d'activation de 44 kJ/mol déterminée par Yang et coll. (2014) lors de la lixiviation de Terres Rares contenues dans une fraction 0 – 74 µm de Black Mass issue de batteries Ni-MH usagées (pas de prétraitement thermique) en milieu HCl (50 °C < T < 70 °C) [51].

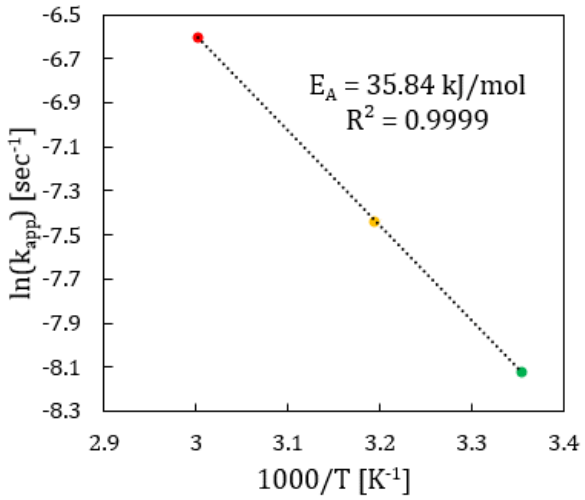


Figure 4.27 Evolution de ln(k_{app}) [sec^{-1}] en fonction de 1000/T [K^{-1}] pour la dissolution des Terres Rares contenues dans la fraction 0 – 100 µm de la Black Mass issue de batteries cylindriques, en milieu HCl-H_2O à pH 3 et pour 25 °C < T < 60 °C.

Au final, les 3 paramètres cinétiques obtenus permettent donc de décrire la dissolution des oxydes de Terres Rares (La, Nd, Pr et Ce) contenus dans la Black Mass, en fonction de la température et du pH, grâce à la loi cinétique indiquée à l'équation (4.6).

$$-\frac{dn_{TRs}}{dt} = S_{A0}\left(\frac{n_{TRs}}{n_{TRs,0}}\right)^{2/3} * 566{,}06 * exp^{-\frac{35840}{8{,}314*T}} * (a_{H^+})^{1{,}562} \qquad (4.6)$$

IV.2.2.2 Dissolution du nickel

En appliquant l'hypothèse d'une dissolution congruente de la Phase 1, les éléments Ni, Mn et Co contenus dans la Phase 1 sont également dissous selon la loi cinétique de l'équation (4.6). La quantité de nickel contenue dans la Phase 1 qui se dissout à 40 °C, à pH 3 et pH 4, est représentée sur la Figure 4.28. Cette quantité est largement inférieure aux points expérimentaux car, d'après la composition des phases, une faible partie de l'oxyde de nickel est contenu dans la Phase 1, la majorité se trouvant dans la Phase 2. Une identification paramétrique a donc été effectuée sur les deux phases simultanément, à 40 °C, pH 3 et pH 4, afin de déterminer le régime cinétique de la dissolution de l'oxyde de nickel (Phase 2). Les points expérimentaux obtenus après 22 h de dissolution n'ont pas été considérés pour la simulation car les quantités de nickel en solution à pH 3 et pH 4 sont équivalentes. Comme illustré sur la Figure 4.28, parmi les trois régimes cinétiques implémentés, le régime limité par la réaction chimique décrit le mieux la dissolution du nickel contenu dans la Phase 2 jusqu'à 6 h de dissolution, avec des coefficients de détermination $R^2 > 0{,}97$. A 40 °C, les paramètres cinétiques régressés selon le régime chimique sont donc un ordre de réaction de 0,5093 par rapport à H^+ et une constante de vitesse apparente k_{app} de

6,381 x 10^{-8} mol/sec. Avec ces paramètres, il est alors possible de déterminer la quantité de nickel attendue en solution à pH 3 et pH 4 après 22 h de dissolution (on rappelle que par hypothèse seul l'oxyde de nickel contenu dans les deux phases se dissout, le nickel métallique n'étant pas dissous). Le modèle prédit ainsi une dissolution de 3,78 moles de Ni à pH 3 après 22 h contre 3,54 moles obtenues expérimentalement. En revanche, à pH 4, le modèle sous-estime grandement la quantité de nickel dissoute après 22 h, ce qui pourrait indiquer que le point expérimental est aberrant. A titre indicatif, la simulation indique qu'il aurait fallu attendre environ 65 h pour dissoudre plus de 95 % de l'oxyde de nickel contenu dans l'échantillon de référence à pH 3 et 40 °C.

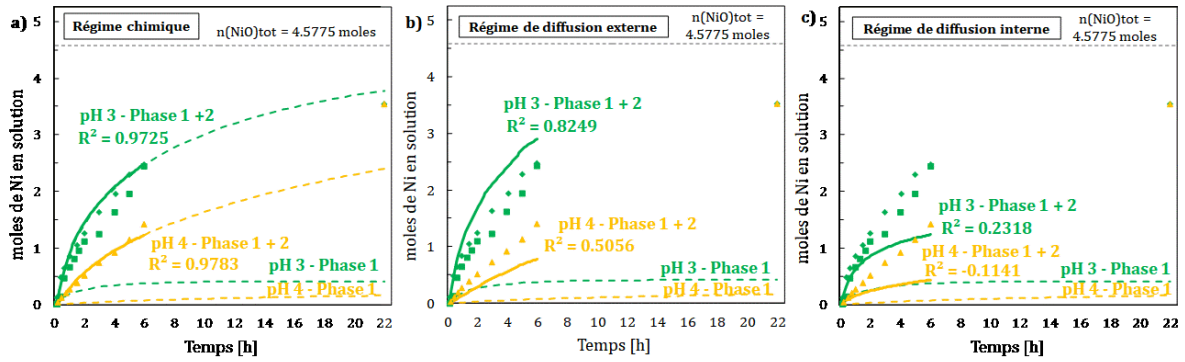


Figure 4.28 Identification paramétrique de la cinétique de dissolution de l'oxyde de nickel contenu les deux phases considérées de la fraction 0 – 100 µm de la Black Mass issue de batteries cylindriques, en milieu HCl-H_2O à pH 3 et 40 °C, selon le régime cinétique contrôlé par (a) la réaction chimique, (b) la diffusion interne et (c) la diffusion externe.

Les données des essais réalisés à pH 3 pour différentes températures ont ensuite été utilisées afin de déterminer k_{app} en fonction de la température, dans le cas d'un régime limité par la réaction chimique et un ordre de réaction fixe par rapport à H^+ (0,5093). Comme indiqué sur la Figure 4.29) a), des coefficients de détermination R^2 relativement élevés sont obtenus pour l'ensemble des températures. On peut remarquer que la quantité de nickel en solution mesurée après 22 h de dissolution à pH 3 et 60 °C est supérieure à la quantité totale d'oxyde de nickel contenu dans les Phases 1 et 2. Cet écart est très probablement lié au fait que, dans ces conditions (T = 60 °C), le nickel métallique se dissout partiellement, et qu'il faudrait donc prendre en compte cette réaction de dissolution dans le modèle. Toutefois, cette stratégie s'avère plus complexe à mettre en œuvre : il n'est pas possible de déterminer les paramètres pour Ni et NiO simultanément car la seule donnée disponible concerne la concentration globale en Ni^{2+}. Il faudrait alors pouvoir se baser sur des données issues de la littérature concernant la cinétique de dissolution d'une poudre de nickel métallique dans nos conditions opératoires, or de telles études n'ont pas été répertoriées jusqu'à présent.

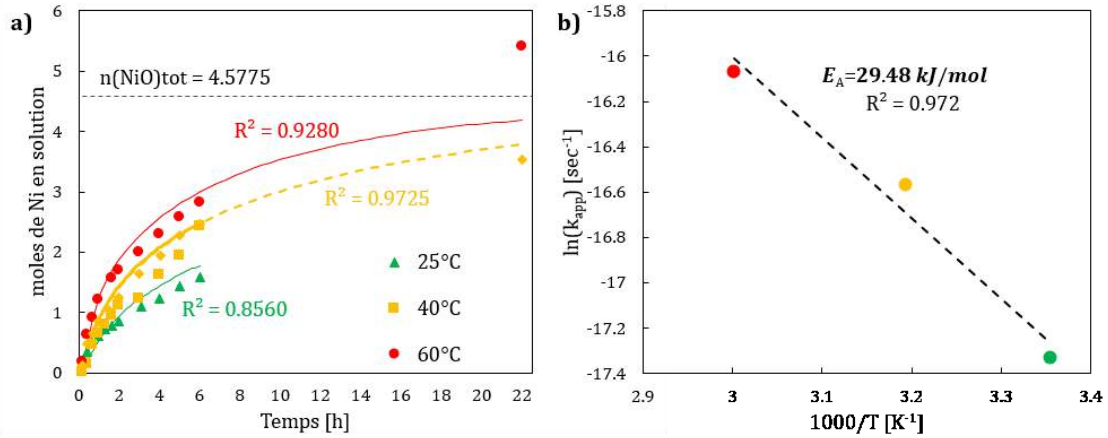


Figure 4.29 (a) Identification paramétrique de la cinétique de lixiviation du Ni contenus dans les deux phases considérées de la fraction 0 – 100 µm de la Black Mass issue de batteries cylindriques, en milieu HCl-H_2O à pH 3 et pour 25 °C < T < 60 °C, selon le régime cinétique contrôlé par la réaction chimique avec un ordre de réaction par rapport à H^+ fixé à 0.590, et (b) évolution de ln(k_{app}) [sec^{-1}] en fonction de 1000/T [K^{-1}] pour les régressions correspondantes.

Le facteur pré-exponentiel et l'énergie d'activation de la réaction de dissolution de l'oxyde de nickel contenu dans la Phase 2, correspondant à la loi d'Arrhenius (équation (4.5), valent respectivement 4,66 x 10^{-3} mol/sec et 29,48 kJ/mol. L'énergie d'activation calculée correspond à un ordre de grandeur intermédiaire entre celles d'une réaction limitée par la réaction chimique (40 < E_A < 80 kJ/mol) et celle limitée par la diffusion (0 < E_A < 20 kJ/mol) [124]. La loi cinétique permettant de décrire la dissolution de l'oxyde de nickel dans la Phase 2 en fonction de la température s'écrit alors selon l'équation (4.7).

$$-\frac{dn_{Ni}}{dt} = S_{A0}\left(\frac{n_{Ni}}{n_{Ni,0}}\right)^{2/3} * 4{,}66 * 10^{-3} * exp^{-\frac{29480}{8{,}314*T}} * (a_{H^+})^{0{,}509} \qquad (4.7)$$

Ces résultats sont à mettre en perspective avec les travaux de Bellefleur et coll. (2012) qui ont étudié la dissolution de poudres de NiO en milieu HCl et ont déterminé un ordre de réaction par rapport aux protons de 0,39 à 50 °C et une énergie d'activation de 57,6 kJ/mol à pH 3 (50 °C < T < 130 °C) [52]. Pichugina et coll. (2002) ont d'autre part déterminé une énergie d'activation de 71.9 kJ/mol et un ordre de réaction de 0,50 par rapport aux protons, dans des solutions d'acide chlorhydrique plus concentrées (0,4 M < [HCl] < 1,65 M) [148].

IV.2.2.3 Bilan matière de la lixiviation

Nous avons cherché à savoir dans quelle mesure les paramètres cinétiques que nous avons déterminés pour décrire la dissolution de la Phase 1 et la Phase 2 de l'échantillon de référence (facteur pré-exponentiel, énergie d'activation et ordre de réaction par rapport à H^+) permettent une bonne représentation du bilan matière de l'étape de lixiviation, notamment la dissolution des autres éléments contenus dans ces phases (Co et Mn) ainsi que l'évolution de la consommation d'HCl au cours du temps.

Concernant la représentation de la dissolution de Co et Mn, il est important de rappeler que ces éléments ont été considérés comme étant (i) uniquement contenus dans la Phase 1 attribuée aux particules de *mischmetal*, (ii) présents sous leur forme métallique et monoxyde (CoO et MnO), (iii) avec un taux d'oxydation équivalent à celui du nickel (40 %mol). De plus, dans le modèle, nous avons uniquement pris en compte la dissolution des phases oxydées. L'évolution du nombre de moles de Co et Mn en solution en fonction de temps d'après la modélisation de la dissolution de la Phase 1, est comparée aux résultats expérimentaux sur la Figure 4.30. Il apparaît que le modèle sous-estime grandement les quantités de Co et Mn dissoutes pour l'ensemble des essais de lixiviation. Ces écarts pourraient s'expliquer à cause d'une mauvaise définition initiale de la nature et du taux d'oxydation de phases de Co et Mn. En effet, expérimentalement, les rendements de dissolution du manganèse sont très semblables à ceux des Terres Rares (Figure 4.5 et Figure 4.10) et atteignent 100 % dans certaines conditions opératoires. Il est alors probable que Mn soit entièrement oxydé, potentiellement sous une autre forme stable telle que Mn_2O_3 et / ou MnO_2.

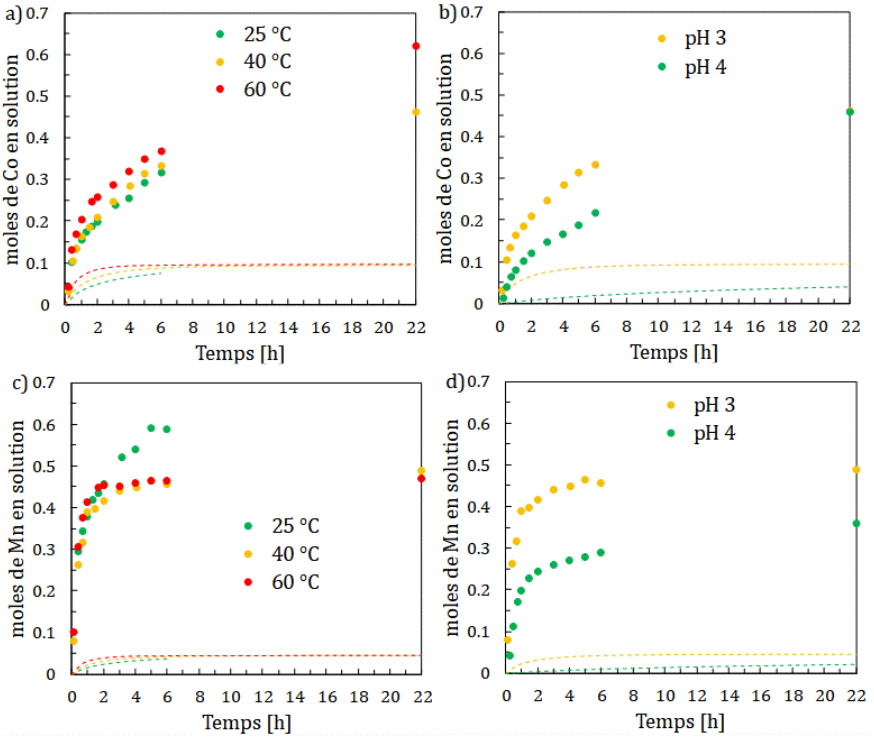


Figure 4.30 Evolution du nombre de moles (a, b) Co et (c, d) Mn en solution en fonction du temps et des différentes conditions opératoires lors de la lixiviation de la fraction 0 – 100 µm de la Black Mass issue de batteries cylindriques, selon les résultats expérimentaux et le modèle avec les paramètres cinétiques identifiés pour la dissolution de la Phase 1.

En ce qui concerne le bilan de consommation d'acide, il est possible, d'une part, de calculer la proportion de la quantité d'acide consommée expérimentalement pour dissoudre chaque élément contenu dans la Black Mass à la fin des différents essais de lixiviation, compte-tenu de leurs rendements respectifs en fin de dissolution, selon l'équation (4.8) ; nous faisons l'hypothèse que la quantité d'acide consommée est proportionnelle au degré d'oxydation de l'élément, et avons négligé les phénomènes de précipitation *in-situ* et les réactions d'oxydo-réduction entre deux éléments.

$$P_{HCl,i} = 100 * \frac{n(i)_{BM} * (D.O._i) * \eta_i}{n_{HCl\,tot}} \tag{4.8}$$

avec $P_{HCl,i}$ la proportion du nombre de moles d'HCl consommée pour dissoudre l'élément *i* à la fin de l'essai de lixiviation [%], $n(i)_{BM}$ le nombre de moles de l'élément *i* dans la masse de Black Mass ajoutée pour l'essai de lixiviation [mol], $D.O._i$ le degré d'oxydation de l'élément i [-], η_i le rendement de dissolution de l'élément *i* à la fin de l'essai de lixiviation [%], et $n_{HCl\,tot}$ le nombre de moles d'HCl ajouté à la fin de l'essai de lixiviation [mol]. Les proportions obtenues à la fin de chaque essai sont présentées sur la Figure 4.31. On remarque que les bilans expérimentaux bouclent entre 95 % et 112 % par rapport à la quantité totale d'HCl ajoutée à la fin de l'essai de lixiviation.

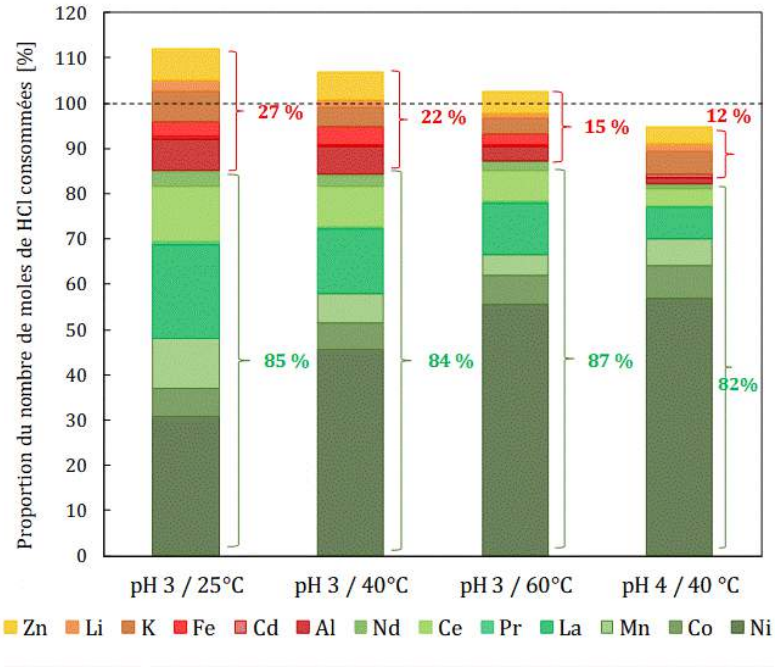


Figure 4.31 Proportion du nombre de moles d'HCl consommées [%] expérimentalement pour dissoudre les éléments contenus dans la fraction 0 – 100 µm de la Black Mass issue de batteries cylindriques, à la fin de chaque essai de lixiviation : pH 3 et 25 °C pendant 6 h, pH 3 et 40 °C pendant 22 h, pH 3 et 60 °C pendant 22 h, pH 4 et 40 °C pendant 22 h.

Par ailleurs, dans l'objectif de comparer la consommation expérimentale d'HCl à celle calculée par le modèle, il est important de rappeler que la phase Fe_2O_3 attribuée au *cluster* 3 et les phases oxydées des éléments attribués au *cluster* 4 (Al_2O_3, CdO, CuO, KOH, NaOH, Li_2O, ZnO_2) (voir Figure 3.24 au Chapitre III) n'ont pas été prises en compte dans la définition des Phase 1 et 2 implémentées dans le modèle. Comme détaillé au Chapitre III (Tableau 3.12), selon la méthode par « bilan oxygène », la teneur de Fe_2O_3 et des autres oxydes représente 20.6 %m de la masse de la fraction 0 – 100 µm de la Black Mass issue de batteries. Par conséquent, le modèle ne tient pas compte de la quantité d'acide consommée pour dissoudre ces phases. En d'autres termes, même dans le cas où le modèle permettrait de représenter correctement la dissolution de Ni, Co, Mn, La, Ce, Nd et Pr, la quantité totale d'acide consommée à la fin des essais de lixiviation telle que déterminée par le modèle ne pourrait correspondre qu'au maximum à 82 % – 87 % de la quantité totale d'acide ajoutée expérimentalement (Figure 4.31). Pour la suite, nous postulerons que ces valeurs maximales correspondent à un « bilan expérimental ».

L'évolution de la quantité d'acide consommée au cours du temps déterminée d'après la modélisation de la dissolution des Phase 1 et 2 est représentée sur la Figure 4.32 pour l'ensemble des essais de lixiviation. Le nombre de moles d'HCl ajoutées à la fin de chaque essai d'après la modélisation peut être rapporté à la quantité totale d'acide ajoutée expérimentalement afin d'exprimer un « bilan de modélisation » [%]. Les « bilan de modélisation » et « bilan expérimental » sont comparés dans le Tableau 4.10.

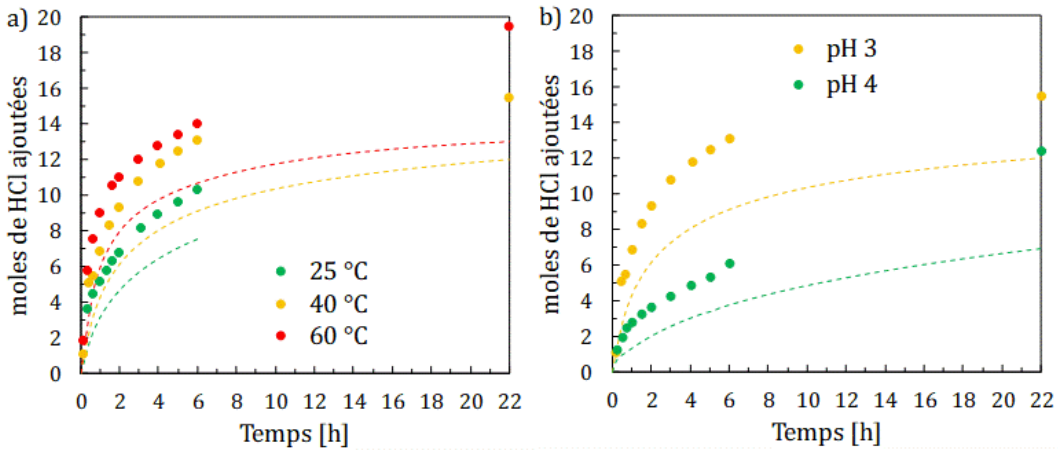


Figure 4.32 Evolution du nombre de moles d'HCl ajoutées au cours du temps d'après la modélisation de la dissolution des Phase 1 et 2 de la fraction 0 – 100 µm de la Black Mass issue de batteries cylindriques, (a) en fonction de la température à pH 3 et (b) en fonction du pH à 40 °C.

pH	Température [°C]	Bilan de modélisation	Bilan expérimental
3	25	73,2 %	85,1 %
3	40	77,3 %	84,4 %
3	60	66,8 %	87,4 %
4	40	56,0 %	82,3 %

Tableau 4.10 Comparaison du « bilan de modélisation » [%] (quantité d'HCl consommée à la fin de l'essai d'après la modélisation de la dissolution de la Phase 1 et 2, divisée par la quantité totale d'HCl ajoutée expérimentalement) et du « bilan expérimental » (quantité d'HCl expérimentale nécessaire pour dissoudre uniquement Ni, Co, Mn, La, Ce, Nd et Pr à la fin de l'essai, divisée par la quantité totale d'HCl ajoutée expérimentalement), en fonction de différentes conditions opératoires lors de la dissolution de la fraction 0 – 100 µm de la Black Mass issue de batteries cylindriques.

On remarque que le « bilan de modélisation » présente de faibles écarts avec le « bilan expérimental » pour les essais réalisés à pH 3 et 25 °C (73,2 % vs. 85,1 %) et à pH 3 et 40 °C (77,3 % vs. 84,4 %). Dans ces conditions, la modèle représente correctement les résultats expérimentaux obtenus pour la dissolution des Terres Rares et du nickel (Figure 4.26 et Figure 4.29). Toutefois, le modèle ne permet pas une bonne représentation de la dissolution globale de Co et Mn (Figure 4.30) : le nombre de moles d'HCl nécessaire pour dissoudre les quantités de Co et Mn non dissoutes d'après le modèle correspond à 15,4 % (pH 3 et 25 °C) et 10,4 % (pH 3 et 40 °C) du nombre de moles totale d'HCl ajoutées expérimentalement, ce qui permet d'expliquer les écarts observés entre le « bilan de modélisation » et « bilan expérimental » dans ces conditions. En outre, le « bilan de modélisation » sous-estime grandement le « bilan expérimental » pour les essais réalisés à pH 3 et 60 °C et à pH 4 et 40 °C. En effet, comme indiqué sur les Figure 4.28, Figure 4.29 et Figure 4.30, le modèle ne permet pas de décrire correctement la dissolution globale de Ni, Co et Mn dans ces conditions, et sous-estime alors la quantité d'acide ajoutée. A titre indicatif, le nombre de moles d'HCl nécessaire pour dissoudre les quantités de Ni, Co et Mn non dissoutes d'après le modèle correspond à 22,3 % (pH 3 et 60 °C) et 30,5 % (pH 4 et 40 °C) du nombre de moles totale d'HCl ajoutées expérimentalement.

En résumé, malgré le fait que le modèle permette une bonne représentation de la dissolution des Terres Rares sur l'ensemble des conditions opératoires, il sous-estime la dissolution globale de Ni dans certaines conditions ainsi que celle de Co et Mn. Par conséquent, la quantité d'acide ajoutée telle que déterminée par le modèle à la fin des essais est inférieure à celle obtenue expérimentalement. Il serait alors intéressant d'ajuster la nature des phases implémentées dans le modèle (différents types d'oxydes et taux d'oxydation pour Ni, Co et Mn dans la Phase 1 attribuée aux particules de *mischmetal*).

IV.2.3 Modélisation semi-prédictive sur d'autres échantillons

Dans un second temps, nous avons cherché à savoir dans quelle mesure le modèle thermocinétique de l'étape de lixiviation est transposable à d'autres conditions opératoires. Les paramètres permettant de décrire la lixiviation des oxydes de Terres Rares et de Ni contenus dans l'échantillon de référence ont donc été utilisés pour simuler la dissolution de ces éléments en milieu chlorhydrique dans d'autres systèmes : d'une part lors de la dissolution d'une fraction de Black Mass dans la même gamme granulométrique que celle de l'échantillon de référence mais de composition chimique différente, et d'autre part pour la dissolution de fractions de Black Mass de granulométries et de compositions chimiques différentes de celles de l'échantillon de référence.

IV.2.3.1. Effet de la composition de la Black Mass

La prédictibilité du modèle a été testée sur la fraction 0 – 100 µm de la Black Mass issue de batteries prismatiques, dont la composition chimique des Phases 1 et 2 est détaillée au Tableau 4.9. Bien que les deux échantillons présentent une quantité assez proche de Terres Rares (soit pour 1,2 kg de Black Mass, un total de 0,999 moles pour l'échantillon issu de batteries prismatiques contre 1.269 moles pour l'échantillon de référence), il est important de souligner que l'échantillon issue de batteries prismatiques est davantage oxydé que l'échantillon de référence (16,2 %m O contre 13,2 %m O, respectivement). Par conséquent, en appliquant la méthode mise au point pour déterminer la composition des phases par « bilan oxygène », 58 % du nickel dans la Phase 1 est oxydé pour l'échantillon issue de batteries prismatiques (soit 4,645 moles de NiO), contre seulement 9 % pour l'échantillon de référence (0,4283 moles de NiO).

Un jeu de données expérimentales a été obtenu pour la lixiviation de la fraction 0 – 100 µm de la Black Mass issue de batteries prismatiques à pH 3 et 40 °C en milieu HCl-H_2O, et la dissolution des Terres Rares et du Ni a été simulée dans ces conditions (k_{app} = 5,889 x 10^{-4} mol/sec et n = 1,562 pour la Phase 1 ; k_{app} = 6,381 x 10^{-8} mol/sec et n = 0,509 pour la Phase 2). Les résultats expérimentaux et ceux de la simulation sont comparés sur la Figure 4.33.

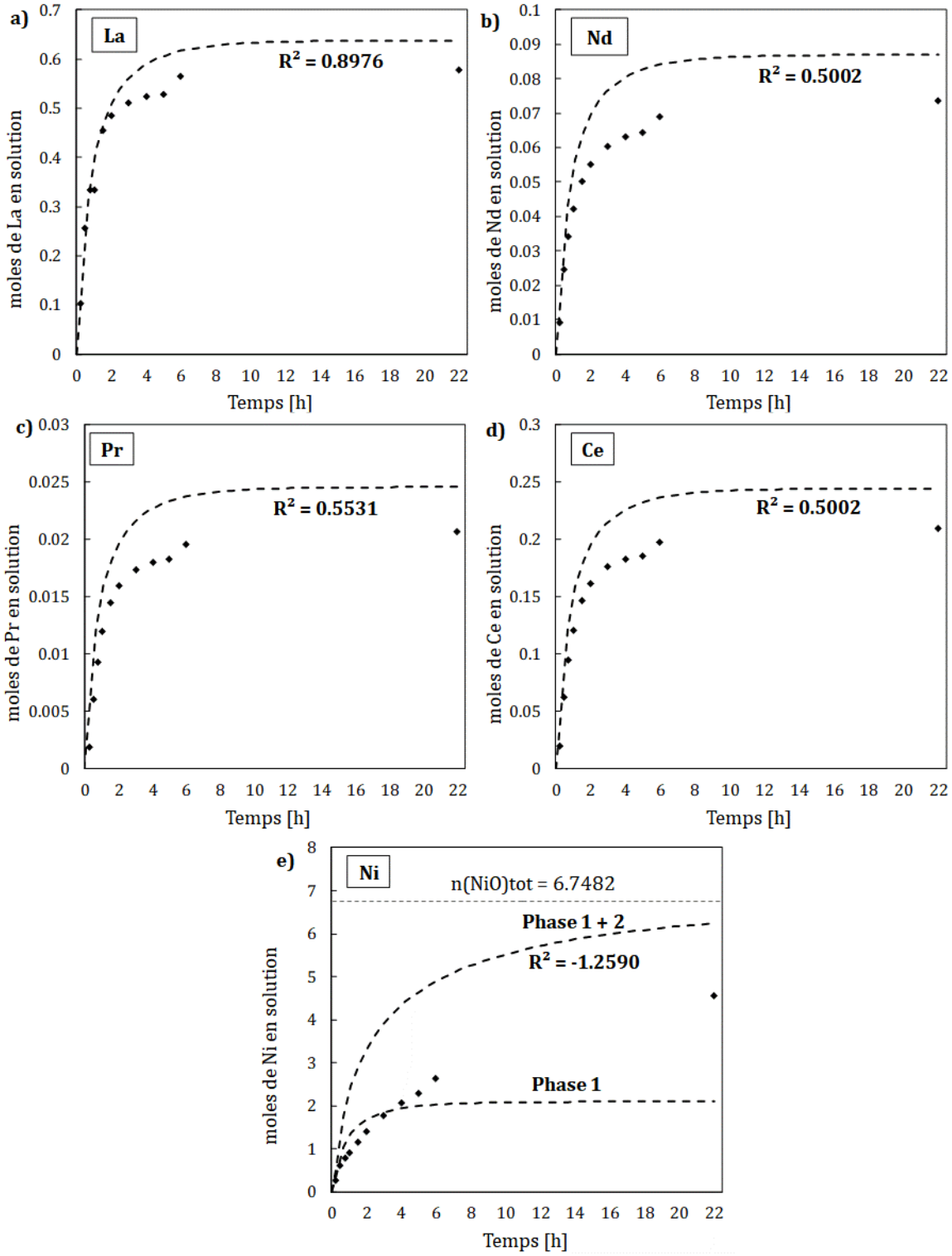


Figure 4.33 Simulation semi-prédictive de la cinétique de dissolution des oxydes de (a) La, (b) Nd, (c) Pr, (d) Ce contenus dans la Phase 1 et (e) de l'oxyde de nickel contenu dans les Phases 1 et 2 de la fraction 0 – 100 µm de la Black Mass issue de batteries prismatiques, en milieu HCl-H_2O à pH 3 et 40 °C.

Le modèle offre globalement une bonne représentation de la cinétique de dissolution des Terres Rares, malgré une légère surestimation. Sachant que les distributions de taille de particules sont très similaires entre les deux échantillons, cet écart est attribué à un dosage erroné de la teneur massique des Terres Rares dans la Black Mass lors de l'échantillonnage qui a servi de référence pour déterminer la composition chimique de la Phase 1.

Par ailleurs, la simulation semi-prédictive ne permet pas une bonne représentation de la cinétique de dissolution de l'élément nickel contenu dans la fraction 0 – 100 µm de la Black Mass issue de batteries prismatiques, puisqu'elle surestime de 36 % la quantité de nickel en solution après 22 h de lixiviation (Figure 4.33) e). Cette différence conséquente provient très probablement d'une erreur de détermination de la composition des phases avec la méthode par « bilan oxygène ». En effet, la quantité totale de nickel attribuée à la Phase 1 est calculée par rapport à la teneur en Terres Rares, Co et Mn tel que le ratio molaire (Ni,Co,Mn):(La,Ce,Nd,Pr) = 5. Etant donné que la quantité de Terres Rares dans cette Black Mass est probablement surestimée, alors la quantité totale de nickel dans la Phase 1 l'est également. De plus, la proportion du nickel qui est oxydée dans la Phase 1 dépend de la quantité d'oxygène attribuée aux autres phases dans la Black Mass. Or, le bilan oxygène ne tient pas compte de la teneur en oxygène des phases oxydées dont les éléments ne sont pas analysés par ICP-OES (le bilan matière n'est pas complet car il manque TiO_2, ZrO_2, Cr_2O_3, V_2O_5, MgO, Y_2O_3, Sm_2O_3 …). Ceci a pour effet de surestimer la teneur d'oxyde de nickel dans la Phase 1. A titre indicatif, d'après des résultats de la littérature relatant la composition d'une fraction < 1 mm d'une Black Mass issues de batteries Ni-MH usagées (sans prétraitement thermique), la teneur en oxygène associée aux éléments non analysés par ICP-OES pourrait en effet correspondre à une quantité non négligeable d'environ 1.1 %m d'oxygène [32].

IV.2.3.2. Effet de la taille des particules

Les paramètres cinétiques identifiés ont également été testés pour prédire la dissolution des Terres Rares et du nickel contenu dans les fractions 100 – 250 µm et 250 – 600 µm de la Black Mass issue de batteries cylindriques, à pH 3 et 40 °C en milieu HCl-H_2O. Les résultats des simulations et les mesures expérimentales sont présentés sur la Figure 4.34. Il apparaît que, pour les Terres Rares et pour le nickel, le modèle sous-estime grandement les cinétiques de dissolution pour les plus grosses fractions de Black Mass. On remarque toutefois une meilleure représentativité du modèle pour la lixiviation de La, Pr et Ce issus de la fraction tamisée à 250 – 600 µm que pour celle tamisée à 100 – 250 µm.

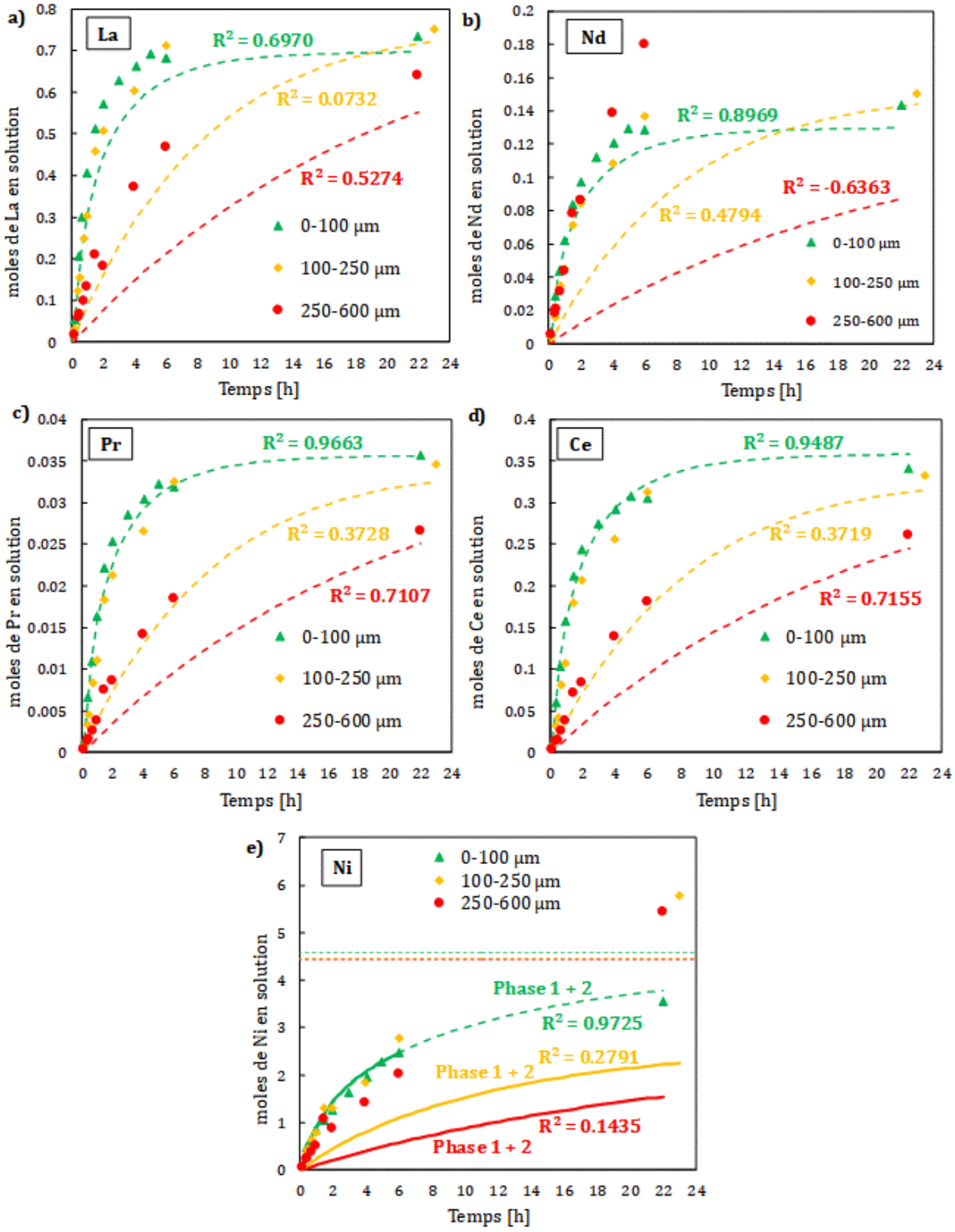


Figure 4.34 Modélisation semi-prédictive de la cinétique de dissolution des oxydes de (a) La, (b) Nd, (c) Pr, (d) Ce contenus de la 1ère phase et (e) de l'oxyde de nickel contenu dans la 1ère et la 2nde phase des fractions tamisées industriellement à 0 – 100 µm (vert), 100 – 250 µm (jaune) et 250 – 600 µm (rouge) de la Black Mass issue de batteries prismatiques, en milieu HCl-H_2O à pH 3 et 40 °C.

Outre les biais lors du calcul de la composition des différentes phases préalablement évoqués, ces résultats sont à mettre en lumière avec les différences importantes entre la surface spécifique recalculée à partir de la distribution granulométrique et la surface spécifique réelle mesurée par adsorption d'azote (méthode BET). En effet, nous avons considéré dans le modèle que la réaction n'a lieu qu'à la surface des particules, et que cette surface correspond à celle recalculée à partir de la distribution granulométrique obtenue par diffraction laser avec l'hypothèse de particules sphériques lisses. Or, nous avons montré au Chapitre III (voir Tableau 3.6) que ce calcul amène à fortement sous-estimer la surface spécifique par rapport à celle mesurée adsorption d'azote. Pour rappel, la surface spécifique de la fraction 100 – 250 µm mesurée par adsorption d'azote est 0,87 fois plus faible que celle de la fraction 0 – 100 µm, contre 0,12 fois lorsqu'elle est recalculée à l'aide des mesures par DL. De même, la surface spécifique de la fraction 250 - 600 µm est 0,64 fois plus faible que celle de la fraction 0 – 100 µm d'après les mesures d'adsorption d'azote, contre 0,03 fois lorsqu'elle est recalculée à l'aide des mesures par DL. Par conséquent, les surfaces spécifiques des particules calculées par le modèle sont largement sous-estimées, ce qui explique que les cinétiques de dissolution calculées pour les Phase 1 et 2, directement proportionnelles aux surfaces exposées, sont nettement plus lentes que les vitesses mesurées.

Ces résultats soulignent l'importance de chercher à représenter correctement la surface spécifique réellement disponible lors de la dissolution des particules, comme l'ont soulevé certains auteurs [160]. Il pourrait être intéressant, d'une part, de tenir compte de certains facteurs de forme (particules non sphériques) et de la rugosité voire porosité initiale afin de mieux décrire la surface des particules. Le fait de considérer des particules initialement poreuses implique de devoir adapter les équations cinétiques utilisées. En effet, pour définir les équations cinétiques, nous nous sommes basés sur les modèles à grain et à cœur rétrécissant qui considèrent que la réaction de dissolution se déroule à la surface de particules sphériques non poreuses. En revanche, lorsque qu'une porosité initiale est considérée, le réactif fluide est susceptible de diffuser au sein de la particule : la réaction a donc lieu dans tout le volume de la particule plutôt qu'en surface. Plusieurs modèles cinétiques de complexité croissante permettent dans ce cas de décrire la dissolution de particules ayant une porosité initiale. Par exemple, le modèle de particule multi-grains permet de considérer que chaque particule est constituée de grains sphériques eux-mêmes non poreux mais impliquant une porosité inter-grain [161], [162], tandis que le modèle de pores aléatoires permet de décrire un réseau poreux initialement constitué de capillaires cylindriques de différents diamètres aléatoirement distribués [163]. Des facteurs supplémentaires susceptibles d'être limitants doivent alors être considérés (diffusion intraparticulaire et diffusion intragranulaire du réactif).

IV.2.4 Bilan de la modélisation

Nous avons développé un outil de simulation numérique couplant les logiciels PhreeqC (calculs d'équilibres thermodynamiques et cinétiques de dissolution) et Python (calculs d'optimisation) permettant de modéliser les cinétiques de dissolution d'éléments métalliques contenus dans une poudre pour un système thermodynamique donné (nature de la phase aqueuse, conditions de pH et de température). Ce modèle tient compte de la distribution de la taille des particules au sein de la poudre, et donc de la surface réactive disponible à chaque instant, ainsi que de la composition des différentes phases qui peuvent être présentes dans la poudre. Trois régimes cinétiques ont été implémentés selon modèle du cœur rétrécissant, à savoir le régime limité par la réaction chimique de surface, le transfert de matière dans la couche externe de diffusion et le transfert de matière dans la couche interne de diffusion.

Dans un premier temps, cet outil a été utilisé pour identifier le régime cinétique limitant et les paramètres cinétiques correspondants pour la dissolution des Terres Rares et du nickel contenus dans un échantillon de Black Mass de référence à partir d'un jeu de données expérimentales obtenu en milieu HCl-H_2O (fraction 0 – 100 µm de la Black Mass issue de batteries cylindriques, essais de lixiviation réalisés dans des conditions régulées à $3 < pH < 5,5$ et $25\ °C < T < 60\ °C$). Suite à l'analyse par µ-sonde électronique des particules insolubles au cours de ces différents essais et de résultats issus de la littérature, nous avons considéré que seules les phases oxydées se dissolvent, et que les éléments au sein d'une même phase se dissolvent de manière congruente. Par conséquent, la poudre est décrite par deux phases majoritaires : la Phase 1 constituée d'un mélange d'oxyde de Terres Rares, Ni, Co et Mn, et la Phase 2 composée d'oxyde de nickel. Les résultats de l'identification paramétrique mettent en évidence que le régime cinétique limité par la réaction chimique permet de décrire à la fois la dissolution des Terres Rares et du nickel. Les paramètres cinétiques identifiés ne permettent toutefois pas une bonne représentation des cinétiques de dissolution des autres éléments contenus dans la Phase 1 (Co et Mn) et donc les bilans matières en terme de consommation d'HCl obtenus avec la modélisation ne sont pas complètement représentatifs des bilans expérimentaux. Ces observations suggèrent qu'il faudrait ajuster la nature et le type d'oxyde pris en compte pour Ni, Co et Mn dans la Phase 1 car l'hypothèse d'une phase de monoxydes ayant le même taux d'oxydation semble erronée.

Dans un second temps, les paramètres cinétiques identifiés ont été confrontés aux données expérimentales obtenues lors de la dissolution d'autres échantillons de Black Mass (de composition et de granulométrie différentes) dans des conditions opératoires similaires (pH 3, 40 °C). De manière générale, le modèle semi-prédictif obtenu ne permet pas une représentation satisfaisante de l'ensemble des données expérimentales. Ceci est attribué à deux facteurs majeurs liés à la complexité de la matière qui est dissoute. Le premier facteur concerne la difficulté de caractériser précisément la composition chimique et la nature des phases constituant la Black Mass initiale, et notamment les ratios entre les éléments métalliques et leurs oxydes, qui ont des comportements différents vis-à-vis de la lixiviation. Le second facteur est lié au calcul de la surface

réactive réalisé d'après la distribution granulométrique avec l'hypothèse de sphères lisses. Afin d'affiner la modélisation, il serait intéressant d'améliorer la méthode permettant de déterminer la composition des différentes phases (boucler le bilan matière par ICP-OES, quantifier la teneur en alliages métalliques (Ni,Co,Mn) par susceptibilité magnétique, etc), et de mieux représenter la surface initiale des particules (facteurs de forme, rugosité, porosité initiale) en adaptant les équations cinétiques implémentées dans le modèle.

CHAPITRE V.
ÉTUDE DU PROCÉDÉ DE PRÉCIPITATION

Dans ce dernier chapitre, nous nous sommes intéressés à la récupération des Terres Rares et du nickel contenus dans les lixiviats industriels afin de les valoriser sous forme de sels par des étapes de précipitation. Les essais expérimentaux ont été guidés par des calculs thermodynamiques effectués à l'aide du logiciel OLI Systems Inc.

CHAPITRE V. ÉTUDE DU PROCÉDÉ DE PRÉCIPITATION..... 191

V.1 Précipitation des doubles sulfates de sodium- Terres Rares..... 191

V.1.1 Choix des paramètres opératoires à l'aide de calculs d'équilibres 192
V.1.2 Etude paramétrique..... 198
V.1.2.1 Influence du ratio molaire Na:TRs..... 198
V.1.2.2 Influence de la température 208
V.1.3 Conclusion 216

V.2 Précipitation du nickel..... 218

V.2.1 Expériences préliminaires sans ensemencement..... 218
V.2.2 Expériences avec ensemencement..... 226
V.2.3 Conclusion 245

CHAPITRE V. ÉTUDE DU PROCÉDÉ DE PRÉCIPITATION

L'objectif principal de l'étape de précipitation est d'obtenir séparément des phases de Terres Rares et de nickel. Dans notre étude, nous avons donc réalisé deux précipitations successives à partir du lixiviat industriel issu de la lixiviation en milieu sulfurique, dont la composition en différents éléments [mol/L] est détaillée dans le Chapitre IV (Tableau 4.8).

Le choix des réactifs (Na_2SO_4 pour la précipitation des doubles sulfates de sodium- Terres Rares et NaOH pour la précipitation d'hydroxyde de nickel) s'est fait sur la base du faible coût des intrants et le fait qu'ils n'introduisent pas d'éléments étrangers au système contrairement aux autres réactifs classiques tels que $C_2H_2O_4$, Na_2CO_3, NaClO, $Na_2S_2O_8$, MgO, CaO ou NH_4OH. Les réactions de précipitation envisagées sont les suivantes.

- Formation d'un double sulfate de sodium et de Terre Rare :

$$2TR^{3+}{}_{(aq)} + 3SO_4{}^{2-}{}_{(aq)} + Na_2SO_{4(aq)} + xH_2O \rightarrow 2TRNa(SO_4)_2.xH_2O_{(s)} \quad (5.1)$$

- Formation d'un hydroxyde de nickel :

$$Ni^{2+}{}_{(aq)} + 2OH^-{}_{(aq)} \rightarrow Ni(OH)_{2(s)} \quad (5.2)$$

Cette approche permet de ne pas ajouter d'autres impuretés dans le système et facilite le post-traitement des effluents aqueux. De plus, d'après la littérature [65], [68], [87], la très faible solubilité des doubles sulfates sodium – Terres Rares comparée aux sulfates simples et aux doubles sulfates potassium – Terres Rares permet d'envisager de réaliser une précipitation sans augmenter le pH du lixiviat et réduit ainsi le risque de co-précipitation des autres éléments du milieu, susceptibles de précipiter à des pH acides (Fe, Al, Cu).

Ce chapitre est donc structuré en deux parties. La précipitation sélective des Terres Rares sous forme de double sulfates à partir du lixiviat a fait l'objet d'une première étude paramétrique, dans l'objectif de chercher à extraire un maximum de Terres Rares mais un minimum d'autres éléments métalliques. Puis, après filtration des précipités de Terres Rares, la précipitation du nickel et des autres éléments restants dans le lixiviat sous forme d'hydroxydes mixtes a été étudiée, également en vue de pouvoir valoriser l'intégralité du nickel contenu dans le lixiviat.

V.1 Précipitation des doubles sulfates de sodium- Terres Rares

Plusieurs études récentes ont montré qu'il est possible d'extraire sélectivement l'intégralité des Terres Rares contenues dans des lixiviats provenant de la dissolution en milieu H_2SO_4-H_2O de poudres issues de batteries Ni-MH usagées, sous forme de doubles sulfates par ajout de solutions de Na_2SO_4 ou NaOH [38], [39], [48], [80], [84]. Cependant, dans ces études, les résultats expérimentaux ne sont pas confrontés à des calculs d'équilibres thermodynamiques pour expliquer les phénomènes de précipitation observés, et les sursaturations ne sont donc pas

explicitées. Nous avons souhaité apporter des éléments sur ce point précis à l'aide de simulations thermodynamiques réalisées avec le logiciel proposé par OLI Systems Inc., compte-tenu de la récente implémentation (2019) des données thermodynamiques relatives aux systèmes TR_2O_3-Na_2SO_4-H_2SO_4-H_2O (avec TR = La, Ce, Nd, Pr) dans leur base de données [65]. Il s'agissait également de préciser le caractère réellement sélectif de cette étape de précipitation à partir d'un lixiviat industriel particulièrement riche en nickel (≈ 0,8 mol/L).

V.1.1 Choix des paramètres opératoires à l'aide de calculs d'équilibres

La précipitation des Terres Rares à partir du lixiviat industriel a fait l'objet d'une première étude paramétrique, en analysant l'influence des deux principaux indicateurs répertoriés dans la littérature : la température de précipitation, et le ratio molaire (Na:TRs) défini selon l'équation (5.3).

$$Ratio\ molaire\ (Na{:}TRs) = \frac{n(Na^+)}{\sum n(TR^{n+})} \tag{5.3}$$

avec $n(Na^+)$ le nombre total de moles de sodium dans le réacteur (en solution et dans les phases solides) qui augmente à mesure que la solution de Na_2SO_4 est ajoutée (période de « semi-batch ») [mol], et $\sum n(TR^{n+})$ la somme du nombre total de moles de La^{3+}, Nd^{3+}, Pr^{3+} et Ce^{4+} [mol] qui est fixe et correspond à la concentration des Terres Rares dans le lixiviat (avant ajout de Na_2SO_4) [mol/L] multipliée par le volume initial de lixiviat [L]. Pour l'ensemble des essais réalisés, le ratio molaire (Na:TRs) dans le réacteur augmente donc linéairement lors de l'ajout de la solution de Na_2SO_4 à débit constant.

Préalablement à la mise en œuvre des expériences de précipitation, le choix des paramètres a été guidé par des simulations thermodynamiques réalisées à l'aide du logiciel commercial proposé par OLI Systems Inc., qui met en œuvre le modèle Mixed-Solvent-Electrolyte (*MSE*) (voir le paragraphe II.2.1.2. au Chapitre II) [111]. Cet outil numérique permet notamment de calculer les concentrations d'équilibre et les spéciations des différentes espèces dans un système aqueux, ainsi que la nature et la proportion des phases solides susceptibles de se former, en fonction de plusieurs paramètres tels que la température et la quantité de Na_2SO_4 ajoutée. Les paramètres du modèle thermodynamique permettant de décrire les équilibres solide-liquide dans nos systèmes d'études (TRs_2O_3-H_2SO_4-H_2O et TRs_2O_3-Na_2SO_4-H_2SO_4-H_2O, avec TRs = La, Ce, Nd ou Pr) sont renseignés dans la récente étude de Das et coll. (2019) [65]. Même si les différentes phases de doubles sulfates sont bien décrites dans cette base de données, il faut remarquer que la possibilité de former des solutions solides de type $(La, Nd, Ce, Pr)Na(SO_4)_2.H_2O$ n'est pas prise en compte. De plus, il est important de souligner que, par principe, ce type de calcul indique la phase solide la plus stable, qui peut être différente de la phase qui se forme lors d'une réaction de précipitation du fait de phénomènes cinétiques.

Pour définir le système aqueux initial, le logiciel requiert d'introduire différents composés, dans un volume de solution et à une température donnés. Les principaux éléments métalliques ont donc été introduits sous forme de sulfates de type MSO_4 (avec M = Ni, Co, M, Fe, Al, ou Zn ; degré d'oxydation des cations +II) ou $M_2(SO_4)_3$ (avec M = La, Ce, Nd ou Pr ; degré d'oxydation des cations +III) dans un volume d'eau, pour reconstituer les concentrations du lixiviat telles que détaillées au Chapitre IV dans le Tableau 4.8. Pour le calcul, une certaine quantité d'acide sulfurique est également ajoutée au volume d'eau initial afin d'ajuster la teneur en ions SO_4^{2-} dans la solution, afin de correspondre à la concentration en ions sulfate dans le lixiviat. Puis, pour une température donnée (25 °C < T < 60 °C), un volume croissant de solution de réactif Na_2SO_4 à une concentration fixée est ajouté à la solution initiale afin de simuler des ratios molaires Na:TRs compris dans la gamme 0:1 – 3,2:1. A l'issu des simulations, la proportion [%] de chaque Terre Rare (La, Ce, Nd ou Pr) et de l'ensemble des Terres Rares susceptible de précipiter peut être calculée en fonction de la quantité de Na_2SO_4 ajoutée ou en fonction du ratio molaire (Na:TRs) selon les équations (5.4) et (5.5).

$$P_{TR,n(Na_2SO_4),T} = 100 * \left(1 - \frac{n(TR)_{liquide}}{n(TR)_{liquide+solide}}\right) \text{ avec TR = La, Ce, Nd ou Pr} \quad (5.4)$$

$$P_{TRs,n(Na_2SO_4),T} = 100 * \left(1 - \frac{\sum n(TR)_{liquide}}{\sum n(TR)_{liquide+solide}}\right) \text{ avec TRs = La, Ce, Nd et Pr} \quad (5.5)$$

avec $P_{TR,n(Na_2SO_4),T}$ la proportion de la Terre Rare (La, Ce, Nd ou Pr) ayant précipité à la température T [°C] et pour n moles de Na_2SO_4 ajoutées [%], $P_{\mathrm{TRs,n(Na_2SO_4),T}}$ la proportion de l'ensemble des Terres Rares (La, Ce, Nd et Pr) ayant précipité ayant précipité à la température T [°C] et pour n moles de Na_2SO_4 ajoutées [%], $n(TR)_{liquide}$ le nombre de moles de la Terre Rare en solution à la température T [°C] et pour n moles de Na_2SO_4 ajoutées [mol], $n(TR)_{liquide+solide}$ le nombre total de moles de la Terre Rare en solution et dans la fraction solide (valeur fixe) [mol], $\sum \mathrm{n(TR)_{liquide}}$ la somme du nombre de moles de chaque Terre Rare en solution à la température T [°C] et pour n moles de Na_2SO_4 ajoutées [mol], et $\sum \mathrm{n(TR)_{liquide+solide}}$ la somme du nombre total du moles de Terres Rares en solution et dans la fraction solide (valeur fixe) [mol].

Les proportions ainsi calculées sont exprimées en fonction du ratio molaire (Na:TRs) sur la Figure 5.1, pour l'ensemble des températures étudiées. Les marqueurs superposés aux courbes correspondent aux calculs thermodynamiques discrétisés pour correspondre aux ratios molaires effectifs lors des prélèvements des différents essais expérimentaux réalisés. Les pointillés verticaux correspondent aux différents ratios molaires (Na:TRs) à la fin de la période de « semi-batch ».

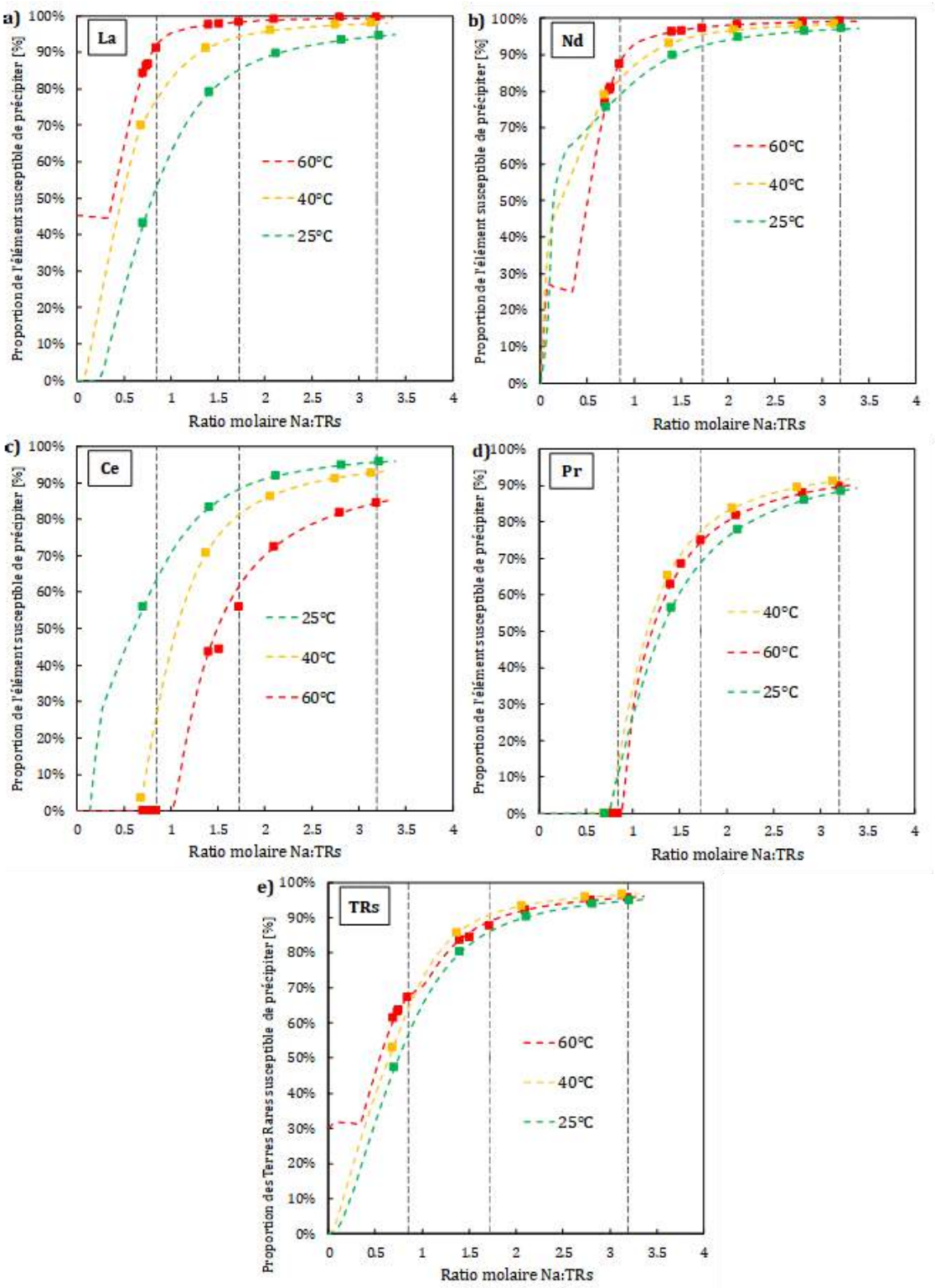


Figure 5.1 Simulations thermodynamiques de la proportion du (a) La, (b) Nd, (c) Ce et (Pr) contenus dans le lixiviat industriel, susceptible de précipiter en fonction du ratio molaire Na:TRs et de la température (0:1 < Na :TRs < 4:1 et 25 °C < T < 60 °C ; calculs réalisés avec le logiciel OLI Systems Inc. [111]*).*

Si l'on considère uniquement le paramètre température sans ajout de Na_2SO_4, on remarque qu'à 25 °C et 40 °C les Terres Rares sont totalement solubles. Cependant, à 60 °C, environ 45 % du lanthane est susceptible de précipiter (Figure 5.1) a) contrairement à Nd, Pr et Ce qui restent en solution. Cela correspond à une précipitation de 30 % des Terres Rares contenues dans le lixiviat. Le modèle indique que la phase solide susceptible de se former à 60 °C en l'absence de Na_2SO_4 est constituée de sulfate de lanthane $La_2(SO_4)_3.9H_2O$, qui précipite selon l'équation (5.6). Ce résultat indique qu'en l'absence de Na_2SO_4, la solubilité de $La_2(SO_4)_3.9H_2O$ diminue avec l'augmentation de la température. En d'autres termes, la solubilité de $La_2(SO_4)_3.9H_2O$ est rétrograde en température, et une élévation de température pourrait conduire à une sursaturation dans le lixiviat.

$$2La^{3+}{}_{(aq)} + 3SO_4{}^{2-}{}_{(aq)} + 9H_2O \rightarrow La_2(SO_4)_3.9H_2O_{(s)} \quad (5.6)$$

Par ailleurs, lors de l'ajout de Na_2SO_4 il est intéressant de remarquer qu'à 40 °C et 60 °C, Ce et Pr ne sont pas susceptibles de précipiter lorsque le ratio molaire (Na:TRs) est, respectivement, inférieur à (0,66:1) (Figure 5.1) c) et inférieur à (0,87:1) (Figure 5.1) d) contrairement à La et Nd. A titre indicatif, à 40 °C pour un ratio (Na:TRs) de (0,87:1), 68 % du La et 78 % du Nd est susceptible de précipiter ; à 60 °C pour un ratio (Na:TRs) de (0,66:1), 93 % du La et 89 % du Nd est susceptible de précipiter. Ces résultats suggèrent un caractère potentiellement sélectif de la précipitation dans ces conditions, pour précipiter La et Nd au profit de Ce et Pr. En présence de Na_2SO_4, les simulations montrent que lorsque les Terres Rares sont susceptibles de précipiter, les phases stables sont des doubles sulfates monohydratés $TRNa(SO_4)_2.H_2O$ (avec TRs = La, Ce, Nd ou Pr). D'après les simulations, la fraction solide obtenue selon la réaction (5.7) est donc un mélange de plusieurs doubles sulfates de Terres Rares, dont la proportion au sein du mélange peut être calculée selon l'équation (5.8).

$$2TR^{3+} + 3SO_4{}^{2-} + Na_2SO_4 + H_2O \rightarrow 2TRNa(SO_4)_2.H_2O \quad (5.7)$$

$$P_{solide,TR,n(Na_2SO_4),T} = 100 * \left(\frac{n(NaTR(SO_4)_2.H_2O_{n(Na_2SO_4),T}}{\sum n(NaTR(SO_4)_2.H_2O_{n(Na_2SO_4),T}}\right) \text{ avec TR = La, Ce, Nd ou Pr} \quad (5.8)$$

avec $P_{\text{solide,TR,n}(Na_2SO_4),T}$ la proportion de la Terre Rare (La, Ce, Nd ou Pr) dans la fraction solide à la température T [°C] et pour n moles de Na_2SO_4 ajoutées [%], et $n(NaTR(SO_4)_2.H_2O_{n(Na_2SO_4),T}$ le nombre de moles de doubles sulfates de la Terre Rare correspondante à la température T [°C] et pour n moles de Na_2SO_4 ajoutées [mol].

Les proportions des différentes Terres Rares au sein de la fraction solide ainsi calculées sont présentées sur la Figure 5.2 en fonction de la température et du ratio (Na:TRs). A 40 °C et 60 °C pour des ratios molaires (Na:TRs) de (0,66:1) et (0,87:1), respectivement, la fraction solide est alors composée à 90 % de La et 10 % de Nd.

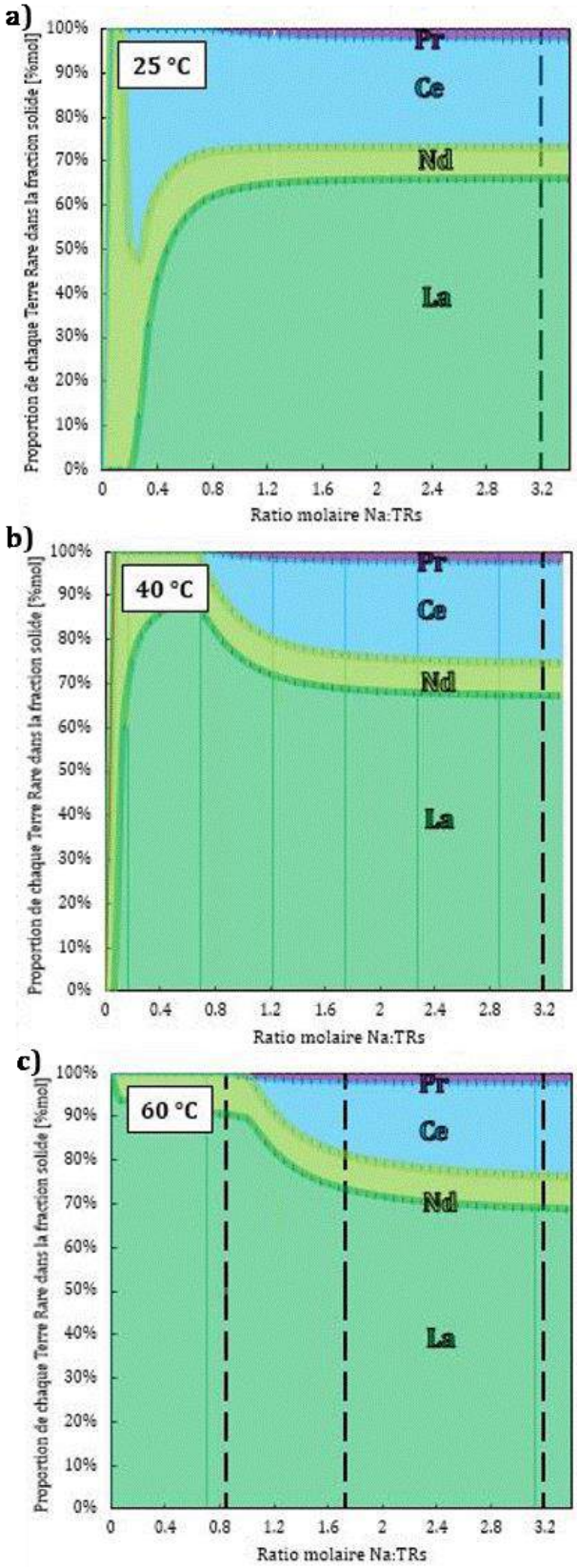


Figure 5.2 Simulations thermodynamiques de la proportion (%mol) de chaque Terre Rare dans la fraction solide susceptible de précipiter à (a) 25 °C, (b) 40 °C et (c) 60 °C, en fonction du ratio molaire Na:TRs dans le système (calculs réalisés avec le logiciel OLI Systems Inc.[111]*).*

Pour des ratios molaires (Na:TRs) > (1:1), les résultats détaillés sur la Figure 5.1 indiquent que la proportion de chaque Terre Rare susceptible de précipiter augmente avec le ratio (Na:TRs). Il est donc nécessaire d'augmenter le ratio (Na:TRs) pour que la quasi-totalité des Terres Rares soit susceptible de précipiter : à 60 °C et pour (Na:TRs) = (3,2:1), plus de 95 % des Terres Rares est susceptible de précipiter (Figure 5.1) e). De plus, la proportion de Nd et Pr susceptible de précipiter est très peu sensible à la température, bien que l'étude de Das et coll. (2019) [65] démontre que les solubilités de $NaNd(SO_4)_2.H_2O$ et $NaPr(SO_4)_2.H_2O$ sont rétrogrades avec l'augmentation de la température. L'effet de la température est plus marqué sur le lanthane, où on remarque que la proportion de La susceptible de précipiter est plus importante avec l'augmentation de la température et du ratio (Na:TRs). Dans ces conditions, la solubilité de $NaLa(SO_4)_2.H_2O$ est alors rétrograde avec la température et la quantité de Na_2SO_4, comme démontré dans l'étude de Das et coll. (2019) [65]. Toutefois, l'effet de la température devient relativement négligeable à un ratio (Na:TRs) de (3,2:1) et une proportion similaire du lanthane est susceptible de précipiter indépendamment de la température. Ainsi, pour un ratio (Na:TRs) suffisamment élevé de (3,2:1), la proportion calculée des différentes Terres Rares dans la fraction solide est relativement équivalente à 25 °C, 40 °C et 60 °C (Figure 5.2).

En résumé, les simulations thermodynamiques indiquent qu'il est envisageable de précipiter une partie du lanthane sous forme de sulfate simple uniquement en augmentant la température du lixiviat (> 60 °C). De plus, en présence de Na_2SO_4, (i) les Terres Rares sont susceptibles de précipiter sous forme de double sulfates monohydratés de type $NaTR(SO_4)_2.H_2O$ et (ii) il est préférable de travailler avec un ratio molaire (Na:TRs) élevé pour précipiter l'intégralité des Terres Rares. Enfin, il convient de préciser que, pour ce lixiviat industriel, les calculs thermodynamiques réalisés sur l'ensemble de la gamme de température et de ratios molaires Na:TRs montrent qu'aucun élément métallique autre que les Terres Rares n'est susceptible de précipiter, ce qui indique le caractère potentiellement hautement sélectif de la précipitation par ajout de Na_2SO_4.

Au regard des résultats obtenus à l'aide du modèle thermodynamique, nous avons choisi de réaliser un essai expérimental à 60 °C avec un faible ratio molaire (Na:TRs) de (0,8:1) afin d'étudier la sélectivité éventuelle de la précipitation de La et Nd par rapport à Ce et Pr. Par ailleurs, dans l'objectif d'extraire un maximum de Terres Rares lors de cette première étape de précipitation, nous avons également réalisé des essais de précipitation à 60 °C pour des ratios molaires Na:TRs de (1,7:1) et (3,2:1). Enfin, d'autres essais ont été effectués à 25 °C, 40 °C et 60 °C pour étudier l'influence de la température sur la cinétique de précipitation, avec un ratio molaire Na:TRs de (3,2:1). Dans ces conditions, les calculs d'équilibres laissent envisager qu'il est possible de précipiter plus de 95 % des Terres Rares, et une proportion identique des différentes Terres Rares dans la fraction solide est attendue indépendamment de la température.

V.1.2 Etude paramétrique

V.1.2.1 Influence du ratio molaire Na:TRs

Afin de faire varier le ratio molaire (Na:TRs) lors des essais de précipitation réalisés à 60 °C, nous avons augmenté le volume total de solution de Na_2SO_4 ajouté plutôt que de faire varier sa concentration ou son débit d'ajout. Cela induit une période de « semi-batch » lors de l'ajout du volume de Na_2SO_4 et une période de « batch » à partir de la fin de l'ajout du volume total permettant d'obtenir le ratio (Na:TRs) souhaité par rapport à la quantité de Terres Rares dans le lixiviat. Dans tous les cas, la durée totale des essais de précipitation (périodes de « semi-batch » et « batch ») est d'1 h.

L'évolution du pH a été suivie au cours des différents essais (Figure 5.3) : une chute du pH est observée et coïncide avec le début de la diminution de la teneur en Terres Rares en solution (mesurée par analyse élémentaire de prélèvements de la solution). Ainsi, l'évolution du pH sert d'indicateur du temps d'induction de la précipitation des doubles sulfates de sodium - Terres Rares. A titre indicatif, ce temps d'induction est identique pour les trois essais réalisés à 60 °C et vaut environ 3 min. Cette diminution rapide du pH peut s'expliquer par le déplacement des équilibres de dissociation de l'acide sulfurique. En effet, lors de la précipitation des doubles sulfates selon l'équation (5.7), davantage d'ions sulfates SO_4^{2-} sont consommés que la quantité apportée par l'ajout de Na_2SO_4. Cela induit un déplacement de la dissociation de l'acide sulfurique selon l'équation (5.9) et provoque une chute du pH. A l'inverse, lorsque la limite de solubilité du précipité est atteinte, l'ajout de Na_2SO_4 déplace l'équilibre de dissociation de l'acide sulfurique selon l'équation (5.10) ce qui a pour effet d'augmenter le pH.

$$HSO_4^- \rightarrow H^+ + SO_4^{2-} \quad (5.9)$$

$$H^+ + SO_4^{2-} \rightarrow HSO_4^- \quad (5.10)$$

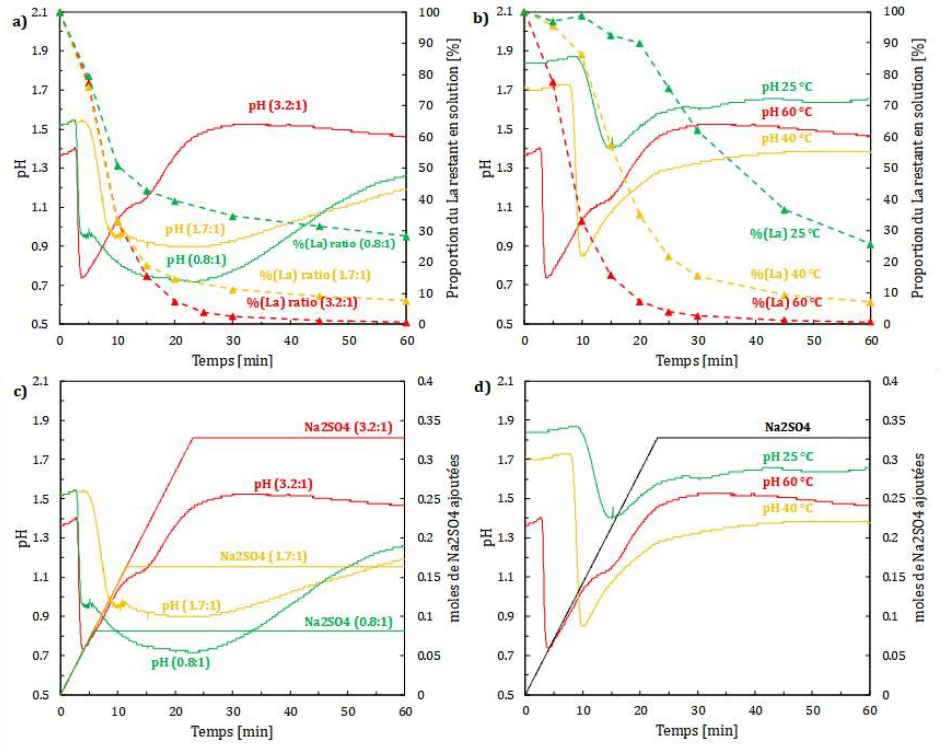


Figure 5.3 Evolution du pH, de la proportion [%] de lanthane restant en solution et de la quantité de Na_2SO_4 ajoutée en fonction du temps lors des essais de précipitation de Terres Rares à (a, c) 60 °C et pour des ratios molaires (Na:TRs) de (0.8:1) (vert), (1.7:1) (jaune) et (3.2:1) (rouge) et (b, d) pour un ratio molaire (Na:TRs) de (3.2:1) et une température de 25 °C (vert), 40 °C (jaune) et 60 C (rouge). Le temps t = 0 min correspond au début de l'ajout de la solution de Na_2SO_4.

Ces résultats expérimentaux sont comparés aux équilibres thermodynamiques pendant les périodes « semi-batch » et « batch » sur la Figure 5.4 et le Tableau 5.1. On remarque que, pour La et Nd, la concentration à l'équilibre n'est pas atteinte après 1 h de précipitation à 60 °C pour les ratios molaires (Na:TRs) de (0,8:1) et (1,7:1). Cependant, pour un ratio de (3,2:1) les quantités maximales de La et Nd pouvant précipiter sont atteintes (Tableau 5.1) ce qui correspond à plus de 99 % dans les deux cas. En revanche, davantage de Ce et Pr précipite que ce qui est prévu par la thermodynamique pour l'ensemble des ratios molaires (Na:TRs) testés car les concentrations expérimentales sont inférieures à celles calculées, à part pour Pr au ratio de (3,2:1) (Tableau 5.1). En effet, après 1 h de traitement à un ratio (Na:TRs) de (0,8:1), 79 % du Ce et 70 % du Pr ont précipité alors qu'ils ne sont pas susceptibles de précipiter d'après les simulations thermodynamiques. De fait, la précipitation sélective de La et Nd par rapport à Ce et Pr à 60 °C et pour un ratio (Na:TRs) de (0,8:1) prédite par le calcul n'est pas vérifiée par l'expérience. Cela pourrait en partie s'expliquer par le fait que Ce(III) et Pr(III) précipitent sous forme de solution solide (insertion ou substitution) avec les doubles sulfates de lanthane étant donné que l'ensemble des précipités $NaTRs(SO_4)_2.H_2O$ (avec TRs = La, Ce, Nd, Pr) appartient au même système cristallin (le système cristallin trigonal, dont les trois réseaux de Bravais correspondant sont le réseau rhomboédrique primitif, hexagonal primitif et hexagonal à R-centré) [153], [164]–[166].

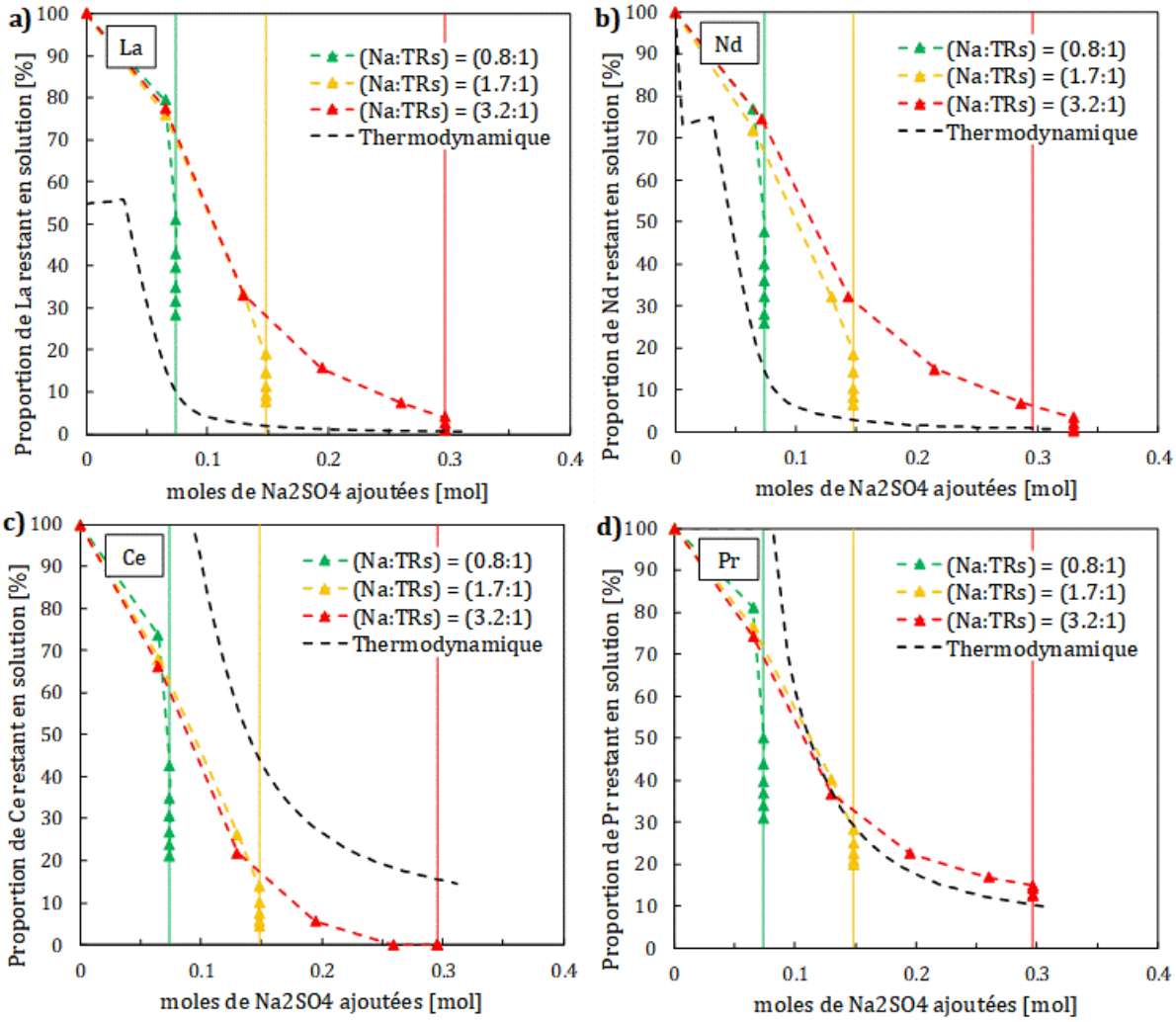


Figure 5.4 Proportions [%] du (a) La, (b) Nd, (c) Ce et (d) Pr restant en solution lors des essais de précipitation à 60 °C et pour des ratios molaires (Na:TRs) de (0.8:1) (vert), (1.7:1) (jaune) et (3.2:1) (rouge) par ajout d'une solution de Na_2SO_4 (débit d'ajout = 7 g/min) et équilibres thermodynamiques calculés dans les mêmes conditions (noir) avec le logiciel OLI Sytems Inc.

Elément	Ratio Na:TRs	Concentration [mol/L]		Proportion de l'élément restant en solution [%]	
		Exp. après 1 h	Equilibre	Exp. après 1 h	Equilibre
La	(0,8:1)	0,0224	0,0068	28,3 %	9,1 %
	(1,7:1)	0,0059	0,0014	7,6 %	1,9 %
	(3,2:1)	0,0005	0,0005	0,7 %	0,6 %
Ce	(0,8:1)	0,0059	0,0263	21,3 %	100 %
	(1,7:1)	0,0012	0,0113	4,4 %	44,7 %
	(3,2:1)	0,0000	0,0043	0,0 %	15,7 %
Nd	(0,8:1)	0,0024	0,0011	25,9 %	13,0 %
	(1,7:1)	0,0006	0,0002	6,5 %	2,8 %
	(3,2:1)	0,0000	0,0001	0,3 %	0,9 %
Pr	(0,8:1)	0,0011	0,0034	30,9 %	100 %
	(1,7:1)	0,0006	0,0008	20,0 %	25,3 %
	(3,2:1)	0,0004	0,0003	12,5 %	10,3 %

Tableau 5.1 Comparaison des concentrations [mol/L] et des proportions [%] de chaque Terre Rare restant en solution d'après les résultats expérimentaux après 1 h de précipitation à 60 °C et l'équilibre thermodynamique, en fonction des différents ratios molaires (Na:TRs).

A partir des résultats présentés sur la Figure 5.4, nous pouvons en déduire qu'expérimentalement, après 1 h de traitement à 60 °C, un total de 73,4 % des Terres Rares a précipité pour un ratio molaire de (0,8:1), 92,9 % pour un ratio de (1,7:1) et 99.2 % pour un ratio de (3,2:1). Des résultats très similaires ont été obtenus par Liu et coll. (2019) qui ont étudié la précipitation des doubles sulfates de Terres Rares par ajout d'une solution de Na_2SO_4 dans un lixiviat issu de la dissolution de batteries Ni-MH (n'ayant pas subies de prétraitement thermique) en milieu sulfurique : le pH de la solution est préalablement ajusté à 1,4, puis après 1 h de traitement à 70 °C, 74 % des Terres Rares précipitent pour un ratio molaire de (1:1), 88 % pour un ratio de (2:1) et 98 % pour un ratio de (4:1) [38]. De plus, les auteurs ont montré qu'il n'est pas souhaitable de chercher à augmenter le ratio molaire (Na:TRs) au-delà de (4:1) dans ces conditions car le rendement maximal de précipitation des Terres Rares est atteint.

Les précipités obtenus à la fin des trois essais ont été lavés avec de l'eau ultra-pure à température ambiante, filtrés sur Büchner (P3, diamètres des pores de 10 – 16 µm) et séchés une nuit à 80 °C. La granulométrie des particules précipitées a ensuite été analysée par diffraction laser en voie sèche : les distributions granulométriques obtenues sont résumées sur la Figure 5.5 et le Tableau 5.2, les résultats étant moyennés sur 5 échantillons par type de précipité. La taille des particules est globalement très similaire pour l'ensemble des essais réalisés, avec des distributions bimodales ayant des faibles coefficients de variation et des diamètres moyens en masse d_{43} compris entre 22,0 – 27,2 µm. Les distributions de tailles de particules sont cohérentes avec les morphologies observées par MEB, où on distingue que les particules sont sous forme

d'agglomérats de plusieurs microns de largeurs, dont les particules élémentaires sont constituées de rhomboèdres caractéristiques du système cristallin trigonal (Figure 5.6).

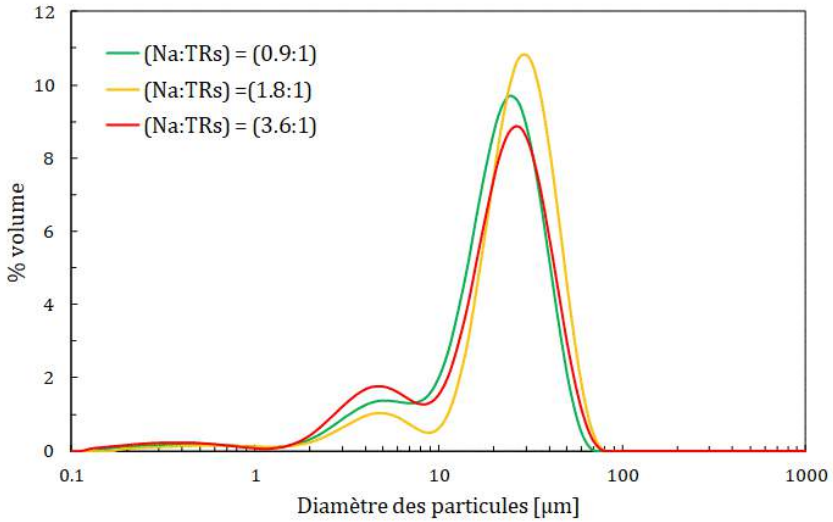


Figure 5.5 Distribution [%vol] de la taille des particules (voie sèche) des précipités de Terres Rares obtenus lors des essais de précipitation réalisés à 60 °C et pour des ratios molaires (Na:TRs) de (0.8:1) (vert), (1.7:1) (jaune) et (3.2:1) (rouge) par ajout d'une solution de Na_2SO_4 (débit d'ajout = 7 g/min).

Ratio molaire (Na:TRs)	Dv(10) [µm]	Dv(50) [µm]	Dv(90) [µm]	D_{mode} [µm]	D_{43} [µm]	C.V.
(0.8:1)	5.3	22.7	41.1	24.1	22.0	0.56
(1.7:1)	7.4	28.3	48.5	31.1	27.2	0.51
(3.2:1)	4.4	24.0	46.7	27.4	22.8	0.60

Tableau 5.2 Diamètres caractéristiques et coefficients de variation relatifs des distributions granulométriques présentées sur la Figure 5.5.

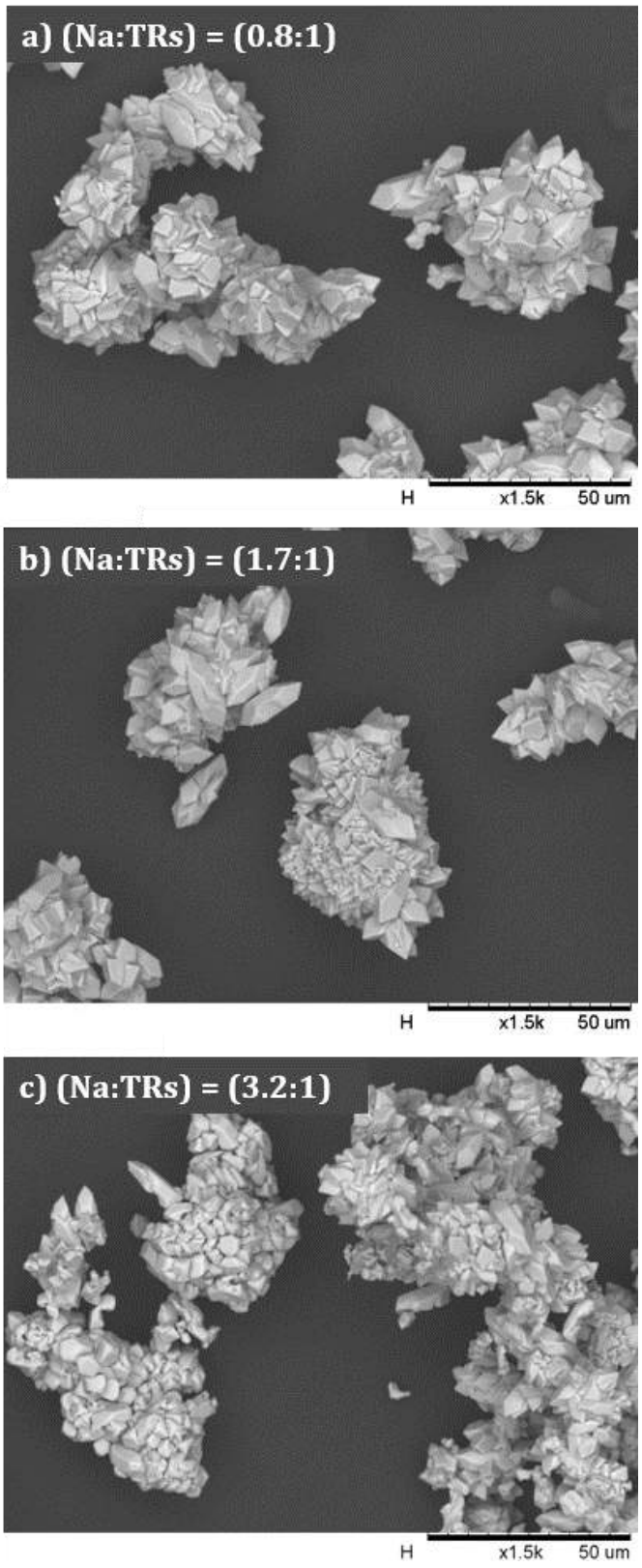


Figure 5.6 Micrographies MEB des précipités de Terres Rares obtenus lors des essais de précipitation réalisés à 60 °C et pour des ratios molaires (Na:TRs) de (a) (0.8:1), (b) (1.7:1) et (c) (3.2:1), par ajout d'une solution de Na_2SO_4 (débit d'ajout = 7 g/min).

Les diffractogrammes des différents précipités détaillés sur la Figure 5.7 sont rigoureusement superposables. Les paramètres de maille des précipités présentés dans le Tableau 5.3 sont compris entre ceux des spectres de référence de $NaLa(SO_4)_2.H_2O$ et $NaCe(SO_4)_2.H_2O$, ce qui confirme la nature des phases indiquée par les calculs thermodynamiques. De plus, les pics des plans diffractants (Figure 5.7) sont fins et non dédoublés, ce qui indique non seulement une bonne cristallisation des précipités, mais suggère également la formation d'une solution solide de type $Na(La,Ce,Nd,Pr)(SO_4)_2.H_2O$. La formation de cette solution solide est d'autant plus probable que les paramètres de maille et les structures cristallines des double sulfates individuels sont très proches (Tableau 5.3). Les mélanges de composés solides n'étant pas gérés par le logiciel OLI Systems Inc, ce phénomène ne peut pas être prédit pas les calculs, qui indiquent de fait la présence de quatre phases distinctes.

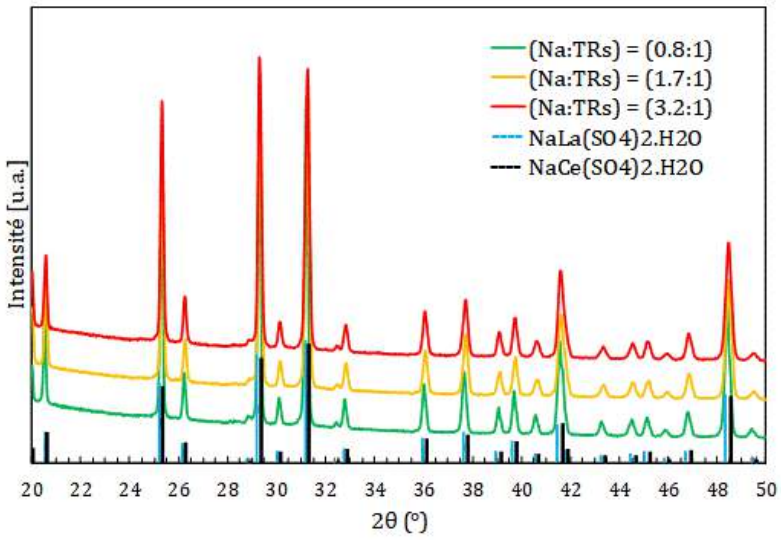


Figure 5.7 Diffractogrammes des précipités (lavage à l'eau ultra-pure à 25 °C, filtration sur Büchner P3, séchage une nuit à 80 °C) obtenus lors des essais de précipitation de Terres Rares à 60 °C et pour des ratios molaires (Na:TRs) de (0.8:1) (vert), (1.7:1) (jaune) et (3.2:1) (rouge) par ajout d'une solution de Na_2SO_4 (débit d'ajout = 7 g/min).

	Température	Ratio molaire (Na:TRs)	Paramètres de maille [Å]	
			a	***c***
Conditions opératoires	60 °C	(0,8:1)	7,0414	12.9821
	60 °C	(1,7:1)	7,0319	12.9491
	60 °C	(3,2:1)	7,0396	12.9691
Spectres de référence		$NaLa(SO_4)_2,H_2O$	7,0557	12,9669
		$NaCe(SO_4)_2,H_2O$	7,0190	12,9250

Tableau 5.3 Comparaison des paramètres de maille des spectres de référence de $NaLa(SO_4)_2.H_2O$ et $NaCe(SO_4)_2.H_2O$, et des précipités obtenus lors de la précipitation des Terres Rares à 60 °C et pour différents ratios molaire (Na:TRs) par ajout d'une solution de Na_2SO_4 (débit d'ajout = 7 g/min).

La teneur de 12 éléments (La, Nd, Ce, Pr, Na, S, K, Al, Mn, Co, Ni et Fe) a été quantifiée par ICP-OES après minéralisation des précipités par micro-onde dans de l'eau régale à 250 °C pendant 1 h. Les ratios molaires de ces éléments chimiques dans les précipités, détaillés dans le Tableau 5.4, sont exprimés sous la forme d'un sulfate hydraté contenant 1 mole de Terres Rares et *x* molécules d'eau (*x* étant déterminé par analyse ATG). On peut en premier lieu remarquer que le bilan de charge relatif [%] des précipités, calculé selon l'équation (5.11), est quasiment nul, ce qui indique que l'électro-neutralité est respecté au sein des composés proposés, et suggère donc que l'intégralité des éléments présents au sein des précipités a été dosée (Tableau 5.4).

$$Bilan\ de\ charges = 100 * \frac{\sum_i n(Cation)_i * z_{Cation,i} - \sum_j n(Anion)_j * |z_{Anion,j}|}{\sum_i n(Cation)_i * z_{Cation,i} + \sum_j n(Anion)_j * |z_{Anion,j}|} \quad (5.11)$$

avec $n(Cation)_i$ le nombre de moles du cation *i* dans le précipité (obtenu après minéralisation et analyse ICP) [mol], $z_{Cation,i}$ la charge du cation *i* (> 0) [-], $n(Anion)_j$ le nombre de moles de l'anion *j* dans le précipité (obtenu minéralisation et analyse ICP) [mol], $|z_{Anion,j}|$ la valeur absolue de la charge de l'anion *j* (> 0) [-].

Il est intéressant de remarquer que la composition du précipité ne dépend quasiment pas du ratio molaire (Na:TRs). De plus, pour l'essai réalisé à un ratio (Na:TRs) de (3,2:1), la proportion des différentes Terres Rares est très proche de celle attendue d'après l'équilibre thermodynamique à savoir 68,9 % de La, 7,5 % de Nd, 21,2 % de Ce et 2,3 % de Pr (Figure 5.2) a).

Par ailleurs, les analyses ICP-OES indiquent que les précipités sont exempts de Co, Mn, Fe ou Zn mais contiennent des quantités non négligeables d'aluminium et de nickel. Les résultats expérimentaux mettent donc en évidence une co-précipitation de Ni et Al avec les Terres Rares, qui n'est pas prévue par les calculs d'équilibres. Comme indiqué en Annexe (Tableau A 2), lors des essais de précipitation réalisés à 60 °C et pour l'ensemble des ratios molaires (Na:TRs), les éléments métalliques autre que les Terres Rares ne précipitent qu'à hauteur de 5 % ou moins. Toutefois, étant donné les fortes teneurs initiales en Ni (≈ 0,8 mol/L) et Al (≈ 0,05 mol/L) dans le lixiviat (Tableau 4.8) cela correspond à 0,36 – 0,42 moles de Ni et 0,25 – 0,29 moles de Al pour 1 mole de Terres Rares dans les précipités (Tableau 5.4). Le taux de pureté des précipités [en masse, %m] par rapport aux Terres Rares, définis selon l'équation (5.12), sont de 82 %m environ, ce qui reflète les teneurs importantes en Ni et Al.

$$Taux\ de\ pureté_{Base\ métal} = 100 - \frac{m_{Ni} + m_{Al}}{m_{Ni} + m_{Al} + m_{La} + m_{Ce} + m_{Nd} + m_{Pr}} \qquad (5.12)$$

avec m_M (M = Ni, Al, La, Ce, Nd ou Pr) les teneurs massiques des différents métaux dans les précipités [%m].

En ce qui concerne le taux d'hydratation, Kolcu et coll. (1994) ont étudié la stabilité thermique des doubles sulfates de sodium - Terres Rares monohydratés (TRs = La, Ce, Nd, Pr) par ATG sous atmosphère d'argon (25 °C < T < 1600 °C, rampe de 2 °C/min) et démontrent que les réactions de déshydratation de l'eau liée et de décomposition des doubles sulfates anhydres ont lieu, respectivement, entre 259 °C et 297 °C et à partir de 750 °C [167]. Ainsi, nos mesures ont été effectuées entre 25 °C et 600 °C sous atmosphère d'azote (rampe de 5 °C/min). Comme détaillé dans le Tableau 5.4, les pertes de masse permettent de déterminer des taux d'hydratation d'environ 1,2. Ces valeurs sont relativement proches de l'unité, ce qui confirme que les précipités pourraient être de type monohydraté, toutefois une amélioration du séchage des précipités serait souhaitable afin d'éliminer davantage d'eau libre.

Temp.	Ratio molaire (Na:TRs)	Nature du précipité	Bilan de charge [%]
60 °C	(0,8:1)	$Na_{0,82}Ni_{0,42}Al_{0,29}La_{0,67}Nd_{0,07}Ce_{0,23}Pr_{0,02}(SO_4)_{2,09}, 1{,}252\ H_2O$	3,9
60 °C	(1,7:1)	$Na_{0,89}Ni_{0,36}Al_{0,25}La_{0,67}Nd_{0,08}Ce_{0,24}Pr_{0,02}(SO_4)_{2,09}, 1{,}211\ H_2O$	3,4
60 °C	(3,2:1)	$Na_{0,89}Ni_{0,42}Al_{0,28}La_{0,68}Nd_{0,08}Ce_{0,23}Pr_{0,02}(SO_4)_{2,12}, 1{,}242\ H_2O$	3,7

Tableau 5.4 Nature des précipités obtenus lors de la précipitation des Terres Rares à 60 °C et pour différents ratios molaire (Na:TRs) par ajout d'une solution de Na_2SO_4 (débit d'ajout = 7 g/min) d'après les analyses ICP-OES après digestion des précipités par micro-onde (250 °C, 1 h, eau régale) et ATG ($N_{2(g)}$, 25 – 600 °C, 5 °C/min).

Temp.	Ratio molaire (Na:TRs)	Composition du précipité [%m]									Pureté
		SO_4	La	Ce	H_2O	Ni	Na	Nd	Al	Pr	[%m]
60 °C	(0,8:1)	48,72	22,47	7,71	5,35	5,84	4,91	2,61	1,79	0,60	81,0
60 °C	(1,7:1)	48,91	22,69	8,02	5,31	5,19	4,99	2,69	1,61	0,59	83,3
60 °C	(3,2:1)	48,41	22,56	7,94	5,45	6,03	4,55	2,60	1,86	0,61	81,4

Tableau 5.5 Compositions et taux de pureté en base métal [%m] des précipités obtenus lors de la précipitation des Terres Rares à 60 °C et pour différents ratios molaire (Na:TRs) par ajout d'une solution de Na_2SO_4 (débit d'ajout = 7 g/min)

En résumé, lors de la précipitation des Terres Rares par ajout d'une solution de Na_2SO_4 à 60 °C, le ratio molaire (Na:TRs) n'a pas d'influence sur le type de précipité formé, à savoir une solution solide monohydratée de formule chimique $Na_{0.8}Ni_{0.4}Al_{0.3}La_{0.7}Nd_{0.07}Ce_{0.2}Pr_{0.02}(SO_4)_2 1.23H_2O$, mais il est nécessaire de travailler à un ratio (Na:TRs) de (3,2:1) afin d'obtenir la précipitation de plus de 99 % des Terres Rares. Dans ces conditions, la précipitation des Terres Rares est sélective vis-à-vis de Al, Co, Mn, Fe et Zn mais nettement moins sélective par rapport à Ni et Al. Par conséquent, des taux de pureté en base métal par rapport aux Terres Rares d'environ 82 %m sont obtenus. En vue d'une valorisation sélective des Terres Rares, il serait donc intéressant de chercher à savoir si d'autres conditions opératoires, par exemple un débit d'ajout de la solution de Na_2SO_4 plus faible (< 7 g/min), des conditions d'agitation plus turbulentes et / ou des meilleures conditions de lavage, permettraient d'augmenter les taux de pureté des doubles sulfates de Terres Rares.

V.1.2.2 Influence de la température

L'influence de la température sur la précipitation des Terres Rares a ensuite été étudiée à 25 °C, 40 °C et 60 °C pour un ratio molaire (Na:TRs) fixe de (3,2:1). Rappelons que pour ce ratio molaire, la thermodynamique prévoit une proportion constante des différentes Terres Rares dans la fraction solide, car la solubilité des doubles sulfates est peu sensible à la température (Figure 5.2).

Pour l'ensemble des températures, la précipitation est relativement sélective vis-à-vis des Terres Rares étant donné que les éléments métalliques autre que les Terres Rares ne précipitent qu'à hauteur de 5 % ou moins (Tableau A 2). Une chute du pH est également observée pour l'ensemble des températures (Figure 5.3) b) qui coïncide avec le début de la diminution de la teneur en Terres Rares en solution, et correspond donc au temps d'induction de la précipitation. Il est intéressant de noter que ce temps d'induction diminue avec l'augmentation de la température : il passe de 10 min à 25 °C, à 8 min à 40 °C et 3 min à 60 °C. Ces observations sont conformes à la théorie classique de la nucléation (3D) qui indique que le temps d'induction est inversement proportionnel au logarithme de la sursaturation [79]. Ainsi, avec l'augmentation de la température, la sursaturation en solution augmente avant le début de la nucléation car la solubilité des doubles sulfates de sodium – Terres Rares est rétrograde en température [65].

Les résultats expérimentaux obtenus aux différentes températures, exprimés en fonction du nombre de moles de Na_2SO_4 ajoutées et en fonction du temps, sont comparés aux calculs thermodynamiques sur les Figure 5.8 et Figure 5.9, respectivement. Les sursaturations relatives ont de plus été déterminées selon l'équation (5.13), et rapportées sur les Figure 5.8 et Figure 5.9.

$$S_i = \frac{\Delta C_i}{C_{éq,i,n(Na_2SO_4),T}} = \frac{C_i}{C_{éq,i,n(Na_2SO_4),T}} - 1 \qquad (5.13)$$

avec S_i la sursaturation relative de l'élément *i* [-], C_i la concentration expérimentale de l'élément *i* en solution [mol/L] et $C_{éq,i,n(Na_2SO_4),T}$ la concentration à l'équilibre de l'élément *i* telle que calculée par les simulations thermodynamiques après avoir ajouté de *n* moles de solution de Na_2SO_4 à la température de précipitation *T* [mol/L]. Il est important de souligner ici que la valeur de $C_{éq,i,n(Na_2SO_4),T}$ tient compte de la quantité de Na_2SO_4 ajoutée en solution et varie donc au cours de l'ajout de Na_2SO_4 (période de « semi-batch ») : la valeur de $C_{éq,i,n(Na_2SO_4),T}$ à la fin de la période de « semi-batch » correspond ensuite à la valeur de la concentration à l'équilibre pendant toute la période « batch » (constante).

Lors de la période de « semi-batch » (ajout d'un volume de solution de Na_2SO_4 à débit constant jusqu'à atteindre le ratio molaire (Na:TRs) souhaité), on observe une augmentation globale de la sursaturation pour l'ensemble des Terres Rares, qui provient de deux effets antagonistes : d'une part, l'ajout de Na_2SO_4 augmente considérablement la sursaturation dans la solution, d'autre part la précipitation simultanée diminue la sursaturation. Pour l'ensemble des Terres Rares, à 25 °C, la sursaturation relative passe par un maximum qui coïncide avec le moment où la totalité du volume de Na_2SO_4 a été ajoutée (fin de la période « semi-batch », début de la période de « batch ») puis diminue du fait de phénomènes uniquement liés à la précipitation (Figure 5.9). En revanche, à 40 °C et 60 °C, la valeur maximale de la sursaturation relative est atteinte avant la fin de la période « semi-batch » et d'autant plus rapidement que la température est élevée. Ces observations mettent en évidence le fait que la cinétique de précipitation des Terres Rares est plus rapide avec l'augmentation de la température pendant la période de « semi-batch ». Par ailleurs, la cinétique de croissance des cristaux pendant la période de « batch » est plus rapide à 25 °C qu'à 40 °C et 60 °C (pentes dS_i/dt plus importantes) étant donné que la sursaturation relative au début de la période de « batch » est nettement plus élevée à 25 °C qu'à 40 °C et 60 °C (Figure 5.9).

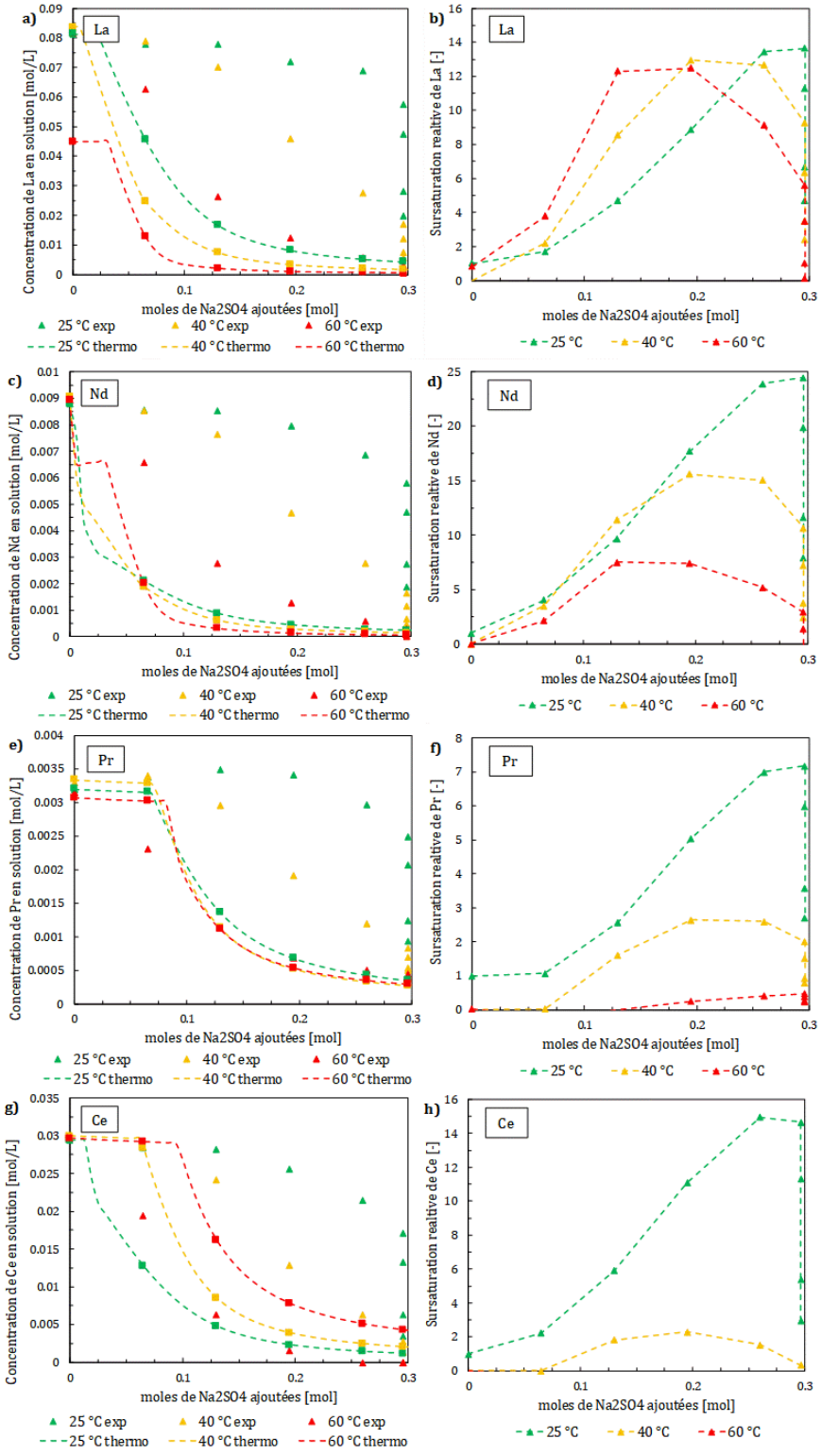


Figure 5.8 Evolution des concentrations expérimentales et calculées [mol/L], et des sursaturations relatives de (a, b) La, (c, d) Nd, (e, f) Pr et (g, h) Ce, en fonction de la température et du nombre de moles de Na_2SO_4 ajoutées lors des essais de précipitation des Terres Rares à un ratio molaire (Na:TRs) de (3.2:1).

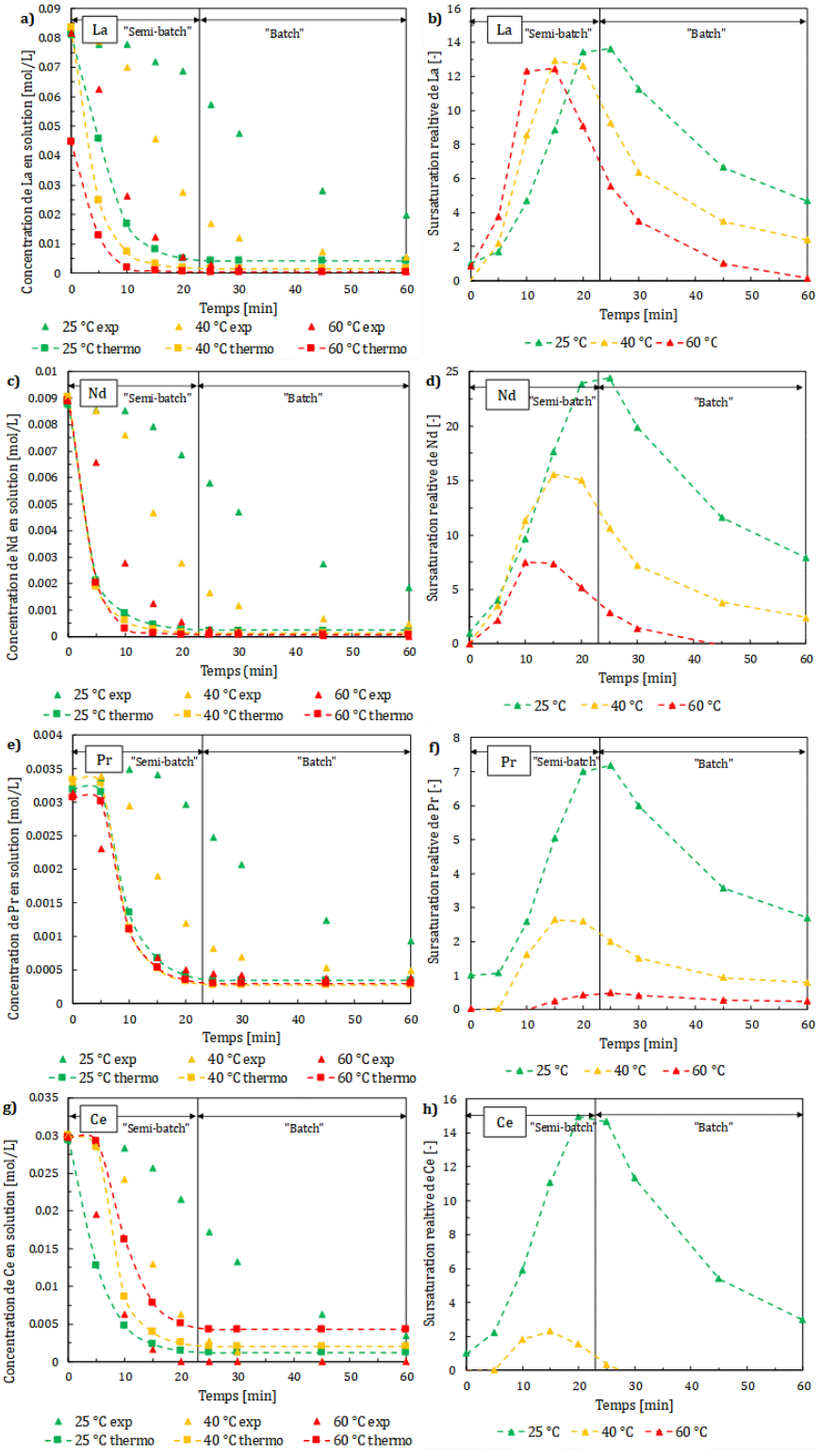


Figure 5.9 Evolution des concentrations expérimentales et calculées [mol/L], et des sursaturations relatives de (a, b) La, (c, d) Nd, (e, f) Pr et (g, h) Ce, en fonction de la température et du temps (périodes « semi-batch » et « batch ») lors des essais de précipitation des Terres Rares à un ratio molaire (Na:TRs) de (3.2:1).

Les concentrations en solution obtenues expérimentalement après 1 h de traitement sont détaillées dans le Tableau 5.6 : on remarque que l'équilibre n'est atteint pour l'ensemble des Terres Rares qu'à 60 °C (sauf pour Ce), ce qui confirme que les cinétiques de précipitation sont plus rapides avec l'augmentation de la température. A partir des résultats présentés sur la Figure 5.9, nous pouvons en déduire qu'après 1 h de traitement avec un ratio molaire (Na:TRs) de (3,2:1), un total de 77,6 % des Terres Rares a précipité à 25 °C, contre 94,5 % à 40 °C et 99,2 % à 60 °C.

Elément	Temp.	Concentration [mol/L]		Proportion de l'élément restant en solution [%]	
		Exp. après 1 h	Equilibre	Exp. après 1 h	Equilibre
La	25 °C	0,0198	0,0042	25,6 %	5,6 %
	40 °C	0,0056	0,0016	7,1 %	2,1 %
	60 °C	0,0005	0,0005	0,7 %	0,6 %
Ce	25 °C	0,0035	0,0012	12,4 %	4,3 %
	40 °C	0,0000	0,0021	0,0 %	7,3 %
	60 °C	0,0000	0,0043	0,0 %	15,7 %
Nd	25 °C	0,0019	0,0002	22,5 %	2,9 %
	40 °C	0,0005	0,0001	5,6 %	1,7 %
	60 °C	0,0000	0,0001	0,3 %	0,9 %
Pr	25 °C	0,0009	0,0003	30,7 %	11,7 %
	40 °C	0,0005	0,0003	15,7 %	8,9 %
	60 °C	0,0004	0,0003	12,5 %	10,3 %

Tableau 5.6 Comparaison des concentrations [mol/L] et des proportions [%] de chaque Terre Rare restant en solution d'après les résultats expérimentaux après 1 h de précipitation à un ratio molaire (Na:TRs) = (3.2:1) et l'équilibre thermodynamique, en fonction de la température.

Les distributions granulométriques [%vol] (mesures en voie sèche) des précipités obtenus après lavage, filtration et séchage, sont présentées sur la Figure 5.10 et le Tableau 5.7. La taille des particules ne semble pas dépendre de la température car des distributions bimodales très similaires sont obtenues avec des faibles coefficients de variation et des diamètres moyens en masse d_{43} compris entre 22,8 – 26,1 µm. Les micrographies MEB (Figure 5.11) indiquent également que la morphologie des précipités est semblable pour l'ensemble des précipités, soit des agrégats de rhomboèdres caractéristiques du système cristallin trigonal. Les pics sur les diffractogrammes des différents précipités présentés sur la Figure 5.12 sont fins et superposables, ce qui indique une bonne cristallisation des précipités et suggère la formation d'une solution solide de composition constante. Comme indiqué dans le Tableau 5.8, les paramètres de maille des précipités sont très proches [153] et compris entre ceux des spectres de référence de $NaLa(SO_4)_2.H_2O$ et $NaCe(SO_4)_2.H_2O$, en accord avec les calculs thermodynamiques.

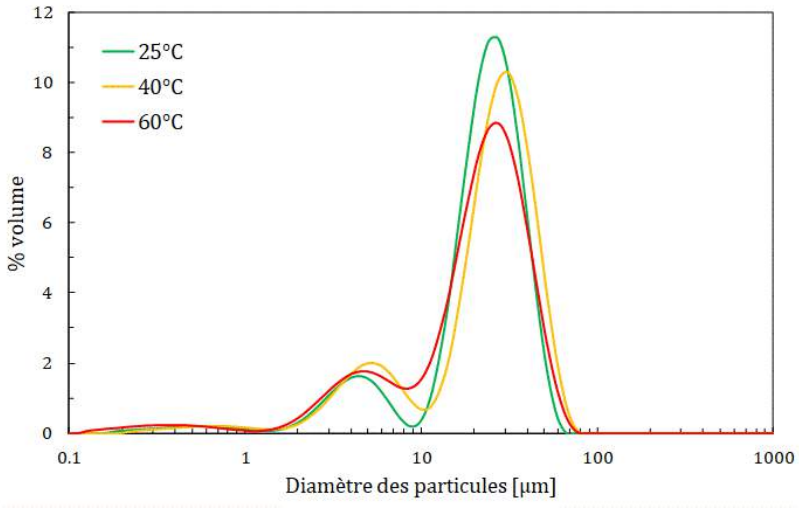


Figure 5.10 Distribution [%vol] de la taille des particules (voie sèche) des précipités de Terres Rares obtenus lors des essais de précipitation réalisés avec un ratio molaire (Na:TRs) de (3.6:1) et à 25 °C (vert), 40 °C (jaune) et 60 °C (rouge) par ajout d'une solution de Na_2SO_4 ($[SO_4^{2-}]$ = 2.87 M, débit d'ajout = 7 g/min).

Température	Dv(10) [µm]	Dv(50) [µm]	Dv(90) [µm]	D_{mode} [µm]	D_{43} [µm]	C.V.
25 °C	5,0	25,0	42,0	27,4	23,6	0,51
40 °C	5,0	27,7	48,6	31,1	26,1	0,57
60 °C	4,4	24,0	46,7	27,4	22,8	0,60

Tableau 5.7 Diamètres caractéristiques et coefficients de variation relatifs des distributions granulométriques présentées sur la Figure 5.10.

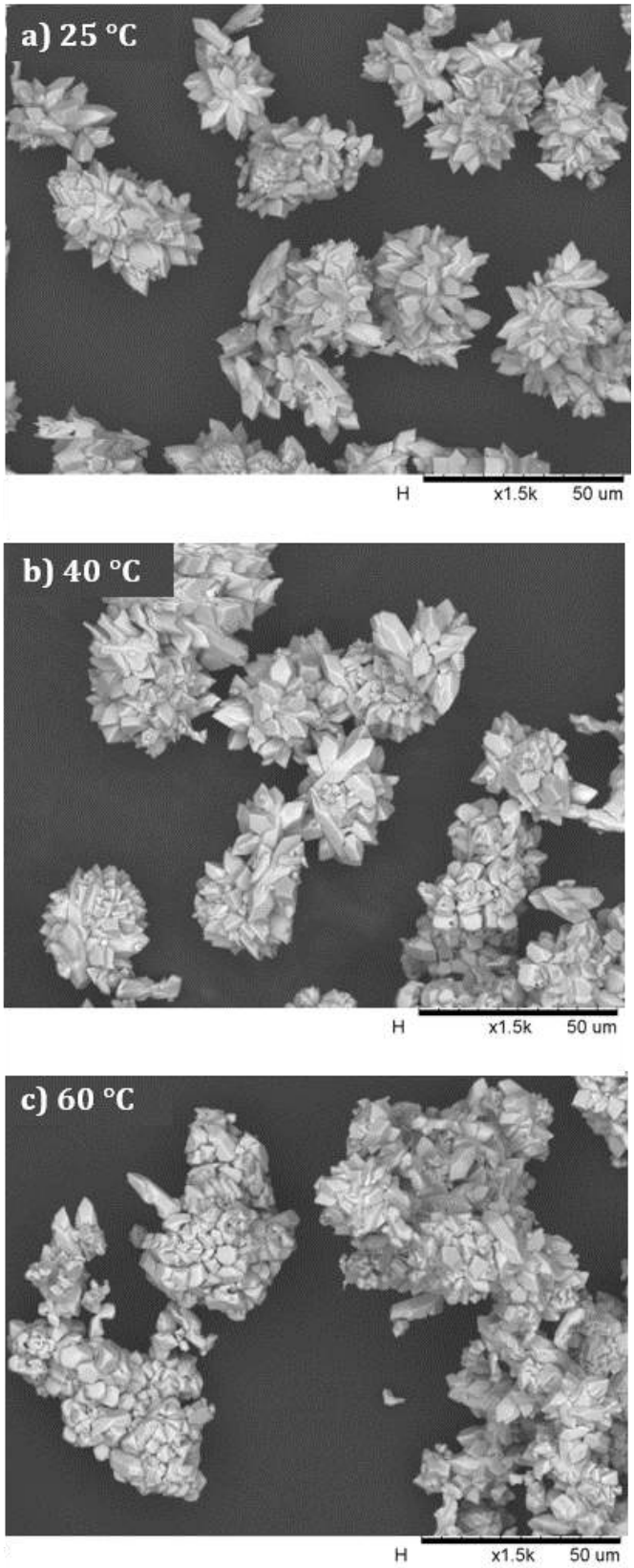


Figure 5.11 Micrographies MEB des précipités de Terres Rares obtenus lors des essais de précipitation réalisés avec un ratio molaire (Na:TRs) de (3.6:1) et à (a) 25 °C, (b) 40 °C et (c) 60 °C, par ajout d'une solution de Na_2SO_4 ($[SO_4^{2-}]$ = 2.87 M, débit d'ajout = 7 g/min).

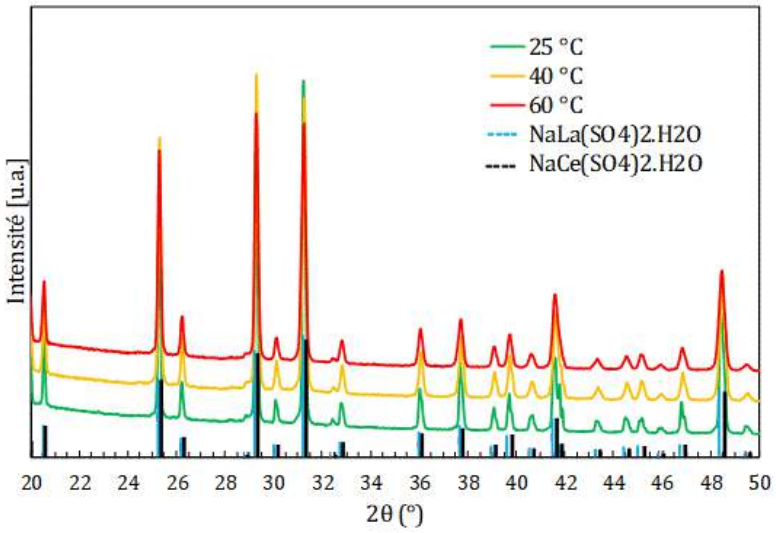


Figure 5.12 Diffractogrammes des précipités (lavage à l'eau ultra-pure à 25 °C, filtration sur Büchner P3, séchage une nuit à 80 °C) obtenus lors des essais de précipitation de Terres Rares avec un ratio molaire (Na:TRs) = (3.2:1) et à 25 °C (vert), 40 °C (jaune) et 60 °C (rouge) par ajout d'une solution de Na_2SO_4 (débit d'ajout = 7 g/min).

			Paramètres de maille [Å]	
	Température	**Ratio molaire (Na:TRs)**	***a***	***c***
Conditions opératoires	25 °C	(3,2:1)	7,0451	12.9609
	40 °C	(3,2:1)	7,0354	12.9602
	60 °C	(3,2:1)	7,0396	12.9691
Spectres de référence		$NaLa(SO_4)_2.H_2O$	7,0557	12,9669
		$NaCe(SO_4)_2.H_2O$	7,0190	12,9250

Tableau 5.8 Comparaison des paramètres de maille des spectres de référence de $NaLa(SO_4)_2.H_2O$ et $NaCe(SO_4)_2.H_2O$, et des précipités obtenus lors de la précipitation des Terres Rares à un ratio molaire (Na:TRs) de (3.6:1) et pour différentes températures, par ajout d'une solution de Na_2SO_4 ($[SO_4^{2-}]$ = 2.87 M, débit d'ajout = 7 g/min).

Enfin, la composition des précipités a pu être précisée par analyse ICP-OES (dosage La, Nd, Ce, Pr, Na, S, K, Al, Mn, Co, Ni et Fe) après minéralisation de ces derniers et analyse thermogravimétrique (ATG). Les résultats ICP indiquent que les précipités contiennent des quantités non négligeables de Ni et Al, mais pas de Co, Mn, Fe ou Zn. Les ratios molaires des éléments dans les précipités et les taux d'hydratation (Tableau 5.9) sont sensiblement identiques et ne dépendent pas de la température, ce qui est en accord avec la similarité des diffractogrammes. De plus, le bilan de charge relatif des précipités (calculée selon l'équation (5.11) indique que l'électro-neutralité est respectée (Tableau 5.9). Par ailleurs, comme indiqué dans le Tableau 5.10, des taux de pureté en base métal par rapport aux Terres Rares (calculés selon l'équation (5.12) d'environ 82 %m sont obtenus, compte-tenu des teneurs importantes en Ni et Al dans les précipités.

Temp.	Ratio molaire (Na:TRs)	Nature du précipité	Bilan de charge [%]
25 °C	(3,2:1)	$Na_{1,04}Ni_{0,42}Al_{0,28}La_{0,66}Nd_{0,08}Ce_{0,24}Pr_{0,02}(SO_4)_{2,18}, 1{,}375H_2O$	3,71
40 °C	(3,2:1)	$Na_{0,99}Ni_{0,40}Al_{0,27}La_{0,67}Nd_{0,08}Ce_{0,23}Pr_{0,02}(SO_4)_{2,11}1{,}227H_2O$	3,96
60 °C	(3,2:1)	$Na_{0,89}Ni_{0,42}Al_{0,28}La_{0,68}Nd_{0,08}Ce_{0,23}Pr_{0,02}(SO_4)_{2,12}, 1{,}242\ H_2O$	3,74

Tableau 5.9 Nature des précipités obtenus lors de la précipitation des Terres Rares avec un ratio molaire (Na:TRs) = (3.2:1) et pour différentes températures, par ajout d'une solution de Na_2SO_4 (débit d'ajout = 7 g/min) d'après les analyses ICP-OES après digestion des précipités par micro-onde (250 °C, 1 h, eau régale) et ATG ($N_{2(g)}$, 25 – 600 °C, 5 °C/min).

Temp.	Ratio molaire (Na:TRs)	Composition du précipité [%m]									Pureté [%m]
		SO_4	La	Ce	H_2O	Ni	Na	Nd	Al	Pr	
25 °C	(3,2:1)	48,73	21,37	7,81	5,75	5,70	5,55	2,68	1,76	0,65	81,3
40 °C	(3,2:1)	48,45	22,36	7,80	5,29	5,65	5,44	2,66	1,75	0,61	81,9
60 °C	(3,2:1)	48,41	22,56	7,94	5,45	6,03	4,55	2,60	1,86	0,61	81,4

Tableau 5.10 Compositions et taux de pureté en base métal [%m] des précipités obtenus lors de la précipitation des Terres Rares à (Na:TRs) = (3.2:1) et pour différentes températures, par ajout d'une solution de Na_2SO_4 (débit d'ajout = 7 g/min).

V.1.3 Conclusion

L'enjeu de cette première étape du procédé de précipitation était de (i) préciser le caractère sélectif de la précipitation des Terres Rares sous forme de doubles sulfates par ajout d'une solution de Na_2SO_4 compte-tenu des teneurs relativement importantes d'autres éléments métalliques dans le lixiviat industriel ($[Ni^{2+}] \approx 0{,}8$ mol/L et $[Al^{3+}] \approx 0{,}04$ mol/L) et (ii) de confronter les résultats expérimentaux obtenus lors d'une étude paramétrique avec des calculs d'équilibres thermodynamiques réalisés avec le logiciel OLI Systems Inc. Nous avons montré, d'une part, que le pH varie sensiblement au cours de la précipitation mais reste inférieur au pH du lixiviat initial, ce qui permet d'éviter la co-précipitation d'éléments susceptibles de précipiter à des pH moins acides. Ainsi, moins de 5 % des autres métaux contenus dans le lixiviat précipite. L'étude paramétrique a mis en évidence qu'une chute du pH sert d'indicateur au temps d'induction de la précipitation des Terres Rares, temps qui diminue fortement avec l'augmentation de la température. Les calculs d'équilibres indiquent qu'une fenêtre sélective existe à 60 °C et pour des ratios (Na:TRs) sous-stœchiométriques, où Ce et Pr ne sont pas susceptibles de précipiter contre 91 % du La et 87 % du Nd. Cependant, ces conditions sélectives ne sont pas atteintes expérimentalement et, dans la gamme 25 °C < T < 60 °C et (0,8:1) < (Na:TRs) < (3,2:1), le type de précipité formé ne dépend ni de la température ni du ratio (Na:TRs). De plus,

il est nécessaire de travailler à un ratio (Na:TRs) de (3,2:1) et à 60 °C pour atteindre l'équilibre après 1 h de précipitation. Dans ces conditions, plus de 99 % des Terres Rares précipite. Les analyses ICP-OES et ATG indiquent que les précipités sont une solution solide de formule $Na_{0.8}Ni_{0.4}Al_{0.3}La_{0.7}Nd_{0.07}Ce_{0.2}Pr_{0.02}(SO_4)_2 1.23H_2O$, ce qui est confirmé par des pics fins non-dédoublés sur les diffractogrammes. Le taux de pureté des TRs en base métal résultant de cette composition est d'environ 82 %m. L'incohérence entre les résultats expérimentaux et les calculs d'équilibres est principalement attribuée au fait que le modèle ne rend pas compte de la complexité de la phase solide obtenue.

Dans de futurs travaux, il serait intéressant de chercher à savoir si un débit d'ajout de la solution de Na_2SO_4 plus faible (< 7 g/min), des conditions d'agitation plus turbulentes et / ou des meilleures conditions de lavage permettraient d'augmenter les taux de pureté des doubles sulfates de Terres Rares. En outre, il pourrait être souhaitable de séparer chaque Terre Rare. En effet, le mélange sous forme de doubles sulfates n'a que très peu d'applications sans traitement ultérieur, et une conversion directe sous forme d'oxydes mixtes par calcination ne serait pas judicieuse car elle nécessite des températures élevées (1200 – 1500 °C) [167], ne permet pas d'éliminer les impuretés (Ni, Al) et engendre un dégagement de $SO_{2(g)}$. La plupart des travaux s'intéressant à la séparation des Terres Rares par des procédés de précipitation s'appuient sur le fait que Ce^{3+} est facilement oxydable en Ce^{4+} contrairement à La, Nd et Pr. Pour des pH < 2, l'oxydation de Ce^{3+} requiert des oxydants forts tels que les ions persulfates $S_2O_8^{2-}$ et permanganates MnO_4^- [83]. Toutefois, de récents travaux ont montré qu'il est possible d'oxyder Ce^{3+} en $Ce(OH)_4$ en milieu alcalin par bullage de $O_{2(g)}$ lors de la dissolution des doubles sulfates et leur précipitation sous forme d'hydroxyde par ajout de NaOH [83], [84]. L'hydroxyde est alors dissous en milieu H_2SO_4-H_2O : $Ce(OH)_4$ reste insoluble tandis que les Terres Rares trivalentes sont solubilisées.

Une fois appauvri en Terres Rares, le lixiviat industriel dont la composition élémentaire [mol/L] est rapportée dans le Tableau 5.11, a ensuite été utilisé pour étudier la valorisation du nickel et des autres éléments sous forme d'hydroxydes.

Al	Ce	Co	Fe	La	Mn	Nd	Ni	Pr	Zn
0,0533	0,0000	0,0758	0,0403	0,0005	0,0512	0,0000	0,8306	0,0004	0,0073

Tableau 5.11 Concentration moyenne [mol/L] des éléments contenus dans le lixiviat après dissolution de la fraction 0 – 600 µm de la BM issue de batteries prismatiques préalablement lavée (pH 1, 40°C, 27 h, ratio S-L 15 %) puis précipitation de 99 % des Terres Rares sous forme de doubles sulfates (Na_2SO_4 avec $[SO_4^{2-}]$ = 2.87 M, 60 °C, ratio molaire (Na:TRs) = (3.6:1)).

V.2 Précipitation du nickel

Comme expliqué au Chapitre I (section I.2.3.4), des étapes de précipitation doivent nécessairement intervenir au sein d'un procédé hydrométallurgique pour extraire Ni, Co, Mn, Al, Fe et Zn sous forme de sels, soit directement en sortie de lixiviation, soit en fin de traitement après des étapes d'extraction liquide - liquide élaborées. Lors de ces étapes, les problématiques de filtration liées à l'existence d'une phase amorphe d'hydroxyde de nickel α-$Ni(OH)_2$ d'une part, et les difficultés de séparation sélective liées à la proximité électrochimique du Ni, Co et Mn d'autre part, représentent les principaux verrous. Dans la suite de cette étude, nous nous sommes focalisés sur les problématiques de filtration de l'hydroxyde de nickel par ajout de la base forte NaOH, au détriment de la sélectivité de la précipitation.

V.2.1 Expériences préliminaires sans ensemencement

L'objectif de cette série d'expériences préliminaires était, d'une part, d'évaluer les problématiques de filtration de la suspension obtenue par ajout d'une solution de NaOH jusqu'à pH > 8,5 à une solution contenant du nickel en milieu sulfurique, et d'autre part, d'étudier l'influence d'autres éléments métalliques sur le comportement de précipitation du Ni dans ces conditions. Pour ce faire, deux systèmes ont été utilisés : une solution synthétique de $NiSO_4$-H_2O ayant une concentration en nickel représentative de celle du lixiviat industriel, et le lixiviat industriel riche en impuretés, et dont la composition a été indiquée au Tableau 5.11.

V.2.1.1 A partir d'une solution synthétique

Un premier essai de précipitation a été réalisé selon le dispositif présenté au Chapitre II (Figure 2.4) qui consiste à dissoudre une certaine quantité de cristaux de $NiSO_4.6H_2O$ dans un pied d'eau chauffée à 60 °C afin d'obtenir une concentration de nickel en solution (0,9 M) proche de celle du lixiviat (0,8 M). Puis, la solution de NaOH (4M) est ajoutée à débit constant (6,1 mL/min) jusqu'à pH > 8.5. En parallèle, les équilibres du système ont été simulés à l'aide du logiciel OLI Systems Inc. Pour modéliser le système, du nickel est introduit sous forme de $NiSO_4$ dans un volume d'eau à 60 °C qui correspond à la somme du volume du pied d'eau expérimental et de la quantité d'eau liée apportée par l'hydrate. Puis un volume de solution de NaOH de concentration connue (4M) est progressivement ajouté au système. Le calcul donne notamment accès à l'évolution de la concentration de Ni^{2+} en solution et donc à la proportion du nickel restant en solution [%], ainsi qu'à la nature et la quantité de la phase qui précipite, en fonction du nombre de moles de NaOH ajoutées. Comme évoqué à la section V.1.1, il est important de souligner que le calcul prédit la formation de la phase thermodynamiquement la plus stable, qui est ici la theophrastite β-$Ni(OH)_2$ s, et qui se forme selon la réaction (5.14).

$$NiSO_{4(aq)} + 2NaOH_{(aq)} \rightarrow Ni(OH)_{2(s)} + Na_2SO_{4(aq)} \qquad (5.14)$$

Toutefois, certains auteurs ont montré que, dans le cas de la précipitation de l'hydroxyde de nickel par ajout d'une base forte telle que NaOH dans des conditions de température et de pH modérées, la cinétique de précipitation de la phase amorphe hydratée α-$Ni(OH)_2.xH_2O$ est plus rapide que celle de β-$Ni(OH)_2$ [88]. Or, selon la loi des états d'Ostwald, la réaction de précipitation qui se produit n'est pas celle qui est la plus favorable mais celle dont la cinétique est la plus rapide.

L'équation (5.14) montre que si la réaction de précipitation de l'hydroxyde de nickel est stœchiométrique, alors l'ajout de 2 moles de NaOH induit la précipitation d'une mole de nickel. La valeur du rapport $n(NaOH)/2n(Ni^{2+}\ initial)$ (avec $n(NaOH)$ le nombre de moles de NaOH ajoutées au cours de la précipitation et $n(Ni^{2+}\ initial)$ le nombre de moles de nickel dans le lixiviat initial), comparée à nos données expérimentales, permet alors d'évaluer l'écart à la stœchiométrie. Ce rapport sert généralement d'indicateur de suivi de la réaction de précipitation dans la littérature, il permettra donc de comparer nos résultats aux autres travaux.

Les résultats expérimentaux sont présentés et comparés aux simulations thermodynamiques sur la Figure 5.13, où l'évolution de la proportion de nickel restant en solution [%] et du pH est tracée en fonction du rapport $n(NaOH)/2n(Ni^{2+}\ initial)$. On peut tout d'abord remarquer que le calcul thermodynamique prévoit que le solide stable est bien la phase β-$Ni(OH)_2$ avec une réaction qui correspond exactement à la stœchiométrie de la réaction (5.14). En revanche, expérimentalement, on constate qu'au cours de la précipitation, une quantité sous-stœchiométrique de NaOH est consommée (Figure 5.13) a). Ainsi, un ajout de base de 75 % par rapport aux quantités stœchiométriques est nécessaire pour précipiter la totalité du nickel, avec un pH final d'environ 9.5. Par conséquent, le pH mesuré expérimentalement au cours de la précipitation est plus alcalin que le pH théorique, autrement dit moins d'ions OH^- sont consommés que les quantités stœchiométriques attendues (selon l'équation (5.14) et le saut de pH en fin de réaction a lieu pour un rapport $n(NaOH)/2n(Ni^{2+}\ initial)$ plus faible (Figure 5.13) b).

A la fin de l'essai, la suspension ne décante pas, même après plusieurs jours, et un gel amorphe difficilement filtrable est obtenu. Ce dernier n'a pas été caractérisé davantage.

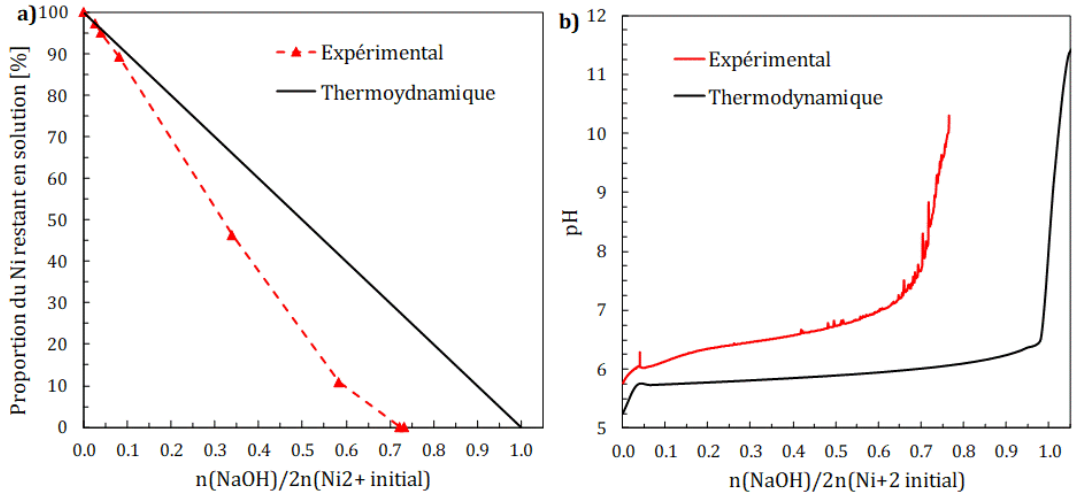


Figure 5.13 Evolution (a) de la proportion du Ni restant en solution [%] et (b) du pH, en fonction du rapport entre n(NaOH) ajoutées au cours de la réaction et 2n(Ni^{2+} initial) d'après les résultats expérimentaux et les calculs thermodynamiques, lors de la précipitation de $Ni(OH)_2$ à partir d'une solution synthétique de $NiSO_4$-H_2O par ajout d'une solution de NaOH 4 M à 60 °C.

Des rapports *n(NaOH)/2n(Ni^{2+} initial)* sous-stœchiométriques ont également été rapportés par plusieurs auteurs ayant étudié la synthèse d'hydroxyde de nickel par ajout d'une base forte (NaOH ou KOH) à une solution de sulfate de nickel en simple jet direct à 25 °C < T < 60 °C [88], [91], [92], [168]–[170]. L'explication avancée pour justifier de tels rapports provient de l'effet des anions présents en solution. En effet, Coudun et coll. (2006) indiquent que l'adsorption d'ions tels que SO_4^{2-} à la surface de l'hydroxyde de nickel inhibe la nucléation hétérogène de la phase β et favorise la formation des phases turbostratiques de type α-$Ni(OH)_2.xH_2O$ (où les feuillets d'hydroxyde de nickel sont désorientés les uns par rapport aux autres) ou des phases interstratifiées constituées d'un mélange de phases α et β (voir la Figure 1.13 au Chapitre I) [92]. Dans ce cas, la cohésion du composé hydraté est assurée non seulement par des liaisons hydrogène fortes entre l'eau interlamellaire et les OH des feuillets d'hydroxyde, mais également par l'adsorption d'ions SO_4^{2-} à la fois en surface et dans l'espace interlamellaire [18], [90], [92], [168]. La réaction de précipitation suggérée par Rajamathi et coll. (1997) qui peut s'écrire selon l'équation (5.15) permet d'expliquer, en première approche, que la quantité de NaOH consommée est inférieure à la quantité stœchiométrique lorsque des ions SO_4^{2-} sont incorporés à la structure du précipité [169]. L'explication derrière ce phénomène d'incorporation est peut-être plus complexe : Coudun et coll. (2006) suggèrent que les ions SO_4^{2-} sont adsorbés de manière unidentale, c'est-à-dire que chaque anion est directement lié à un atome de Ni^{2+} en remplacement d'un groupe OH [92]. L'hydroxyde formé est alors hydroxy-déficient, ce qui implique une incorporation des cations Na^+ pour assurer l'électro-neutralité du composé.

$$NiSO_{4(aq)} + (2-x)NaOH_{(aq)} \rightarrow Ni(OH)_{2-x}(SO_4)_{x/2} + \left(\frac{2-x}{2}\right)Na_2SO_{4(aq)} \qquad (5.15)$$

Malgré l'absence de caractérisation de la suspension obtenue en fin de précipitation à 60 °C, la comparaison des rapports *n(NaOH)/2n(Ni^{2+} initial)* que nous avons obtenus avec ceux de la littérature (Tableau 5.12) semble indiquer la formation d'une phase α-$Ni(OH)_2$. En effet, il est intéressant de rapprocher l'effet de la température de précipitation et du pH en fin de réaction, au rapport *n(NaOH)/2n(Ni^{2+} initial)* et l'obtention de la phase α ou β. Faure et coll. (1991) ont étudié la précipitation d'hydroxyde de nickel par ajout d'une solution de NaOH dans une solution de $NiSO_4$ à 25 °C dans un dispositif à simple jet direct à pH contrôlé : l'hydroxyde précipite sous forme α pour 8 < pH < 10 et 0,65 < n(NaOH)/2n(Ni^{2+}) < 0,80 mais se trouve sous forme β à pH 13 pour un rapport n(NaOH)/2n(Ni^{2+}) stœchiométrique [91]. Des rapports n(NaOH)/2n(Ni^{2+}) similaires sont relatés dans l'étude de Singley et coll. (1952) qui ont synthétisé des hydroxydes à 25 °C par ajout de $NiSO_4$ 4M dans une solution de KOH (4M) en simple jet inverse et régulation du pH, sans précision quant à la forme obtenue [170]. Une phase de type α est également obtenue par Coudun et coll. (2006) qui ont effectué des essais de précipitation dans un dispositif à double jets à pH contrôlé (8,0, 8,5 ou 9,5) par ajout d'une solution de NaOH (0.5 M) et d'une solution de $NiSO_4$ (0,25 M) dans un pied d'eau à 25 °C. Les auteurs ont réalisé un essai supplémentaire à 25 °C mais à pH libre dans un dispositif à simple jet direct (ajout de 400 mL de NaOH 0,25 M dans 600 mL de $NiSO_4$ 0,08 M) : lorsque l'intégralité du nickel a précipité, un pH de 11.5 est obtenu pour un rapport n(NaOH)/2n(Ni^{2+}) stœchiométrique et l'hydroxyde se trouve sous un forme β interstratifée. Coudun et coll. (2006) ont effectué les mêmes essais à 60 °C : une phase β interstratifée contenant environ 40 % de α est obtenue pour les dispositifs à simple jet et double jet, pour 8 < pH < 9,5 et 1,06 < n(NaOH)/2n(Ni^{2+}) < 1,18. Or, le rapport n(NaOH)/2n(Ni^{2+}) que nous avons obtenu à 60 °C en fin de réaction équivaut à 0.75. Il est probable que la concentration nettement plus importante en sulfates dans notre système (0,89 mol/L) par rapport à celle du système utilisé par Coudun et coll. (2006) (0,083 mol/L) soit responsable de la formation de la phase α malgré une température de 60 °C, étant donné la forte adsorption des ions sulfates en surface qui favorise une morphologie de type feuillet.

	$n(NaOH)/2n(Ni^{2+})$				
pH	Faure et coll. [91] (25 °C)	Singley et coll. [170] (25 °C)	Coudun et coll. [92] (25 °C)	Coudun et coll. [92] (60 °C)	Notre étude (60 °C)
8,0	0,65 (α)	-	0,67 (α)	1,06 (β_{inter})	0,71
8,5	0,74 (α)	0,77	0,67 (α)	1,08 (β_{inter})	0,72
9,5	0,78 (α)	0,86	0,97 (α)	1,18 (β_{inter})	0,75
10,0	0,80 (α)	0,87	-	-	0,77
10,5	-	0,89	-	-	-
11,5	-	0,92	1,02 (β_{inter})	-	-
13	1,00 (β)	-	-	-	-

Tableau 5.12 Comparaison des ratios $n(NaOH)/2n(Ni^{2+})$ et des formes d'hydroxydes obtenus dans la littérature (α = amorphe, β = cristallisée, β_{inter} = interstratifié, mélange de formes α et β) et dans notre étude en fonction de la température et du pH, pour des essais de précipitation de l'hydroxyde de nickel en milieu $NiSO_4$-H_2O par ajout de NaOH [91], [92] *ou KOH* [170].

V.2.1.2 A partir d'un lixiviat industriel

Un essai préliminaire a également été réalisé à 60 °C par ajout d'une solution de NaOH (4 M) à débit constant (6,1 mL/min) dans un volume de lixiviat industriel, afin d'étudier la précipitation des hydroxydes de Fe, Al, Zn, Co et Mn et leur influence sur la précipitation du nickel. De même que pour les essais de précipitation précédents, les équilibres du système expérimental ont été calculés avec le logiciel OLI. Le système aqueux initial est défini par l'ajout des éléments métalliques sous forme de sulfates de type MSO_4 (avec M = Ni, Co, M, Fe, Al, ou Zn ; degré d'oxydation des cations +II) dans un volume d'eau à 60 °C. Puis un volume de solution de NaOH de concentration connue (4M) est progressivement ajouté au système. L'intérêt principal de ces calculs est de connaître la nature et la quantité des différentes phases susceptibles de précipiter, en fonction du pH et de la quantité de NaOH ajoutée, et d'obtenir l'ordre de précipitation des espèces en fonction du pH. Il est important de rappeler que le modèle ne tient pas compte des éventuelles solutions solides qui seraient susceptible de se former.

Les calculs d'équilibres indiquent que les espèces aqueuses de l'ensemble des éléments métalliques en solution sont de type M^{n+} (avec n = 2 pour Fe, Zn, Co, Ni et Mn ; n = 3 pour Al) et chaque élément est susceptible de précipiter sous une seule forme, soit hydroxyde soit oxyhydroxyde selon les équations (5.16) - (5.20). On remarque que, thermodynamiquement, les ions Fe^{2+} sont oxydés en Fe^{3+} avant de précipiter.

$$Al^{3+} + 3OH^- \rightarrow Al(OH)_{3(s)} \quad (5.16)$$

$$Zn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_{2(s)} \quad (5.17)$$

$$Co^{2+} + 2OH^- \rightarrow Co(OH)_{2(s)} \quad (5.18)$$

$$Mn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Mn(OH)_{2(s)} \quad (5.19)$$

$$Fe^{3+} + 3OH^- \rightarrow FeOOH_{(s)} + H_2O \quad (5.20)$$

Les résultats expérimentaux sont comparés à ceux des simulations thermodynamiques, en fonction du nombre de moles de NaOH ajoutées sur la Figure 5.14 et en fonction du pH sur la Figure 5.15. Tout comme pour le cas du lixiviat synthétique, un écart important du nombre de moles de NaOH consommées est constaté entre les résultats expérimentaux et l'équilibre thermodynamique (Figure 5.14) b). Une explication similaire, impliquant l'incorporation d'ions SO_4^{2-} dans le précipité, peut être avancée [92].

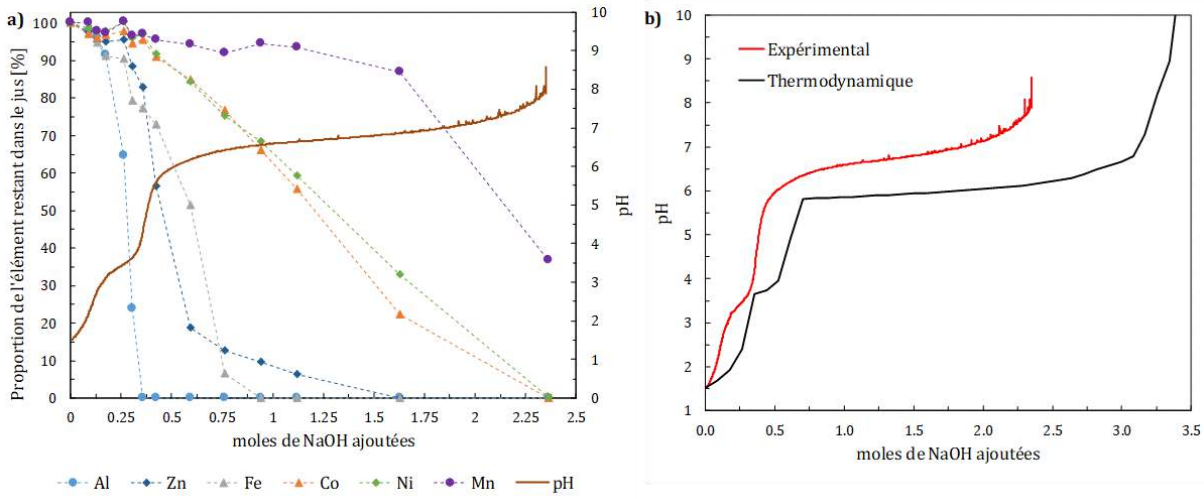


Figure 5.14 (a) Evolution de la proportion de Al, Zn, Fe, Co, Ni et Mn restant en solution [%] et du pH lors de l'essai de précipitation à partir du lixiviat industriel appauvri en Terres Rares à 60 °C, et (b) comparaison du pH obtenu expérimentalement et du pH simulé thermodynamiquement, en fonction du nombre de moles de NaOH (4M) ajoutées.

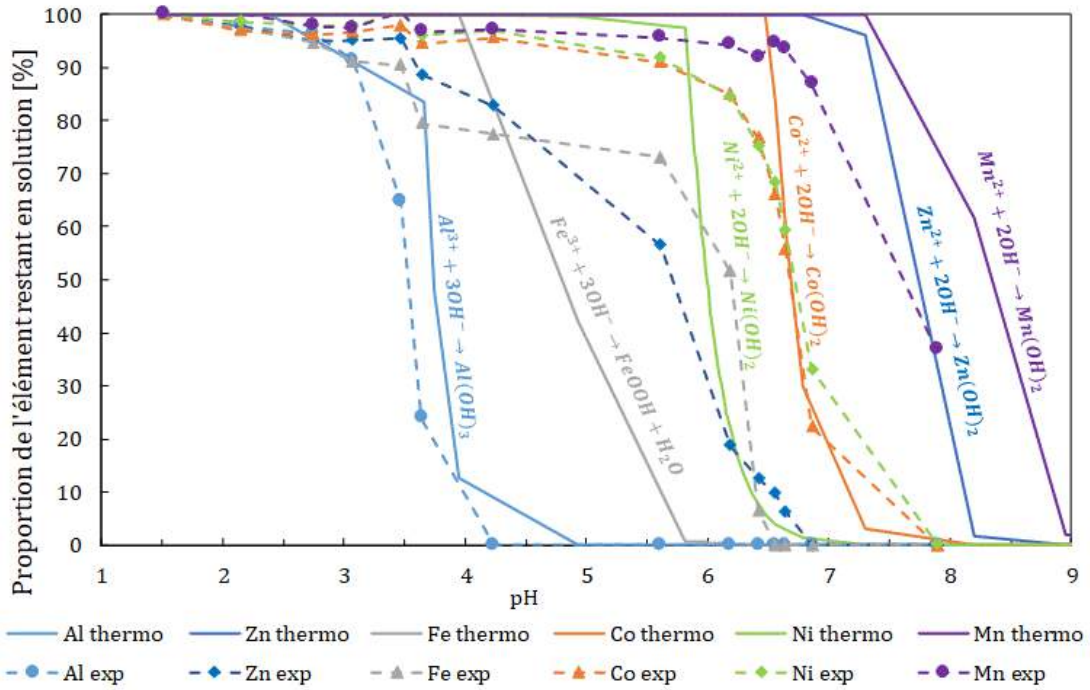


Figure 5.15 Comparaison de la proportion des éléments restant en solution [%] en fonction du pH selon les résultats expérimentaux et les simulations thermodynamique lors de la précipitation à partir du lixiviat industriel appauvri en Terres Rares à 60°C.

Les simulations indiquent qu'il devrait être possible de précipiter sélectivement Al et Fe à pH < 6 par ajout de NaOH 4M, puis Ni et Co entre 6 < pH < 7,5, et enfin Zn et Mn entre 7,5 < pH < 9. De manière générale, l'ordre de précipitation des différents éléments en fonction du pH tel que prédit par la thermodynamique est respecté expérimentalement, mais des écarts quant à la valeur du pH de précipitation sont constatés. Ces écarts peuvent provenir du fait que, expérimentalement, les éléments précipitent sous forme amorphe ou sous forme de solution solide dont les stabilités thermodynamiques sont différentes des phases implémentées dans la base de données [96].

L'aluminium est le premier élément à précipiter entre 3 < pH < 4 (Figure 5.15), et les points expérimentaux sont relativement proches de l'équilibre. 20 % du Fe a également précipité à pH 3,64. En revanche, au-delà de pH 4,25, la proportion de Fe restant en solution expérimentalement est supérieure à l'équilibre, ce qui indique que la quantité d'hydroxyde ajoutée (à un débit constant de 6,1 mL/min) ne correspond pas à la quantité d'hydroxyde simultanément consommée en solution d'après les équilibres thermodynamiques. Afin de séparer sélectivement Al et Fe des autres éléments, il aurait été intéressant de réaliser une première précipitation à pH régulé à 5,85 car, dans ces conditions, 100 % du Al et Fe est susceptible de précipiter tandis que Ni, Co, Mn et Zn ne sont pas susceptibles de précipiter.

La précipitation de Ni et Co débute à pH ≈ 6 (Figure 5.15). Il est intéressant de remarquer que les points expérimentaux de Ni et Co sont rigoureusement superposables, ce qui souligne le comportement chimique très similaire de ces deux métaux et indique une co-précipitation du cobalt avec le nickel. A pH 6,86, plus de 67 % du Ni et 78 % du Co a précipité tandis que 87 % du Mn reste en solution. Des conditions relativement sélectives vis-à-vis du manganèse pourraient alors être obtenues en régulant le pH de la deuxième étape de précipitation à pH ≈ 7.

Les résultats obtenus pour la précipitation de Ni à partir du lixiviat et de la solution synthétique dans les mêmes conditions sont comparés sur la Figure 5.16. Il apparaît que le comportement de précipitation du nickel en fonction du pH n'est pas impacté par la présence d'impuretés en solution, étant donné que les courbes expérimentales sont relativement superposables (Figure 5.16). Au même titre que pour la précipitation réalisée à partir de la solution synthétique, le nickel contenu dans le lixiviat précipite à des pH légèrement supérieurs à l'équilibre. Cet écart pourrait provenir du fait que la forme α-$Ni(OH)_2$ précipite, qui est thermodynamiquement moins stable que la phase β-$Ni(OH)_2$ prise en compte dans les simulations [87].

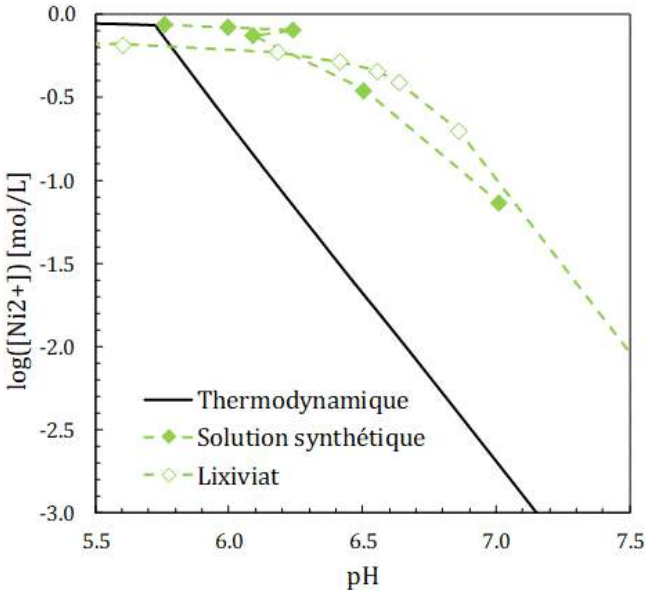


Figure 5.16 Comparaison de l'évolution du log([Ni^{2+}]) [mol/L] en fonction du pH, d'après les résultats expérimentaux et des calculs thermodynamiques, lors de la précipitation de $Ni(OH)_2$ à partir d'une solution synthétique de $NiSO_4$-H_2O et du lixiviat industriel appauvri en Terres Rares par ajout d'une solution de NaOH 4 M à 60 °C (débit d'ajout = 6.1 mL/min).

De même que pour l'essai effectué à partir d'une solution synthétique de $NiSO_4$-H_2O, la suspension obtenue à la fin de l'essai ne décante pas et reste difficilement filtrable, la fraction solide n'a donc pas été caractérisée.

En résumé, l'ajout d'une solution de NaOH dans le lixiviat appauvri en Terres Rares à 60 °C jusqu'à pH > 8.5 permet de précipiter l'intégralité des éléments métalliques restant sous forme d'hydroxydes ou d'oxyhydroxydes. De manière générale, l'ordre de précipitation des différents éléments en fonction du pH tel que prédit par la thermodynamique est respecté expérimentalement, mais des écarts quant à la valeur du pH de précipitation et du nombre de moles de NaOH consommées sont constatés. Plusieurs raisons peuvent expliquer ces écarts, notamment : (i) le modèle ne décrit pas la stabilité les phases qui précipitent expérimentalement (amorphe, solutions solides), et (ii) lors de la précipitation de α-$Ni(OH)_2.xH_2O$ les ions SO_4^{2-} sont incorporés au sein de la structure du précipité ce qui, par bilan matière, induit une consommation de NaOH inférieure à la stœchiométrie selon l'équation (5.15). Ces résultats soulignent l'importance de la composition de l'électrolyte lors de la précipitation. D'un point de vue du procédé, la suspension obtenue à pH > 8.5 est difficilement filtrable, ce qui freine la processabilité du produit. Afin d'améliorer la problématique de filtrabilité, nous avons donc, dans un second temps, réalisé des essais de précipitation avec ensemencement préalable de la solution.

V.2.2 Expériences avec ensemencement

L'intérêt de réaliser des essais de précipitation avec ensemencement préalable de la solution contenant le nickel, par des particules d'hydroxydes de nickel est (i) de favoriser la croissance sur des germes de même nature que le précipité souhaité, c'est-à-dire une phase d'hydroxyde de nickel davantage cristallisée, (ii) d'assurer un meilleur contrôle de la taille finale des cristaux et ainsi obtenir des cristaux de taille supérieure ou égale à celle des semences donc plus facilement filtrables, et (iii) d'éviter la nucléation primaire de la phase amorphe α-$Ni(OH)_2$ métastable [171], [172]. Cette technique présente de plus l'avantage de permettre une valorisation directe du précipité obtenu, contrairement au fait d'ensemencer avec, par exemple, des germes magnésie calcinée caustique MgO ou l'utilisation d'un floculant qui nécessitent des étapes ultérieures de purification et traitement du précipité [173], [174].

V.2.2.1 Caractérisation des semences

Il s'agit tout d'abord de déterminer les propriétés physico-chimiques de la poudre commerciale de type $Ni(OH)_2$ qui a été utilisée comme semence. La distribution granulométrique [%vol] des particules (voie sèche) et les diamètres caractéristiques sont détaillés sur la Figure 5.17. La surface spécifique recalculée à partir de la distribution granulométrique et de la densité de la poudre telle que donné par le fournisseur (4,1 g/cm^3) équivaut à 285 m^2/kg. Cette valeur est à mettre en parallèle avec la surface spécifique nettement plus importante mesurée par adsorption d'azote (méthode BET) qui correspond à 1,1812 x 10^5 m^2/kg (soit environ 400 fois plus), indiquant que les semences sont constituées d'agrégats de taille nanométrique.

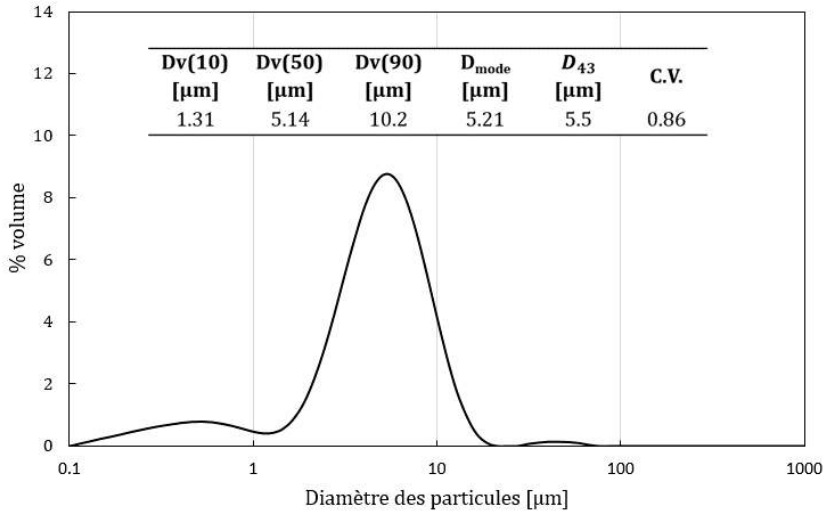


Figure 5.17 Distribution granulométrique [%vol] (mesure en voie sèche) de la poudre commerciale de particules de $Ni(OH)_2$ utilisées comme semences.

Après minéralisation, la teneur des ions Ni^{2+}, Na^{+} et SO_4^{2-} au sein des semences a été dosée par ICP-OES. L'analyse chimique indique une teneur en nickel de 54,0 %m, ce qui est inférieur à la valeur attendue de 63,3 %m pour un hydroxyde de nickel stœchiométrique. Par ailleurs, aucune trace d'ions sodium ou sulfate n'est détectée. Des teneurs sous-stœchiométriques lors de la synthèse d'hydroxyde de nickel ont également été relatées dans la littérature [89]–[92], [169], [170], [175]. Par exemple, Acharya et coll. (2003) ont précipité le nickel sous forme d'hydroxyde à partir de sulfate de nickel par ajout d'une solution de NaOH ou NH_4OH et obtiennent, respectivement, des teneurs en Ni de 51,5 %m et 53,6 %m [175]. Rajamathi et coll. (1997) ont obtenu des teneurs en Ni de 55,0 %m, 48,9 %m et 54,9 %m par ajout de NaOH (0,4 M) dans des solutions de $NiSO_4$, $Ni(NO_3)_2$ et $NiCl_2$, respectivement, à 25 °C [169]. Ces teneurs sous-stœchiométriques en nickel s'expliquent par le fait que l'hydroxyde synthétisé est légèrement hydraté d'une part et qu'il peut d'autre part contenir par adsorption des quantités importantes d'anions en fonction du sel de nickel utilisé pour la précipitation : SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, NO_3^{-}, Cl^{-}. Rajamathi et coll. (1997) suggèrent d'ailleurs de parler de sel de nickel basique plutôt que d'hydroxyde de nickel, ayant pour formule chimique $Ni(OH)_{2-x}(A^{n-})_{x/n}{\cdot}yH_2O$ (avec 0,09 < x < 0,20 ; 0,5 < y < 1.,) [169]. Etant donné qu'aucune trace de Na et S n'est détectée dans la poudre commerciale, il est alors probable que les semences aient été synthétisées à partir de sels de $NiCl_2$ ou $Ni(NO_3)_2$ par ajout d'ammoniaque et contiennent des traces des anions correspondants. Pour confirmer cette hypothèse, il aurait été intéressant de réaliser une analyse C,H,N des semences commerciales pour déterminer leur teneur éventuelle en CO_3^{2-} ou NO_3^{-}.

Comme indiqué sur la Figure 5.18, la dégradation thermique de la poudre (ATG, sous N_2, rampe de 5 °C/min ; 25 °C < T < 500 °C) présente une première perte de masse de 4,20 %m entre 25 et 225 °C puis une perte de masse de 18,30 %m jusqu'à 500 °C, soit une perte de masse totale de 22.50 %m. La courbe du flux de chaleur montre deux pics endothermiques : le premier de faible intensité à 38,0 °C, et le second à 274,5 °C. Ces courbes d'ATG et d'ATD sont caractéristiques d'un hydroxyde de nickel ayant une structure turbostratique, où le premier pic correspond à la déshydratation de l'eau adsorbée en surface selon l'équation (5.21) et le second à la transformation de $Ni(OH)_2$ en NiO par départ de l'eau interlamellaire et déshydroxylation selon l'équation (5.22).

$$Ni(OH)_2.xH_2O \rightarrow Ni(OH)_2 + xH_2O \quad (5.21)$$

(réaction de déshydratation)

$$Ni(OH)_2 \rightarrow NiO + H_2O \quad (5.22)$$

(réaction de déshydroxylation)

Ces équations font abstraction de la dégradation des anions intercalés dans la structure qui n'ont pas été dosés par ICP-OES. De fait, il est difficile de calculer une perte de masse théorique pour les réactions de déshydratation et de déshydroxylation sachant que la teneur de certains

anions présents dans les semences n'a pas été quantifiée. Des résultats comparables ont été obtenus par Le Bihan et coll. (1973) qui observent deux pics endothermiques à 100 °C et 280 °C lors de la caractérisation par ATG (sous He, rampe de 2,5 °C/min) et ATD (sous air, rampe de 5,8 °C/min) d'un hydroxyde de nickel turbostratique synthétisé par ajout de NH_4OH dans une solution de $Ni(NO_3)_2$ [89]. A l'inverse, la dégradation thermique de la phase cristallisée anhydre β-$Ni(OH)_2$ ne présente qu'un seul pic endothermique à environ 300 °C [89].

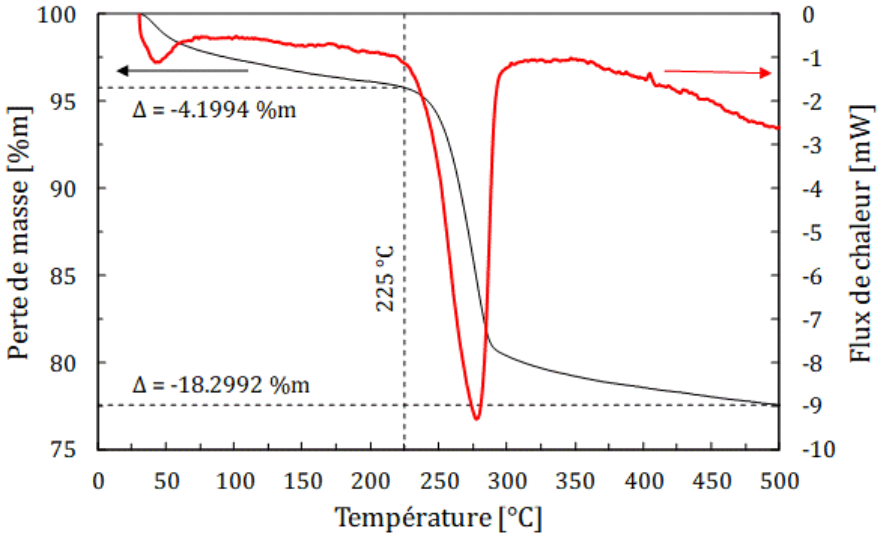


Figure 5.18 Analyse thermogravimétrique (sous N_2, rampe de 5 °C/min, 25 °C < T < 50 °C) de la poudre commerciale de particules de $Ni(OH)_2$ utilisées comme semences.

Le diffractogramme obtenu par DRX sur poudre (Figure 5.19) est en accord avec les résultats précédents. En effet, les semences sont constituées d'une phase cristalline dont les plans diffractants correspondent au spectre de référence de la théophrastite β-$Ni(OH)_2$. Cependant, les pics présentent des profils Gaussiens qui sont caractéristiques d'un désordre de la maille cristallographique selon la direction *c* lié à l'anisotropie de la structure. Cette anisotropie est attribuable à la présence d'anions intercalés entre les feuillets d'hydroxyde de nickel, qui engendrent des défauts d'empilement selon l'axe *c* [18]. Enfin, les micrographies obtenues par MEB-FEG (Figure 5.20) confirment que les semences sont constituées d'agrégats de petites particules à l'origine de la surface spécifique élevée mesurée, et révèlent une morphologie de feuillets enchevêtrés et désorientés les uns par rapport aux autres.

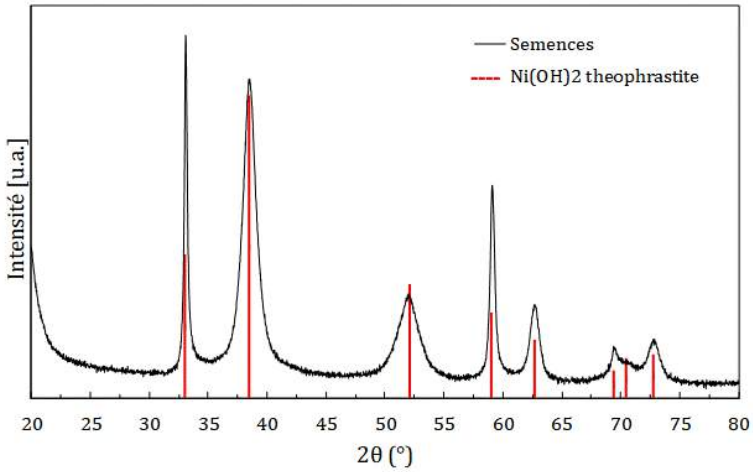


Figure 5.19 Diffractogramme de la poudre commerciale de particules de $Ni(OH)_2$ utilisées comme semences.

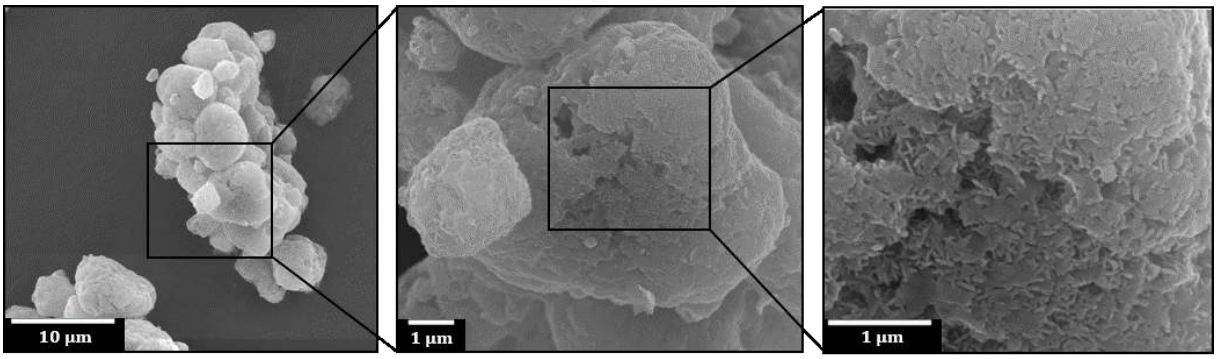


Figure 5.20 Micrographies MEB-FEG (métallisation Pt) de la poudre commerciale de particules de $Ni(OH)_2$ utilisées comme semences.

L'ensemble des résultats de caractérisation semblent donc indiquer que les semences commerciales sont sous forme d'une phase de type $Ni(OH)_{2-x}(A^{n-})_{x/n}{\cdot}yH_2O$ cristallisée mais présentant une anisotropie selon l'axe *c* à cause de la présence d'anions au sein de la structure. L'analyse nous a permis de montrer que ces anions ne sont pas composés de soufre (SO_4^{2-}), en conséquence ils sont probablement NO_3^-, Cl^- ou CO_3^{2-} et issus du sel de nickel utilisé lors de la synthèse du composé. Les semences sont constituées d'agrégats de petites particules ayant un diamètre moyen en masse est de 5,5 µm et une surface spécifique élevée de 1,1812 x 10^5 m^2/kg pouvant servir de sites de croissance lors des essais de précipitation du nickel.

V.2.2.2 Précipitation à partir d'une solution synthétique

L'influence de l'ensemencement sur le type d'hydroxyde de nickel pouvant précipiter et sa filtrabilité a d'abord été testée sur une solution synthétique de $NiSO_4$-H_2O à 60 °C. Dans un premier temps, nous avons cherché à évaluer la vitesse de croissance des germes en fonction du taux d'ensemencement surfacique. Une fois le taux d'ensemencement adéquat identifié, la précipitation de l'intégralité du nickel a été étudiée à partir d'une solution synthétique, puis du lixiviat industriel.

V.2.2.2.1 Choix du taux d'ensemencement

Lors d'une précipitation avec ensemencement, il est important de fournir une surface d'accueil suffisante pour la croissance, afin d'éviter que la solution ne devienne trop sursaturée et conduise à une nucléation primaire tardive [172]. Il est judicieux de se référer pour cela à un taux d'ensemencement surfacique, exprimé en m^2 de semences / kg de solution. Il est généralement compris entre 0,2 et 20 m^2/kg de solution pour donner lieu à des conditions d'agitation (puissance dissipée) dans la cuve transférables à des procédés à l'échelle industrielle. Etant donné l'agglomération des particules de semences, nous nous sommes basés sur la distribution granulométrique des particules [%vol] obtenue par diffraction laser pour déterminer le taux d'ensemencement surfacique, plutôt que sur la surface spécifique BET [171]. Comme illustré sur la Figure 5.21, trois taux d'ensemencement surfacique ont été étudiés : 9, 16 et 35 m^2 / kg de solution, ce qui correspond à une quantité de semences introduite de l'ordre de 40 %m, 75 %m et 160 %m de la masse de nickel dans la solution.

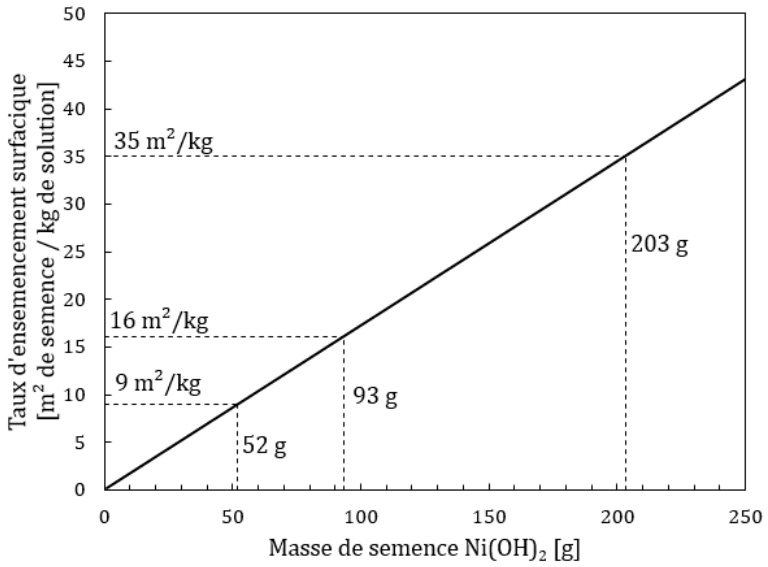


Figure 5.21 Taux d'ensemencement surfacique [m^2 de semences / kg de solution] en fonction de la masse de semences commerciales ajoutée [g].

Il est nécessaire d'introduire les semences dans le cristallisoir au-dessus de la limite de solubilité de la phase β-$Ni(OH)_2$ thermodynamiquement la plus stable afin d'éviter que les germes ne se dissolvent, mais également en-dessous de la limite de précipitation de la phase obtenue sans ensemencement préalable de la solution afin d'en éviter sa nucléation primaire. Comme détaillé sur la Figure 5.16, de telles conditions peuvent être atteintes en augmentant le pH de la solution à 5,96 avant l'amorçage de la cristallisation par ajout de NaOH (4M). Dans le cas de la solution synthétique de $NiSO_4$-H_2O à 60 °C, cela correspond à une sursaturation relative initiale de 2.12 calculée selon l'équation (5.13) ; dans ce cas précis, $C_{éq,Ni}$ est calculé comme étant la concentration de nickel en équilibre à 60 °C et à pH 5,96 dans la solution synthétique de $NiSO_4$-H_2O. Après ajustement du pH à 5.96, une masse de suspension saturée en semence est ajoutée d'un coup à la solution pour correspondre aux taux d'ensemencement surfacique : les teneurs de nickel en solution avant et après ajout de la suspension sont comparables (en tenant compte du volume d'eau dans la suspension ajoutée) ce qui confirme que, dans ces conditions, les semences ne se dissolvent pas (Tableau 5.13). Le pH est ensuite régulé à 5,96 +/- 0,0005 pendant 5 heures. Les résultats obtenus en fonction des différents taux d'ensemencement sont présentés sur la Figure 5.*22* ; la proportion de Ni restant en solution est calculée à partir de la teneur de Ni en solution avant l'ajout des semences.

Taux d'ensemencement surfacique [m^2 / kg de solution]	**moles de Ni en solution**	
	Avant ajout des semences	**Après ajout des semences**
9	1,0790	1,0364
16	1,2601	1,2103
35	1,2351	1,1811

Tableau 5.13 Quantité de nickel en solution avant et après ajout des semences à pH 5.960 dans une solution synthétique de $NiSO_4$-H_2O à 60 °C, en fonction du taux d'ensemencement surfacique [m^2/kg de solution].

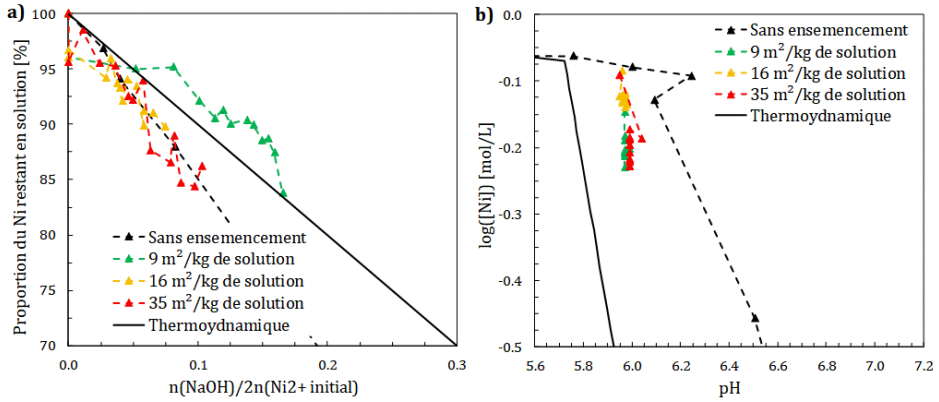


Figure 5.22 (a) Evolution de la proportion de Ni [%] restant en solution en fonction du rapport n(NaOH)/2n(Ni^{2+} initial) et (b) évolution du log(Ni) [mol/L] en fonction du pH, pour les essais réalisés avec différents taux d'ensemencement surfacique à pH régulé à 5.960 +/- 0.0005 pendant 5 h de précipitation, par ajout d'une solution de NaOH 4M à une solution synthétique de $NiSO_4$-H_2O à 60 °C. Les résultats sont comparés à ceux obtenus lors de l'essai sans ensemencement de la solution à pH libre.

Les résultats des essais réalisés à pH régulé pour des taux d'ensemencent de 16 et 35 m^2/kg de solution sont relativement équivalents à ceux obtenus sans amorçage de la cristallisation, aux incertitudes de mesure près (Figure 5.22) a), et la proportion de nickel restant en solution est inférieure à celle attendue pour une réaction stœchiométrique. A l'inverse, pour un taux d'ensemencement surfacique de 9 m^2/kg de solution, la proportion de nickel restant en solution est légèrement supérieure à l'équilibre, ce qui indique que la composition du précipité formé est davantage proche de la phase $Ni(OH)_2$ stœchiométrique. Ces observations sont contraires à la tendance attendue, qui est que le fait d'augmenter le taux d'ensemencement et donc la surface d'accueil disponible pour la croissance devrait faciliter la précipitation d'une phase de type $Ni(OH)_2$. Une vitesse d'agitation insuffisante (400 tr/min) à la mise en suspension des particules pour les taux d'ensemencement plus élevés pourrait être à l'origine de ce constat. Même en travaillant avec un taux d'ensemencement de 9 m^2 / kg de solution, la cinétique de croissance des cristaux reste lente : en effet, après 5 h de précipitation à pH régulé à 5,96, seulement 16 % du nickel initialement présent en solution a précipité, ce qui est loin de l'équilibre thermodynamique qui indique que plus de 62 % du nickel est susceptible de précipiter dans ces conditions.

La suspension obtenue à la fin des essais de précipitation avec ensemencement est beaucoup plus facilement filtrable (sur Büchner P3) qu'en l'absence d'ensemencement. Afin de mieux quantifier la qualité de filtrabilité de la suspension, il aurait été intéressant de mesurer la résistance spécifique et la compressibilité des précipités, notamment à l'aide de cellules de filtration – compression normalisées qui peuvent contenir jusqu'à 450 mL de suspension sous des pressions allant jusqu'à 10 bar [176]. Cela permettrait, de plus, de pouvoir choisir un dispositif de séparation solide-liquide adapté.

Après lavage et séchage, les propriétés des précipités ont été déterminées. Les distributions granulométriques [%mol] des cristaux sont comparées à celle des semences initiales sur la Figure 5.23 et le Tableau 5.14. Des coefficients de variation relativement élevés (0,98 – 1,68 %) sont obtenus, indiquant une polydispersité de la taille des particules. Il apparaît que le diamètre de la classe la plus représentée d_{mode} augmente jusqu'à 6,72 µm avec la diminution du taux d'ensemencement, ce qui indique une croissance des cristaux plus marquée pour l'essai réalisé avec un taux d'ensemencement surfacique de 9 m^2 / kg de solution. L'analyse par DRX (Figure 5.24) démontre que les cristaux sont relativement cristallisés sous une forme qui semble de même nature que celle des semences car les diffractogrammes sont superposables, et présentent également de l'anisotropie selon l'axe *c*. Les précipités obtenus après la précipitation avec un taux d'ensemencement de 9 m^2/kg de solution ont été caractérisés au MEG-FEG : les micrographies indiquent une morphologie de surface similaire à celle des semences initiales, c'est-à-dire des feuillets d'épaisseur nanométrique enchevêtrés et désorientés les uns par rapport aux autres (Figure 5.25).

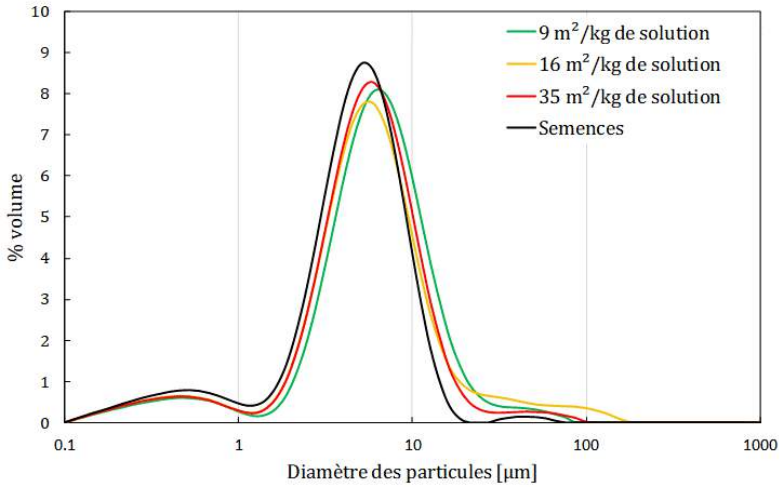


Figure 5.23 Distributions granulométriques [%vol] (voie sèche) des semences commerciales et des cristaux obtenus lors des essais de précipitation réalisés avec ensemencement préalable de la solution synthétique de $NiSO_4$-H_2O à 60 °C (pH régulé à 5.96 +/- 0.0005 pendant 5 h).

Solide	**Taux d'ensemencement surfacique [m^2/kg de solution]**	**Dv(10) [µm]**	**Dv(50) [µm]**	**Dv(90) [µm]**	**D_{mode} [µm]**	**D_{43} [µm]**	**C.V.**
Semences	-	1,31	5,14	10,2	5,21	5,50	0,86
Cristaux	9	2,44	6,57	15,0	6,72	7,90	0,98
	16	2,03	5,94	16,3	5,92	9,51	1,68
	35	2,07	5,87	12,9	5,92	7,13	1,13

Tableau 5.14 Diamètres caractéristiques des distributions de particules détaillées sur la Figure 5.23

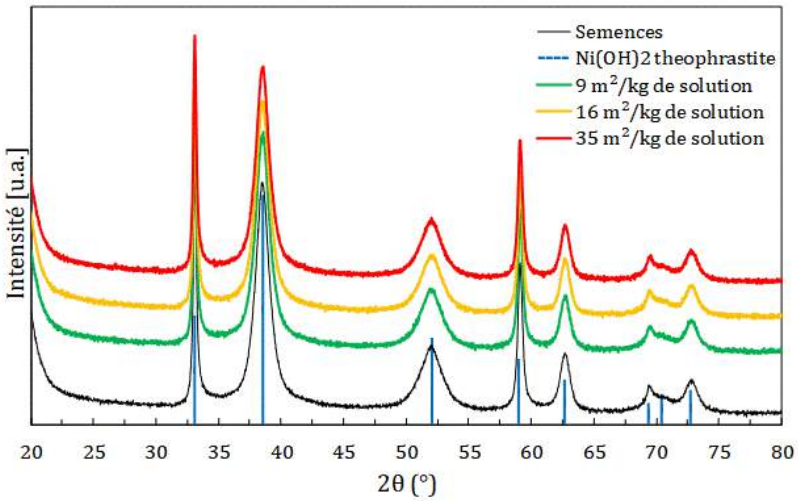


Figure 5.24 Diffractogrammes des semences commerciales et des cristaux obtenus lors des essais de précipitation réalisés avec ensemencement préalable de la solution synthétique de $NiSO_4$-H_2O à 60 °C (pH régulé à 5.960 +/- 0.0005 pendant 5 h).

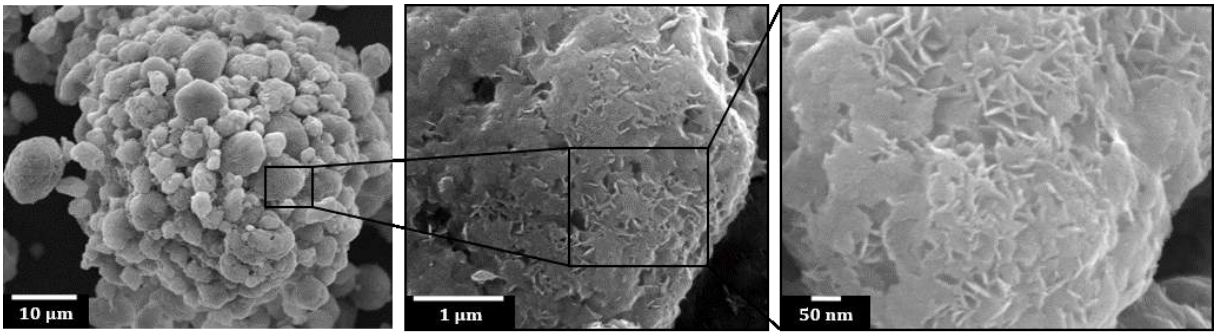


Figure 5.25 Micrographies MEB-FEG (métallisation Pt) des cristaux obtenus lors de l'essai de précipitation du nickel contenu dans une solution synthétique de $NiSO_4$-H_2O à 60 °C par ajout d'une solution de NaOH (4M) à pH régulé à 5.960 +/- 0.0005 pendant 5 h avec un taux d'ensemencement de 9 m^2/kg de solution.

La composition chimique des précipités déterminée après minéralisation et analyse ICP-OES (dosage des éléments Ni, Na et S) est détaillée dans le Tableau 5.15. Les cristaux ne contiennent pas de traces de sodium, mais contiennent en revanche quelques traces de soufre dont la teneur augmente avec le taux d'ensemencement surfacique utilisé. Par ailleurs, la teneur en nickel dans les cristaux est inférieure à celle des semences et diminue avec l'augmentation du taux d'ensemencement. Ces deux dernières observations semblent indiquer que les cristaux contiennent davantage d'eau interlamellaire et d'ions SO_4^{2-} adsorbés lorsque le taux d'ensemencement augmente.

Solide	Taux d'ensemencement surfacique [m^2/kg de solution]	Ni [%m]	S [%m]	Na [%m]
β-$Ni(OH)_2$	-	63,3	0	0
Semences	-	54,0	0	0
Cristaux	9	48,6	0,7	0
	16	48,1	1,1	0
	35	44,4	1,2	0

Tableau 5.15 Composition chimique [%m] de la phase $Ni(OH)_2$ stœchiométrique, des semences commerciales et des cristaux obtenus lors des essais de précipitation réalisés avec ensemencement préalable de la solution synthétique de $NiSO_4$-H_2O à 60 °C (pH régulé à 5.96 +/- 0.0005 pendant 5 h).

Enfin, la stabilité thermique des cristaux a été évaluée par ATG et comparée à celle des semences. Comme indiqué sur la Figure 5.26 et le Tableau 5.16, il est intéressant de constater, d'une part, que les précipités obtenus avec des taux d'ensemencement de 9 et 16 m^2/kg de solution présentent des pertes de masse équivalentes à celle des semences entre 25 et 225 °C, mais des pertes de masse totales légèrement inférieures à 500 °C. En revanche, les précipités obtenus avec un taux d'ensemencement de 35 m^2/kg de solution comportent des pertes de masse plus importantes que les autres échantillons, à la fois pour la réaction de déshydratation et de déshydroxylation. Ces résultats suggèrent que les cristaux obtenus avec des taux d'ensemencement plus faibles contiennent moins d'eau liée et d'ions adsorbés dans l'espace interlamellaire que les semences, ce qui engendre des pertes de masse plus faibles lors de la déshydroxylation. A l'inverse, les cristaux obtenus avec un taux d'ensemencement plus élevé contiennent davantage d'eau libre, d'eau liée et d'ions adsorbés que les semences, ce qui est en accord avec les variations de compositions chimiques observées entre les différents cristaux (Tableau 5.15).

D'autre part, la réaction de déshydroxylation (deuxième pic endothermique) a lieu à une température nettement plus élevée pour les précipités que pour les semences initiales (Figure 5.26) b) et cette température augmente avec le taux d'ensemencement surfacique utilisé (Tableau 5.16). Cet écart notable de 15 – 30 °C pourrait provenir de l'influence des ions adsorbés au sein de la structure interlamellaire sur la stabilité des composés. En effet, Rajamathi et coll. (1997) ont étudié les propriétés d'hydroxydes de nickel synthétisés à partir de solutions de $NiSO_4$, $Ni(NO_3)_2$ et $NiCl_2$ par ajout de NaOH (0,4M) à 25 °C [169]. Leurs résultats indiquent une température de

déshydroxylation inférieure de plusieurs dizaines de degré pour l'hydroxyde synthétisé à partir de $Ni(NO_3)_2$ que ceux à partir de $NiSO_4$ et $NiCl_2$. Coudun et coll. (2006) et Singley et coll. (1953) obtiennent des résultats allant également dans ce sens [92], [170]. Pour la précipitation d'hydroxydes de nickel à 25 °C par ajout d'une solution de NaOH, les auteurs observent des rapports $n(NaOH)/2n(Ni^{2+})$ plus élevés lorsque le sel $Ni(NO_3)_2$ est utilisé que dans le cas du sulfate de nickel, ce qui provient du fait que l'adsorption est plus conséquente pour les ions sulfates que le ions nitrates. Un phénomène d'interstratification plus marqué dans le cas du sulfate induit alors une stabilité thermique plus élevée des composés par rapport au nitrate. Ainsi, il est probable que les semences aient été synthétisées à partir de sels de $Ni(NO_3)_2$ plutôt que $NiSO_4$, ce qui induit une différence entre la stabilité thermique des semences et des cristaux que nous avons obtenus. De plus, les cristaux obtenus avec des taux d'ensemencement surfaciques plus élevés contiennent davantage d'ions sulfate, ce qui augmente leur température de déshydroxylation (Figure 5.26) b).

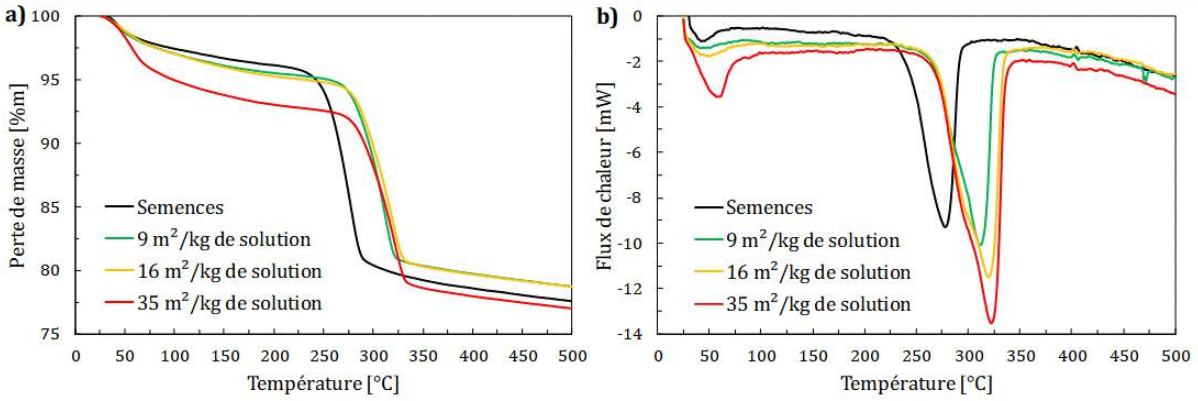


Figure 5.26 Thermogrammes (sous N_2, rampe de 5 °C/min) des semences commerciales et des cristaux obtenus lors des essais de précipitation réalisés avec ensemencement préalable de la solution synthétique de $NiSO_4$-H_2O à 60 °C (pH régulé à 5.96 +/- 0.0005 pendant 5 h).

Solide	Taux d'ensemencement surfacique [m^2/kg de solution]	Perte de masse [%m]			Température du 2ème pic endothermique
		25–225°C	225-500°C	25–500°C	
Semences	-	4,199	18,229	22,429	274,5 °C
Cristaux	9	4,657	16,608	21,265	310,0 °C
	16	4,944	16,338	21,281	320,0 °C
	35	7,205	15,796	23,001	324,0 °C

Tableau 5.16 Pertes de masse [%m] et température du 2ème pic endothermique associés aux thermogrammes détaillés sur la Figure 5.26.

Nous venons de voir qu'en amorçant la cristallisation avec des particules d'hydroxyde de nickel ayant un diamètre moyen en masse de 5.5 µm, les précipités obtenus après précipitation à pH régulé ont une taille comparable à celle des semences, ce qui rend possible leur filtration. De plus, il est préférable de travailler avec des taux d'ensemencement surfaciques plus faibles car cela permet une meilleure mise en suspension des particules. Cependant, en régulant le pH à 5,960 à 60 °C, la croissance des cristaux de type β-$Ni(OH)_2$ est lente et 16 % au plus du nickel précipite après 5 h de traitement, ce qui est loin de l'équilibre thermodynamique (62 %).

Une stratégie de pilotage de la précipitation du nickel peut à présent être définie, en couplant à la fois une bonne filtrabilité de la suspension, et des cinétiques et des rendements de précipitation du nickel élevés. En effet, les résultats suggèrent qu'il serait possible d'obtenir uniquement des cristaux de type β-$Ni(OH)_2$ facilement filtrables par ensemencement et contrôle de la sursaturation en procédant à des ajouts de NaOH par palliers (pH régulé) : dans ce cas, toutefois, la cinétique de précipitation de β-$Ni(OH)_2$ est très lente par rapport aux autres phases amorphes. Nous avons donc cherché à ensemencer la solution avec suffisamment des germes β-$Ni(OH)_2$ afin de pouvoir filtrer la suspension (ensemencement à pH 5,960 à un taux d'ensemencement surfacique de 9 m^2/ kg de solution), puis à augmenter le pH jusqu'à > 8,5 pour précipiter l'intégralité du nickel.

V.2.2.2.2 Pilotage de la précipitation pour augmenter le rendement

Les résultats obtenus avec cette stratégie de pilotage sont comparés à ceux obtenus sans ensemencement préalable de la solution synthétique sur la Figure 5.27. Les courbes sont rigoureusement superposables, que ce soit pour l'évolution de la proportion de Ni [%] restant en solution ou l'évolution du pH en fonction du rapport *n(NaOH)/n(Ni^{2+} initial)*. Ces résultats indiquent que la même phase précipite en l'absence ou en présence de semences. Ainsi, malgré un ensemencement préalable de la solution, si le pH n'est pas régulé en dessous de la courbe d'équilibre de la phase qui précipite par nucléation primaire homogène (sans ensemencement), alors la sursaturation dans la solution est suffisante pour provoquer une nucléation primaire.

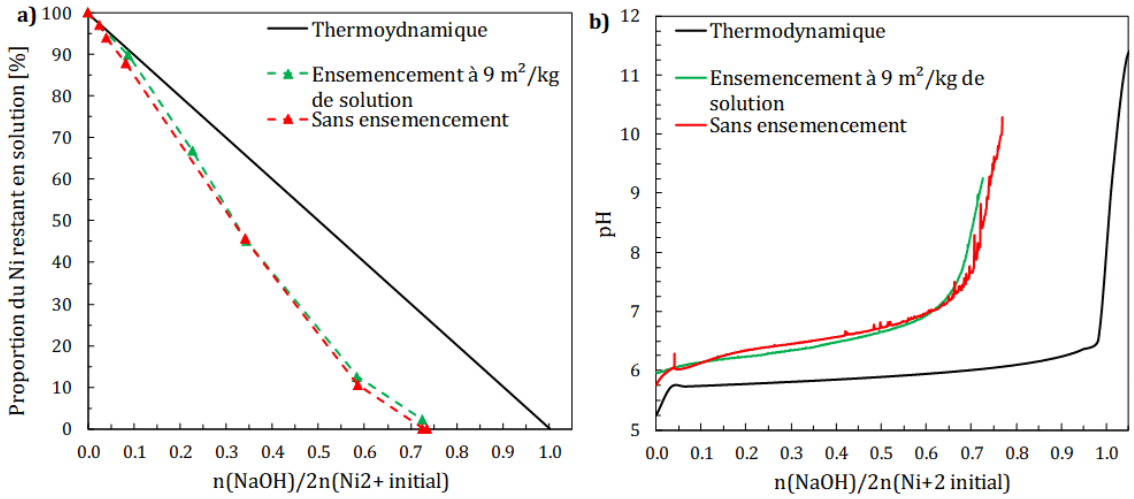


Figure 5.27 Comparaison de la (a) proportion de Ni [%] restant en solution et de (b) l'évolution du pH en fonction du rapport n(NaOH)/n(Ni^{2+} initial) lors de la précipitation de l'hydroxyde de nickel par ajout d'une solution de NaOH (4M) à débit constant (6.1 mL/min) dans une solution synthétique de $NiSO_4$-H_2O à 60 °C, avec (vert) et sans (rouge) ensemencement préalable de la solution.

En revanche, la suspension obtenue après précipitation de l'intégralité du nickel avec ensemencement préalable de la solution est facilement filtrable, contrairement à celle obtenue sans ensemencement. En effet, en admettant que les semences et les précipités se trouvent sous une forme $Ni(OH)_2$ anhydre exempte d'impuretés (hypothèse erronée), avec un taux d'ensemencement surfacique de 9 m^2/kg de solution, la masse des semences représente 50 % de la masse totale de solide pouvant être récupérée dans la solution. Par conséquent, la fraction solide est constituée à 33 %m de particules de semences ayant un diamètre moyen en masse de 5.5 µm, ce qui facilite la filtration de la suspension. Il serait alors intéressant de déterminer dans ces conditions le taux d'ensemencement surfacique minimal permettant d'obtenir une bonne filtrabilité de la suspension.

Lors du séchage (80 °C pendant une nuit) de la fraction solide, une masse compacte se forme, ce qui indique que la poudre s'est consolidée en paquets non représentatifs de la taille réelle des particules individuelles tels que le démontrent les clichés MEB-FEG (Figure 5.28). L'analyse par DRX des précipités (Figure 5.29) confirme la présence d'une phase de type $Ni(OH)_2$ moins bien cristallisée que les semences ou que les cristaux obtenus à pH régulé, du fait de pics plus évasés, gages d'une anisotropie plus importante. Le diffractogramme indique également la présence de traces de Na_2SO_4. Etant donné que la valeur de la solubilité de Na_2SO_4 dans H_2O à pH 7 et 60 °C (3.2 mol/L [107]) est largement supérieure à celle correspondant à la quantité totale de sodium ajoutée en solution à la fin de la précipitation (0,9 mol/L), cette phase provient probablement du fait que la concentration de Na_2SO_4 augmente en surface des grains lors du séchage des cristaux. Ces observations sont cohérentes avec des teneurs de 5,6 %m de S et 3,9 %m de Na dosées dans les précipités après minéralisation et analyse ICP-OES (Tableau 5.17).

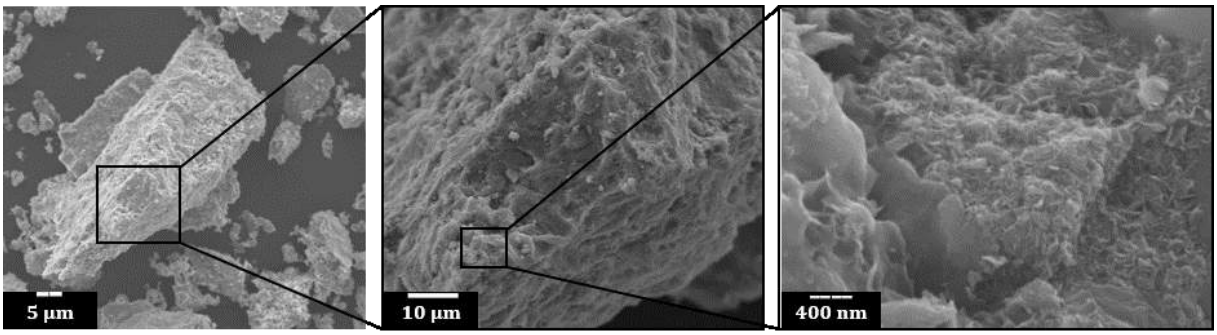


Figure 5.28 Micrographies MEB-FEG (métallisation Pt) des précipités obtenus après précipitation de l'intégralité du nickel contenu dans une solution synthétique de $NiSO_4$-H_2O à 60 °C par ajout d'une solution de NaOH (4M) à débit constant (6.1 mL/min), avec ensemencement préalable de la solution à pH 5.96 (9 m^2/kg de solution).

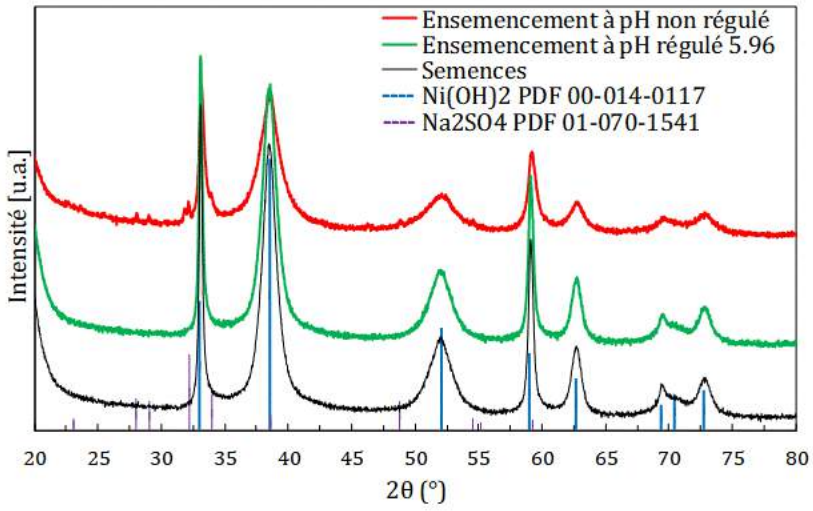


Figure 5.29 Comparaison des diffractogrammes des semences et des précipités obtenus lors de la précipitation de l'hydroxyde de nickel par ajout d'une solution de NaOH (4M) à pH régulé à 5.96 (vert) ou à un débit constant de 6.1 mL/min jusqu'à pH > 8.5 (rouge) dans une solution synthétique de $NiSO_4$-H_2O à 60°C, avec ensemencement préalable de la solution (9 m^2/kg de solution).

Solide	Taux d'ensemencement [m^2/kg de solution]	pH	Ni [%m]	S [%m]	Na [%m]
β-$Ni(OH)_2$	-	-	63,3	0	0
Semences	-	-	54,0	0	0
Cristaux	9	Régulé à 5,96	48,1	0,7	0
	9	Libre > 8,5	45,4	5,6	3,9

Tableau 5.17 Composition chimique [%m] de la phase $Ni(OH)_2$ théorique, des semences commerciales et des précipités obtenus lors de la précipitation de l'hydroxyde de nickel par ajout d'une solution de NaOH (4M) à pH régulé à 5.96 ou à un débit constant jusqu'à pH > 8.5 dans une solution synthétique de NiSO4-H2O à 60°C, avec ensemencement préalable de la solution (9 m^2/kg de solution).

Comme indiqué sur la Figure 5.30, les précipités obtenus avec ensemencement préalable de la solution mais sans régulation du pH, présentent une température de déshydroxylation légèrement supérieure à celle des précipités obtenus à pH régulé (310,0 °C contre 320,2 °C, respectivement) ce qui est en accord des teneurs en ions sulfates plus importantes qui stabilisent le composé.

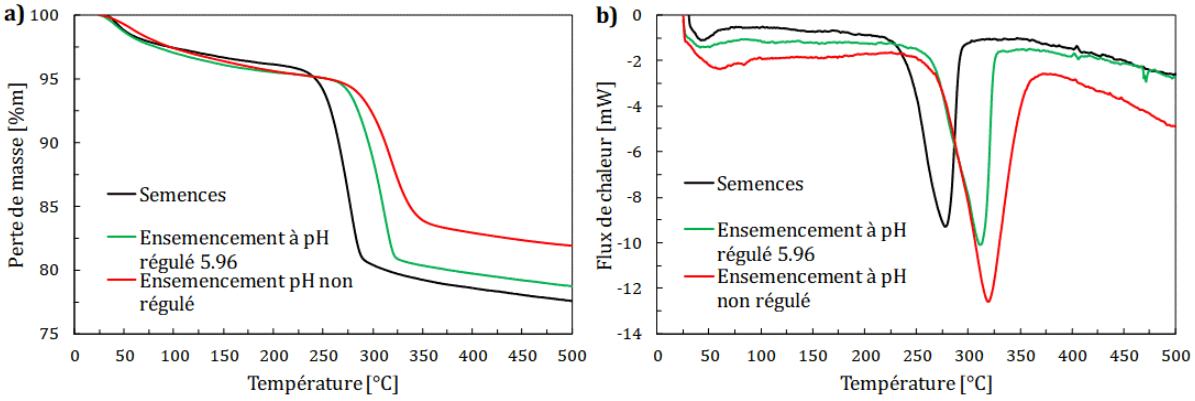


Figure 5.30 Evolution de la perte de masse [%m] et du flux de chaleur [mW] en fonction de la température (sous N_2, rampe de 5°C/min) pour les semences et les précipités obtenus lors de la précipitation de l'hydroxyde de nickel par ajout d'une solution de NaOH (4M) à pH régulé à 5.96 ou à un débit constant jusqu'à pH > 8.5 dans une solution synthétique de $NiSO_4$-H_2O à 60°C, avec ensemencement préalable de la solution (9 m^2/kg de solution).

V.2.2.3 Précipitation à partir du lixiviat industriel

Enfin, un essai de précipitation avec amorçage de la solution a été réalisé à 60 °C à partir du lixiviat industriel appauvri en Terres Rares. D'après les résultats de l'essai de précipitation effectué sans ensemencement préalable du lixiviat (voir section V.2.1.2), le pH du lixiviat a d'abord été augmenté jusqu'à 4,2 par ajout d'une solution de NaOH (4M) à débit constant (6,1 mL/min) afin de précipiter la majorité de Al, Fe et Zn tout en minimisant la précipitation de Ni, Co et Mn. Après filtration de la suspension à pH 4.2, le filtrat est chauffé à 60 °C dans la cuve avant d'ajuster le pH à 5,96 puis d'ensemencer la solution (taux de 9 m^2/kg de solution). Un ajout de NaOH 4M à débit constant (6,1 mL/min) jusqu'à pH > 8,5 permet ensuite de précipiter le reste de Ni, Co et Mn. Nous nous intéresserons par la suite uniquement aux résultats obtenus pour Ni, Co et Mn. Il est important de souligner qu'il y a un écart entre les teneurs des éléments dans la solution avant et après filtration à pH 4,2, car une partie des éléments n'ayant pas précipité se retrouve piégée dans l'humidité du résidu de filtration. Aussi, afin d'avoir un suivi sur l'ensemble de la gamme de pH (1,5 < pH < 8,5), les teneurs des éléments en solution et le nombre de moles de NaOH ajoutées ont été ajustées compte tenu des pertes dans le résidu.

L'évolution de la proportion [%] de Ni, Co et Mn restant en solution en fonction du nombre de moles de NaOH ajoutées et du pH pour les essais de précipitation à partir du lixiviat industriel avec et sans ensemencement préalable de la solution, sont comparés sur la Figure 5.31. Il en résulte des comportements de précipitation très similaires dans les deux cas sur l'ensemble de la

gamme de pH, bien qu'une proportion identique d'éléments restants en solution soit obtenue à des pH légèrement plus faibles lorsque le lixiviat est préalablement ensemencé. Ces résultats indiquent que le fait d'ensemencer le lixiviat n'a que peu d'impact sur le type de phase qui précipite.

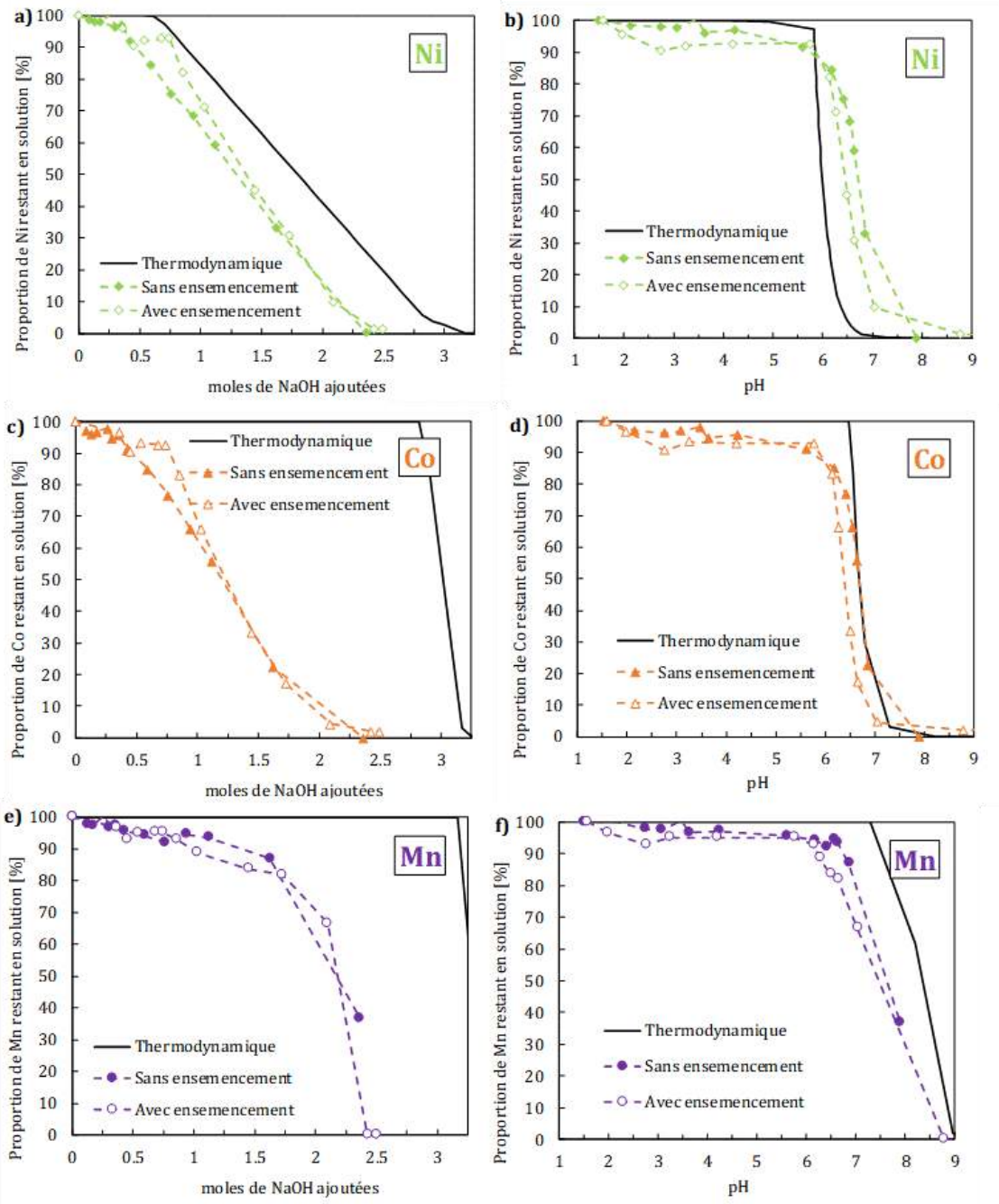


Figure 5.31 Comparaison de la proportion [%] de (a, b) Ni, (c, d) Co et (e, f) Mn restant en solution en fonction du nombre de moles de NaOH ajoutées et du pH, lors de la précipitation par ajout d'une solution de NaOH (4M) à débit constant (6.1 mL/min) dans le lixiviat industriel appauvri en Terres Rares à 60 °C, avec et sans ensemencement préalable de la solution à pH 5.96 (9 m^2/kg de solution).

En revanche, de même que pour l'essai réalisé à partir de la solution synthétique de $NiSO_4$-H_2O, la suspension obtenue en fin de précipitation contient une fraction massique suffisante de semences pour induire une bonne filtrabilité. Les cristaux ont donc pu être caractérisés après lavage et séchage du résidu. Comme mentionné pour le cas des cristaux obtenus à partir de la solution synthétique, après séchage les précipités forment une masse compacte d'agglomérats. Le diffractogramme présenté sur la Figure 5.32 montre que les cristaux obtenus à partir du lixiviat ensemencé sont nettement moins bien cristallisés que ceux obtenus à partir de la solution synthétique, car l'intensité des pics diminue, les pics sont davantage évasés, et contiennent des traces plus importantes de Na_2SO_4. L'analyse par ICP-OES des précipités minéralisés indique qu'un hydroxyde mixte est obtenu en fin de précipitation à partir du lixiviat ensemencé, contenant 34,6 %m de Ni, 2,6 %m de Co et 1,7 %m de Mn ainsi que des traces d'Al, Fe, Na et Zn (Tableau 5.18). Enfin, la stabilité thermique de l'hydroxyde mixte a été étudiée par ATG (Figure 5.33). Les températures des réactions de déshydratation et déshydroxylation des nombreuses phases susceptibles d'être présentes dans le précipité, telles qu'identifiées par les calculs thermodynamiques, sont résumées dans le Tableau 5.19. Il est possible de calculer une perte de masse totale théorique à 500 °C compte tenu de la teneur des différents éléments analysés par ICP-OES, soit 13,97 %m. Expérimentalement, une perte de masse de 18,84 %m est obtenue à 500 °C, l'écart avec la valeur théorique pouvant provenir d'ions initialement contenus dans les semences non dosés par ICP (tels que NH_4^+, NO_3^-, Cl^-).

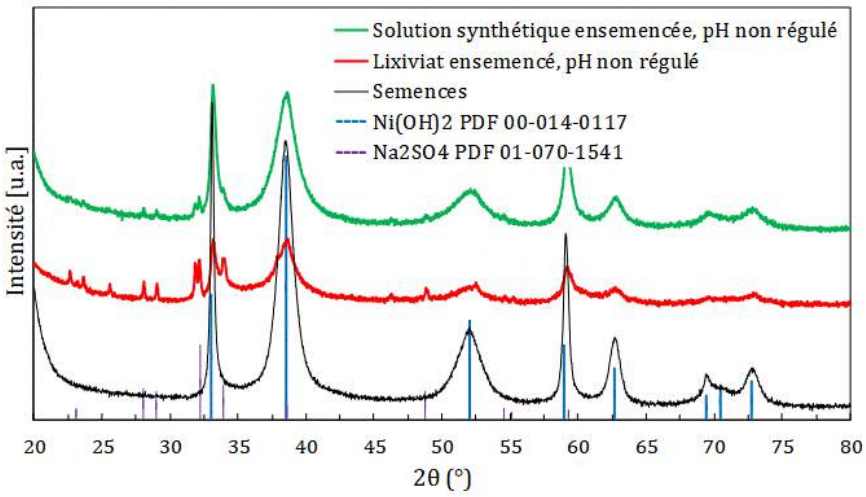


Figure 5.32 Diffractogrammes des semences commerciales (noir) et des précipités obtenus par ajout d'une solution de NaOH (4M) à débit constant (6.1 mL/min) dans une solution synthétique de $NiSO_4$-H_2O (vert) ou dans un lixiviat industriel (rouge) à 60 °C, avec ensemencement préalable des solutions à pH 5.960 (9 m^2/kg de solution).

Solide	Type de solution	pH	Teneur massique [%m]							
			Ni	S	Na	Al	Zn	Fe	Co	Mn
β-$Ni(OH)_2$	-	-	63,3	0	0	0	0	0	0	0
Semences	-	-	54,0	0	0	0	0	0	0	0
Cristaux	Solution synthétique	Libre	45,4	5,6	3,9	0	0	0	0	0
	Lixiviat	Libre	34,6	7,6	6,6	1,7	0,2	1,6	2,6	1,7

Tableau 5.18 Compositions chimiques [%m] de la phase $Ni(OH)_2$ stœchiométrique, des semences commerciales et des précipités obtenus lors de la précipitation d'hydroxydes par ajout d'une solution de NaOH (4M) à un débit constant dans une solution synthétique de $NiSO_4$-H_2O ou dans un lixiviat industriel à 60°C, avec ensemencement préalable de la solution (9 m^2/kg de solution).

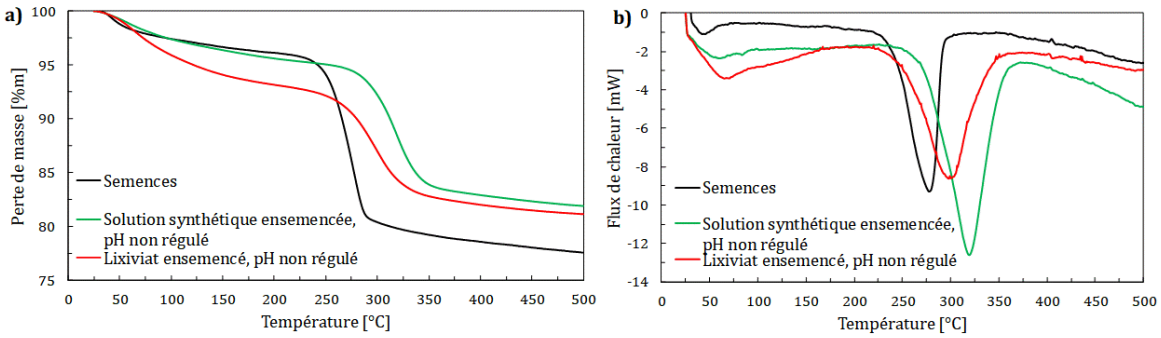


Figure 5.33 Thermogrammes (sous N_2, rampe de 5°C/min) des semences commerciales et des précipités obtenus lors de la précipitation d'hydroxydes par ajout d'une solution de NaOH (4M) à un débit constant dans une solution synthétique de $NiSO_4$-H_2O (vert) ou dans un lixiviat industriel (rouge) à 60°C, avec ensemencement préalable de la solution (9 m^2/kg de solution).

Réaction	Température	Référence
$Ni(OH)_2.xH_2O \rightarrow Ni(OH)_2 + xH_2O$	100 °C	[89]
$Ni(OH)_2 \rightarrow NiO + H_2O$	280 – 310 °C	[89], [91], [169], [175]
$Al(OH)_3 \rightarrow AlO(OH) + H_2O$	246 °C	[177]
$AlO(OH) \rightarrow 0.5Al_2O_3 + 0.5H_2O$	312 °C	[177]
$Co(OH)_2 \rightarrow CoO + H_2O$	150 – (175) – 400 °C	[178]
$MnO(OH) \rightarrow 0.5Mn_2O_3 + 0.5H_2O$	350 °C	[179]
$FeO(OH) \rightarrow 0.5Fe_2O_3 + 0.5H_2O$	275 °C	[180]
$Zn(OH)_2 \rightarrow ZnO + H_2O$	100 °C	[181]

Tableau 5.19 Température des réactions de déshydratation et déshydroxylation des phases susceptibles d'être présentes dans le précipité obtenu lors de la précipitation par ajout d'une solution de NaOH (4M) à un débit constant dans un lixiviat industriel à 60°C, avec ensemencement préalable de la solution (9 m^2/kg de solution).

En résumé, de même que pour l'essai réalisé à partir d'une solution synthétique de $NiSO_4$-H_2O à 60 °C, l'ensemencement préalable du lixiviat avec des germes de type $Ni(OH)_2$ impacte peu le comportement de Ni, Co et Mn lors de la précipitation de l'hydroxyde mixte. En revanche, compte tenu de la présence de semences dans la suspension en fin de précipitation, sa filtration en est facilitée.

V.2.3 Conclusion

A l'issu de la précipitation sélective des Terres Rares contenues dans le lixiviat issu de la dissolution en milieu sulfurique de Black Mass de batteries Ni-MH, il s'agissait d'étudier la séparation du nickel des autres éléments afin de le valoriser sous forme d'hydroxyde. Cette deuxième étape du procédé de traitement du lixiviat amène une double problématique : d'une part des difficultés de filtration du produit liées à l'existence d'une phase amorphe d'hydroxyde de nickel, et d'autre part des difficultés de séparation sélective liées à la proximité des propriétés chimiques de Ni, Co et Mn. Nous nous sommes focalisés sur les problématiques de filtration au détriment de la sélectivité de la précipitation, étant donné que la filtrabilité du produit conditionne sa processabilité indépendamment de la pureté obtenue.

Pour ce faire, la précipitation du nickel sous forme d'hydroxyde a d'abord été étudiée par ajout d'une solution de NaOH (4M) à débit constant dans une solution synthétique de $NiSO_4$-H_2O et dans le lixiviat à 60 °C. Dans les deux cas de figure, sans contrôle de la sursaturation ni amorçage de la cristallisation, la nucléation primaire de la phase thermodynamiquement la moins stable est rapide. Il en résulte la formation d'une suspension sous forme de gel amorphe hydraté difficilement filtrable. De plus, des écarts importants du nombre de moles de NaOH consommées sont constatés entre les résultats expérimentaux et les équilibres thermodynamiques calculés à l'aide du logiciel OLI Systems Inc. Comme évoqué par plusieurs auteurs [88], [91], [168], [169], cela provient du fait que les ions SO_4^{2-} sont incorporés au sein de la structure du précipité ce qui, par bilan matière, induit une consommation de NaOH inférieure à la stœchiométrie. Le type d'électrolyte a donc une influence primordiale sur la compréhension des mécanismes de précipitation de l'hydroxyde de nickel.

Dans un second temps, nous avons étudié l'influence d'un ensemencement préalable de la solution synthétique de $NiSO_4$-H_2O avec des germes de type $Ni(OH)_2$ sur la filtrabilité de la suspension obtenue. Cette technique présente l'avantage de permettre une valorisation directe du précipité obtenu, contrairement à l'utilisation d'un floculant ou au fait d'ensemencer avec des germes d'une autre nature. Un essai réalisé à pH régulé en-dessous de l'équilibre de la phase qui précipite par nucléation primaire (pH 5,96) avec un taux d'ensemencement surfacique de 9 m^2/kg de solution a montré qu'une phase proche de l'hydroxyde stœchiométrique non hydraté se forme. Qualitativement, cela a pour effet de faciliter la filtration de la suspension car des tailles de particules proches de celles des germes utilisés sont obtenues (≈ 5 µm). Il aurait été intéressant de quantifier la qualité de filtrabilité de la suspension, en mesurant notamment la résistance spécifique et la compressibilité des précipités à l'aide de cellules de filtration – compression, et ainsi adapter le dispositif de filtration.

Dans ces conditions de précipitation à pH régulé, la croissance des cristaux est lente et seulement 16 % du nickel précipite après 5 h de traitement, alors qu'un rendement de 62 % est attendu à

l'équilibre thermodynamique. Il pourrait être souhaitable d'étudier des configurations permettant d'augmenter considérablement la vitesse de croissance des cristaux, par exemple en augmentant à la fois la température de travail, le taux d'ensemencement et la puissance dissipée dans la cuve. Ainsi, il serait possible d'étudier la précipitation de l'hydroxyde de nickel par contrôle de la sursaturation comme suggéré dans les travaux de Sist et coll. (2004) [85].

Par la suite, des essais ont été réalisés avec ensemencement de la solution synthétique et du lixiviat à pH 5,96 avant l'ajout de la solution de NaOH (4M) à débit constant jusqu'à pH > 8,5 afin de précipiter l'intégralité du nickel. Dans les deux cas, les résultats indiquent que malgré l'amorçage de la cristallisation avec des germes, si le pH n'est pas ensuite régulé, alors la sursaturation est suffisante pour provoquer une nucléation primaire. En effet, les courbes expérimentales obtenues avec et sans ensemencement préalable des solutions sont superposables. Cependant, les suspensions obtenues après précipitation de l'intégralité du nickel avec ensemencement préalable des solutions sont facilement filtrables, contrairement à celles obtenues sans ensemencement : la fraction massique des semences au sein de la suspension est suffisante pour induire une bonne filtrabilité. Dès lors, il serait judicieux de déterminer le taux d'ensemencement minimal qui permette d'obtenir une filtrabilité suffisante de la suspension sur le dispositif de séparation solide-liquide disponible.

Dans le cadre de futurs travaux, il pourrait être intéressant d'utiliser des techniques de diffusion multiple de la lumière en ligne au cours de la précipitation afin de fournir un meilleur contrôle de l'efficacité de l'ensemencement et suivre l'évolution de la taille des particules. De plus, une caractérisation du produit par spectroscopie Infra-Rouge en complément des autres analyses déjà effectuées (DRX, ATG, ICP-OES, diffraction laser, MEB) permettrait de spécifier la nature des interactions des différentes espèces au sein des précipités et ainsi mieux identifier la nature de l'hydroxyde formé (α, β, degré d'interstratification). Une attention supplémentaire pourrait également être apportée aux conditions hydrodynamiques du système et au dispositif de mélange utilisé : Coudun et coll. (2006) ont par exemple montré que le mode simple jet direct ne permet pas une aussi grande flexibilité dans la nature et la morphologie des produits obtenus que le mode double jets [92]. Enfin, l'influence de l'utilisation d'une base faible complexante telle que NH_4OH plutôt que d'une base forte (NaOH) sur la précipitation de l'hydroxyde de nickel pourrait être étudiée. Cette technique présente le double avantage de permettre une meilleure maîtrise de la sursaturation et donc du degré de cristallisation des précipités, ainsi qu'une meilleure séparation du nickel par rapport au cobalt et manganèse étant donné le plus fort pouvoir complexant de l'ammoniac vis-à-vis de Ni^{2+} [92], [99], [182]–[184].

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Le but de ces travaux de recherche était d'étudier la mise en œuvre d'un procédé hydrométallurgique faisant appel à des étapes de lixiviation et de précipitation, afin de valoriser sélectivement le nickel et les Terres Rares (La, Ce, Nd, Pr) contenus dans des poudres de Black Mass industrielles, issues du traitement de batteries Ni-MH usagées.

Les principales études engagées sur ce sujet depuis une dizaine d'années se sont focalisées sur la lixiviation de poudres de Black Mass issues de batteries démantelées manuellement n'ayant pas subi de prétraitement thermique. Ainsi, aucun travail n'a pour l'instant étudié l'impact du vieillissement et du prétraitement thermo-mécanique des batteries, tel qu'il est pratiqué industriellement, sur la nature et la proportion des phases présentes au sein des poudres, et leur conséquence sur la dissolution ultérieure des éléments. De plus, le procédé de lixiviation a été particulièrement étudié à l'échelle du laboratoire et non à l'échelle pilote. Par ailleurs, plusieurs études ont montré qu'il est possible de valoriser sélectivement les Terres Rares contenues dans les lixiviats sous forme de doubles sulfates par des étapes de précipitation, mais les résultats expérimentaux sont rarement confrontés à des calculs d'équilibres thermodynamiques pour expliquer les phénomènes observés. Enfin, l'analyse bibliographique a permis de soulever les difficultés de filtration lors de la précipitation de l'hydroxyde de nickel liées à son caractère polymorphe.

Ainsi, en abordant ce travail, plusieurs questions d'ordre industrielles et scientifiques étaient ouvertes :

- Quelle est l'influence des étapes de prétraitement thermique et mécanique des batteries usagées sur les propriétés physico-chimique de la poudre obtenue ?

- Quelle est l'influence des principaux paramètres opératoires (température, pH, type d'acide) sur les cinétiques et les rendements de dissolution des éléments à l'échelle pilote ? Des conditions sélectives de lixiviation peuvent-elles être obtenues ?

- Quels sont les équilibres thermodynamiques dans les systèmes étudiés ?

- Côtés produits, quelles sont les caractéristiques des précipités obtenus (nature, pureté, taux d'hydratation et morphologie des particules) ? Côté procédé, une bonne filtrabilité des précipités est-elle envisageable ?

Dans ce travail, nous avons mis en place des méthodologies pour tenter d'élucider ces problématiques, en couplant des approches expérimentales et numériques. Les principaux résultats sont synthétisés selon les trois volets détaillés ci-dessous. Des perspectives d'étude à court et moyen termes sont ensuite proposées.

Synthèse des résultats

➢ Préparation et caractérisation de la matière première :

Nous avons cherché à déterminer l'influence de la géométrie des batteries, des phénomènes de vieillissement au cours de leur utilisation, et des étapes de prétraitement thermique et mécanique sur les propriétés physico-chimique de la poudre à traiter, plus particulièrement : la composition chimique globale de la poudre, les phases dans lesquelles se retrouvent les éléments majoritaires, et la proportion de ces différentes phases. Ce dernier point est primordial pour une meilleure compréhension du procédé de lixiviation de la Black Mass, étant donné que la nature et la vitesse des différentes réactions de dissolution sont spécifiques au type de phase.

Pour cela, une caractérisation approfondie a été réalisée sur un échantillon de référence. D'un point de vue chimique, un bilan de composition a été obtenu (ICP-OES, analyses élémentaires carbone et oxygène) et les phases principales ont pu être identifiées, à la fois par DRX sur poudre et par mesure de susceptibilité magnétique. Par ailleurs, des analyses quantitatives effectuées par µ-sonde électronique sur une section polie de l'échantillon (analyses locales, et cartographie élémentaire suivie d'un traitement statistique) démontrent que les particules peuvent être catégorisées en trois groupes par rapport à leur composition chimique. La proportion de chaque groupe a été déterminée, ainsi que la nature et la proportion des phases au sein de chaque groupe. En combinant l'ensemble de techniques analytiques, nous avons pu relier les groupes de particules à des composants spécifiques de batteries, et proposer un schéma de transformation de phases.

En l'occurrence, la majorité des particules provient de la phase de *mischmetal* utilisée pour la masse active de l'anode qui contient l'ensemble des Terres Rares et la plupart du nickel. Ces particules de *mischmetal* subissent des modifications structurelles à la fois lors du vieillissement de la batterie (phénomènes de décrépitation et de corrosion de l'hydrure métallique) et du traitement thermique (déshydratation et oxydation) qui engendrent une morphologie de type cœur-coquille. Le cœur des particules de *mischmetal* se retrouve enrichi en oxygène mais appauvri en Terres Rares, et entouré d'une double couche de corrosion : une couche métallique riche en (Ni,Co) recouverte d'une couche d'oxyde de Terres Rares. La fraction restante du nickel est principalement contenue dans le second groupe de particules, qui a été attribué aux composants issus de la cathode (filaments de nickel métallique du collecteur de courant et particules d'(oxy)hydroxyde de nickel de la masse active) partiellement oxydés lors du traitement thermique. Dans une moindre mesure, du nickel est contenu dans le troisième groupe de particules sous forme de ferrite de nickel provenant du collecteur de courant de l'anode (feuillard d'acier nickelé).

Les conclusions de cette caractérisation approfondie suggèrent que les composants, et donc le type de phases identifiées dans l'échantillon de référence, seraient identiques pour

d'autres échantillons de Black Mass, et que seule la proportion de ces phases est susceptible de changer. L'analyse d'échantillons issus de fractions tamisées à d'autres granulométries (0 – 600 µm) et / ou issus d'autres géométries de batteries (cylindriques vs. prismatiques) a montré que la composition globale des poudres est relativement équivalente dans la gamme 0 – 600 µm et les mêmes phases ont pu être identifiées. En outre, les mesures de susceptibilité magnétique montrent d'une part que, pour une granulométrie donnée, la poudre issue de batteries prismatiques contient environ 2 fois plus de nickel métallique que celle issue de batteries cylindriques. D'autre part, pour un type de batterie donné, la quantité de nickel métallique augmente avec la taille de la fraction tamisée.

Enfin, dans l'objectif de déterminer la proportion des différentes phases qui contiennent les Terres Rares et le nickel dans chaque échantillon de Black Mass sans avoir besoin de réaliser des cartographies µ-sonde coûteuses, une méthode a été proposée en se basant sur un nombre réduit de paramètres : la composition chimique obtenue par ICP-OES, l'analyse élémentaire de la teneur en oxygène et la quantification de la teneur en nickel métallique par susceptibilité magnétique.

- **Procédé de lixiviation :**

D'un point de vue industriel, l'enjeu principal du procédé de lixiviation est de savoir s'il est possible de trouver un compromis entre des cinétiques et des rendements de dissolution des éléments élevés et des conditions opératoires modérées. Nous avons également cherché si une fenêtre opératoire permettait de trouver des conditions de lixiviation sélective, en pilotant la régulation du pH ou de la température de dissolution. La problématique de recherche qui en découle est de réussir à comprendre les mécanismes limitant la dissolution des particules tant sur le plan thermodynamique que cinétique, afin de pouvoir proposer un modèle de lixiviation.

Pour cela, une étude paramétrique a été réalisée à l'échelle pilote pour appréhender l'influence de la température (25 °C < T < 60 °C), de l'acidité de la solution (1 < pH < 5,5), de la taille des particules (0 – 100 µm, 100 – 250 µm et 250 – 600 µm) et du milieu lixiviant (HCl-H_2O ou H_2SO_4-H_2O). Des calculs préliminaires laissaient envisager une fenêtre de dissolution sélective en milieu chlorhydrique à pH > 4,2 et 40 °C, car d'un point de vue thermodynamique le nickel métallique n'est pas oxydable par les ions H^+ contrairement aux oxydes de Terres Rares et NiO. Cependant, les résultats montrent que l'augmentation du pH provoque une forte diminution de la cinétique de dissolution de l'ensemble des éléments, et modifie le mécanisme de dissolution des Terres Rares : ainsi, la sélectivité attendue n'est pas atteinte. A pH 3, un impact purement cinétique de la température sur les rendements de dissolution a été observé et les réactions de dissolution des particules sont identiques. Par ailleurs, les rendements de dissolution des Terres Rares diminuent avec l'augmentation de la taille des particules, tandis qu'à l'inverse, ceux du nickel augmentent.

Aussi est-il possible en milieu chlorhydrique, dans certaines conditions opératoires « modérées » (pH 3, 60 °C, fraction 0-100 µm, S-L 15 %) de dissoudre l'intégralité des Terres Rares

et environ 60 % du nickel après 22 h de traitement. L'analyse des particules insolubles au cours du temps a démontré que la fraction du nickel non dissoute provient majoritairement du nickel métallique contenu dans les coquilles des particules de *mischmetal*. D'après les informations disponibles dans la littérature, la cinétique de lixiviation lente du nickel métallique est notamment liée aux fortes surtensions de dégagement d'hydrogène sur ce métal. Ces observations mettent en lumière l'importance des changements structuraux engendrés par le vieillissement des batteries et leur prétraitement thermique, qui impactent notamment le ratio Ni/NiO et donc le processus de lixiviation des particules de *mischmetal* dans son ensemble.

Industriellement parlant, il est préférable de développer un procédé de lixiviation en milieu sulfurique plutôt qu'en milieu chlorhydrique (coût de l'intrant chimique, problématiques de corrosion). Une campagne expérimentale a donc également été menée en milieu H_2SO_4-H_2O. Les résultats démontrent que les réactions de dissolution des Terres Rares et du nickel sont très semblables à celles en milieu HCl-H_2O, mais que la présence conjointe d'alcalins (K et Na), de Terres Rares et d'ions sulfates en solution provoque la précipitation *in-situ* de double sulfates de type (K,Na)TRs$(SO_4)_2.H_2O$, et la co-précipitation d'une faible partie du nickel. Un protocole de lavage préalable de la Black Mass a été développé afin de solubiliser les sels alcalins tout en limitant la dissolution des autres éléments. Cette technique s'est montrée efficace pour réduire la quantité de Terres Rares qui précipite avec les alcalins lors de la lixiviation. Cependant, le lavage préalable de la poudre a pour conséquence de la concentrer en autres éléments, notamment en lanthane. La teneur massique en lanthane dans la Black Mass lavée est alors suffisamment élevée pour provoquer la précipitation du La sous forme d'un sulfate simple $La_2(SO_4)_3.9H_2O$ au cours de la dissolution pour un ratio S-L choisi de 15 %. Dans ces conditions, le fait de diminuer le pH ($1 < pH < 3$) augmente significativement la cinétique de dissolution du nickel, mais ne modifie pas significativement les solubilités des Terres Rares. Pour le dimensionnement d'un procédé de lixiviation en milieu sulfurique permettant de maximiser les rendements de dissolution des Terres Rares, il faut donc apporter une attention particulière non seulement à la teneur massique en alcalins dans la Black Mass, mais également à celle du lanthane et au ratio S-L associé.

Sur la base des nombreuses données expérimentales générées, nous avons ensuite cherché à modéliser la lixiviation des Terres Rares et du nickel afin de pouvoir dégager le régime cinétique limitant leur dissolution et les paramètres cinétiques correspondants. Pour cela, un outil de simulation numérique couplant les logiciels PhreeqC (calculs d'équilibres thermodynamiques et cinétiques de dissolution) et Python (calculs d'optimisation) a été développé, tenant de la distribution de la taille des particules ainsi que de la composition des différentes phases constituant la Black Mass. Nous avons restreint ici l'étude au système H_2O-HCl, ce qui permet de s'affranchir des phénomènes de reprécipitation mis en évidence lors de la lixiviation dans l'acide sulfurique.

Une des principales problématiques a résidé dans la définition des phases à modéliser, étant donné que (i) d'un point de vue chimique, le nickel est présent dans la majorité des particules sous forme d'oxyde et de métal, et (ii) d'un point de vue physique, de nombreux

paramètres (taille, morphologie et masse volumique des particules) n'ont pu être déterminés que sur la globalité de la poudre plutôt que sur des phases spécifiques. Suite à la caractérisation approfondie de la Black Mass, nous avons simplifié l'étude à la dissolution de deux phases majoritaires : une première phase contenant des oxydes de Terres Rares et une partie du nickel à la fois sous forme oxydée et métallique, et une deuxième phase contenant un mélange de nickel oxydé et métallique. De plus, seule la dissolution des oxydes de Terres Rares et de nickel a été considérée.

Nous avons d'abord procédé à une identification paramétrique à partir du jeu de données expérimentales obtenu sur l'échantillon de référence. Les résultats mettent en évidence que le régime cinétique limité par la réaction chimique permet de décrire de manière satisfaisante la dissolution des Terres Rares et du nickel contenus dans les deux phases, dans les gammes 25 °C < T < 60 °C et 3 < pH < 4. L'ordre de réaction par rapport au proton, la constante de vitesse apparente et l'énergie d'activation régissant la dissolution de chaque phase ont été déterminés. Dans un second temps, ces paramètres ont été confrontés aux données expérimentales obtenues sur les autres échantillons de Black Mass, afin d'évaluer la robustesse du modèle vis-à-vis des différentes compositions de phases et tailles de particules. De manière générale, le modèle semi-prédictif ne permet pas une bonne représentation des résultats expérimentaux, ce que nous attribuons d'une part à la difficulté de caractériser précisément la nature des phases constituant les différents échantillons, et d'autre part au calcul de la surface réactive, réalisé d'après la distribution granulométrique [%vol] avec l'hypothèse de sphères lisses : la surface réactive est sous-estimée, par conséquent le modèle sous-estime grandement les quantités de matière à dissoudre. Ces deux derniers points constituent toutefois des éléments à affiner et ne remettent pas en cause les fondements du modèle.

- **Procédé de précipitation :**

A l'issu de la lixiviation de la Black Mass en milieu sulfurique, l'objectif était de valoriser séparément les Terres Rares et le nickel contenus dans le lixiviat par des étapes de précipitation successives, sous forme de double sulfates et d'hydroxyde, respectivement. Les problématiques soulevées côté produits étaient de déterminer les caractéristiques des précipités obtenus (nature, pureté, taux d'hydratation et morphologie des particules), et côté procédé, de savoir si une bonne filtrabilité des précipités est envisageable.

La précipitation sélective des Terres Rares par ajout d'une solution concentrée de Na_2SO_4 a fait l'objet d'une première étude paramétrique, où l'influence de la température de précipitation (25 °C < T < 60 °C) et du ratio molaire (Na:TRs) (0,9:1 < Na:TRs < 3,2:1) a été étudiée. Les résultats expérimentaux ont été comparés à des calculs d'équilibres thermodynamiques réalisés à l'aide du logiciel commercial proposé par OLI Systems Inc. Nous avons mis en évidence, d'une part, que le début de la précipitation des Terres Rares coïncide avec une chute du pH liée au déplacement de l'équilibre de dissociation de l'acide sulfurique. D'autre part, les résultats expérimentaux indiquent que la nature du précipité formé après 1 h de précipitation ne dépend ni de la

température ni du ratio (Na:TRs). Cependant, il est nécessaire de travailler à un ratio (Na:TRs) de (3,2:1) et à une température de 60 °C pour atteindre l'équilibre thermodynamique après 1 h de précipitation. Dans ces conditions, plus de 99 % des Terres Rares précipite et la suspension obtenue est facilement filtrable. Les analyses ICP-OES, DRX et ATG indiquent que les précipités sont sous la forme d'une solution solide de formule générale $Na_{0.8}Ni_{0.4}Al_{0.3}La_{0.7}Nd_{0.07}Ce_{0.2}Pr_{0.02}(SO_4)_2 1.23H_2O$, ayant des taux de puretés en base métal d'environ 82 %m.

De manière générale, nous avons montré que (i) la précipitation des doubles sulfates par ajout d'une solution de Na_2SO_4 s'avère une solution efficace pour valoriser sélectivement les Terres Rares contenues dans le lixiviat industriel, et que (ii) le logiciel OLI Systems Inc. est un outil numérique adapté pour simuler les équilibres thermodynamiques des systèmes Na_2SO_4-TRs_2O_3-H_2SO_4-H_2O (avec TRs = La, Ce, Nd, Pr).

Une fois appauvri en Terres Rares, le lixiviat industriel a ensuite été utilisé pour étudier la valorisation du nickel et des autres éléments sous forme d'hydroxydes. Des premiers essais de précipitation par ajout d'une solution de NaOH à débit constant dans une solution synthétique de $NiSO_4$-H_2O et dans le lixiviat à 60 °C ont montré que, sans contrôle de la sursaturation ni amorçage de la cristallisation, la nucléation primaire de la phase thermodynamiquement la moins stable est rapide. Il en résulte la formation d'une suspension de fins cristaux qui forment un gel amorphe hydraté difficilement filtrable. De plus, des écarts importants du nombre de moles de NaOH consommées sont constatés entre les résultats expérimentaux et les équilibres thermodynamiques calculés à l'aide du logiciel OLI Systems Inc. Ces écarts proviennent notamment du fait que les ions SO_4^{2-} présents en solution s'incorporent au sein de la structure des précipités, ce qui induit une consommation de NaOH plus faible que la quantité stœchiométrique. Le type d'électrolyte a donc une influence primordiale sur la compréhension des mécanismes de précipitation de l'hydroxyde de nickel.

Dans un second temps, nous avons étudié l'influence d'un ensemencement préalable de la solution synthétique de $NiSO_4$-H_2O avec des germes de type $Ni(OH)_2$ sur la filtrabilité de la suspension obtenue. Cette technique présente l'avantage de permettre une valorisation directe du précipité, contrairement à l'utilisation d'un floculant ou au fait d'ensemencer avec des germes d'une autre nature. Un essai réalisé à pH régulé en-dessous de l'équilibre de la phase qui précipite par nucléation primaire (pH 5,96) avec un taux d'ensemencement surfacique de 9 m^2/kg de solution a montré qu'une phase proche de l'hydroxyde stœchiométrique non hydraté se forme. Qualitativement, cela a pour effet de faciliter la filtration de la suspension car des tailles de particules proches de celles des germes utilisés sont obtenues (≈ 5 µm).

Enfin, des essais ont été réalisés avec ensemencement de la solution synthétique et du lixiviat (à pH 5,96) avant d'ajouter la solution de NaOH à débit constant jusqu'à pH > 8,5 afin d'augmenter le rendement de précipitation du nickel. Dans les deux cas, les résultats indiquent que la même phase d'hydroxyde se forme qu'en l'absence d'amorçage de la cristallisation.

Cependant, les suspensions obtenues après précipitation de l'intégralité du nickel avec ensemencement préalable des solutions sont facilement filtrables, contrairement à celles obtenues sans ensemencement : la fraction massique des semences au sein de la suspension est suffisante pour induire une bonne filtrabilité du produit.

Quelques éléments de perspectives

En reprenant les trois principaux volets de l'étude, des perspectives à court et moyen termes peuvent être dégagées.

➢ Préparation et caractérisation de la matière première

Une méthode par « bilan oxygène » a été proposée pour déterminer la proportion des phases présentes au sein différents échantillons de Black Mass, en se basant sur un nombre réduit de paramètres (dosage des éléments par ICP-OES, teneur globale en oxygène, teneur en nickel métallique). Toutefois, des incohérences ont été constatées, notamment en comparant les résultats de cette méthode sur l'échantillon de référence avec ceux obtenus par le traitement statistique d'une cartographie µ-sonde. Des analyses complémentaires seraient alors requises pour affiner cette méthodologie, par exemple pour boucler le bilan matière par analyse élémentaire (ICP-OES et analyse C,H,O,N), et de quantifier la teneur des phases métalliques autres que le nickel pur (alliages de Ni, Co, Mn) par des mesures de susceptibilité magnétique.

Sur le moyen terme, il pourrait également être intéressant d'accorder davantage d'importance à l'étape de thermolyse : en effet, l'étude de la lixiviation de la Black Mass a montré que les phases oxydées se dissolvent préférentiellement aux phases métalliques. Ainsi, il pourrait être judicieux de chercher à augmenter le taux d'oxydation des particules en pilotant certains paramètres tels que le taux d'oxygène dans l'enceinte de thermolyse et / ou la température de traitement.

➢ Procédé de lixiviation

Les conditions suggérées dans cette étude pour obtenir plus de 90 % de rendement du nickel et des Terres Rares lors de l'étape de lixiviation en milieu sulfurique présentent des cinétiques relativement lentes (27 h de dissolution), liées notamment aux fortes surtensions de dégagement d'hydrogène sur le nickel métallique. L'utilisation d'un milieu lixiviant avec un potentiel d'oxydation plus important pourrait alors être étudié afin d'augmenter les vitesses de dissolution. De plus, si les contraintes industrielles le permettent, une augmentation de la température de travail serait à envisager sous réserve de pouvoir disposer d'un dispositif pour condenser les vapeurs.

Pour ce qui est de la modélisation de l'étape de lixiviation, les résultats de cette étude démontrent qu'il est nécessaire de mieux décrire la matière initiale afin d'améliorer la représentativité du modèle. D'une part, il serait idéal de déterminer plus précisément la nature et

la proportion de l'ensemble des phases métalliques dans la matière première, ainsi que la quantité de métal qui se dissout au cours du temps. Pour cela, les teneurs en phases métalliques (alliage Ni, Co, Mn) dans les poudres de Black Mass et dans les insolubles pourraient être quantifiées par susceptibilité magnétique. De plus, il serait judicieux de mesurer le volume de gaz $H_{2(g)}$ libéré au cours de la dissolution car ce gaz fournit une indication sur la dissolution spécifique des phases métalliques. D'autre part, la définition de la morphologie des particules de Black Mass initiale pourrait être améliorée en tenant en compte de certains facteurs de forme et de la porosité initiale des particules, ce qui aurait pour conséquence de devoir adapter les équations cinétiques implémentées (modèle de particules multi-grain, modèle de pores aléatoires). Par ailleurs, la mise en œuvre ce modèle pour représenter la lixiviation en milieu sulfurique nécessite de résoudre l'enjeu lié à la description thermodynamique des équilibres entre l'acide sulfurique dissocié, les sulfates simples et les mélanges de doubles sulfates de Terres Rares.

- **Procédé de précipitation**

Concernant la précipitation des Terres Rares, il pourrait être souhaitable de chercher à séparer davantage chaque Terre Rare afin d'augmenter la valeur ajoutée des produits. Une des pistes prometteuses faisant appel à des procédés de précipitation s'appuie sur l'oxydation de Ce^{3+} en $Ce(OH)_4$ en milieu alcalin par bullage de $O_{2(g)}$ lors de la redissolution des doubles sulfates et leur précipitation sous forme d'hydroxyde par ajout de NaOH : lorsque l'hydroxyde mixte est ensuite dissous en milieu H_2SO_4-H_2O, $Ce(OH)_4$ reste insoluble tandis que les Terres Rares trivalentes sont solubilisées.

En ce qui concerne l'hydroxyde de nickel, l'efficacité de la filtration des précipités étant un critère essentiel pour la mise en œuvre de la précipitation, il aurait été intéressant de quantifier la qualité de filtrabilité de la suspension, en mesurant notamment la résistance spécifique et la compressibilité des précipités à l'aide de cellules de filtration – compression, et ainsi adapter le dispositif de filtration. Par ailleurs, les essais de précipitation réalisés dans le cadre de cette étude restent exploratoires et les paramètres opératoires pourraient être davantage balayés et optimisés. En particulier, il serait judicieux de déterminer le taux d'ensemencement minimal qui permette d'obtenir une filtrabilité suffisante de la suspension. Il pourrait également être intéressant d'étudier l'amorçage de la précipitation non plus avec des semences commerciales mais avec des précipités provenant de l'opération précédente. L'un des enjeux qui en découle est que les propriétés morphologiques des particules (taille des particules, surface spécifique) s'en trouveraient modifiées au risque de ne pas présenter la même efficacité que les semences commerciales. Sur le plan industriel, à moyen terme, une attention particulière pourrait également être apportée à : la géométrie des réacteurs, aux types de mélangeurs (macro et micro mélange) et aux dispositifs d'ajout des réactifs (simple jet ou double jet), au passage en mode continu plutôt qu'en batch, ainsi qu'aux techniques de lavage des précipités.

Dans le cadre d'un dimensionnement à plus long terme du procédé de recyclage de batteries Ni-MH, outre les considérations économiques, il serait intéressant d'effectuer une étude

plus globale de l'impact environnemental du traitement hydrométallurgique dans son ensemble : calcul de la puissance consommée pour chauffer la cuve lors des étapes de lixiviation et de précipitation, calcul de la puissance dissipée pour la mise en suspension des particules, détermination des quantités d'intrants chimiques, étude d'une possible recirculation des eaux mères afin de réduire la consommation en eau du procédé, … Les résultats de cette étude permettraient notamment d'alimenter des modèles d'Analyse de Cycle de Vie (ACV) afin de préciser l'impact écologique et environnemental, à plus grande échelle, du recyclage de batteries Ni-MH par rapport à l'extraction primaire des métaux qu'elles contiennent.

ANNEXES

ANNEXE I. PRINCIPES DE FONCTIONNEMENT DES TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

ANNEXE I.1 Granulométrie

La technique de granulométrie par diffraction laser repose sur la théorie de diffusion de la lumière de Mie pour calculer la distribution granulométrique de particules. En effet, lorsqu'un faisceau de lumière traverse un échantillon de particules dispersées, l'angle de diffraction et l'intensité du rayonnement diffracté dépendent de la taille des particules (Figure A.1). D'après les hypothèses de Mie, la taille calculée correspond au diamètre d'une particule sphérique équivalente en volume, non poreuse et opaque. La distribution granulométrique des particules est donc généralement exprimée en % volumique. La dispersion des particules au sein de la cellule de mesure a été effectuée par deux dispositifs : soit par « voie humide » dans de l'eau déminéralisée permettant d'injecter la poudre sous forme de suspension, soir par « voie sèche ». La limite de détection est de 0.4 µm, et des particules ayant des diamètres pouvant aller jusqu'à plusieurs millimètres peuvent être mesurées.

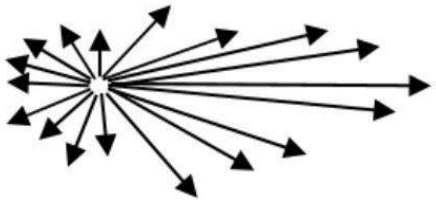


Figure A.1 Théorie de la diffusion de la lumière de Mie pour des particules sphériques [185]

ANNEXE I.2 Morphologie

L'analyse d'images statiques automatisée permet de mesurer des dimensions caractéristiques de la forme des particules allant de 0.5 µm à quelques millimètres. Les poudres sèches sont dispersées sur une lame de verre éclairée par une source de lumière, et des analyses statistiquement représentatives sont effectuées sur des centaines de milliers de particules pour chaque mesure. Pour rendre compte de la morphologie des particules, différents facteurs de forme existent tels que le diamètre du cercle équivalent, la circularité, la convexité ou encore l'élongation. Dans cette étude, nous avons retenu le diamètre du cercle équivalent ainsi que la circularité, qui sont définis par :

- Le diamètre du cercle équivalent correspond au diamètre du cercle ayant la même surface que la surface de la particule analysée ;
- La circularité est définie comme égale à $P^2/4\pi S$ avec P le périmètre de la particule analysée et S sa surface. Pour un cercle, la circularité est égale à l'unité donc $0 < c < 1$.

ANNEXE I.3 Surface spécifique

Il est possible d'évaluer la surface spécifique d'un ensemble de particules à l'aide de méthodes basées sur les phénomènes d'adsorption de gaz. Ces dernières consistent à mesurer la quantité d'une monocouche de gaz adsorbée à la surface d'un échantillon de masse connue, à une température donnée et pour une gamme de pressions d'équilibre. Dans notre étude, le gaz utilisé est de l'azote $N_{2(g)}$. Des mesures successives de pressions d'équilibre ainsi que l'équation de *Brunauer, Emmett et Teller* (BET) permettent de définir expérimentalement l'isotherme d'adsorption du matériau. Le traitement analytique de cet isotherme permet d'en déduire l'aire de la monocouche de gaz adsorbée et donc la surface spécifique de l'échantillon.

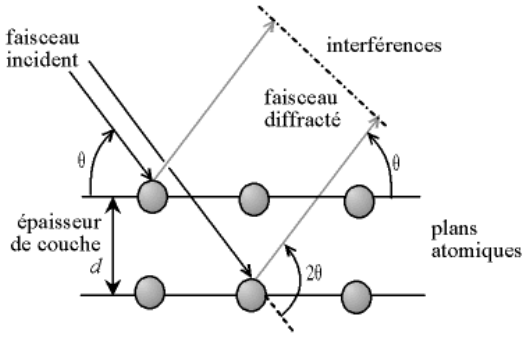
Au préalable et pour être certain de mesurer une réelle surface spécifique, il est nécessaire de dégazer l'échantillon sous vide à une température appropriée, sans pour autant dégrader l'échantillon. Cette température de traitement peut être déterminée par analyse thermogravimétrique (ATG), technique qui permet de suivre l'évolution de la perte de masse de l'échantillon lorsqu'il est chauffé et soumis à une rampe de température donnée.

ANNEXE I.4 Pycnométrie

La masse volumique d'une poudre de masse connue à une température donnée peut être déterminée à l'aide d'un pycnomètre à gaz. Le principe de cette technique consiste à injecter un gaz dans une enceinte de référence à une pression donnée, puis de détendre ce gaz dans une enceinte contenant l'échantillon et de mesurer la nouvelle pression. Dans notre étude, le gaz utilisé est de l'hélium car il peut pénétrer dans les porosités des particules en raison de son faible diamètre atomique. Le volume réellement occupé par la poudre peut alors être déterminé.

ANNEXE I.5 DRX sur poudre

L'analyse par diffraction des rayons-X sur poudre permet d'identifier la nature des phases cristallines présentes, de manière qualitative et semi-quantitative ; les phases amorphes ne peuvent pas être détectées, ainsi que les phases cristallines minoritaires (2-3%). Lorsque les atomes de l'échantillon sont organisés suivant des plans cristallins, le faisceau monochromatique de rayons-X diffusé à des angles spécifiques est diffracté suivant la loi de Bragg (Figure A.2). Le faisceau monochromatique est balayé dans une gamme d'angles ($20° < 2\theta < 80°$) et le signal est obtenu sous forme de diffractogramme qui retrace l'intensité de pics des plans diffractant en fonction de l'angle du faisceau. Le diffractogramme est comparé à une base de données d'échantillons cristallins pour déterminer qualitativement les phases en présence, et permet également de déterminer les paramètres de maille des phases cristallines identifiées.



Loi de Bragg
$\lambda * n = 2 * d * \sin(\theta)$

Figure A.2 Loi de Bragg permettant de déterminer la nature des plans diffractant lors d'analyses DRX

ANNEXE I.6 ICP-OES

La spectrométrie à plasma induit (*Inductively Coupled Plasma* ou ICP) permet de quantifier les concentrations massiques d'éléments en solution. Cette technique présente l'avantage de pouvoir doser rapidement et simultanément de nombreux éléments (seuls les éléments H, C, O, N et les halogènes ne peuvent pas être dosés) dans une gamme allant du ppt (partie par trillion) au pourcentage massique.

Il est nécessaire de solubiliser d'abord les échantillons solides, généralement par digestion acide avec ou sans assistance par micro-onde. Ensuite, la solution est vaporisée à l'aide d'un nébuliseur au cœur d'un plasma induit à une température suffisamment élevée pour que tous les éléments à analyser aient subit une atomisation, ionisation et une excitation thermique. Le gaz utilisé pour générer le plasma est habituellement de l'Argon, mais de l'azote ou de l'Hélium peuvent également être utilisés en fonction des éléments recherchés. Ce type de spectrométrie repose sur l'analyse de la lumière émise par les ions lorsqu'ils quittent leur état d'excitation thermique. Etant donné que chaque élément émet de la lumière à des longueurs d'onde caractéristiques, le faisceau émis par l'excitation de l'échantillon est séparé par un ou plusieurs monochromateurs et les longueurs d'onde sont mesurées par un spectromètre d'émission optique (OES). L'analyse du signal peut être effectuée par visée radiale ou axiale, cette dernière offrant un meilleur rapport signal sur bruit. Une calibration préalable permet d'obtenir des mesures quantitatives.

Les interférences physiques et optiques représentent les principales difficultés rencontrées lors d'analyses ICP-OES. Les interférences physiques sont engendrées lorsque qu'une solution est chargée en sels dissous. Pour s'en affranchir, les étalons sont généralement préparés dans une matrice qui reconstitue celle de l'échantillon. Les interférences optiques sont causées par le fait que plusieurs éléments peuvent émettre aux mêmes longueurs d'onde, auquel cas une analyse sur plusieurs longueurs d'onde est à privilégier pour plus de cohérence. Un étalonnage interne permet également de s'affranchir d'une dérive instrumentale.

ANNEXE I.7 Analyse élémentaire

Des techniques d'analyses élémentaires permettent le dosage de teneurs massiques centésimales en carbone, hydrogène, oxygène, azote et soufre au sein d'échantillons solides. Dans le cas du dosage du taux de carbone, l'échantillon est placé dans un creuset et subi une combustion sous oxygène pur (combustion flash) pour être transformé en gaz tels que CO_2, H_2O et N_2. Les autres éléments sont retenus par des réactifs dans le tube de combustion. Les gaz résultant sont transportés par l'oxygène puis séparés sur colonne chromatographique couplée à un détecteur catharométrique qui permet de déterminer le taux de carbone en fonction de la conductivité thermique des gaz. Dans le cas du dosage du taux d'oxygène, on procède à la fusion de l'échantillon sous hélium. L'échantillon est placé dans un creuset en graphite inséré dans un four à électrode, puis l'application d'un courant permet d'augmenter la température du creuset jusqu'à 2500 °C par effet Joule. Le gaz libéré est transporté à l'aide au gaz vecteur jusqu'au détecteur et l'oxygène est dosé via l'absorption infra-rouge de CO_2. Dans les deux cas, les prises d'essais sont d'environ 0.1g ;

ANNEXE II. MODLEISATION THERMOCINETIQUE DE LA LIXIVIATION

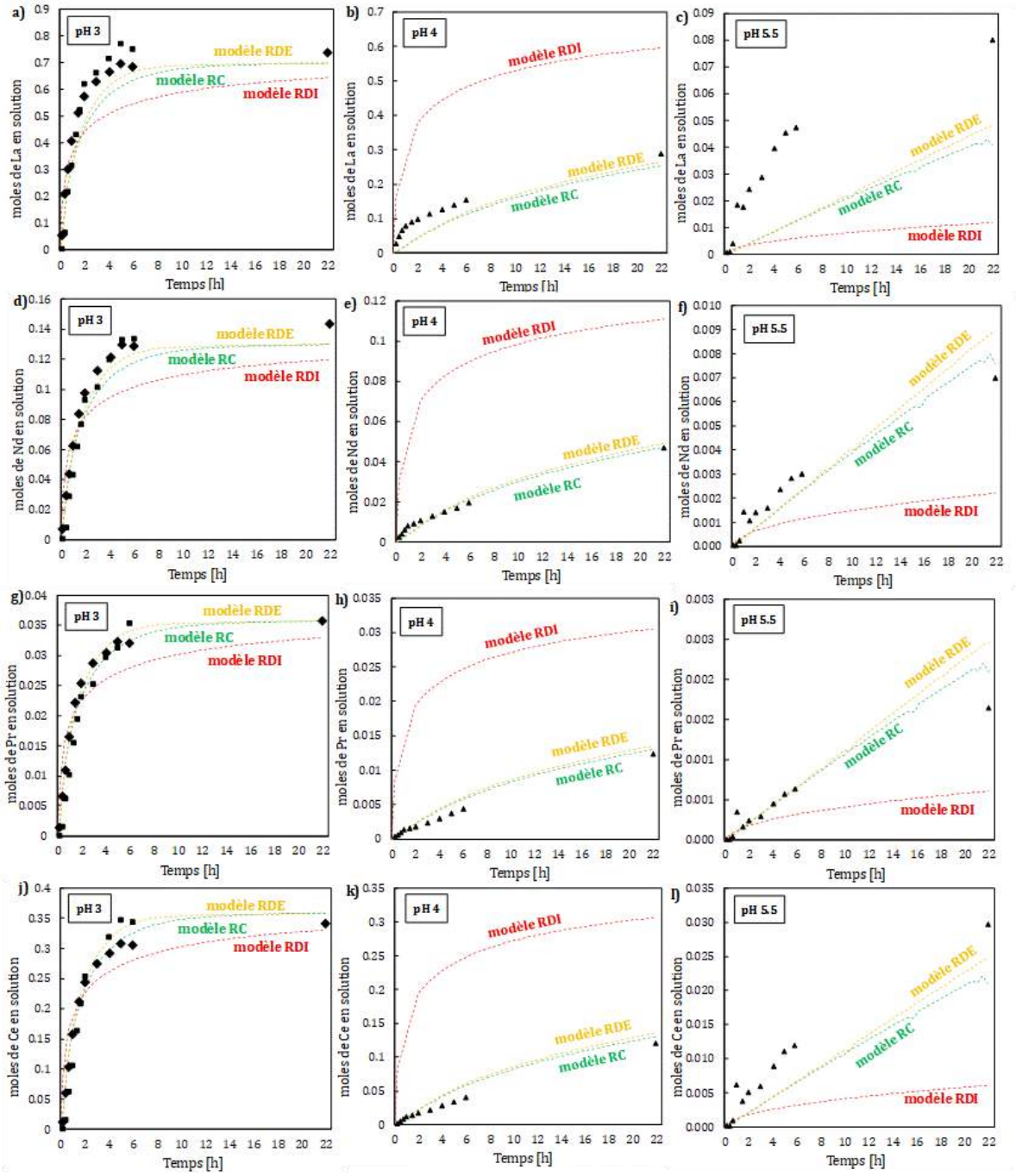


Figure A.3 Modélisation de la lixiviation de (a – c) La, (d – f) Nd, (g – i) Pr et (j – l) Ce contenus dans la fraction 0 – 100 µm de la Black Mass issue de batteries cylindriques, en milieu HCl-H_2O à 40 °C en fonction du pH (3 < pH < 5.5) selon le régime cinétique contrôlé par la réaction chimique (RC, vert), par la diffusion dans la couche de transfert externe (RDE, jaune) ou par la diffusion dans la couche de transfert interne (RDI, rouge).

R^2		Conditions opératoires de la lixiviation		
		pH 3 / 40 °C	**pH 4 / 40 °C**	**pH 5.5 / 40 °C**
Régime chimique	La	0.7271	0.5042	-0.1116
	Nd	0.9116	0.9582	0.6963
	Ce	0.9549	0.9288	0.8862
	Pr	0.9723	0.9504	0.8746
Régime de diffusion interne	La	0.5685	-13.1162	-1.1469
	Nd	0.7774	-23.5744	-0.2511
	Ce	0.7156	-19.8877	0.0262
	Pr	0.7847	-22.2001	0.3173
Régime de diffusion externe	La	0.8020	0.4997	-0.0142
	Nd	0.9665	0.9093	0.7750
	Ce	0.9543	0.9437	0.8028
	Pr	0.9864	0.9337	0.6548

*Tableau A 1 Coefficients de détermination R^2 associés aux courbes de la Figure A.*3 *et calculés selon l'équation (2.16) détaillée au Chapitre II.*

ANNEXE III. ETUDE DU PROCEDE DE PRECIPITATION

Ratio molaire (Na:TRs)	Temp.	Proportion de l'élément restant en solution à la fin de l'essai [%]					
		Al	Co	Fe	Mn	Ni	Zn
(0.8:1)	60 °C	94.6	97.4	98.1	97.0	96.0	95.0
(1.7:1)	60 °C	97.2	99.3	96.2	96.7	95.5	91.1
(3.2:1)	60 °C	95.6	99.2	98.7	98.4	98.6	98.3
(3.2:1)	40 °C	96.1	94.4	92.6	94.5	96.4	94.6
(3.2:1)	25 °C	95.5	97.7	96.0	97.0	99.0	96.6

Tableau A 2 Proportion des éléments métalliques autre que les Terres Rares restant en solution à la fin des essais de précipitation des Terres Rares (durée totale des périodes « semi-batch » et « batch » = 1 h) réalisés à 60 °C et pour différents ratios molaires (Na:TRs), par ajout d'une solution de Na_2SO_4 (débit d'ajout = 7 g/min).

RÉFÉRENCES

[1] G. A. Blengini *et al.*, "Study on the EU's list of Critical Raw Materials - Final Report," European Commission, 2020.

[2] Deloitte Sustainability, British Geological Survey, Bureau des Recherches Géologiques et Minières, and Netherlands Organization for Applied S.cientific Research, "Study on the review of the list of Critical Raw Materials," Brussels, Belgium, 2017.

[3] C. Pillot, "The Rechargeable Battery Market and Main Trends 2016-2025," in *Advanced Automotive Battery Conference*, 2017.

[4] E. Drezet, "Des matériaux critiques pour l'Union Européenne," 2016. [Online]. Available: https://ecoinfo.cnrs.fr/2015/10/14/2-des-materiaux-critiques-pour-lunion-europeenne/. [Accessed: 04-May-2018].

[5] Commission Européenne, "Résilience des matières premières critiques: la voie à suivre pour un renforcement de la sécurité et de la durabilité," Bruxelles, 2020.

[6] Nickel Institute, "Le nickel: essentiel aujourd'hui, essentiel demain," 2018. [Online]. Available: https://www.nickelinstitute.org/~/media/Files/MediaCenter/NiEssentials/Ni_Essentials_FR_web.ashx?la=en. [Accessed: 04-May-2018].

[7] V. Monier *et al.*, "Piles et accumulateurs: rapport anuel," ADEME, Angers, 2017.

[8] O. Kergaravat, A. Deprouw, B. Berthoux, and A.-C. Reinstadler, "Rapport annuel Piles et accumulateurs," ADEME, Angers, 2018.

[9] V. Monier, V. Escalon, L. Cassowitz, F. Massari, and A. Deprouw, "Etude du potentiel de recyclage de certains métaux rares - Partie 1," 2010.

[10] B. Chabanel, "L'empreinte matérielle de l'économie : quels enjeux de soutenabilité ?," 2016.

[11] C. Pillot, "The Rechargeable Battery Market and Main Trends 2014-2025," in *Advanced Automotive Battery Conference*, 2016.

[12] P. Subir, "Understanding the material science of battery we use every day." [Online]. Available: http://www.tsijournals.com/articles/understanding-the-material-science-of-battery-we-use-everyday.html. [Accessed: 27-Apr-2018].

[13] S. Blanchin, "Batteries nickel-métal-hydrure (Ni-MH) - Technologie, applications et enjeux," *Techniques de l'Ingénieur*, vol. 33, no. BE8621 v1, 2019.

[14] G. Caillon, "Accumulateurs portables," *Techniques de l'Ingénieur*, vol. E 2140, no. 0, pp. 1–34, 1997.

[15] L. Pietrelli, B. Bellomo, D. Fontana, and M. Montereali, "Characterization and leaching of NiCd and NiMH spent batteries for the recovery of metals," *Waste Manag.*, vol. 25, no. 2 SPEC. ISS., pp. 221–226, 2005.

[16] P. Bernard and M. Lippert, *Nickel-Cadmium and Nickel-Metal Hydride Battery Energy Storage*. Elsevier B.V., 2015.

[17] K. Larsson, C. Ekberg, and A. Ødegaard-Jensen, "Dissolution and characterization of HEV NiMH batteries," *Waste Manag.*, vol. 33, no. 3, pp. 689–698, 2013.

[18] D. S. Hall, D. J. Lockwood, C. Bock, B. R. Macdougall, and D. J. Lockwood, "Nickel hydroxides and related materials : a review of their structures, synthesis and properties," in *Royal*

Society, 2014.

[19] J. Ricknell, “Recovery of valuable metals from spent HEV NiMH battery leach solutions,” M.S. thesis, Dept. Chem. Eng., KTH Royal Insitute of Technology, Stockholm, Sweden, 2017.

[20] K. Young, B. Chao, Y. Liu, and J. Nei, “Microstructures of the oxides on the activated AB2 and AB5 metal hydride alloys surface,” *J. Alloys Compd.*, vol. 606, pp. 97–104, 2014.

[21] M. Buchert, “Life Cycle Assessment (LCA) of nickel metal hydride batteries for HEV application,” Institute For Applied Ecology, Basel, 2010.

[22] K. Binnemans *et al.*, “Recycling of rare earths: A critical review,” *J. Clean. Prod.*, vol. 51, pp. 1–22, 2013.

[23] C. Glaize and S. Genies, "Chaptre 7: Nickel-Metal Hydride Batteries," in *Lead and Nickel Electrochemical Batteries*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons Inc., 2013, pp. 251 - 271.

[24] B. Mavis, “Homogeneous precipitation of nickel hydroxide powders,” Ph.D. dissertation, Dept. Materials Science and Engineering, Iowa State University, Ames, Iowa, 2003.

[25] P. Leblanc, B. Knosp, C. Jordy, and P. Blanchard, “Mechanism of alloy corrosion and consequences on sealed nickel-metal hydride battery performance,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 145, no. 3, pp. 860–863, 1998.

[26] D. Bertuol, J. Tenorio, and A. Bernardes, “Spent NiMH batteries : Characterization and metal recovery through mechanical processing,” *J. Power Sources*, vol. 160, pp. 1465–1470, 2006.

[27] H. Wang and B. Friedrich, “Development of a highly efficient hydrometallurgical recycling process for automotive Li-ion batteries,” *J. Sustain. Metall.*, pp. 168–178, 2015.

[28] S. P. Barik, G. Prabaharan, and L. Kumar, “Leaching and separation of Co and Mn from electrode materials of spent lithium-ion batteries using hydrochloric acid: laboratory and pilot scale study,” *J. Clean. Prod.*, vol. 147, pp. 37–43, 2017.

[29] A. Chmielarz and K. Becker, “Recycling of Ni-MH and Li-ion batteries,” in *PROMETIA 5th Scientific Seminar*, 2018.

[30] J. Nan, D. Han, M. Yang, and M. Cui, “Dismantling, Recovery, and Reuse of Spent Nickel–Metal Hydride Batteries,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 153, no. 1, p. A101, 2006.

[31] A. R. Alonso, E. A. Perez, G. T. Lapidus, and Rosa Maria Luna-Sanchez, “Hydrometallurgical process for rare earth elements recovery from spent Ni-MH batteries,” *Hydrometallurgy*, vol. 1, no. 3, pp. 277–289, 2014.

[32] A. Porvali, S. Ojanen, B. P. Wilson, R. Serna-Guerrero, and M. Lundström, “Nickel Metal Hydride Battery Waste: Mechano-hydrometallurgical Experimental Study on Recycling Aspects,” *J. Sustain. Metall.*, vol. 6, no. 1, pp. 78–90, 2020.

[33] B. Ebin, M. Petranikova, and C. Ekberg, “Physical separation, mechanical enrichment and recycling-oriented characterization of spent NiMH batteries,” *J. Mater. Cycles Waste Manag.*, 2018.

[34] K. Huang, J. Li, and Z. Xu, “Enhancement of the recycling of waste Ni-Cd and Ni-MH batteries by mechanical treatment,” *Waste Manag.*, vol. 31, no. 6, pp. 1292–1299, 2011.

[35] M. Petranikova, I. Herdzik-Koniecko, B. M. Steenari, and C. Ekberg, “Hydrometallurgical processes for recovery of valuable and critical metals from spent car NiMH batteries optimized in a pilot plant scale,” *Hydrometallurgy*, vol. 171, no. May, pp. 128–141, 2017.

[36] F. Holmberg, “Recycling of nickel metal hydride (NiMH) batteries: characterization and recovery of nickel, AB_5 alloy and cobalt,” M.S. thesis, Dept. Chemistry and Chemical

Engineering, Chalmers University of Technology, Gothenburg, Sweden, 2017.

[37] V. Innocenzi and F. Vegliò, "Recovery of rare earths and base metals from spent nickel-metal hydride batteries by sequential sulphuric acid leaching and selective precipitations," *J. Power Sources*, vol. 211, pp. 184–191, 2012.

[38] F. Liu, C. Peng, A. Porvali, Z. Wang, B. Wilson, and M. Lundström, "Synergestic recovery of valuable metals from spent NiMH and Li-ion batteries," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2019.

[39] P. Meshram, B. D. Pandey, and T. R. Mankhand, "Process optimization and kinetics for leaching of rare earth metals from the spent Ni-metal hydride batteries," *Waste Manag.*, vol. 51, pp. 196–203, 2016.

[40] P. Meshram, B. D. Pandey, and T. R. Mankhand, "Leaching of base metals from spent Ni-metal hydride batteries with emphasis on kinetics and characterization," *Hydrometallurgy*, vol. 158, pp. 172–179, 2015.

[41] L. Li, S. Xu, Z. Ju, and F. Wu, "Recovery of Ni, Co and rare earths from spent Ni-metal hydride batteries and preparation of spherical Ni(OH)2," *Hydrometallurgy*, vol. 100, no. 1–2, pp. 41–46, 2009.

[42] M. A. Rabah, F. E. Farghaly, and M. A. Abd-El Motaleb, "Recovery of nickel, cobalt and some salts from spent Ni-MH batteries," *Waste Manag.*, vol. 28, no. 7, pp. 1159–1167, 2008.

[43] L. Pietrelli, B. Bellomo, D. Fontana, and M. R. Montereali, "Rare earths recovery from NiMH spent batteries," *Hydrometallurgy*, vol. 66, no. 1–3, pp. 135–139, 2002.

[44] L. E. O. C. Rodrigues and M. B. Mansur, "Hydrometallurgical separation of rare earth elements, cobalt and nickel from spent nickel-metal-hydride batteries," *J. Power Sources*, vol. 195, no. 11, pp. 3735–3741, 2010.

[45] D. A. Bertuol, A. M. Bernardes, and J. A. S. Tenório, "Spent NiMH batteries-The role of selective precipitation in the recovery of valuable metals," *J. Power Sources*, vol. 193, no. 2, pp. 914–923, 2009.

[46] P. Zhang, T. Yokoyama, O. Itabashi, Y. Wakui, T. M. Suzuki, and K. Inoue, "Recovery of metal values from spent nickel-metal hydride rechargeable batteries," *J. Power Sources*, vol. 77, no. 2, pp. 116–122, 1999.

[47] C. Liu, Y. Deng, J. Chen, D. Zou, and W. Su, "Integrated Process to Recover NiMH Battery Anode Alloy with Selective Leaching and Multistage Extraction," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 56, no. 26, pp. 7551–7558, 2017.

[48] A. Porvali, B. P. Wilson, and M. Lundström, "Lanthanide-alkali double sulfate precipitation from strong sulfuric acid NiMH battery waste leachate," *Waste Manag.*, no. October, 2017.

[49] A. Fernandes, J. C. Afonso, and A. J. B. Dutra, "Separation of nickel(II), cobalt(II) and lanthanides from spent Ni-MH batteries by hydrochloric acid leaching, solvent extraction and precipitation," *Hydrometallurgy*, vol. 133, pp. 37–43, 2013.

[50] P. Zhang, T. Yokoyama, O. Itabashi, Y. Wakui, T. M. Suzuki, and K. Inoue, "Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent nickel-metal hydride batteries," *Hydrometallurgy*, vol. 50, pp. 61–75, 1998.

[51] X. Yang, J. Zhang, and X. Fang, "Rare earth element recycling from waste nickel-metal hydride batteries," *J. Hazard. Mater.*, vol. 279, pp. 384–388, 2014.

[52] A. Bellefleur, "Cinétique de réaction et solubilité des produits de corrosion dans les conditions physico-chimiques du circuit primaire des réacteurs à eau sous pression (REP)," Ph.D. dissertation, Dept. Géochimie Energie Hydrochimie, Université de Toulouse,

Toulouse, France, 2012.

[53] G. E. B. Jr and V. Henrich, "Metal Oxide Surfaces and Their Interactions with Aqueous Solutions and Microbial Organisms," *Chem. Rev.*, vol. 99, no. 1, 1999.

[54] F. K. Crundwell, "The mechanism of dissolution of minerals in acidic and alkaline solutions: Part III. Application to oxide, hydroxide and sulfide minerals," *Hydrometallurgy*, vol. 149, pp. 71–81, 2014.

[55] E. Santos, P. Hindelang, P. Quaino, E. N. Schulz, G. Soldano, and W. Schmickler, "Hydrogen Electrocatalysis on Single Crystals and on Nanostructured Electrodes," *ChemPhysChem*, no. 1, pp. 2274–2279, 2011.

[56] E. E. A. El Aal *et al.*, "Inhibition of the hydrogen evolution reaction on nickel in acidic chloride solutions," *Anti-corrosion Methods Mater.*, vol. 48, no. 3, pp. 181–188, 2001.

[57] M. Rojas, C. L. Fan, and H. J. Miao, "Characterization of hydrogen evolution on cobalt dectrodeposits in water electrolysis," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 22, pp. 1135–1141, 1992.

[58] E. E. A. El Aal, W. Zakria, A. Diab, and S. M. A. El Haleem, "Anodic Dissolution of Nickel in Acidic Chloride Solutions," *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 12, no. August 2002, pp. 172–178, 2003.

[59] M. L. Kronenberg, J. C. Banter, E. Yeager, and F. Hovorka, "The electrochemistry of nickel : anodic polarization of nickel," *J. Electrochem. Soc.*, pp. 1007–1013, 1963.

[60] A. Bengali and K. Nobe, "Electrodissolution Kinetics of Nickel in Concentrated Acidic Chloride Solutions," vol. 181, no. 1959, pp. 1118–1123, 1979.

[61] R. C. V Piatti and J. J. Podesta, "The electrochemical kinetic behaviour of nickel in acid aqueous solutions containing chloride and perchlorate ions," *Electrochim. Acta*, vol. 14, no. April 1968, pp. 541–560, 1969.

[62] N. Tzanetakis and K. Scott, "Recycling of nickel-metal hydride batteries: dissolution and solvent extraction of metals," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 79, no. 9, pp. 919–926, 2004.

[63] S. Luidold and H. Antrekowitsch, "Recovery of rare earth metals from waste material by leaching in non-oxidizing acid and by precipitation using sulphates," EP 2 444 507 B1, 2012.

[64] P. Blanc and S. Gaboreau, "Thermoddem : Sélection de propriétés thermodynamiques pour les principales espèces aqueuses et minérales porteuses de nickel," Bureau des Ressources Géologiques et Minières, France, RP-61871-FR, 2013.

[65] G. Das *et al.*, "Rare earth sulfates in aqueous systems : Thermodynamic modeling of binary and multicomponent systems over wide concentration and temperature ranges," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 131, pp. 49–79, 2019.

[66] D. S. Todorovsky, M. M. Milanova, N. L. Minkova, and C. Balarev, "Solubility of some lanthanide sulfates in polycomponent systems containing H2SO4," *Monatschefte für Chemie*, vol. 124, pp. 673–679, 1993.

[67] A. N. Zelikman, O. E. Krein, and G. V Samsonov, *Metallurgy of rare metals*, 2nd ed. 1964.

[68] E. P. Lokshin, O. A. Tareeva, K. G. Ivlev, and T. G. Kashulina, "Solubility of double alkali metal (Na,K) rare-earth (La,Ce) sulfates in sulfuric-phosphoric acid solutions at 20°C," *Russ. J. Appl. Chem.*, vol. 78, no. 7, pp. 1058–1063, 2005.

[69] G. Das, M. M. Lencka, A. Eslamimanesh, A. Anderko, and R. E. Riman, "Rare-earth elements in aqueous chloride systems: Thermodynamic modeling of binary and multicomponent

systems in wide concentration ranges," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 452, pp. 16–57, 2017.

[70] X. Meng and K. N. Han, "The Principles and Applications of Ammonia Leaching of Metals — A Review," *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.*, vol. 16, pp. 23–61, 1996.

[71] H. Wang *et al.*, "Recovery of lithium, nickel, and cobalt from spent lithium-ion battery powders by selective ammonia leaching and an adsorption separation system," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 5, no. 12, pp. 11489–11495, 2017.

[72] X. Zheng *et al.*, "Spent lithium-ion battery recycling – Reductive ammonia leaching of metals from cathode scrap by sodium sulphite," *Waste Manag.*, vol. 60, pp. 680–688, 2017.

[73] T. Kanamori, M. Matsuda, and M. Miyake, "Recovery of rare metal compounds from nickel-metal hydride battery waste and their application to CH4 dry reforming catalyst," *J. Hazard. Mater.*, vol. 169, pp. 240–245, 2009.

[74] Société ERAMET, "Métallurgie du nickel," *Techniques de l'Ingénieur*, vol. M 2250, no. 1, pp. 1–36, 1996.

[75] M. Joulié, "Mécanismes de dissolution de matériaux actifs d'électrodes de type $LiNi_{0.3}Mn_{0.3}Co_{0.3}O_2$ d'accumulateurs Li-ion en vue de leur recyclage," Ph.D. dissertation, Dept. Chimie Séparative Matériaux et Procédés, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, Montpellier, France, 2015.

[76] M. Andrieu, "Etude cinétique de la nucléation et de la croissance cristalline au cours de la précipitation oxalique dans l'industrie nucléaire," Ph.D. dissertation, Institut National Polytechnique de Lorraine, Vandoeuvre-les-Nancy, France, 1999.

[77] J. W. Mullin, *Crystallization*, 3rd ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1993.

[78] C. E. Calmanovici, "Contribution à l'étude des phénomènes de dissolution et de cristallisation du procédé dihydrate de production d'acide phosphorique," Ph.D. dissertation, Dept. Génie des Procédés, Institut National Polytechnique de Toulouse, Toulouse, France 1994.

[79] J. W. Mullin, *Crystallization*, 4th ed. Butterworth-Heinemann, 2001.

[80] N. K. Ahn, H. W. Shim, D. W. Kim, and B. Swain, "Valorization of waste NiMH battery through recovery of critical rare earth metal: A simple recycling process for the circular economy," *Waste Manag.*, vol. 104, pp. 254–261, 2020.

[81] J. Nan, D. Han, M. Yang, M. Cui, and X. Hou, "Recovery of metal values from a mixture of spent lithium-ion batteries and nickel-metal hydride batteries," *Hydrometallurgy*, vol. 84, no. 1–2, pp. 75–80, 2006.

[82] F. Xie, T. An, D. Dreisinger, and F. Doyle, "A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions," *Miner. Eng.*, vol. 56, pp. 10–28, 2014.

[83] P. Meshram and Abhilash, "Recovery and Recycling of Cerium from Primary and Secondary Resources- a Critical Review," *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.*, pp. 1–32, 2019.

[84] A. Porvali, V. Agarwal, and M. Lundström, "REE (III) recovery from spent NiMH batteries as REE double sulfates and their simultaneous hydrolysis and wet-oxidation," *Waste Manag.*, vol. 107, pp. 66–73, 2020.

[85] C. Sist, "Precipitation of nickel hydroxide from sulphate solutions using supersaturation control," Ph.D. dissertation, Dept. of Mining Metals and Materials Engineering, McGill University, Montreal, Canada, 2004.

[86] J. Monhemius, "Precipitation diagrams for metal hydroxides, sulphides, arsenates and

phosphates," *Trans. Instituion Min. Metall.*, vol. 86, 1977.

[87] J. Vaughan and W. Hawker, "Chemical aspects of mixed nickel-cobalt hydroxide precipitation and refining," 2016, no. January.

[88] T. N. Ramesh and P. V. Kamath, "Synthesis of nickel hydroxide : effect of precipitation conditions on phase selectivity and structural disorder," *J. Power Sources*, vol. 156, pp. 655–661, 2006.

[89] S. LeBihan and M. Figlarz, "Evolution thermique d'un hydroxyde de nickel lamellaire mal organisé avec des molécules d'eau en insertion entre les feuillets," *Therm*, vol. 6, pp. 319–326, 1973.

[90] S. LeBihan and M. Figlarz, "Croissance de l'hydroxyde de nickel Ni(OH)2 à partir d'un hydroxyde de nickel turbostratique," *J. Cryst. Growth*, vol. 13, pp. 458–461, 1972.

[91] C. Faure and C. Delmas, "Characterization of a turbostratic alpha-nickel hydroxide quantitatively obtained from an NiSO4 solution," *J. Power Sources*, vol. 35, pp. 279–290, 1991.

[92] C. Coudun, "Effets du dodécylsulfate sur la précipitation d'hydroxydes de nickel," Ph.D. dissertation, Dept. Génie des Procédés, Ecole des Mines de Paris, Paris, France 2006.

[93] C. Sist and G. P. Demopoulos, "Nickel hydroxide precipitation from aqueous sulfate media," *Extr. Metall.*, vol. 55, no. 8, pp. 42–46, 2003.

[94] M. Joulié, R. Laucournet, and E. Billy, "Hydrometallurgical process for the recovery of high value metals from spent lithium nickel cobalt aluminum oxide based lithium-ion batteries," *J. Power Sources*, vol. 247, pp. 551–555, 2014.

[95] K. Byrne, W. Hawker, and J. Vaughan, "Effect of key parameters on the selective acid leach of nickel from mixed nickel-cobalt hydroxide," *AIP Conf. Proc.*, vol. 1805, 2017.

[96] C. Williams, W. Hawker, and J. W. Vaughan, "Selective leaching of nickel from mixed nickel cobalt hydroxide precipitate," *Hydrometallurgy*, vol. 138, pp. 84–92, 2013.

[97] S. H. Joo, J. Kang, K. Woong, and S. M. Shin, "Production of chemical manganese dioxide from lithium ion battery ternary cathodic material by selective oxidative precipitation of manganese," *Mater. Trans.*, vol. 54, no. 5, pp. 844–849, 2013.

[98] V. K. Jha and M. Miyake, "Recovery of Nickel Oxide from Primary-type Portable Spent Battery : an Experimental Strategy," *Nepal J. Sci. Technol.*, vol. 12, pp. 193–200, 2011.

[99] K. Funakoshi, S. Yoshizawa, and M. Matsuoka, "Continuous precipitation of nickel hydroxide by addition of ammonium ions," *Cryst. Growth Des.*, vol. 16, pp. 1824–1828, 2016.

[100] A. Buteri, "Etude de l'endommagement en fatigue d'alliages d'aluminium brasés pour échangeurs thermiques," Ph.D. dissertation, Dept. Matériaux, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Lyon, France, 2014.

[101] N. C. Wilson and C. M. MacRae, "An automated hybrid clustering technique applied to spectral data sets," *Microsc. Microanal.*, vol. 11, no. S02, pp. 434–435, 2005.

[102] P. K. Carpenter, B. L. Jolliff, and J. J. Donovan, "Compositional mapping by EPMA and μXRF," *Microsc. Microanal.*, vol. 20, no. 3, pp. 710–711, 2014.

[103] A. K. Maloy and A. H. Treiman, "Evaluation of image classification routines for determining modal mineralogy of rocks from X-ray maps," *Am. Mineral.*, vol. 92, pp. 1781–1788, 2007.

[104] O. Geoffroy, "Physique des matériaux magnétiques," *Techniques de l'Ingénieur*, no. D2080 v1, 2015.

[105] Joint Committee For Guides In Metrology, "Evaluation of measurement data — Guide to the expression of uncertainty in measurement," *Int. Organ. Stand. Geneva ISBN*, vol. 50, no. September, p. 134, 2008.

[106] T. N. Zwietering, "Suspending of solid particles in liquid by agitators," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 9, pp. 244–253, 1968.

[107] P. Bharmoria, P. S. Gehlot, H. Gupta, and A. Kumar, "Temperature-dependent solubility transition of Na2SO4 in water and the effect of NaCl therein: Solution structures and salt water dynamics," *J. Phys. Chem. B*, vol. 118, no. 44, pp. 12734–12742, 2014.

[108] A. Lewis, M. Seckler, H. Kramer, and G. van Rosmal, *Industrial crystallization: Fundamentals and Applications*, England: Cambridge University Press, 2015.

[109] C. W. Bale *et al.*, "FactSage thermochemical software and databases, 2010-2016," *Calphad Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.*, vol. 54, pp. 35–53, 2016.

[110] P. Wang, A. Anderko, and R. D. Young, "A speciation-based model for mixed-solvent electrolyte systems," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 203, no. 1–2, pp. 141–176, 2002.

[111] P. Wang, R. D. Springer, A. Anderko, and R. D. Young, "Modeling phase equilibria and speciation in mixed-solvent electrolyte systems," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 222–223, pp. 11–17, 2004.

[112] T. Fanghänel, "Application of Pitzer's ino-interaction approach for the calculation of excess properties of trace radionuclides in electrolyte solutions," in *The Use of Thermodynamic Databases in Performance Assessment*, 2001, pp. 45–49.

[113] D. L. Parkhurst and C. A. J. Appelo, *PHREEQC (Version 3) - A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations*, vol. 6. 2013.

[114] P. Blanc *et al.*, "Thermoddem : A geochemical database focused on low temperature water / rock interactions and waste materials," *Appl. Geochemistry*, vol. 27, no. 10, pp. 2107–2116, 2012.

[115] L. Merli, B. Lambert, and J. Fuger, "Thermochemistry of lanthanum, neodymium, samarium and americium trihydroxides and their relation to the corresponding hydroxycarbonates," *J. Nucl. Mater.*, vol. 247, pp. 172–176, 1997.

[116] E. L. Shock and H. C. Helgeson, "Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Correlation algorithms for ionic species and equation of state predictions to 5 kb and 1000 °C," *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 52, no. 8, pp. 2009–2036, 1988.

[117] M. W. Chase, "NIST-JANAF Thermochemical tables Fourth Edition, Part I," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 9, p. 1, 1998.

[118] R. D. Chirico and E. F. Westrum, "Thermophysics of the lanthanide trihydroxides II. Heat capacities from 10 to 350 K of $Nd(OH)_3$ and $Tb(OH)_3$. Lattice and Schottky contributions.," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 12, no. 4, pp. 311–327, 1980.

[119] N. P. Gorbachuk and V. B. Muratov, "Heat capacity and enthalpy of LaNi5 in the temperature range 57-1542 K," *Powder Metall. Met. Ceram.*, vol. 44, no. 445, pp. 467–471, 2005.

[120] P. Blanc, P. Piantone, A. Lassin, and A. Bumol, "Thermochimie : Sélection de constantes thermodynamiques pour les éléments majeurs, le plomb et le cadmium," Bureau des Ressources Géologiques et Minières, France, RP-54902-FR, 2006.

[121] M. Zinkevich and F. Aldinger, "Thermodynamic analysis of the ternary La–Ni–O system," *J.*

Alloys Compd., vol. 375, pp. 147–161, 2004.

[122] P. M. Tole and A. C. Lasaga, "Chemical Kinetics of Water-Rock," *Interactions*, vol. 89, no. 4, pp. 4009–4025, 1984.

[123] A. C. Lasaga, J. M. Soler, J. Ganor, T. E. Burch, and K. L. Nagy, "Chemical weathering rate laws and global geochemical cycles," *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 58, no. 10, pp. 2361–2386, 1994.

[124] O. Levenspiel, "Chapter 25: Fluid-Particle Reactions: Kinetics," in *Chemical Reaction Engineering*, 3rd ed. New York, NY, USA: John Wiley & Sons, 1999, pp. 566 - 588.

[125] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 84th ed. CRC PRESS, 2003.

[126] K. Couturier, F. Joppich, A. Wörner, and R. Tamme, "Tank design for on-board hydrogen storage in metal hydrides," in *Proceedings of the 2nd International Conference on Energy Sustainability*, 2008, pp. 517–524.

[127] B. Legendre and M. Sghaier, "Curie temperature of nickel," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 105, no. 1, pp. 141–143, 2011.

[128] T. C. Pilkington, J. L. Artley, and F. T. Wooten, "Prediction of Curie temperatures in ternary Fe-Co-Ni alloys," *J. Appl. Phys.*, vol. 33, no. 3493, 1964.

[129] A. Tiwari *et al.*, "Ferromagnetism in Co doped CeO 2: Observation of a giant magnetic moment with a high Curie temperature," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 14, pp. 93–96, 2006.

[130] G. Nabiyouni, M. J. Fesharaki, M. Mozafari, and J. Amighian, "Characterization and magnetic properties of nickel ferrite nanoparticles prepared by ball milling technique," *Chinese Phys. Lett.*, vol. 27, no. 12, pp. 6–9, 2010.

[131] A. Jafari, S. Pilban, K. Boustani, B. Tong, and N. Ming, "Evolution of structural and magnetic properties of nickel oxide nanoparticles : Influence of annealing ambient and temperature," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 469, no. March 2018, pp. 383–390, 2019.

[132] T. S. Horanyi, "The thermal stability of the β-Ni(OH)2-β-NiOOH system," *Thermochim. Acta*, vol. 137, pp. 247–253, 1989.

[133] F. Maurel, B. Knosp, and M. Backhaus-Ricoult, "Characterization of Corrosion Products of AB 5 -Type Hydrogen Storage Alloys for Nickel-Metal Hydride Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 147, no. 1, pp. 78–86, 2000.

[134] J. J. G. Willems, "Metal hydride electrodes: Stability of LaNi5-related compounds," *Zeitschrift fur Phys. Chemie*, vol. 147, no. 1–2, p. 231, 1986.

[135] M. Ikoma, K. Komori, S. Kaida, and C. Iwakura, "Effect of alkali-treatment of hydrogen storage alloy on the degradation of Ni/MH batteries," *J. Alloys Compd.*, vol. 284, pp. 92–98, 1999.

[136] P. Baërlein, C. Antonius, J. Löffler, and J. Kümpers, "Progress in high-power nickel – metal hydride batteries," *J. Power Sources*, vol. 176, pp. 547–554, 2008.

[137] G. D. Adzic, "Cerium content and cycle life of multicomponent AB5 hydride electrodes," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 142, no. 10, p. 3429, 1995.

[138] W. Tang, Y. Gai, and H. Zheng, "Deterioration of copper-containing mischmetal-nickel-based hydrogen absorption electrode materials," *J. Alloys Compd.*, vol. 224, no. 2, pp. 292–298, 1995.

[139] M. V. Blanco, E. Zelaya, and M. R. Esquivel, "Study of the thermal stability in air of LaNi5 by DSC, EDX, TEM and XRD combined techniques," *Procedia Mater. Sci.*, vol. 1, pp. 564–571,

2012.

[140] F. Torresan, L. V. Mogni, and M. R. Esquivel, "Metal/oxide composites: mechanisms of the formation from the thermal decomposition of LaNi5," *Procedia Mater. Sci.*, vol. 8, pp. 1108–1117, 2015.

[141] T. Shirotsuka, K. Onoe, and A. Yokoyama, "The influence of preparation variables on ni crystallite size in high temperature oxidation of LaNi5 accompanied by an increase in surface area," *J. Chem. Eng. Japan*, vol. 19, no. 6, pp. 519–523, 1986.

[142] K. Onoe, T. Shirotsuka, and A. Yokoyama, "Effect of oxidation conditions on Ni crystallite size in preparation of catalysts from rare earth intermetallic compounds," *J. Chem. Eng. Japan*, vol. 19, no. 4, pp. 347–349, 1986.

[143] K. Onoe, N. Furukawa, and T. Shirotsuka, "Comparison of catalytic properties of Ni/CeO_2 and Ni/La_2O_3 prepared by low-temperature oxidation," *Procedia Mater. Sci.*, vol. 21, no. 5, pp. 451–456, 1988.

[144] A. Neumann and D. Walter, "The thermal transformation from lanthanum hydroxide to lanthanum hydroxide oxide," *Thermochim. Acta*, vol. 445, no. 2, pp. 200–204, 2006.

[145] G. Sala *et al.*, "Physical properties of the trigonal binary compound Nd2O3," *Phys. Rev. Mater.*, vol. 2, 2018.

[146] Q. Wen *et al.*, "Room-temperature ferromagnetism in Co doped La2O3," *J. Appl. Phys.*, vol. 103, 2008.

[147] A. A. Cunha, F. L. Da Silva, B. M. C. Silva, J. J. Mendes, R. A. L. Solé, and F. G. Da Silva Araújo, "Thermomagnetic study for identification of mineral phases," *Mater. Res.*, vol. 20, pp. 125–129, 2017.

[148] N. M. Pichugina, A. M. Kutepov, I. G. Gorichev, A. D. Izotov, and B. E. Zajtsev, "Dissolution kinetics of nickel(II) and nickel(III) oxides in acid media," *Teor. Osn. Khimicheskoi Tekhnologii*, vol. 36, no. 5, pp. 533–544, 2002.

[149] A. Saraby-Reintjes, "Theory of competitive adsorption and its application to the anodic dissolution of nickel and other iron-group metals II. The steady state in the prepassive, passive and transpassive potential ranges," *Electrochim. Acta*, vol. 30, no. 3, pp. 403–417, 1985.

[150] S. A. Hosseini, S. Raygan, A. Rezaei, and A. Jafari, "Leaching of nickel from a secondary source by sulfuric acid," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 5, no. 4, pp. 3922–3929, 2017.

[151] E. P. Lokshin, O. A. Tareeva, and T. G. Kashulina, "A Study of the Solubility of Yttrium, Praseodymium, Neodymium, and Gadolinium Sulfates in the Presence of Sodium and Potassium in Sulfuric-Phosphoric Acid Solutions at 20°C," *Russ. J. Appl. Chem.*, vol. 80, no. 8, pp. 1275–1280, 2007.

[152] K. Kazmierczak and H. Höppe, "Syntheses, crystal structures and vibrational spectra of $KLn(SO_4)_2.H_2O$ (Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy)," *J. Solid State Chem.*, vol. 183, pp. 2087–2094, 2010.

[153] M. S. Wickleder, "Inorganic Lanthanide Compounds with Complex Anions," *Chem. Rev.*, vol. 102, pp. 2011–2087, 2002.

[154] M. Jemmali, S. Walha, R. Ben Hassen, and P. Vaclax, "Potassium cerium (III) bis(sulfate) monohydrate $KCe(SO_4)_2.H_2O$," *Acta Crystallogr. C.*, vol. C61, pp. 73–75, 2005.

[155] V. Manomenova, E. Rudneve, and A. Voloshin, "Crystals of the simple and complex nickel and cobalt sulfates as optical filters for the solar-blind technology," *Russ. Chem. Rev.*, vol.

85, no. 6, pp. 585–609, 2016.

[156] A. A. Zhokhov, V. M. Masalov, I. I. Zverkova, G. A. Emelchenko, and V. L. Manomenova, "Study of the $K_2Ni(SO_4)_2.6H_2O–K_2Co(SO_4)_2.6H_2O–H_2O$ diagram and determination of the conditions for growing $K_2(Ni,Co)(SO_4)_2.6H_2O$ mixed crystals," *Crystallogr. Reports*, vol. 61, no. 6, pp. 1027–1030, 2016.

[157] N. A. Vasilyeva, D. Nuzhdin, M. A. Faddeev, V. V. Grebenev, V. A. Lykov, and A. E. Voloshin, "Elemental analysis of mixed $K_2Ni_xCo_{1-x}(SO_4)_2·6H_2O$ crystals," *Crystallogr. Reports*, vol. 61, no. 2, pp. 304–307, 2016.

[158] A. E. Voloshin *et al.*, "Growth of high-perfect mixed $K_2Ni_xCo_{1-x}(SO_4)_2·6H_2O$ crystals for fabrication of high-efficiency UV optical filters," *J. Cryst. Growth*, vol. 500, no. July, pp. 98–103, 2018.

[159] C. Chaïrat, "Etude expérimentale de la cinétique et des mécanismes d'altération de minéraux apatitiques.," Ph.D. dissertation, Dept. Géochimie expérimentale, Université Toulouse III - Paul Sabatier, Toulouse, France, 2005.

[160] T. Salmi, H. Grénman, J. Wärnå, and D. Y. Murzin, "Revisiting shrinking particle and product layer models for fluid-solid reactions - From ideal surfaces to real surfaces," *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 50, no. 10, pp. 1076–1084, 2011.

[161] H. Y. Sohn and J. Szekely, "A structural model for gas-solid reactions with a moving boundary-III. A general dimensionless representation of the irreversible reaction between a porous solid and a reactant gas," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 27, no. 4, pp. 763–778, 1972.

[162] C. Georgakis, C. W. Chang, and J. Szekely, "A changing grain size model for gas-solid reactions," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 34, no. 8, pp. 1072–1075, 1979.

[163] S. K. Bhatia, "Analysis of distributed pore closure in gas-solid reactions," *AIChE J.*, vol. 31, no. 4, pp. 642–648, 1985.

[164] A. C. Blackburn and R. E. Gerkin, "Sodium lanthanum(III) sulfate monohydrate, $NaLa(SO_4)_2.H_2O$," *Acta Crystallogr. C.*, vol. 50 (Pt 6), pp. 833–838, 1994.

[165] A. C. Blackburn and R. E. Gerkin, "Redetermination of sodium cerium(III) sulfate monohydrate, $NaCe(SO_4)_2.H_2O$," *Acta Crystallogr. C.*, vol. 51, pp. 2215–2218, 1995.

[166] A. K. Paul and R. Kanagaraj, "Synthesis, Characterization, and Crystal Structure Analysis of New Mixed Metal Sulfate $NaPr(SO_4)_2.H_2O$," *J. Struct. Chem.*, vol. 60, no. 3, pp. 477–484, 2019.

[167] Ö. Kolcu and B. Zümreoglu-Karan, "Thermal properties of sodium-light-lanthanoid sulfate monohydrates," *Thermochim. Acta*, vol. 240, pp. 185–198, 1994.

[168] C. Coudun, F. Grillon, and J.-F. Hochepied, "Surfactant effects on pH-controlled synthesis of nickel hydroxides," *Colloids and Surfaces*, vol. 280, pp. 23–31, 2006.

[169] M. Rajamathi, N. Subbanna, and P. V. Kamath, "On the existence of a nickel hydroxide phase which is neither alpha nor beta," *J. Mater. Chem.*, vol. 7, no. 11, pp. 2293–2296, 1997.

[170] W. J. Singley and J. T. Carriel, "A New Method of Studying Basic Metal Salts Applied to Certain Basic Salts of Nickel," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 75, no. 4, pp. 778–781, 1953.

[171] Y. He *et al.*, "Seeding Techniques and Optimization of Solution Crystallization Processes," *Org. Process Res. Dev.*, 2020.

[172] J. P. Klein, R. Boistelle, and J. Dugua, "Cristallisation industrielle - Aspects pratiques," *Tech. l'ingénieur Opérations unitaires Extr. fluide/fluide fluide/solide*, vol. J 2 788, no. ref. article : j2788, pp. 1–2, 1994.

[173] R. Harvey, R. Hannah, and J. Vaughan, "Selective precipitation of mixed nickel-cobalt hydroxide," *Hydrometallurgy*, vol. 105, no. 3–4, pp. 222–228, 2011.

[174] P. Oustadakis, S. Agatzini-Leonardou, and P. E. Tsakiridis, "Nickel and cobalt precipitation from sulphate leach liquor using MgO pulp as neutralizing agent," *Miner. Eng.*, vol. 19, no. 11, pp. 1204–1211, 2006.

[175] R. Acharya, T. Subbaiah, S. Anand, and R. P. Das, "Effect of precipitating agents on the physicochemical and electrolytic characteristics of nickel hydroxide," *Mater. Lett.*, vol. 57, pp. 3089–3095, 2003.

[176] S. Couturier, "Etude de la déshydratation mécanique assistée thermiquement," Ph.D. dissertation, Dept. Mécanique, Université de Bordeaux I, Bordeaux, France, 2002.

[177] D. Redaoui, F. Sahnoune, M. Heraiz, and A. Raghdi, "Mechanism and Kinetic Parameters of the Thermal Decomposition of Gibbsite Al (OH)3 by Thermogravimetric Analysis," *Acta Phys. Pol. A*, vol. 131, no. 3, pp. 562–565, 2017.

[178] C. Zhu, G. Saito, and T. Akiyama, "Urchin-like hollow-structured cobalt oxides with excellent anode performance for lithium-ion batteries," *J. Alloys Compd.*, vol. 646, pp. 639–646, 2015.

[179] J. A. Lee, C. E. Newnham, F. S. Stone, and F. L. Tye, "Thermal Decomposition of Manganese Oxyhydroxide," *J. Solid State Chem.*, vol. 31, pp. 81–93, 1980.

[180] S. Krehula and S. Popovic, "Thermal decomposition of beta-FeOOH," *Mater. Lett.*, vol. 58, pp. 444–448, 2004.

[181] S. Gandla, S. R. Gollu, R. Sharma, V. Sarangi, and D. Gupta, "Dual role of boron in improving electrical performance and device stability of low temperature solution processed ZnO thin film transistors," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 107, no. June 2016, pp. 1–6, 2015.

[182] M. Z. Mubarok and J. Lieberto, "Precipitation of nickel hydroxide from simulated and atmospheric-leach solution of nickel laterite ore," in *Earth and Planetary Science*, 2013, vol. 6, pp. 457–464.

[183] E. Weiwei, J. Cheng, C. Yang, and Z. Mao, "Experimental study by online measurement of the precipitation of nickel hydroxide : Effects of operating conditions," *Chinese J. Chem. Eng.*, vol. 23, no. 5, pp. 860–867, 2015.

[184] S. Cabanas-polo, K. S. Suslick, and A. J. Sanchez-herencia, "Effect of reaction conditions on size and morphology of ultrasonically prepared Ni (OH)2 powders," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 18, no. 4, pp. 901–906, 2011.

[185] A. G. Alkholidi, "Free Space Optical Communications — Theory and Practices," in *Wireless Communications*, 1st ed., no. November, M. Khatib, Ed. INTECH, 2014, p. 176.

RÉSUMÉ

Le recyclage des batteries Ni-MH usagées par voie hydrométallurgique est un enjeu clé afin de tendre vers une gestion des ressources critiques, dans le cadre d'une économie circulaire. Ce procédé consiste à solubiliser par un acide (étape de lixiviation) les éléments d'intérêt (nickel et Terres Rares) contenus dans les poudres issues du broyage des batteries, en vue de les récupérer ensuite, par des opérations de précipitation. La qualité des produits valorisés dépend de la maîtrise des conditions opératoires de ces étapes successives de lixiviation et de précipitation. Or, du fait d'un matériau initial complexe, le nombre de constituants en solution est important. Une caractérisation approfondie de la matière première ainsi qu'une analyse thermocinétique rigoureuse des étapes de lixiviation - précipitation sont donc nécessaires. Plusieurs techniques de caractérisation physico-chimiques ont été mises en œuvre (granulométrie laser, MEB, DRX, BET, ICP) ou adaptées, telles que la µ-sonde électronique et la susceptibilité magnétique, pour caractériser la poudre de batteries d'origine industrielle. Les particules identifiées ont pu être reliées à des composants de batteries, et un schéma de transformation des phases a été proposé tenant compte à la fois des mécanismes de vieillissement des batteries et de l'oxydation des particules lors du traitement thermique. Des campagnes de lixiviation ont été menées à l'échelle pilote dans des conditions de pH et température régulées afin d'étudier l'influence de plusieurs paramètres sur les rendements et cinétiques de lixiviation (température, pH, type d'acide, granulométrie et géométrie des batteries). De plus, l'analyse des insolubles prélevés dans le réacteur a permis de dégager un mécanisme de dissolution des particules majoritaires. L'ensemble de ces données a servis de base pour la mise au point d'un modèle thermocinétique de l'étape de lixiviation, et les paramètres d'une loi cinétique globale ont pu être identifiés par un algorithme d'optimisation. A partir du lixiviat industriel, la précipitation sélective des Terres Rares sous forme de doubles sulfates et du nickel sous forme d'hydroxyde ont fait l'objet d'études paramétriques, appuyées par des outils de simulation thermodynamique. L'existence d'une phase amorphe d'hydroxyde de nickel engendre des problématiques de filtrabilité qui conditionnent la processabilité du produit. La précipitation avec ensemencement a été évaluée comme technique permettant de favoriser la formation d'une phase majoritairement cristallisée et donc filtrable.

ABSTRACT

Spent Ni-MH battery recycling through hydrometallurgical routes is one of the key challenges to strive for a management of critical resources in a circular economy framework. This process consists in solubilizing with an acid (leaching step) the valuable elements (nickel and Rare Earths) contained within powders originating from crushed batteries in order to recover them afterwards through precipitation techniques. The quality of the final products depends particularly on the control of operating conditions during these two steps; however, the initial material being complex, a great number of constituents are present in solution. An advanced characterization of the initial material as well as a rigorous thermo-kinetic analysis of the leaching – precipitation steps is required. Complementary techniques, such as electron µ-probe analysis and magnetic susceptibility, allowed the development of a methodology for the characterization of powders originating from the industrial pretreatment of spent batteries. The identified particles were linked to specific battery components, and a phase transformation diagram was proposed considering both battery ageing mechanisms and particle oxidation during the thermal treatment. Experimental leaching campaigns were carried out on a pilot-scale reactor in regulated pH and temperature conditions, in order to study the influence of several parameters on leaching yields and kinetics (temperature, pH, type of acid, granulometry and geometry of the batteries). Furthermore, the characterization of insoluble particles within the reactor throughout dissolution enabled us to suggest a leaching mechanism for the representative particles. The data gathered served as input for thermo-kinetic modelling of the leaching step, and the parameters of an apparent kinetic rate law were identified thanks to an optimization algorithm. Using the industrial leach solution, a parametric study was carried out to evaluate selective precipitation of Rare Earth Elements in the form of double sulfates and nickel in the form of hydroxides. The presence of an amorphous nickel hydroxide phase yields filtration problems that condition the processability of the final product. Precipitation with seeding was investigated as a technique allowing the formation of a mostly crystallized and therefore filterable phase.