

RECYCLAGE DES COMPOSANTS POUR LES NOUVELLES TECHNOLOGIES POUR L'ÉNERGIE

RÉCUPÉRATION DES MÉTAUX CRITIQUES PAR VOIE HYDROMÉTALLURGIQUE

Journée de Promotion Procédés Produits | LAUCOURNET Richard

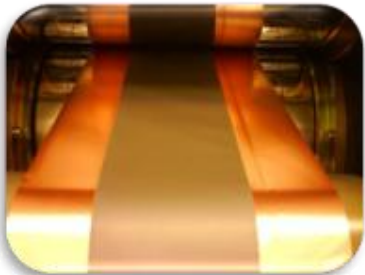
liten



- **Qui sommes nous?**
 - **Le recyclage au LITEN**
 - Pourquoi recycler?
 - Nos objectifs
 - **Des exemples de recyclage**
 - Les batteries Li-ion
 - Les aimants permanents
 - Les piles à combustible PEMFC
 - Les batteries Ni-MH
 - Les cellules photovoltaïques
 - Les cendres
 - **Conclusion**
- Métaux de transition
Terres rares
Platine & alliages
- Métaux de transition & terres rares
Argent

Mobilité électrique

*Batteries Li-ion
Piles à combustible*



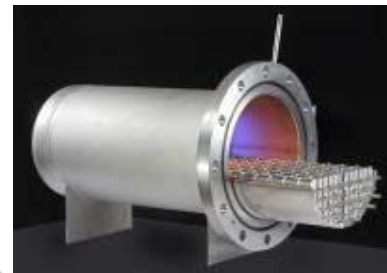
Énergie solaire & Habitat intelligent

*Solaire PV, CSP, CPV
Efficacité énergétique
des bâtiments
Gestion de l'énergie*



Biomasse, Hydrogène & Thermique

*Prod. & stockage H₂
Biomasse 2G, 3G
Efficacité énergétique
des systèmes industriels*



Laboratoire du Recyclage & de la Valorisation des Matériaux



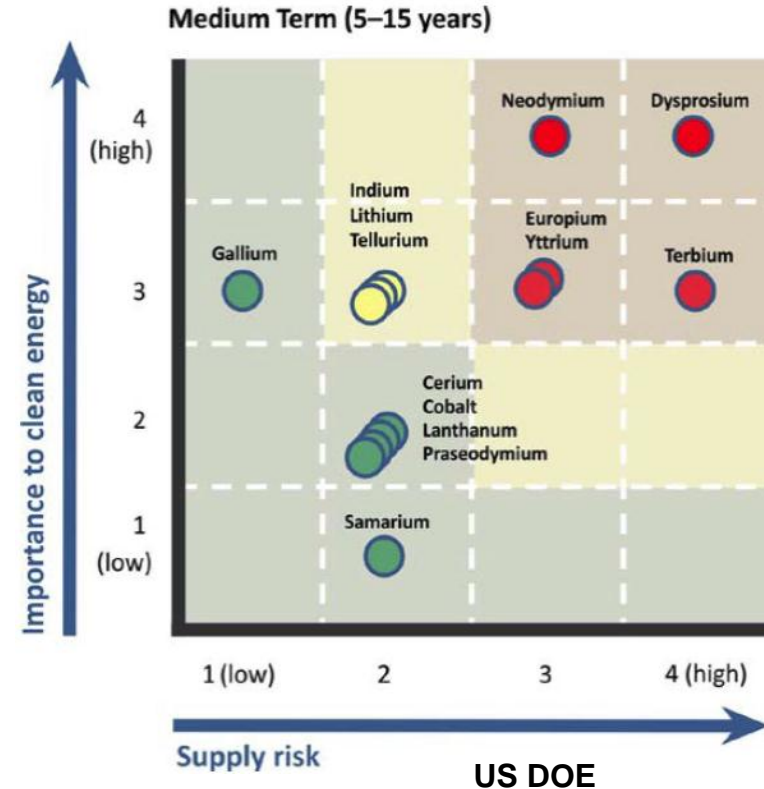
Matériaux Avancés

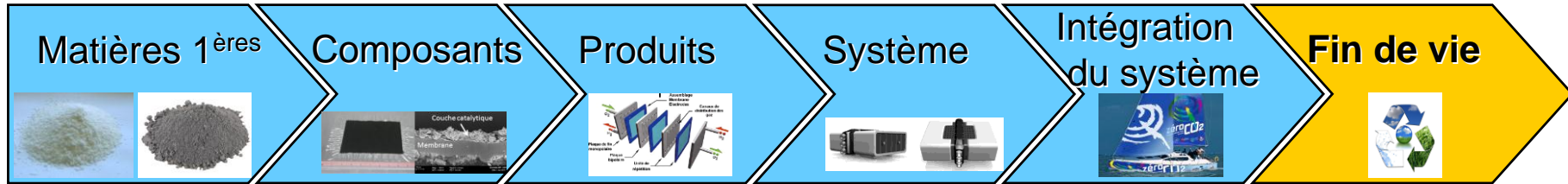
*Efficacité de matière
Nano-matériaux
Matériaux frittés
Aimants permanents
Électronique organique*



POURQUOI RECYCLER ?

- **Raréfaction des ressources**
 - Absolue
 - Temporaire
 - Structurelle
- **Sécurisation de l'approvisionnement en matières premières**
- **Aspects réglementaires**
 - Respect du principe de «responsabilité élargie au producteur»
 - Augmenter la fraction recyclée/ enfouie ou valorisée (thermiquement)





- **Consolider nos filières de développement technologique**
 - Modèles technico-économiques
 - Analyses d'impact environnemental

- **Supporter le transfert technologique**
 - Recyclabilité & Industrialisation des technologies
 - Sécurisation de l'approvisionnement des ressources
 - Responsabilité élargie du producteur
 - Traitement des rebuts de production

- **Innover**
 - Minimisation de l'impact environnemental
 - Augmenter le taux de récupération des matières & leur réutilisation
 - Eco-conception

Batteries Li-ion pour VE & VHE

Directive européenne 2006/66/CE

Type	Recyclage (%)	
Pb acide	65%	100%Pb
Ni/Cd	75%	100%Cd
Les autres	>50%	

Métaux de transition

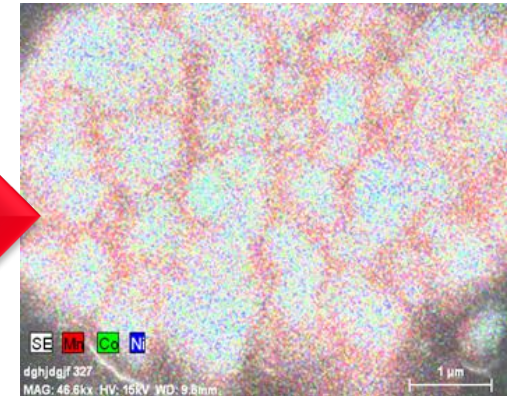
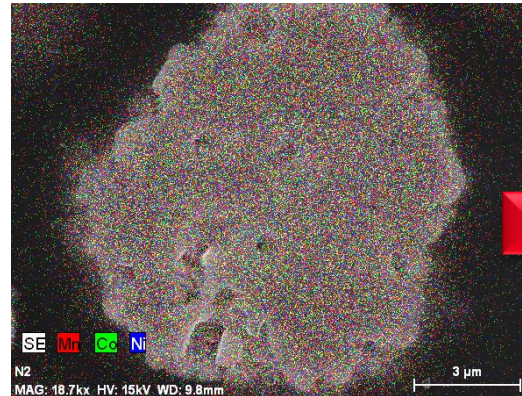
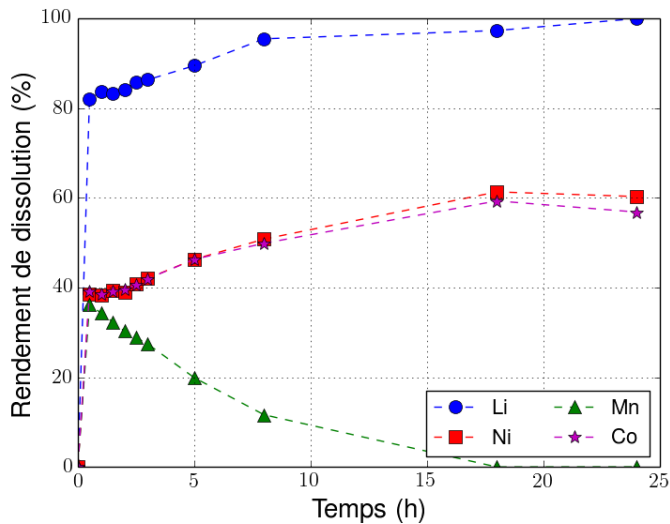
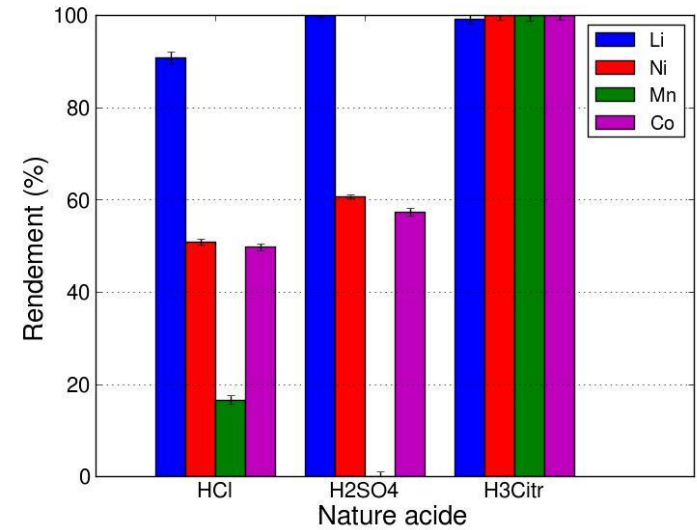
- Cobalt
- Nickel
- Manganèse

Cas des phosphates/titanates



DISSOLUTION SÉLECTIVE

- $\text{Li Ni}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$
- $\text{Li}(+I)\text{Ni}(+II)\text{Mn}(+III, +IV)\text{Co}(+III)\text{O}_2$



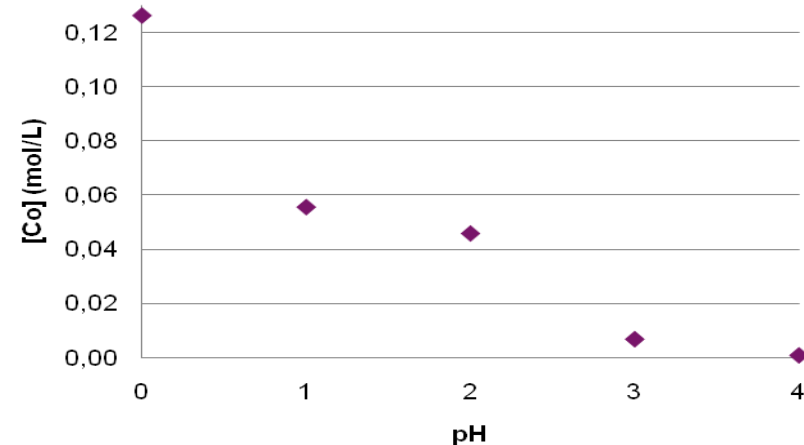
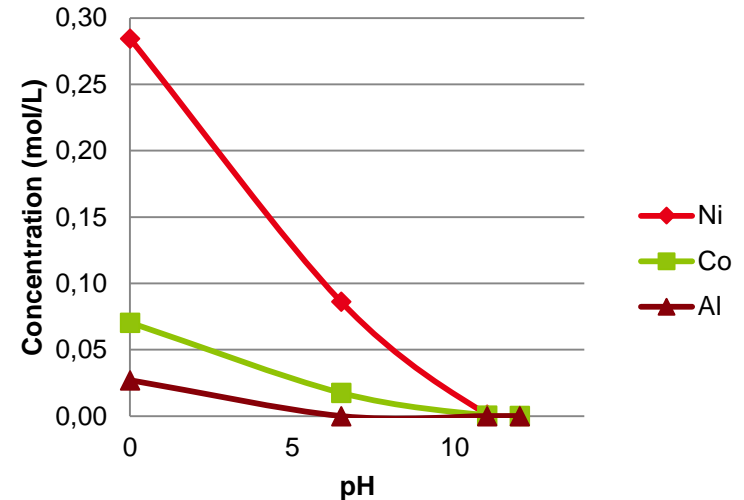
Cartographie EDX d'une particule de résidu de dissolution

acide sulfurique à 70°C

CAS DU COBALT/NICKEL



- En solution Ni^{2+} & Co^{2+}
- Séparation si $\text{Co}^{2+} \Rightarrow \text{Co}^{3+}$
- Utilisation d'un oxydant NaOCl
 - Co récupéré par précipitation à $\text{pH}=3$
 - Ni à $\text{pH} > 10$



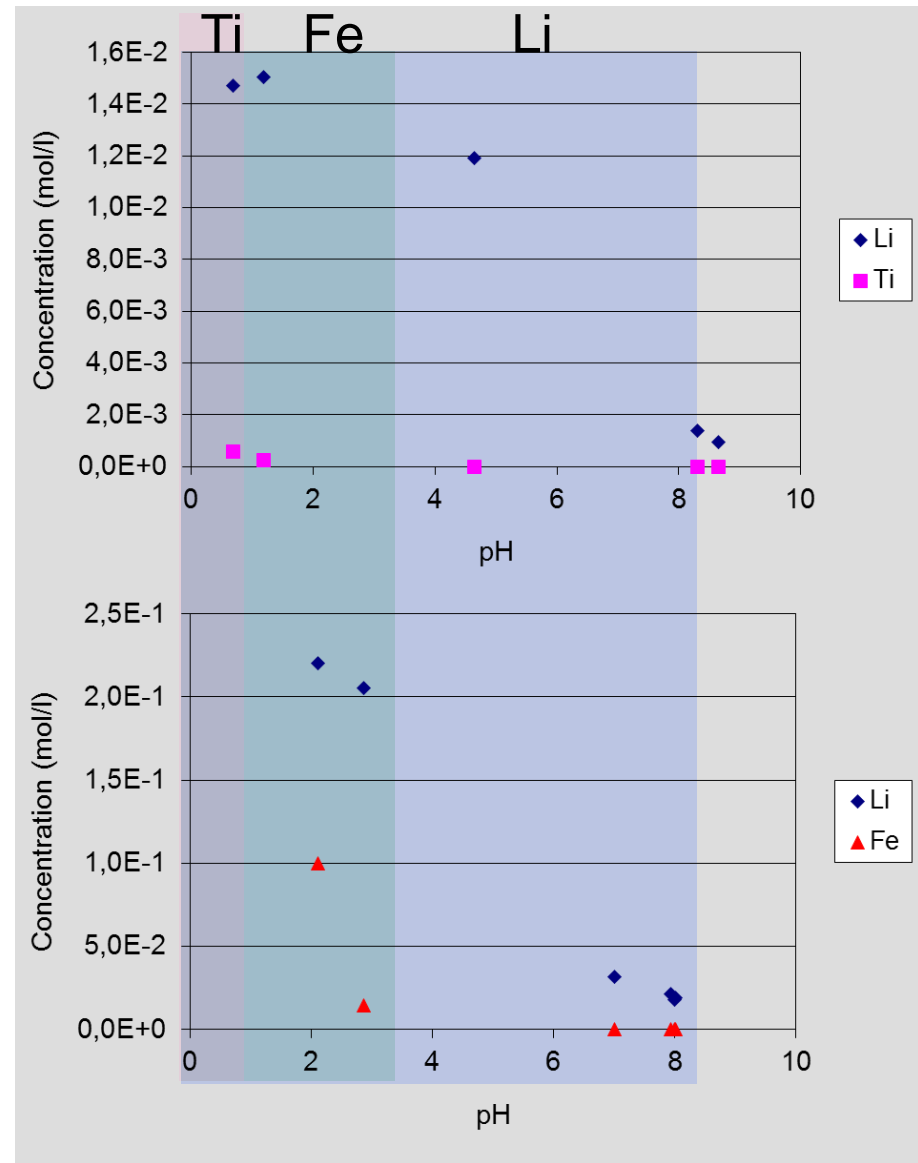
	$\text{Co}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$	$\text{Ni}(\text{OH})_2$
Efficacité	100%	99.99%
Pureté	90.4(wt.)%	96.4(wt.)%
Impuretés	- Ni (5.8%) - Al (3.3%) - Li (0.5%)	- Co (2.3%) - Al (1.1%) - Li (0.2%)

Hydrometallurgical process for the recovery of high value metals from spent NCA based Li-ion batteries
Journal of Power Sources, Volume 247, M. Joulié, R. Laucournet, E. Billy

EXTRACTION SÉLECTIVE

WO 2013035048 A1

- **Conditions**
 - H₂SO₄
 - S/L=5%
 - T=70°C
- **Minimisation des quantités d'acide**
- **Amélioration de la pureté des produits récupérés**



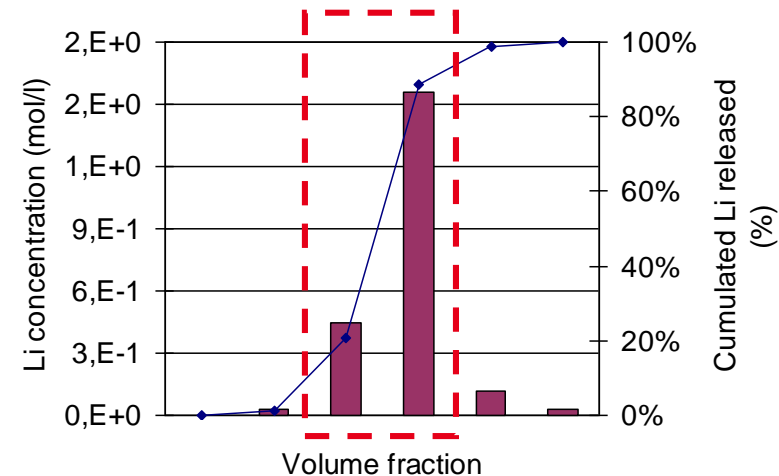
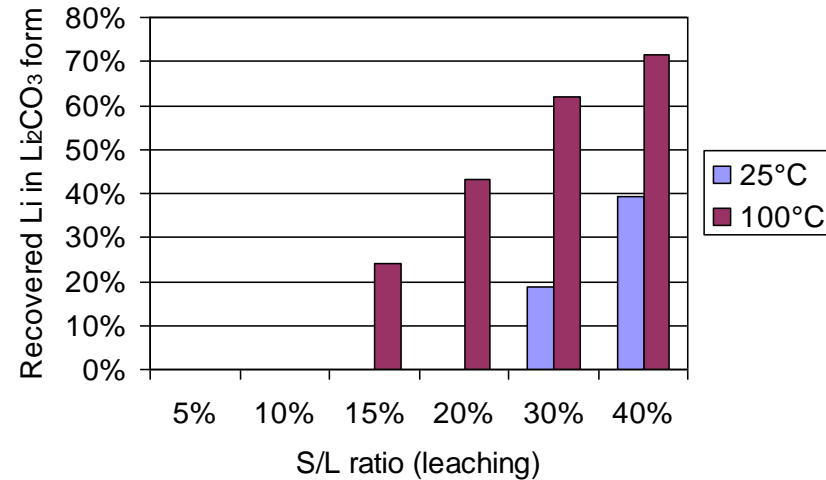
SOUS FORME DE CARBONATE

• Limites

- Solubilité significative (15,4 g/l à 25°C & 7,2g/l à 100°C)
- Obligation d'opérer à des ratios $5 < S/L < 20\%$

• Concentration du Li par résine échangeuse

- Capacité d'adsorption 1,14E-3 mol Li /g
- Concentration initiale = 0,16 mol/l
- Concentration finale = 1,02 mol/l
- Récupération (>80%)



Lithium recovery from aqueous solution by sorption/desorption, Hydrometallurgy 143 (2014) 1–11, J.Lemaire, L. Svecova, F. Lagallarde, R. Laucournet, P.X. Thivel

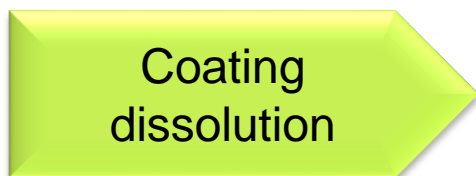
Les aimants permanents les terres rares



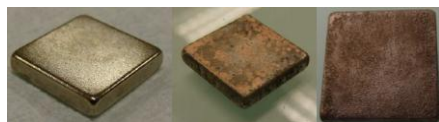


	Fe	Nd	Pr	B	Al	Dy	Sm	Nb	Autres
Pds%	66,7	28,6	1,0	1,2	0,9	0,2	0,2	0,1	0,9

1ÈRE OPTION



Cu, Ni
En acide nitrique concentré



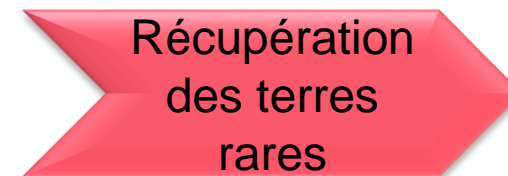
temps

2-3 min/aimant
Dissolution difficilement contrôlable

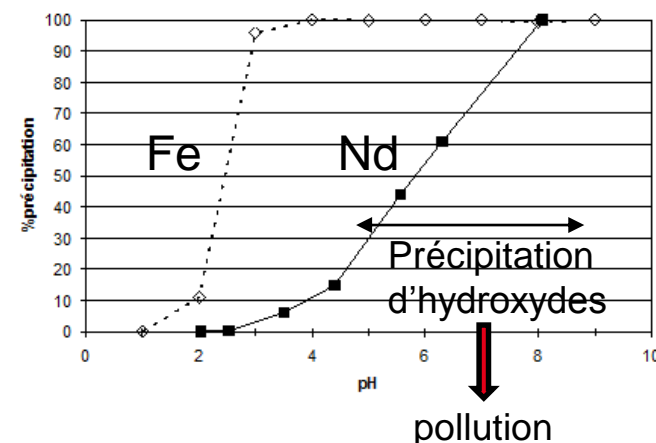


Sulfurique, chlorydrique,
nitrique (+H₂O₂)

	Nd g/l	Fe g/l
HCl 2M	18,3	18,2
HCl 2M +2% H₂O₂	74,7	56,7
HNO ₃ 2M	15,0	20,65



Précipitation



SECONDE OPTION WO2014064597

Pureté > 99.5%
Taux de récupération > 90%

Récupération des terres rares
par précipitation oxalique



Extraction du Fe

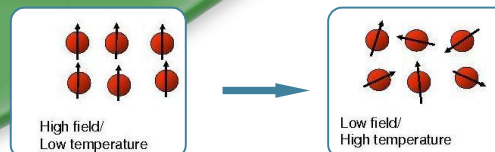


Dissolution

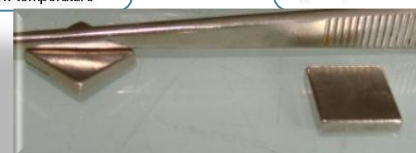
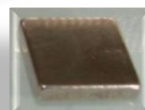


Traitement gazeux et tamisage

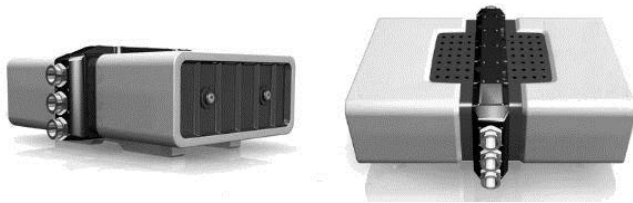
Traitement thermique
basse température



Aimants usagés
ou rebutés
Nd, Pr, Dy, Fe, B

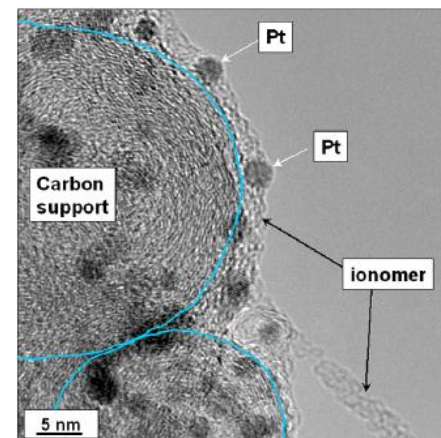
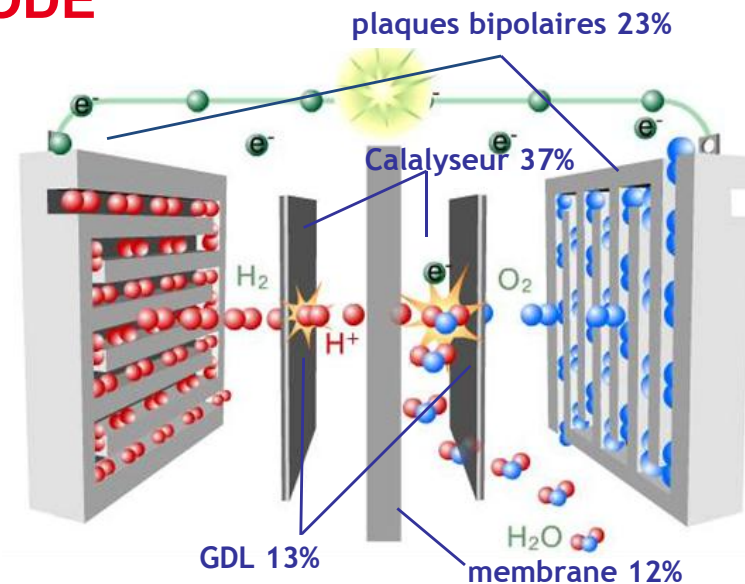


Piles à Combustible PEMFC le catalyseur

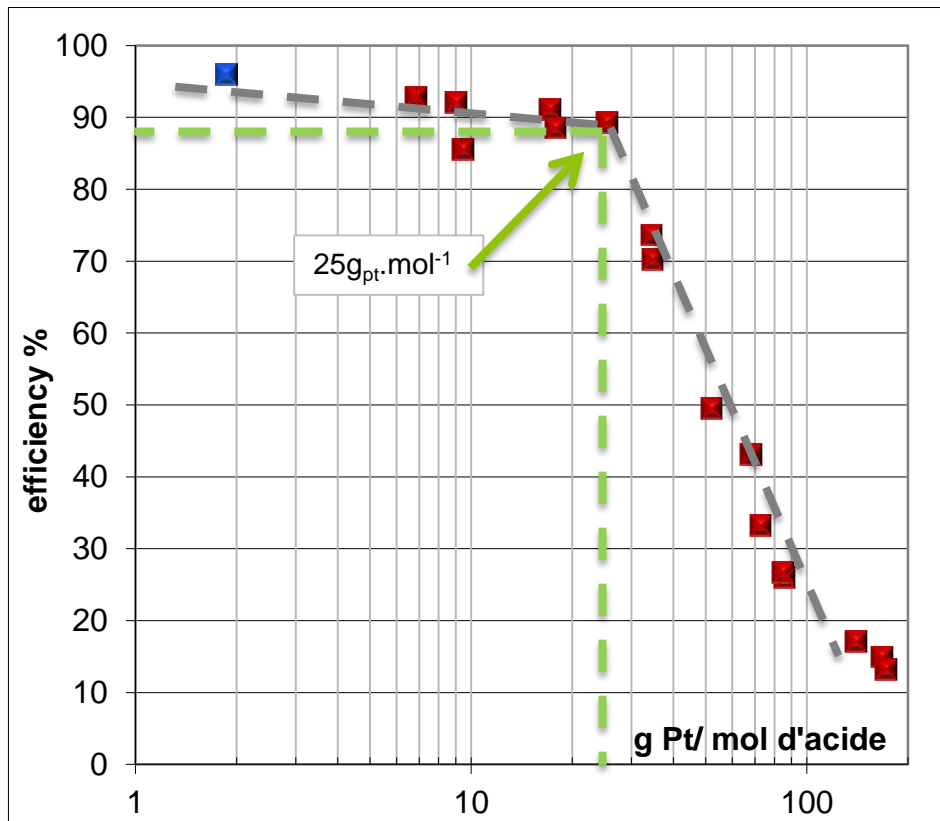


L'ASSEMBLAGE MEMBRANE ÉLECTRODE

- Coût du catalyseur indexé sur le coût du platine (40 à 50 €/g)
- Représente 50% du coût d'un AME ou 25% du système
- Des filières de recyclage du Pt existent déjà (pots catalytique, DEEE)
 - Pyrométallurgie
 - Membrane Nafion® ⇒ dégagement d'HF lors de l'étape de pyrolyse

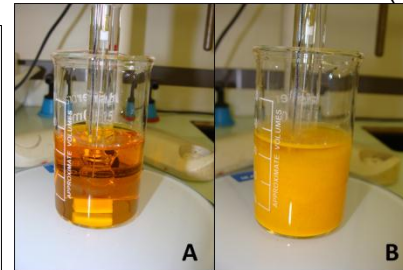


DISSOLUTION & EXTRACTION



Platine dissous

(eau régale)



Ajout de chlorure d'ammonium

Précipitation de $(NH_4)_2PtCl_6$

Calcination

Imprégnation

Platine métal

Poudre C/Pt

- **Fort potentiel de l'hydrométallurgie pour le recyclage**
 - Besoin de concentrer les métaux d'intérêt en amont
 - Technologies de traitement physique de la matière
- **Développer des procédés compatibles et très flexibles avec la dimension des gisements à traiter (échelle des recycleurs)**
 - Faible volume
 - Variation de composition
- **Besoin de créer des filières de valorisation des sous-produits**
- **Evaluer des boucles plus courtes de recyclage**



Merci de votre attention

E. Billy, D. Vincent, M. Joulié, C. Lecorre, N. Diaféria, S. Goncalves

V. Haquin, M. Miguirditchian, D. Meyer
Lenka Svecova, J. Lemaire, P.X. Thivel

Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives
Centre de Grenoble | 38 000 Grenoble
T. +33 (0)4 38 78 44 00

Direction : DRT
Département : DTNM
Service : SERE
Laboratoire : LRVM