

Récupération de métaux à partir de Matières Premières Secondaires

E. MEUX



Institut Jean Lamour - UMR 7198

**Matériaux-Métallurgie-
Nanosciences-Plasmas-Surfaces**

Journées Promotion Procédés Produits “Procédés hydrométallurgiques pour la récupération et le recyclage des métaux “

ENSIC – NANCY 8 juillet 2014

Institut de recherche public regroupant 450 personnes travaillant dans les domaines suivant

- ☐ Matériaux
- ☐ Métallurgie
- ☐ Nanosciences
- ☐ Plasmas
- ☐ Surfaces



(1698 - 1771)



Equipe 208 : Chimie et Electrochimie des Matériaux (14 personnes)

Quelles MPS pour quels métaux?



Batteries Li-Ion



Co



Panneaux photovoltaïques



In, Ga



Catalyseurs usagés



Co, W,
Pt, Pd,
Rh...



Batteries NiMH



Ce, La, Pr
Nd, Sm



DEEE ou E-déchét



In, Ta



Ecran LCD



In



Ecran et ampoules LED



Ga



Tubes luminescents et
ampoules BC



Y, Tb
Eu



Unités de broyage de piles Zn/MnO₂ et de batteries NiCd d'EuroDieuze Industrie

MPS

TRI - BROYAGE
SEPARATION

LIXIVIATION

SEPARATION
SOLIDE / LIQUIDE

PURIFICATION

RECUPERATION
DU METAL

{ Dissolution partielle ou totale du solide
(NaOH, H₂SO₄, HCl, H₂O₂, NH₃...)

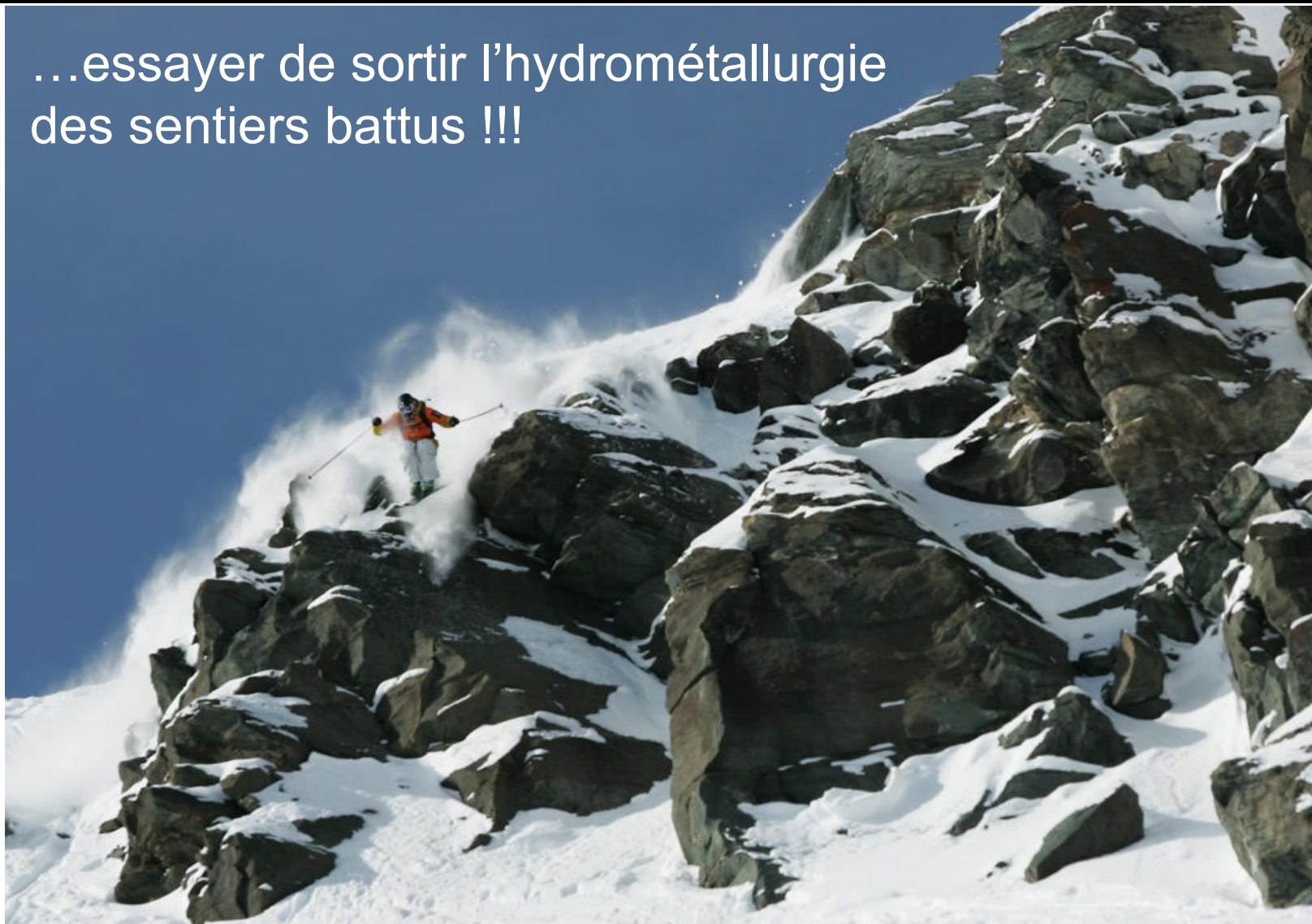
{ - Décantation / Filtration
- Flottation

{ - Cémentation, échange d'ions
- Extraction Liquide/Liquide

{ - Electrolyse
- Précipitation (NaOH, Na₂CO₃ or Na₂S)



...essayer de sortir l'hydrométallurgie
des sentiers battus !!!



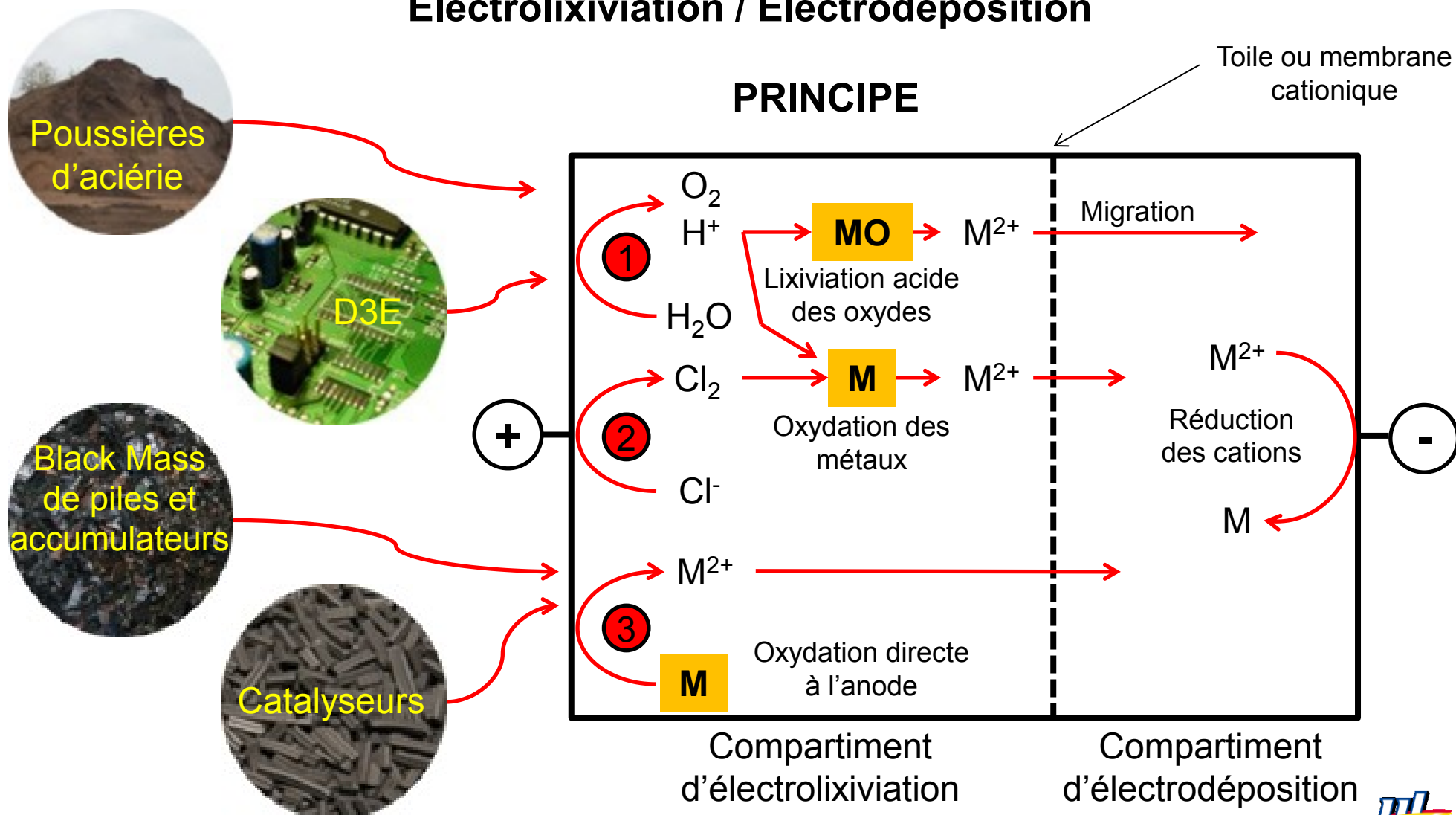
- ☐ **Couplage électrolixiviation/électrodéposition appliqué à des déchets solides métallifères**
- ☐ **Précipitation sélective de cations métalliques présents dans les effluents et lixiviats industriels à l'aide de carboxylates de sodium**
- ☐ **Electrodéposition en milieu liquide ionique pour la récupération de métaux critiques issus des déchets électroniques**

Couplage électrolixiviation/électrodéposition appliqué à des déchets solides

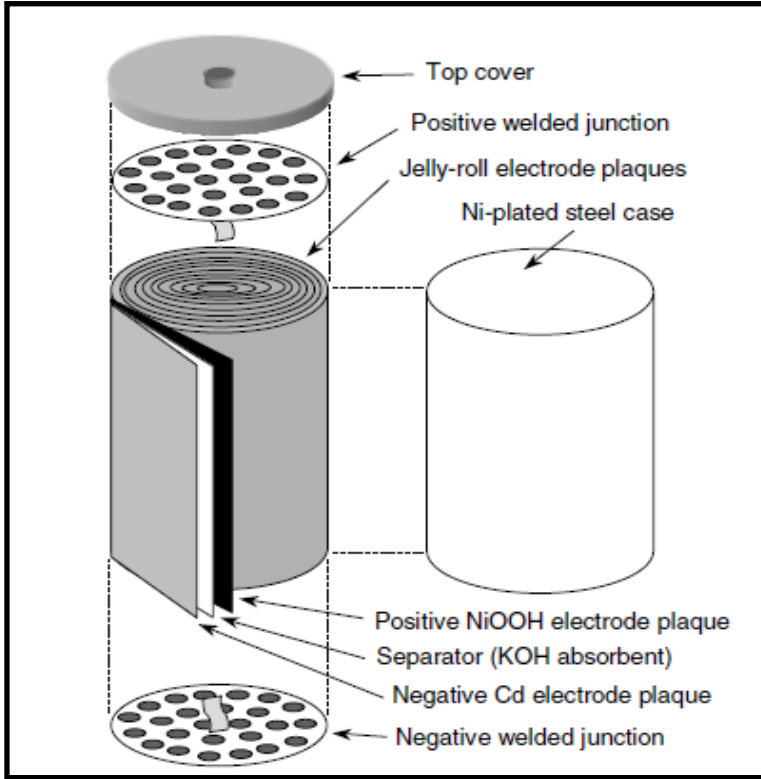
E. MEUX, N. LECLERC, C. HAZOTTE, F. LAPICQUE¹

¹ Laboratoire de Réactions et Génie des Procédés - ENSIC - Université de Lorraine - NANCY

Traitement de déchets solides métalliques par Electrolxiviation / Electrodéposition

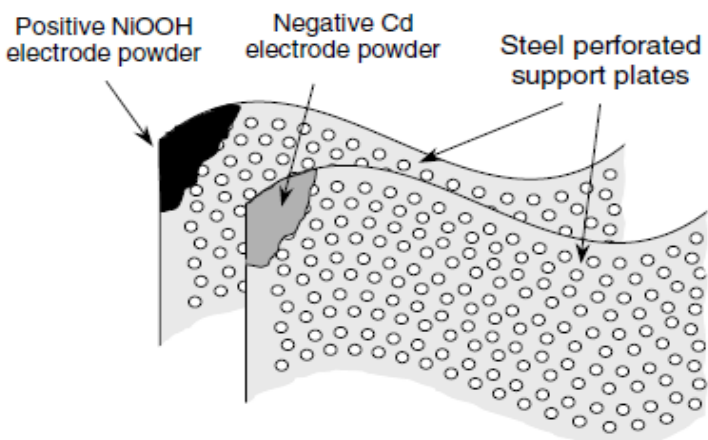


Représentation schématique d'un accumulateur Ni-Cd



C.A Nogueira et al., Waste Management 27 (2007) 1570-1579

Detail of electrode plaques



Poudres actives
appelées
"Black Mass"



20 g de Black Mass
150 mL H₂SO₄ 0,1 M

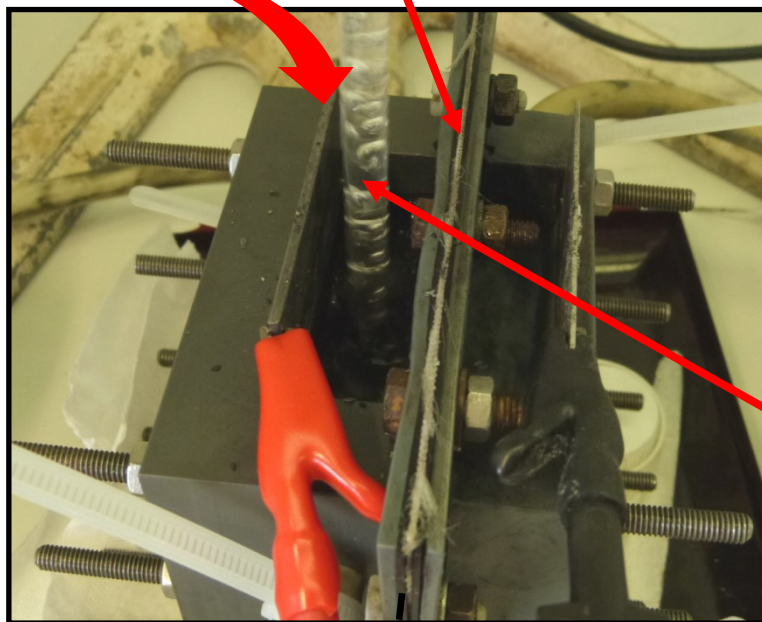
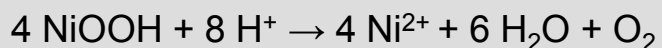
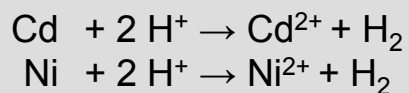
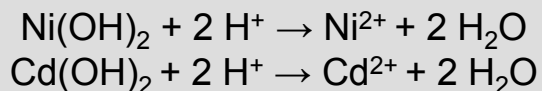
polypropylène

150 mL H₂SO₄ 0,1 M
Cd²⁺ 0,7 M

Black Mass reconstituée

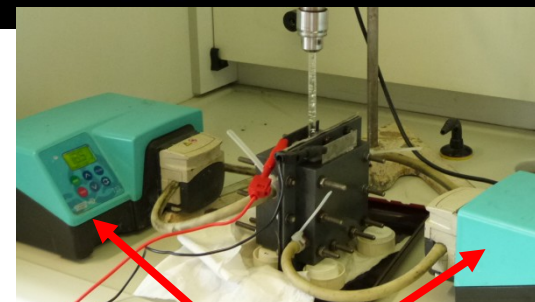
	Teneur massique (%)
Cd	32,2
Ni	32,0
Co	1,4

RÉACTIONS DE LIXIVIATION



Compartment
anodique

Compartment
cathodique



Circulation des fluides
dans chaque compartiment
séparément (0,9 L.min⁻¹)

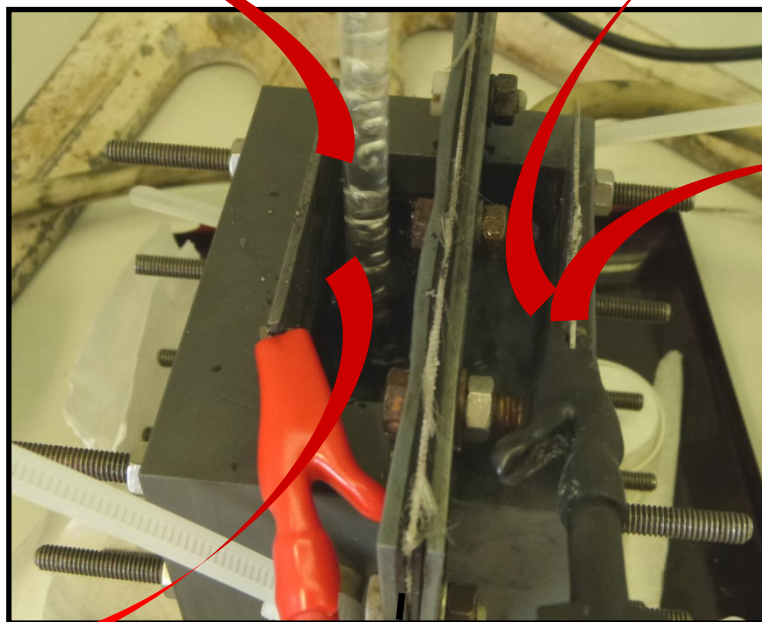
Agitation par pale
à 300 tr.min⁻¹

ANODE : titane platiné
CATHODE : aluminium
Surface active : 52 cm²
Densité de courant : 350 A.m⁻²

Après 5 heures de traitement

Solide résiduel		
Perte en masse : 84 %		
	Teneur (en %)	Rendements de lixiviation (en %)
Cd	1,7	99,7
Ni	97,4	53,5
Co	0	100

Composition finale de l'anolyte	
Ni	13,5 g.L ⁻¹
Cd	21,6 g.L ⁻¹
Co	0,9 g.L ⁻¹

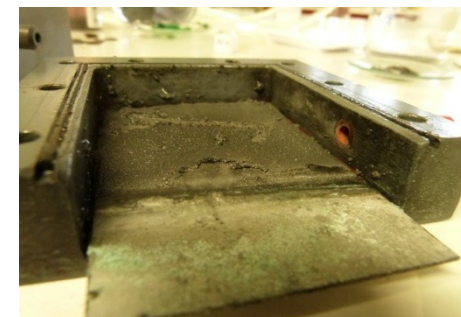


Compartment
anodique

Compartment
cathodique

Composition finale du catholyte	
Ni	11,1 g.L ⁻¹
Cd	300 mg.L ⁻¹
Co	900 mg.L ⁻¹

Démontage de
la cathode



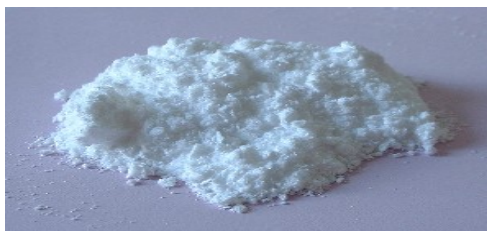
Composition massique du dépôt (en %)	
Cd	99,7
Ni	0,25
Co	0,05

Précipitation sélective de cations métalliques présents dans les effluents et lixiviats industriels à l'aide de carboxylates de sodium

E. MEUX, C. HAZOTTE, N. OGET¹, M. SCHNEIDER¹, H. MUHR²

¹ Laboratoire de Chimie et Physique des Milieux Complexes
Institut Jean Barriol - Université de Lorraine - METZ

² Laboratoire de Réactions et Génie des Procédés - ENSIC - Université de Lorraine - NANCY



❑ Forment avec les cations métalliques des précipités appelés «savons» utilisés dans de nombreuses applications

- Additifs pour carburants, lubrifiants, polymères
- Matériaux pour élaboration de catalyseurs
- Pigments pour peintures
- Promoteurs d'adhésion métal/caoutchouc
- Inhibiteurs de corrosion



$\text{Mn}(\text{C}_{10})_2$

Stéarate de cobalt

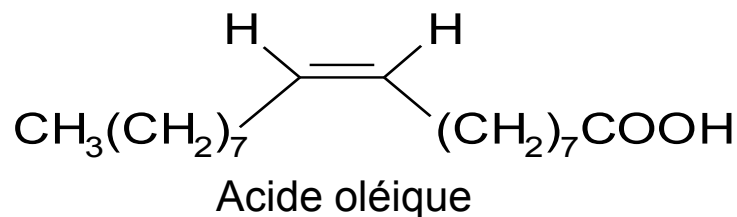


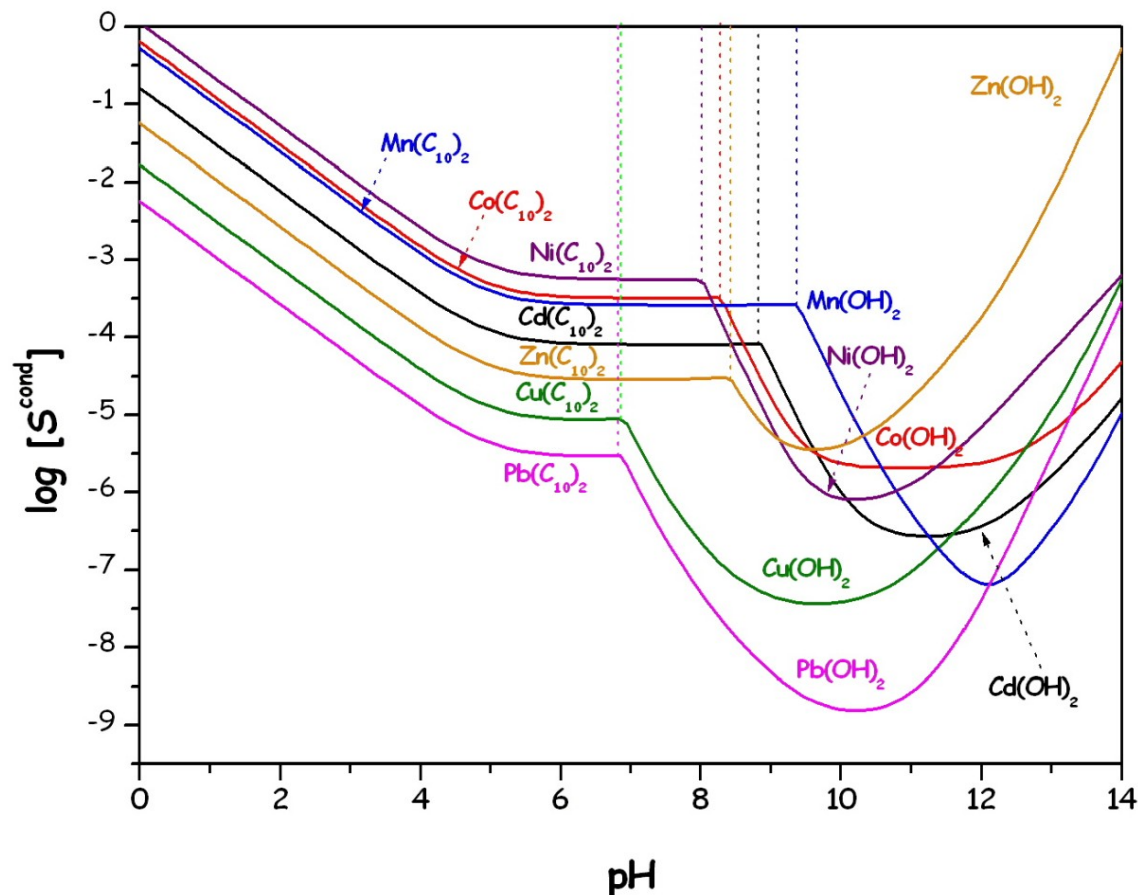
❑ Réactifs non toxiques et biodégradables

❑ Récupération des précipités facile (filtration ou flottation)



❑ Acides carboxyliques produits à partir de ressources renouvelables





Mélange $M_1^{2+} - M_2^{2+}$		$\log ([M_2^{2+}]/[M_1^{2+}])$
M_1	M_2	
Pb^{2+}	Cu^{2+}	0,47
Pb^{2+}	Zn^{2+}	0,98
Pb^{2+}	Cd^{2+}	1,43
Pb^{2+}	Mn^{2+}	1,94
Pb^{2+}	Co^{2+}	2,04
Pb^{2+}	Ni^{2+}	2,27
Cu^{2+}	Zn^{2+}	0,52
Cu^{2+}	Cd^{2+}	0,97
Cu^{2+}	Mn^{2+}	1,48
Cu^{2+}	Co^{2+}	1,57
Cu^{2+}	Ni^{2+}	1,81
Zn^{2+}	Cd^{2+}	0,45
Zn^{2+}	Mn^{2+}	0,96
Zn^{2+}	Co^{2+}	1,05
Zn^{2+}	Ni^{2+}	1,29
Cd^{2+}	Mn^{2+}	0,51
Cd^{2+}	Co^{2+}	0,6
Cd^{2+}	Ni^{2+}	0,84
Mn^{2+}	Co^{2+}	0,09
Mn^{2+}	Ni^{2+}	0,33
Co^{2+}	Ni^{2+}	0,24

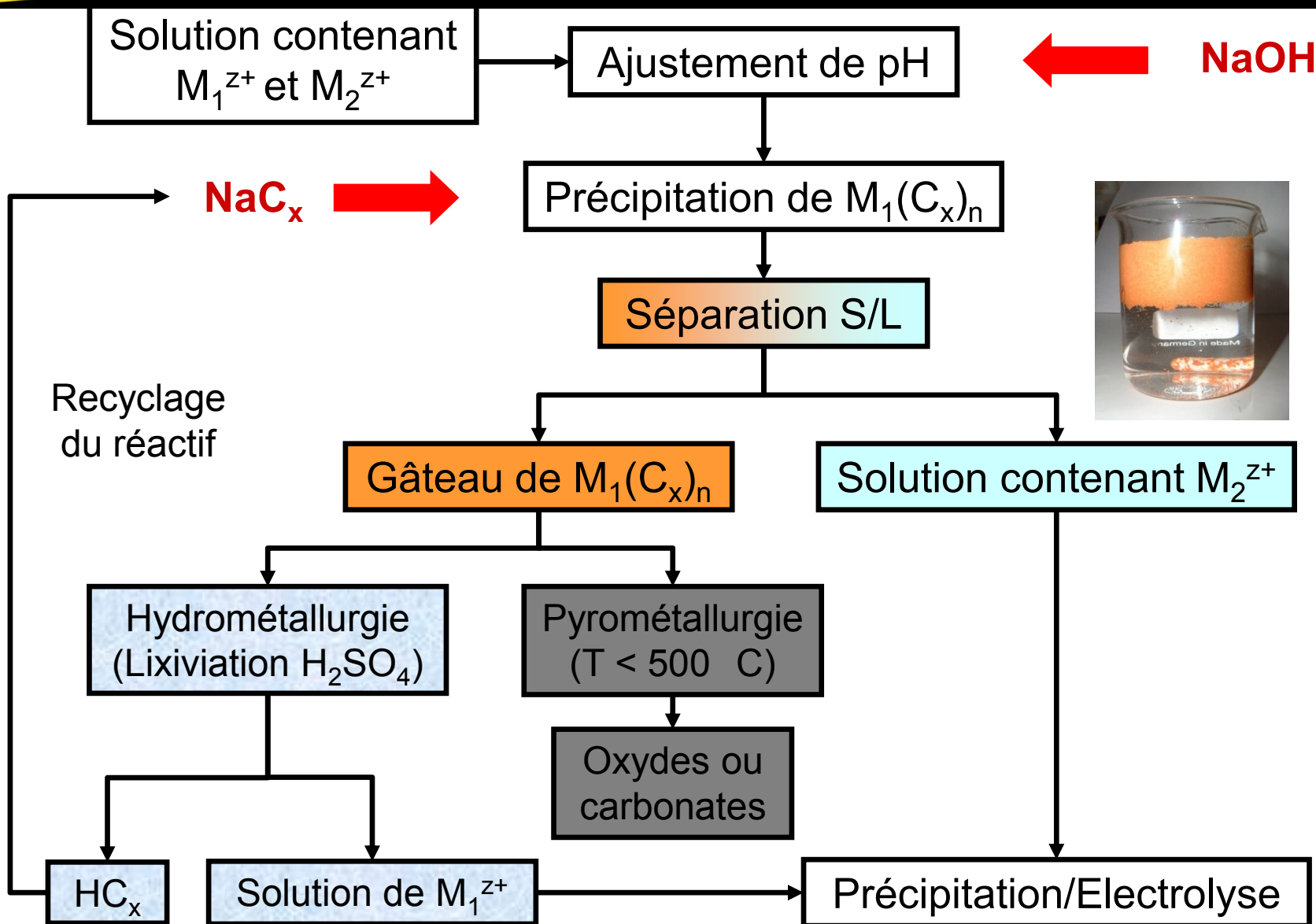
❑ $9 < pK_{sp} < 16 \Rightarrow$ sélectivité de la précipitation

❑ $[NaC_{10}] = 1,7 \text{ mol.L}^{-1}$

❑ acide décanoïque solide à T ambiante et insoluble dans l'eau

❑ acide d'origine naturelle (huiles de palme et de coprah)





M_1^{2+} / M_2^{2+}	Nature de l'effluent ou du lixiviat hydrométallurgique	Stade
Cu^{2+} / Zn^{2+}	Bains de laitonage usagés	Laboratoire
Zn^{2+} / Ni^{2+}	Effluent liquide issu du traitement de fumées	Laboratoire
Zn^{2+} / Mn^{2+}	Lixiviats H_2SO_4 de black mass de piles Zn/MnO_2	Laboratoire
Cu^{2+} / Ni^{2+}	Lixiviats H_2SO_4 de catalyseurs d'hydrogénation usagés	Laboratoire
Cd^{2+} / Ni^{2+}	Lixiviats H_2SO_4 de black mass d'accumulateurs Ni/Cd	Pilote

Effluent liquide issu du traitement des fumées

$[Zn^{2+}] = 109 \text{ g.L}^{-1}$ - $[Ni^{2+}] = 71 \text{ g.L}^{-1}$

pH = 3

Précipitation $Zn(C_{10})_2$

Rdt
99,9 %

Séparation S/L

$Zn(C_{10})_2$
($< 5 \%$ de Ni)

Filtrat

$[Ni^{2+}] = 15 \text{ g.L}^{-1}$
 $[Zn^{2+}] < 20 \text{ mg.L}^{-1}$

Lixiviats H_2SO_4 de Black Mass de piles Zn/MnO₂

$[Zn^{2+}] = 32 \text{ g.L}^{-1}$ - $[Mn^{2+}] = 16 \text{ g.L}^{-1}$

pH = 3,4

Précipitation $Zn(C_{10})_2$

Rdt
95,0 %

Séparation S/L

$Zn(C_{10})_2$
($< 1 \%$ de Mn)

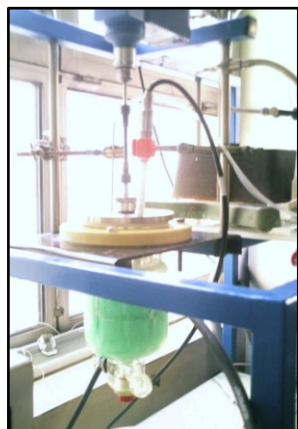
Filtrat

$[Mn^{2+}] = 10 \text{ g.L}^{-1}$
 $[Zn^{2+}] = 120 \text{ mg.L}^{-1}$

Lixiviats H_2SO_4 de Black Mass d'accumulateurs Ni/Cd

Réacteur de 1 L à chicanes

Agitation réalisée avec une turbine Lightnin A310



Température : 25 °C

Addition de NaC_{10} : 2 mL.min⁻¹

Vitesse d'agitation : 300 rpm

Collaboration avec H. MUHR (LRGP)



Lixiviat
 Ni^{2+} - Cd^{2+}

$[\text{Cd}^{2+}] = 50 \text{ g.L}^{-1}$
 $[\text{Ni}^{2+}] = 20 \text{ g.L}^{-1}$

pH ajusté à 5,5

← NaOH

NaC₁₀ → Précipitation de $\text{Cd}(\text{C}_{10})_2$

Séparation Solide/Liquide

Recyclage
du réactif

$\text{Cd}(\text{C}_{10})_2$



Solution NiCl_2



Pureté > 98 % - Ni 0.1 %

H₂SO₄

HC₁₀ solide

Solution CdSO_4

$[\text{Ni}^{2+}] = 12 \text{ g.L}^{-1}$
 $[\text{Cd}^{2+}] = 400 \text{ mg.L}^{-1}$

NaOH →



Récupération des métaux par
électrolyse ou par précipitation de
 CdCO_3 and $\text{Ni}(\text{OH})_2$

Fe³⁺ : formation d'hydroxycarboxylates $\text{Fe}(\text{OH})_x(\text{C}_{10})_{3-x}$



- composés plus insolubles que les carboxylates divalents
 - solubilisation par H_2SO_4 impossible dans des conditions douces
- ⇒ consommation du réactif précipitant

Cr³⁺ : obtention de précipités gélatineux très difficiles à récupération par filtration

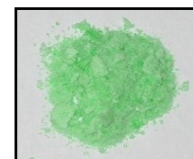
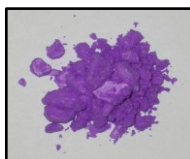


Lanthanides Ln³⁺ : produits de solubilité très proches

	$\text{La}(\text{C}_{10})_3$	$\text{Pr}(\text{C}_{10})_3$	$\text{Eu}(\text{C}_{10})_3$
pK_{sp}	18,1	18,8	20,2

⇒ Précipitation sélective impossible dans cette famille

AVANTAGES	INCONVENIENTS
☐ Nombreuses séparations possibles ☐ Recyclage des acides carboxyliques ☐ Précipités faciles à récupérer ☐ Réactifs non toxiques et biodégradables ☐ Acides carboxyliques = substances renouvelables	☐ Certaines séparations sont impossibles (ex : $\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$) ☐ Concentrations des solutions de NaC_x limitées $\Rightarrow$ Dilution importante des déchets ☐ Réactifs inadaptés pour des milieux contenant de fortes concentrations en Fe^{3+}



Electrodéposition en milieu liquide ionique pour la récupération de métaux critiques issus des déchets électroniques

Cas de l'indium

Sophie LEGEAI, Micheline DRAYE¹, Stéphane PELLET-ROSTAING²,

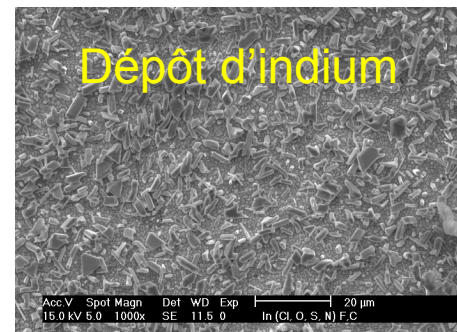
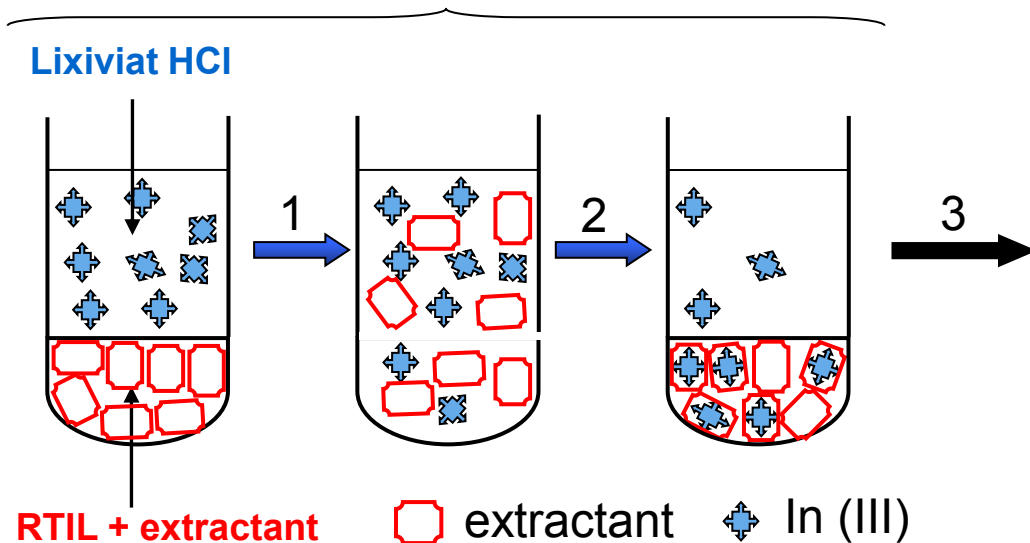
¹Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement, Polytech'Savoie

²Institut de Chimie Séparative de Marcoule – UMR 5257

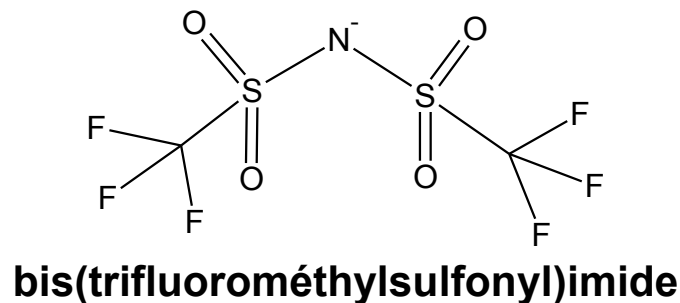
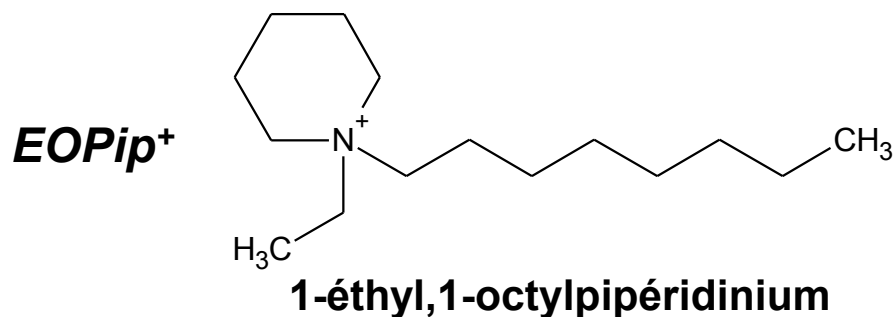
Couplage Extraction liquide/liquide - Electrodeposition en milieu liquide ionique



Extraction



- ❑ Liquide à température ambiante (viscosité élevée)
- ❑ Constitués uniquement d'ions $\Rightarrow$ SOLVANT + ELECTROLYTE
- ❑ Large fenêtre électrochimique (> 4 V)
 $\Rightarrow$ *Electrodéposition d'éléments inaccessibles en milieu aqueux (Si, Ln)*
- ❑ Faible tension de vapeur et grande stabilité thermique
 $\Rightarrow$ *Utilisation à $T > T_{\text{éb eau}}$: **synthèse de matériaux de plus haute cristallinité***
- ❑ Absence de dégagement d' H_2 à la cathode
- ❑ Solubilité importante de certains sels (Sb)



TFSI⁻

❑ Electrodéposition de l'indium en milieu aqueux possible

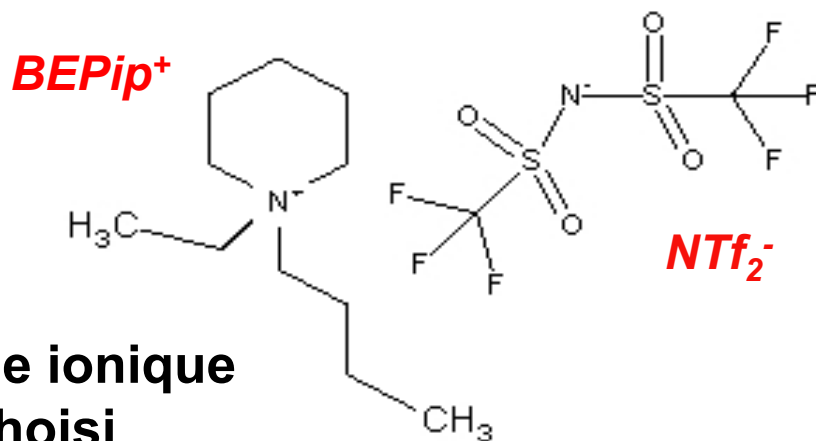
$$E \text{ In}^{3+}/\text{In} = - 0,34 \text{ V/ENH}$$

PROBLÈME : lixiviation de In réalisée en milieu HCl concentré!!!

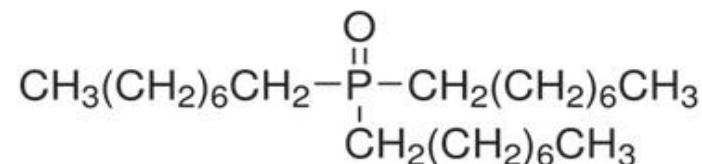
⇒ rendement faradique faible

⇒ dépôts d'indium pulvérulents (dégagement gazeux H₂)

SOLUTION : extraire In^{III} de la phase aqueuse à l'aide de RTILs et électrodéposer le métal in-situ



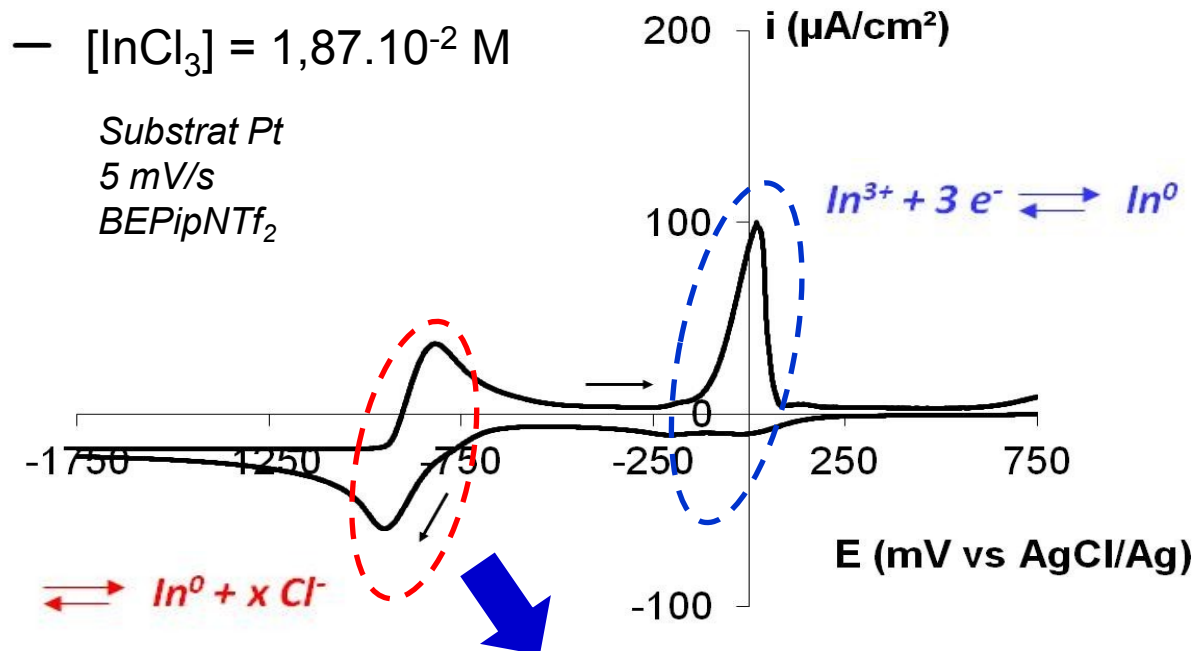
**Liquide ionique
choisi**



TOPO

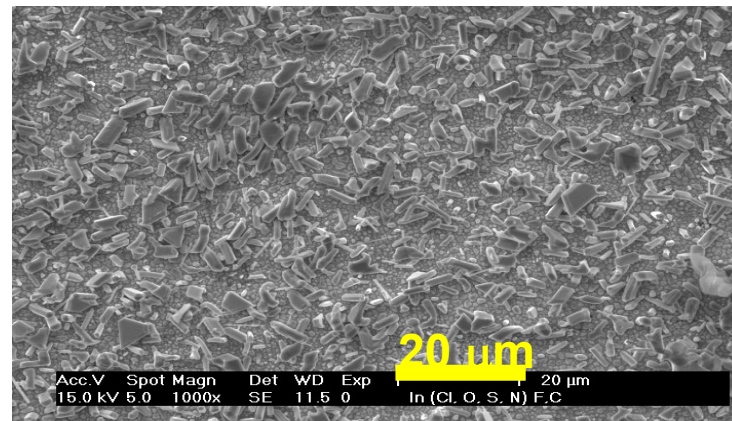
Oxyde de trioctylphosphine

Extractant de l'indium trivalent



**Obtention d'un dépôt adhérent
et couvrant d'indium métal**

**Rendements de dépôt : 70 - 80%
(Rendement d'Extraction L/L : R = 99%)**

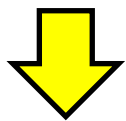




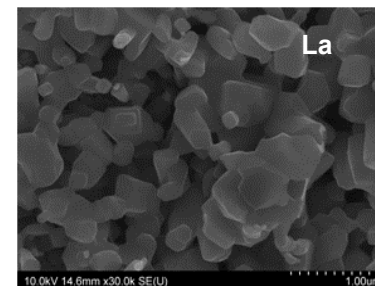
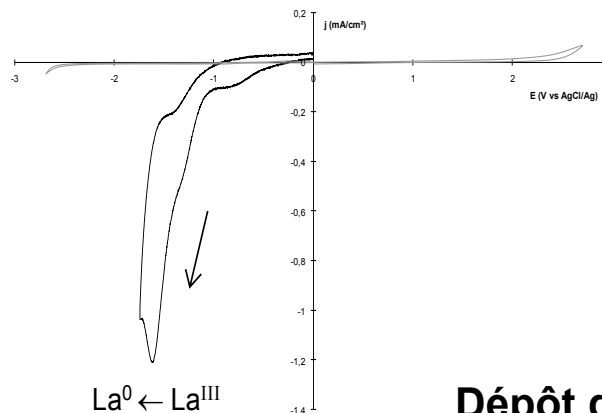
Encore beaucoup de travail :

- diminution du rapport $n\text{TOPO} / n\text{In(III)}$?
- Rechercher un substrat moins coûteux que le platine (faisabilité déjà testée sur inox)
- Etude de la sélectivité de l'électroréduction
- Recyclage du système extractant
- Changement d'échelle

Extension à d'autres métaux critiques : tantale, terres rares...



(ANR SILEXE)



1 μm

Dépôt de lanthane ($e = 350 \text{ nm}$)

- ☐ **Boues d'hydroxydes métalliques**
- ☐ **Coproducts sidérurgiques** (poussières, laitiers et boues de HF)
- ☐ **Scories métallurgiques** (plomb, cuivre et ferromanganèse)
- ☐ **R.E.F.I.D.N.D et R.E.F.I.D.D**
- ☐ **R.I.B Automobiles**
- ☐ **Bains de l'industrie du traitement de surface**
- ☐ **Broyats de piles Zn/MnO₂, d'accumulateurs NiCd et Li-Ion**
- ☐ **Catalyseurs usés** de la chimie et de la pétrochimie

METAUX ETUDIES

Métaux de base : Cu, Fe, Ni, Pb, Zn

Métaux mineurs : Bi, Cd, Co, Cr, In, Li, Mn, Mo, V, W

Métaux précieux : Ag



MERCI DE VOTRE ATTENTION

