



Institut Jean Lamour - UMR 7198

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

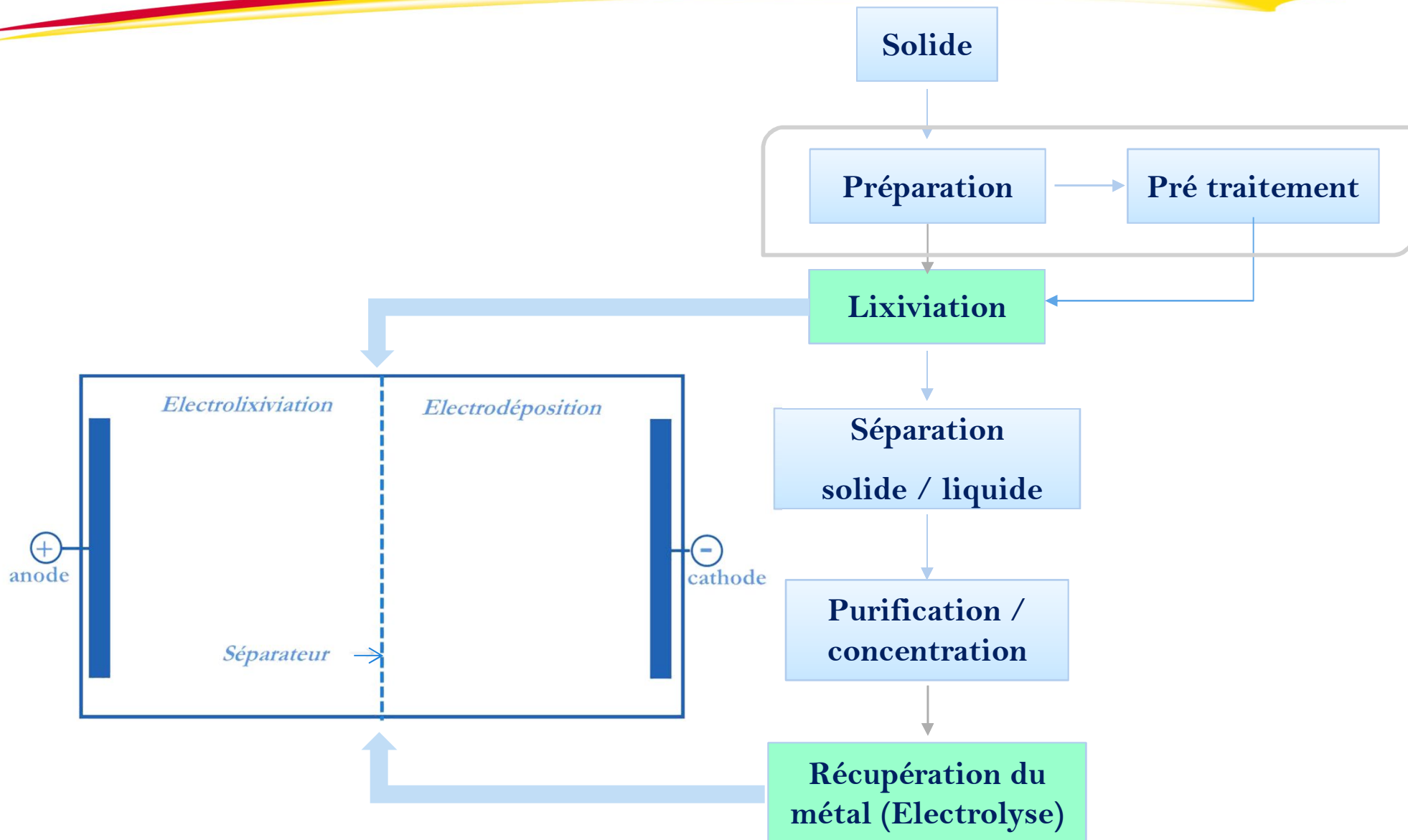
Traitement de déchets métallifères par couplage Electrolixiviation/Electrodéposition

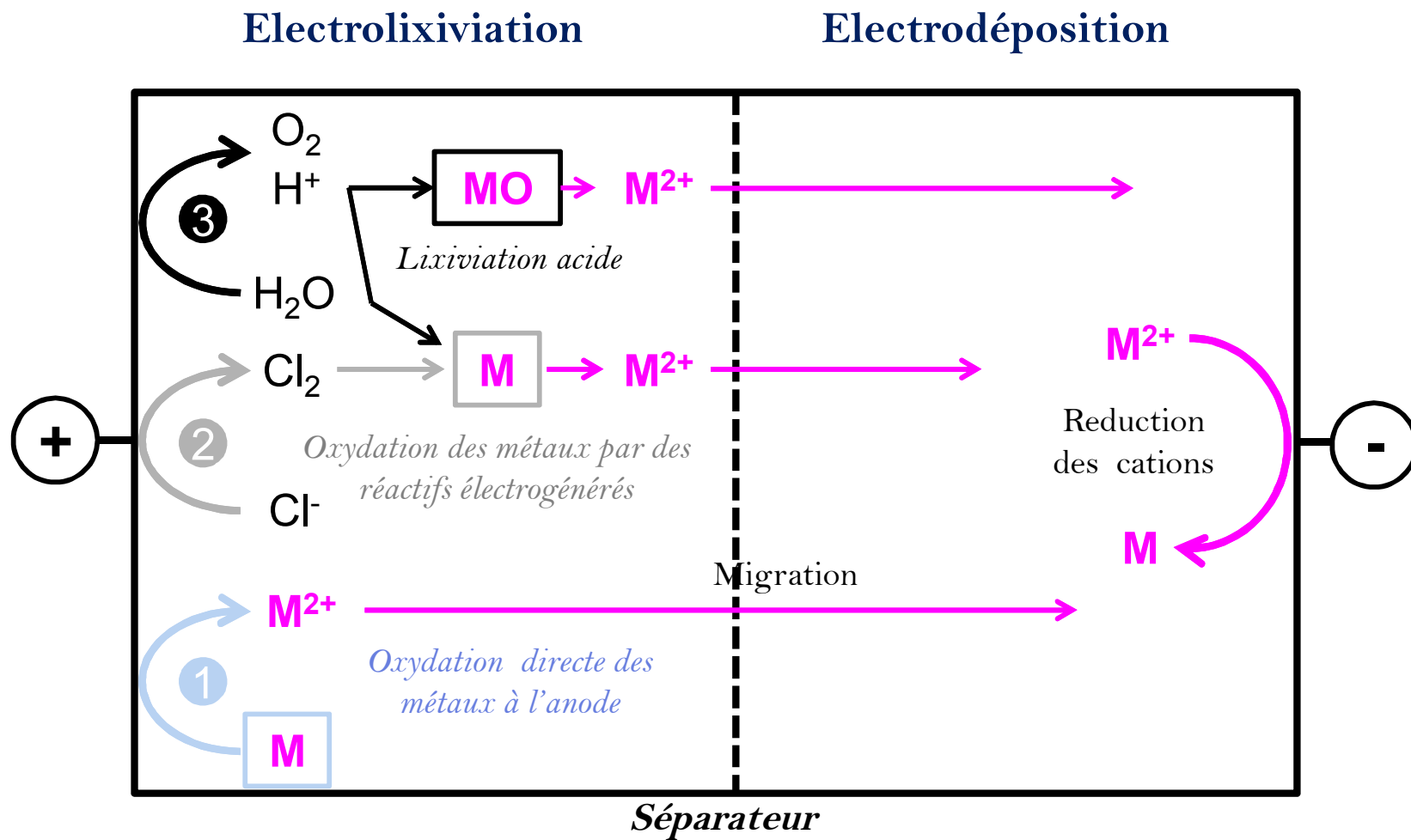
Application au traitement de solides zincifères et aux
accumulateurs nickel/cadmium

Nathalie Leclerc

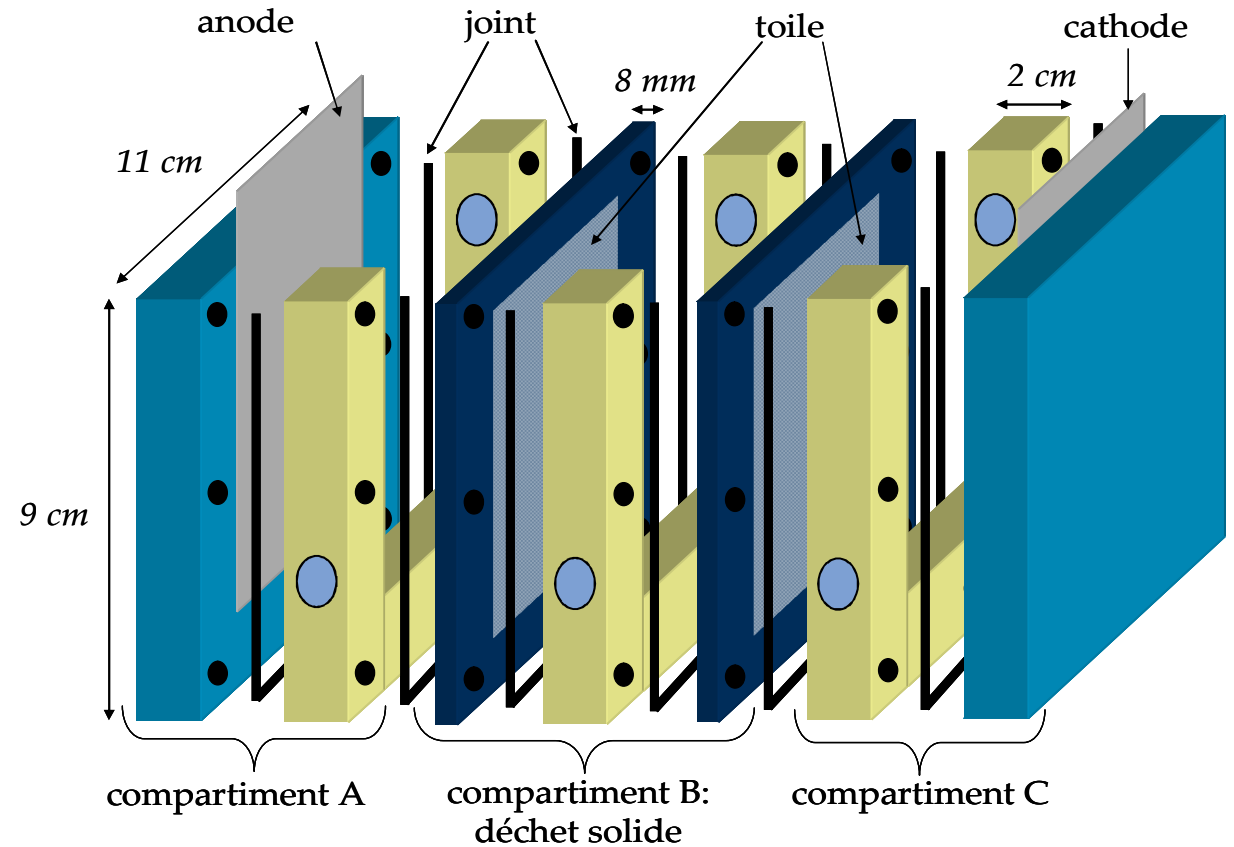
*J3P : Procédés hydrométallurgiques pour la récupération et le recyclage des métaux –
ENSIC*

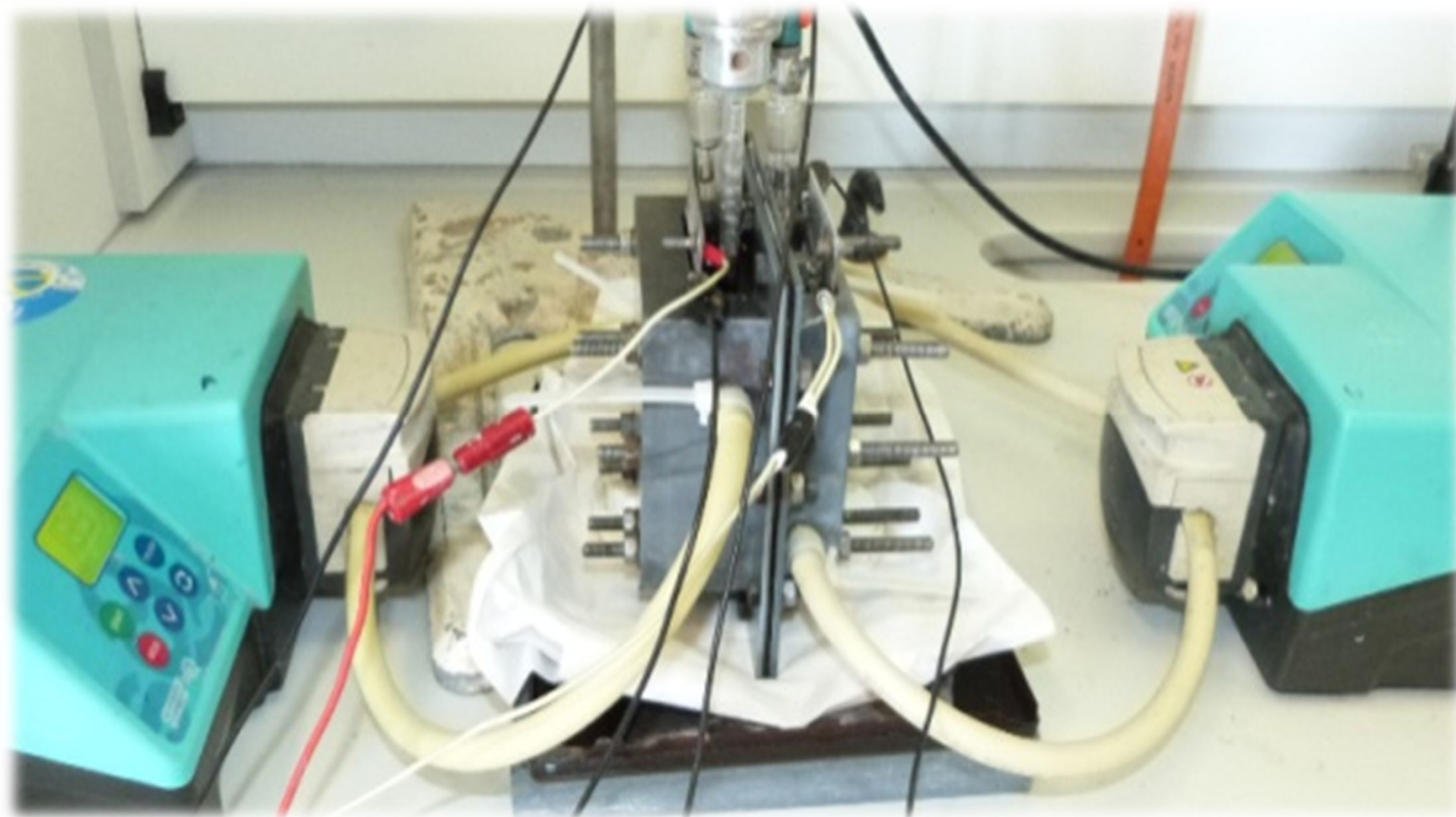
12/7/2016

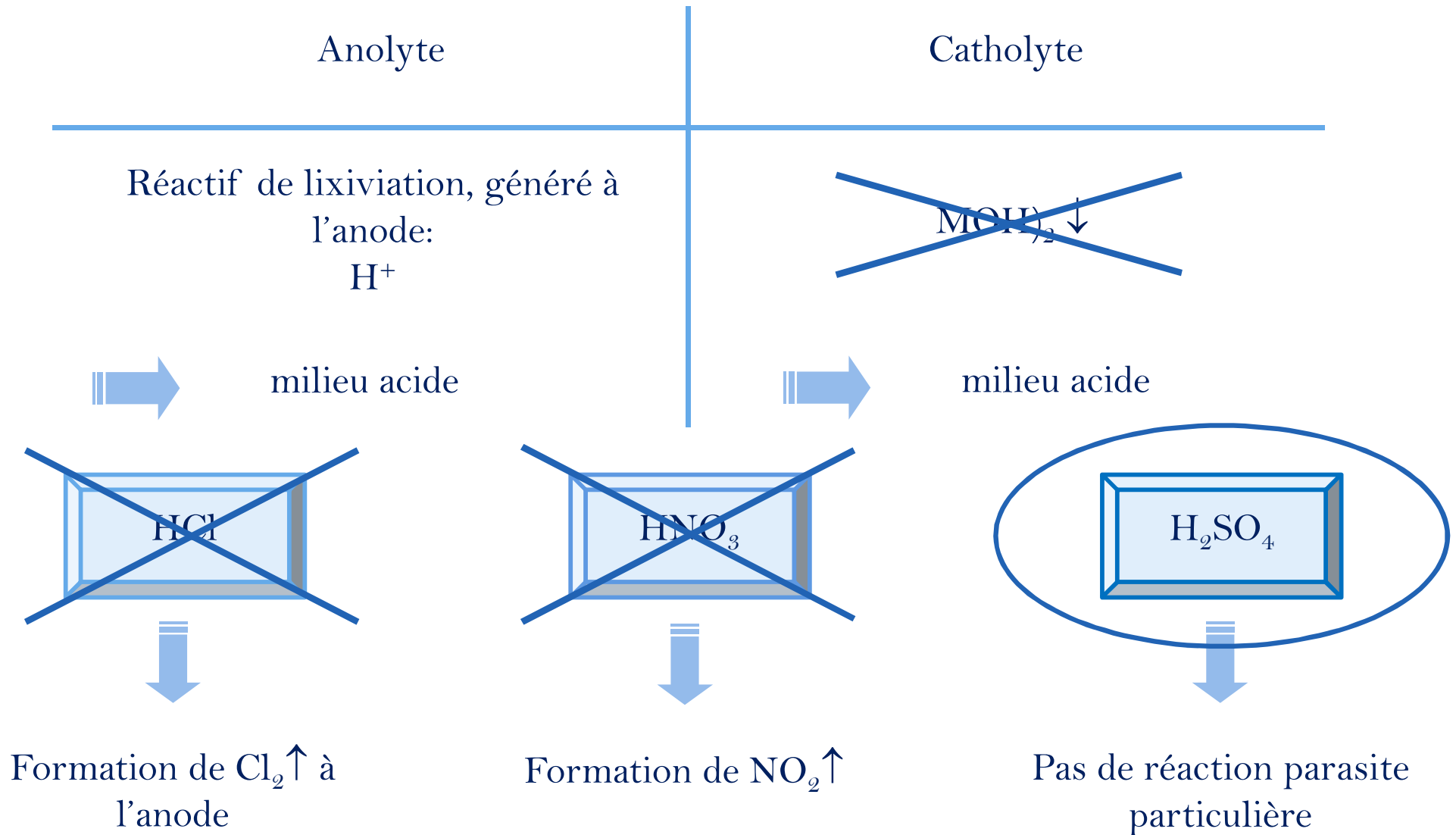




- Cellule modulable (nombre de compartiments, d'éléments)
- Matériau résistant (PVC)
- Possibilité de circulation, d'agitation des électrolytes
- Ouverte pour contrôles (pH, conductivité, potentiel)







Anolyte et catholyte = solution d' H_2SO_4



Institut Jean Lamour - UMR 7198

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



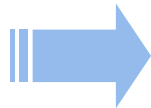
Etude de faisabilité du traitement de déchets par couplage Electrolxiviation / Electrodéposition: application au traitement de solides zincifères

Thèse de P. Guillaume en collaboration avec F. LAPICQUE (Octobre 2008)

- [1] P. Guillaume, N. Leclerc, C. Boulanger, J.M. Lecuire, F. Lapique, *Investigation of optimal conditions for zinc electrowinning from aqueous sulfuric acid electrolytes, Journal of Applied Electrochemistry.* 37 (2007) 1237–1243.
- [2] P. Guillaume, N. Leclerc, F. Lapique, C. Boulanger, *Electroleaching and electrodeposition of zinc in a single-cell process for the treatment of solid waste, Journal of Hazardous Materials.* 152 (2008) 85–92.

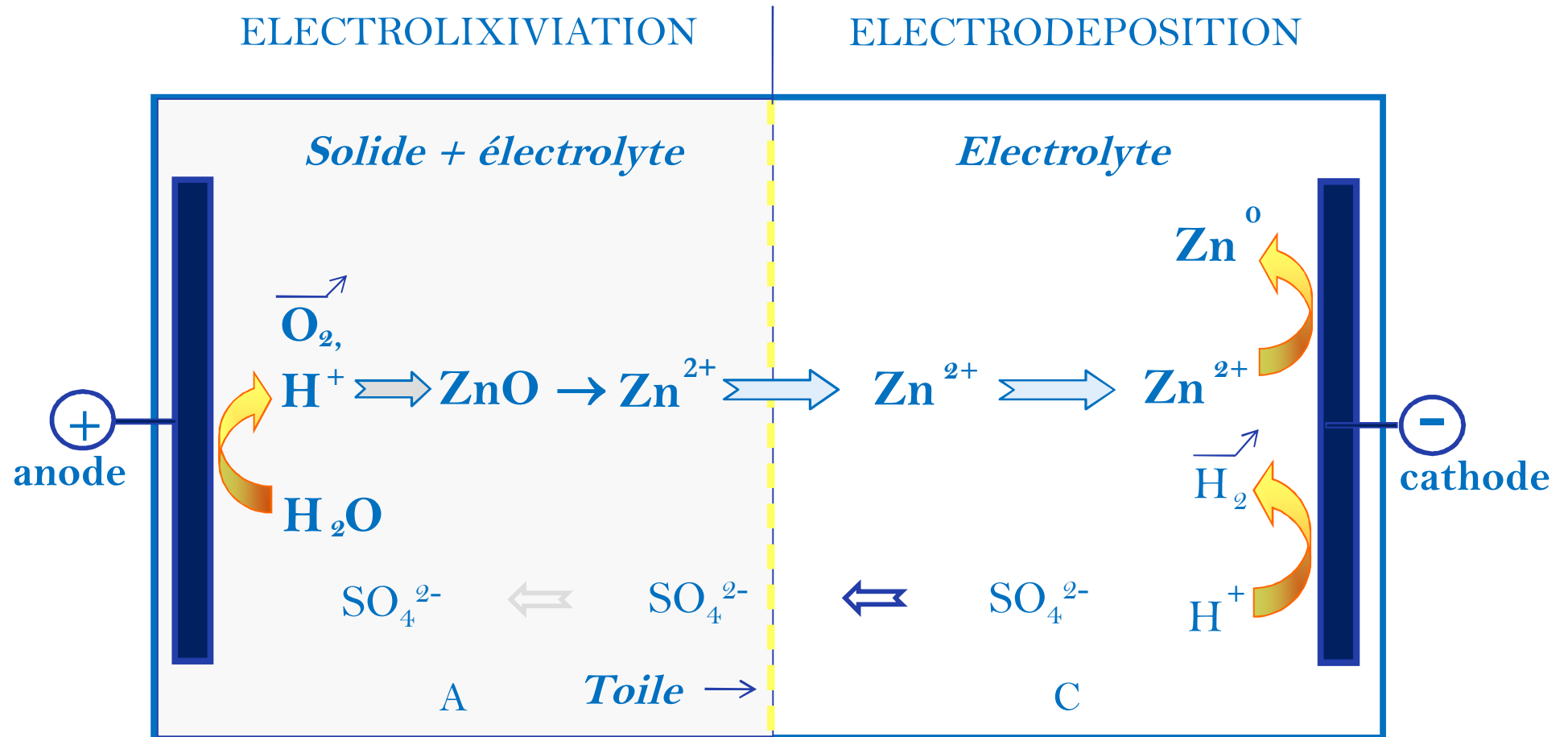
Pourquoi choisir des solides zincifères ?

- Solides potentiellement électrolixiviables: possibilité de tester la faisabilité du protocole
- En début de thèse (2005) la valeur marchande du zinc était de 4 050 €/T (contre 1080 €/T en 2008 et 1855 €/T en 7/2016)
- Réserves mondiales: 220 millions de tonnes (2006) soit 18 ans d'exploitation



Recyclage systématique du zinc

Principe du traitement



❖ Sur déchet synthétique (sable + ZnO)

- Etude de l'électrolixiviation seule : *influence de la densité de courant, de la composition des électrolytes, de la durée de l'opération* sur l'efficacité de la lixiviation
- Etude de l'électrodéposition seule: *étude électrochimique analytique, cellule de Hull, cellule d'E/E* sur la qualité du dépôt
- Couplage

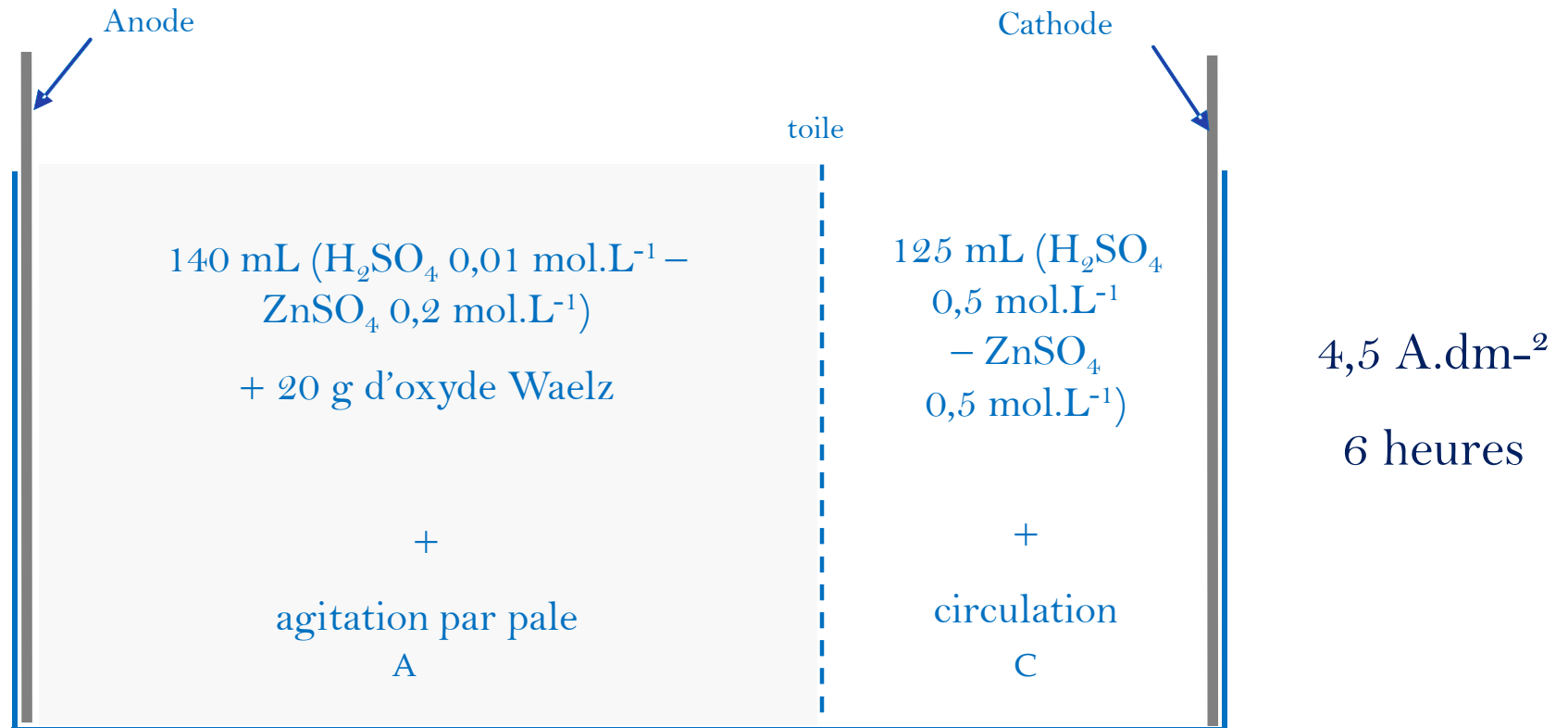
❖ Application au traitement de

- Oxydes Waelz: riches en zinc et en plomb
- Broyats de piles alcalines et salines : riches en zinc et en manganèse

Traitement de l'oxyde Waelz

(Mélange d'oxydes métalliques provenant du traitement pyrométallurgique de poussières d'aciérie électrique)

Conditions opératoires:



Rendements:

Rendement de lixiviation du zinc	99,1 %
Taux de déposition du zinc	61,0 %
Rendement faradique de déposition du zinc	61,1 %

→ Lixiviation de la totalité du zinc mobilisable : $ZnFe_2O_4$

Solide résiduel:

Élément	Teneur initiale (% massique)	Teneur en fin de traitement (% massique)
Zn	57,0	0,3
Pb	5,3	34,9
Fe	2,2	4,7
Mn	0,7	3,3
Perte en masse		83,1

→ Enrichissement du solide en plomb = $PbSO_4$
métallurgie du plomb

Dépôt:

Elément	Teneur en fin de traitement (% massique)
Zn	99,9
Pb	0,06
Fe	0,02
Mn	0,01



Galvanisation
(teneur en Pb < 1 %)



Sélectivité du traitement
vis-à-vis de Pb



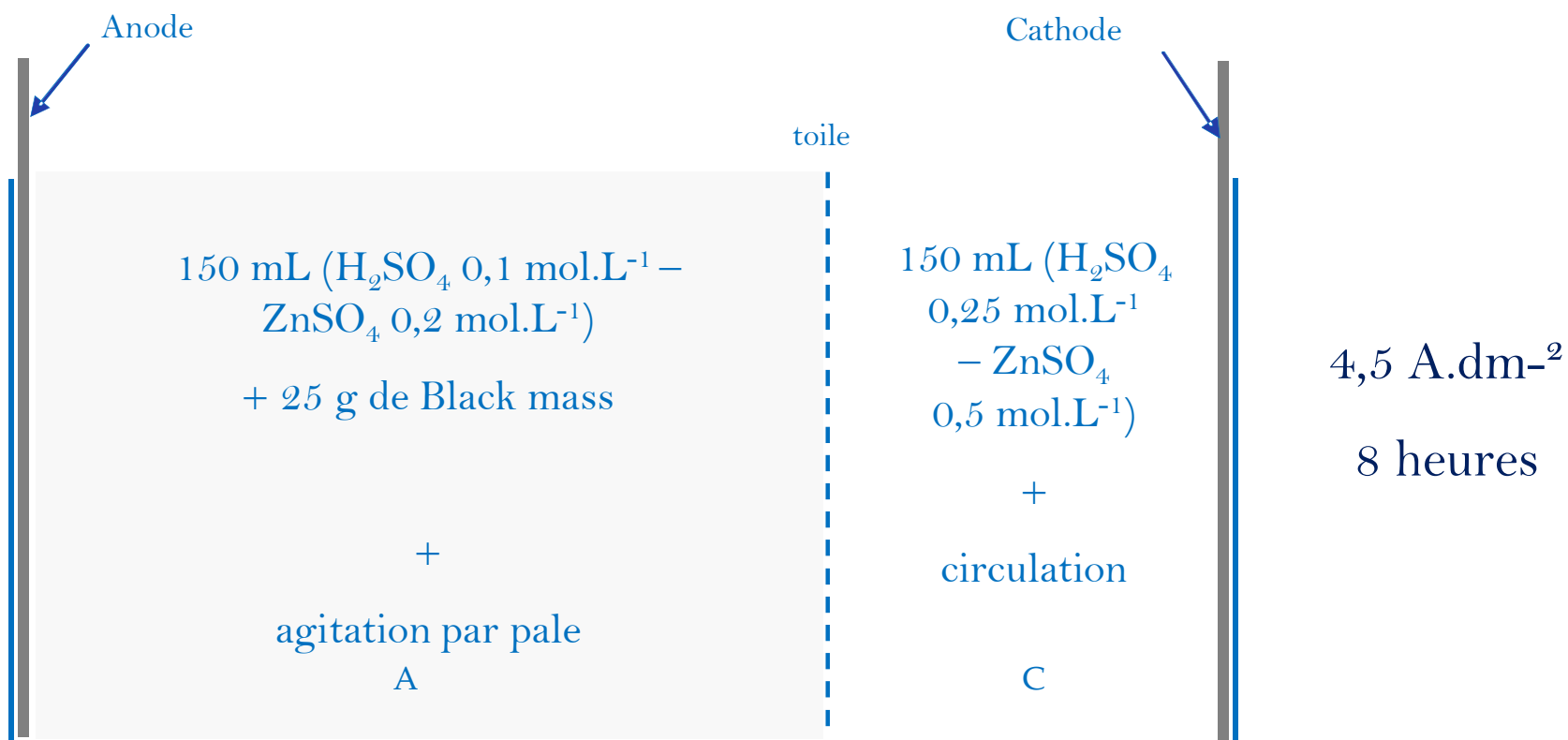
Électrolytes en fin de traitement:

Concentration (mol.L ⁻¹)	Anolyte		Catholyte	
	Avant	Après	Avant	Après
Zn ²⁺	0,20	0,36	0,50	0,01
H ⁺ /HSO ₄ ⁻	0,20	0,84	1,00	0,04
Pb ²⁺	$6,7 \times 10^{-5}$			



Réutilisation
comme
électrolytes

Conditions opératoires:



Rendements:

Rendement de lixiviation du zinc	96,3 %
Taux de déposition du zinc	75,7 %
Rendement faradique de déposition du zinc	37,0 %

Solide résiduel:

Elément	Teneur initiale (% massique)	Teneur en fin de traitement (% massique)
Mn	25,7	45,2
Zn	19,7	1,1
Fe	1,7	1,5
Perte en masse		39,1



Enrichissement du solide en manganèse:
métallurgie du manganèse,
sidérurgie

Dépôt cathodique:

Elément	Teneur en fin de traitement (% massique)
Zn	99,8
Cu	0,09
Ni	0,05
Mn	0,01



galvanisation



**Electrolixiviation non
sélective
mais électrodéposition
sélective**

Dépôt anodique:

- 15 % du Mn initialement présent lixivié
- 27 % du Mn lixivié déposé à l'anode (MnO_2)

- **Faisabilité du traitement par couplage Electrolixiviation / Electrodéposition au sein d'une même cellule prouvée**
- **Etude des différents paramètres opératoires sur déchet synthétique**
- **Optimisation sur solides zincifères**
 - ✓ Traitement des oxydes Waelz conduisant à un solide résiduel enrichi en plomb et à un dépôt de zinc métallique pur à 99,9%
 - ✓ Traitement des broyats de piles alcalines et salines permettant d'obtenir un solide résiduel enrichie en manganèse, un dépôt cathodique de zinc pur à 99,8 % et un dépôt anodique de MnO_2



Institut Jean Lamour - UMR 7198

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



Traitement des accumulateurs NiCd en fin de vie par couplage Electrolixiviation/Electrodéposition

Thèse de C. Hazotte en collaboration avec F. LAPICQUE (Décembre 2014)

- [1] C. Hazotte, N. Leclerc, S. Diliberto, E. Meux, F. Lopicque, *End-of-life nickel-cadmium accumulators: characterization of electrode materials and industrial Black Mass*, *Environmental Technology*. 36 (2015) 796–805.
- [2] C. Hazotte, N. Leclerc, E. Meux, F. Lopicque, *Direct recovery of cadmium and nickel from Ni-Cd spent batteries by electroassisted leaching and electrodeposition in a single-cell process*, *Hydrometallurgy*. 162 (2016) 94–103.
- [3] C. Hazotte, E. Meux, N. Leclerc, F. Lopicque, *Electroassisted leaching of black mass solids from Ni-Cd batteries for metal recovery: Investigation of transport and transfer phenomena coupled to reactions*, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 96 (2015) 83–93.

Les accumulateurs Ni-Cd en fin de vie sont des déchets dangereux : 16 06 02* [1]

La directive européenne 2006/66/CE fixe notamment deux types d'objectifs [2] :

- les taux de collecte par Etat membre devront atteindre 25 % en 2012 et **45 % en 2016 des piles et accumulateurs portables usagés.**
- les rendements de recyclage en poids moyen :
 - ✓ 65 % pour la technologie plomb-acide
 - ✓ **75 % pour les accumulateurs nickel-cadmium**
 - ✓ 50 % pour les autres technologies

Valeur marchande du nickel²: $\approx 8\,710$ euros/ t [3] (Ressources naturelles épuisées aux environs de 2050)

[1] Annexe II de l'article R. 541-8 du code de l'environnement

[2] Directive n° 2006/66/CE du 06/09/06 relative aux piles et accumulateurs ainsi qu'aux déchets de piles et d'accumulateurs

[3] London Metal Exchange, 6 juillet 2016

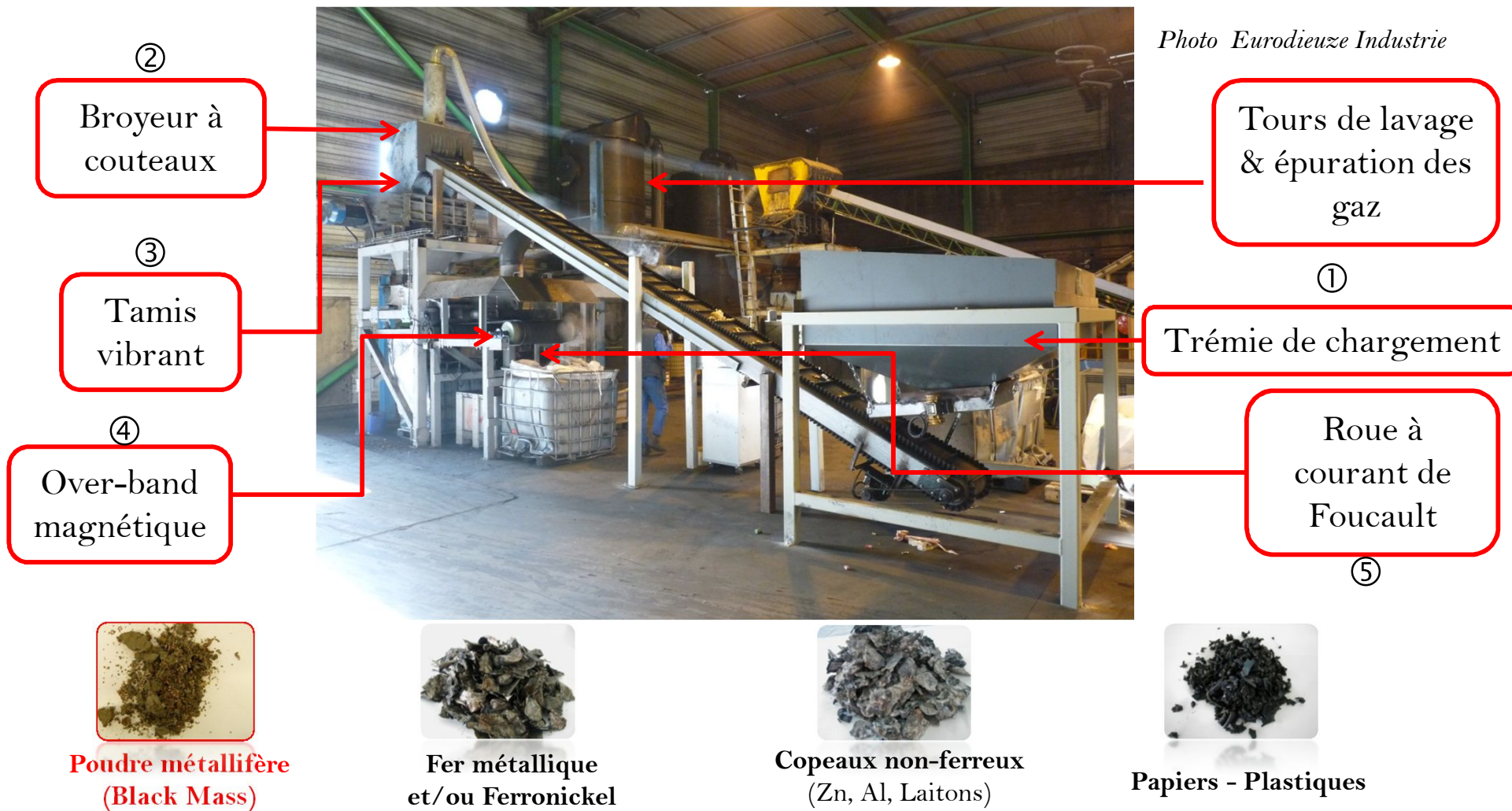
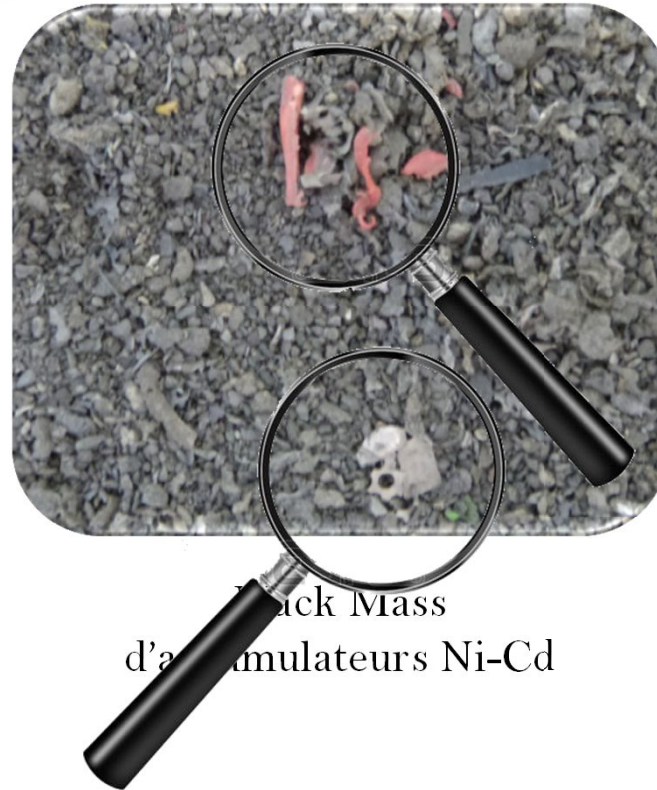


Photo Eurodieuze Industrie



Black Mass
d'accumulateurs Ni-Cd

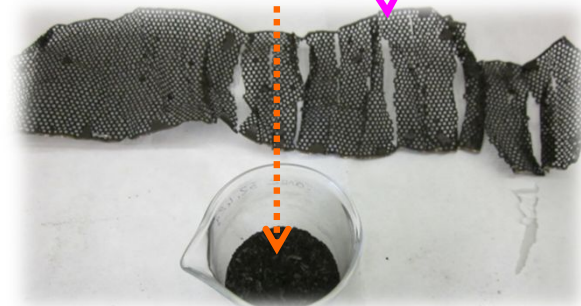
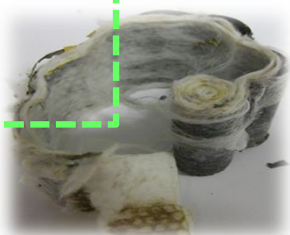
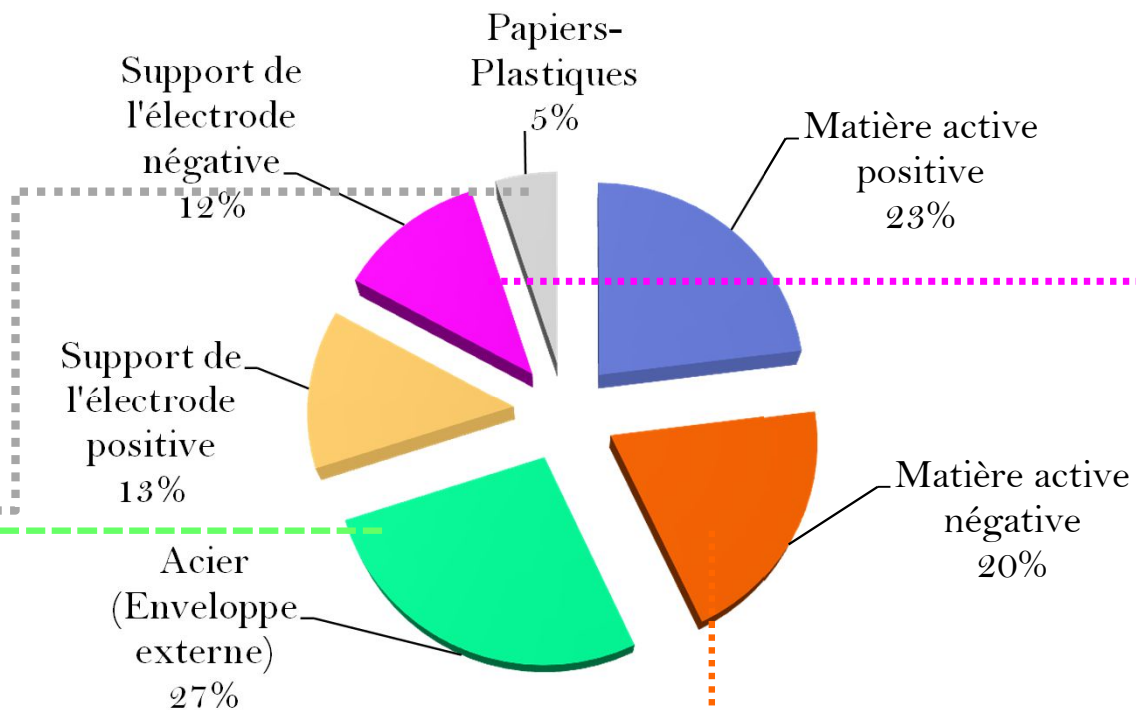


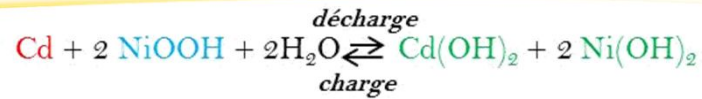
Copeaux métalliques



Papiers - Plastiques

Trop hétérogène → démantèlement manuel





Composition élémentaire (% massique)

Matière active négative

Cd	73,4 ± 5,5
K	1,9 ± 0,4
C	1,30 ± 0,03
Ni	Non détecté
Co	Non détecté

Matière active positive

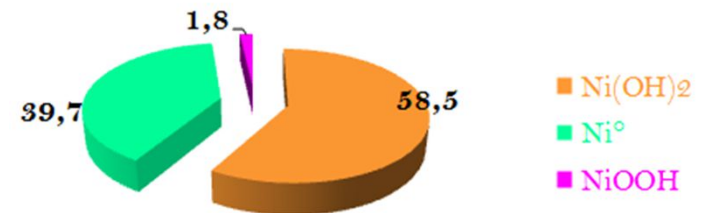
Cd	4,4 ± 0,9
K	1,8 ± 0,6
C	1,10 ± 0,03
Ni	66,0 ± 2,0
Co	2,9 ± 0,4

Spéciation du cadmium (% molaire)

Cd(OH)_2 : 99,90 ± 0,03 %

Cd^0 : 0,10 ± 0,04 %

Spéciation du nickel (% molaire)



Black Mass (BM) reconstituée = mélange 50 % Matière active négative + 50 % Matière active positive

Limitation des perturbations opératoires et obtention de produits de traitement valorisables :

- ① **Un solide résiduel enrichi en nickel et en carbone**
- ② **Un dépôt de cadmium le plus pur possible et non dendritique**
- ③ **Des électrolytes riches en nickel et appauvris en cadmium**

❖ Sur Black mass reconstituée

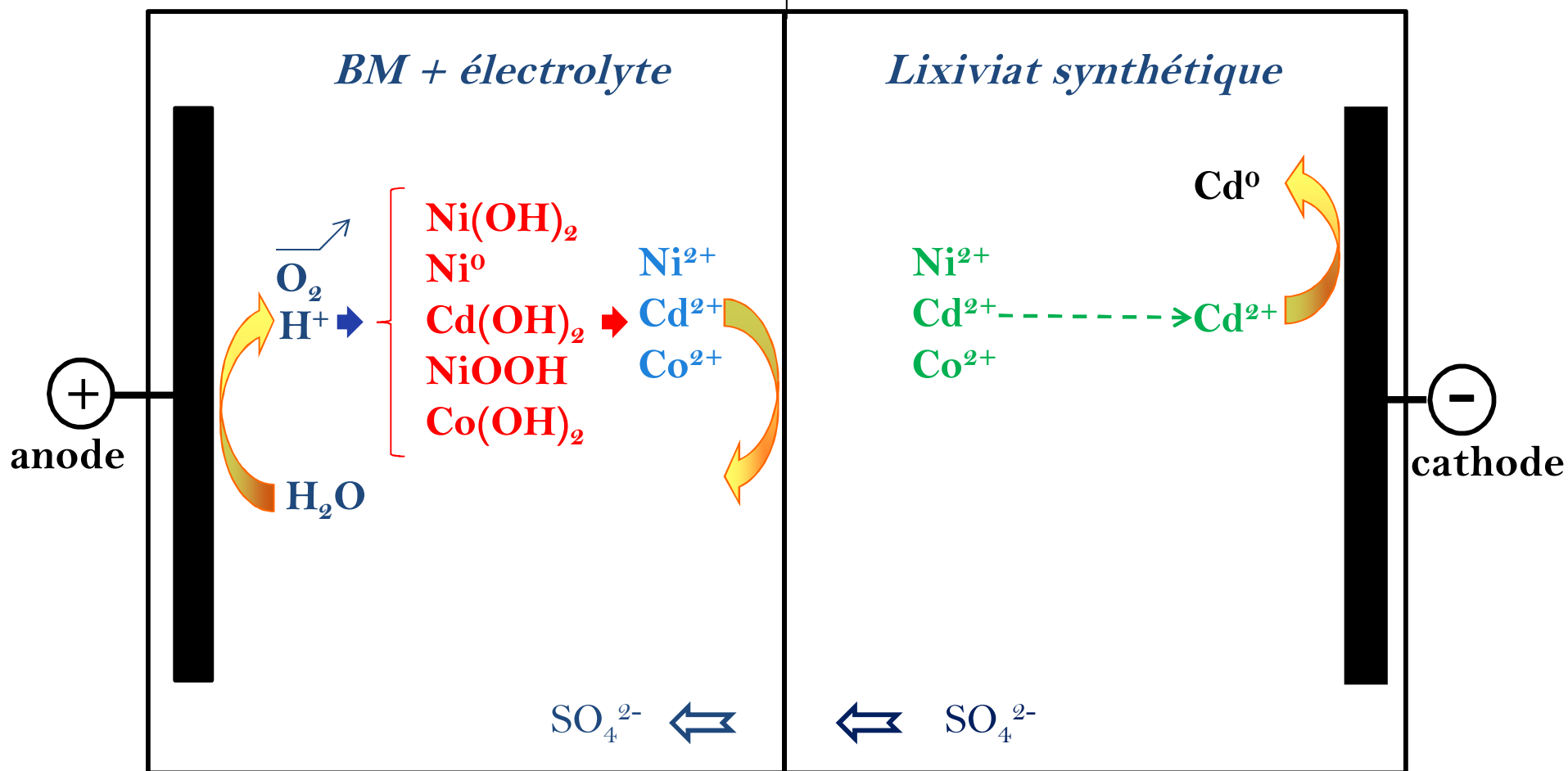
- Etude de la lixiviation
 - Lixiviation totale de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ en 2 minutes
 - Cinétique de lixiviation de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ plus rapide que celles de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ et $\text{Co}(\text{OH})_2$
 - Rendement de lixiviation du nickel: $\sim 50\%$ (solide résiduel: Ni^0)
- Etude de la déposition du cadmium en présence de nickel
 - Electrodéposition sélective du cadmium / nickel
 - Etude en cellule de Hull : densité de courant de travail optimale: $3,50 \text{ A/dm}^{-2}$
- Etude de l'électrolixiviation et de l'électrodéposition séparément
- Couplage

❖ Application au traitement de la Black Mass industrielle (en cours...)

ELECTROLIXIVIATION

ELECTRODEPOSITION

Membrane anionique

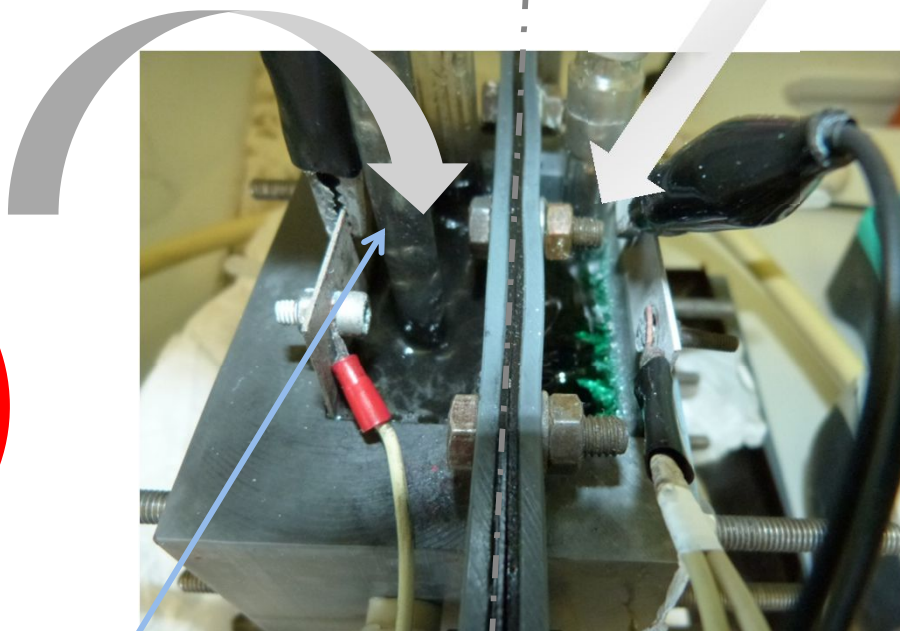
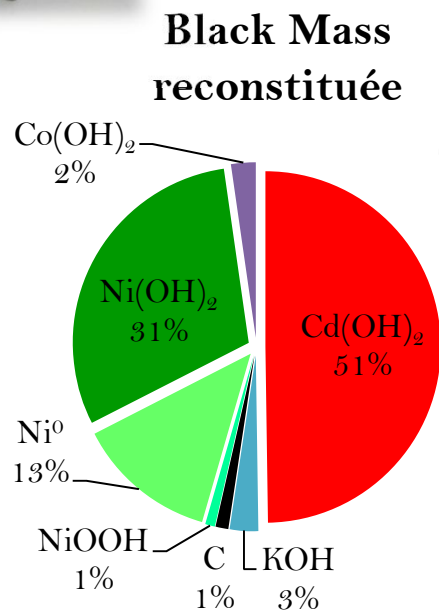


Membrane anionique: AMX, Eurodia conditionnée par H_2SO_4 1 mole.L⁻¹,

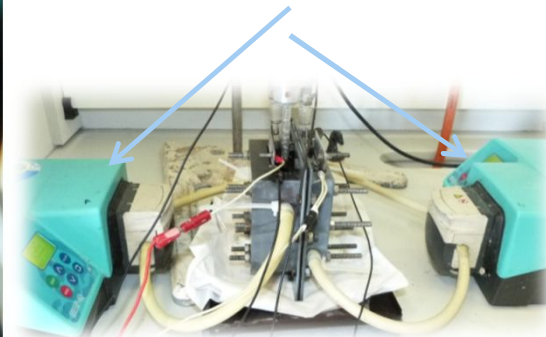


20 g de BM reconstituée
166 mL H₂SO₄ 0,10 mole.L⁻¹

166 mL H₂SO₄ 0,10 mole.L⁻¹
Cd²⁺: 1,20 mole.L⁻¹
Ni²⁺: 0,41 mole.L⁻¹
Co²⁺: 0,03 mole.L⁻¹



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



Agitation par pale

Compartiment anodique

Compartiment cathodique

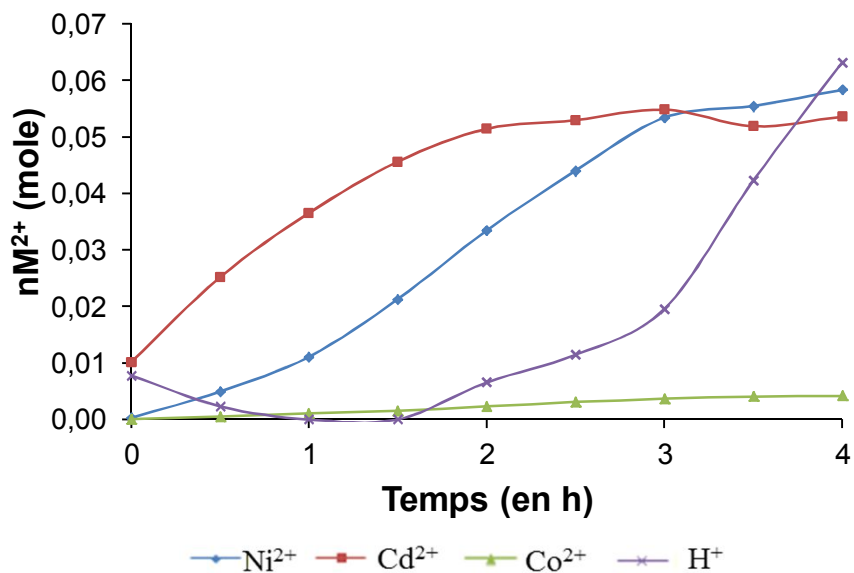
AMX

Anode: titane platiné (52 cm²)

Cathode: aluminium (52 cm²)

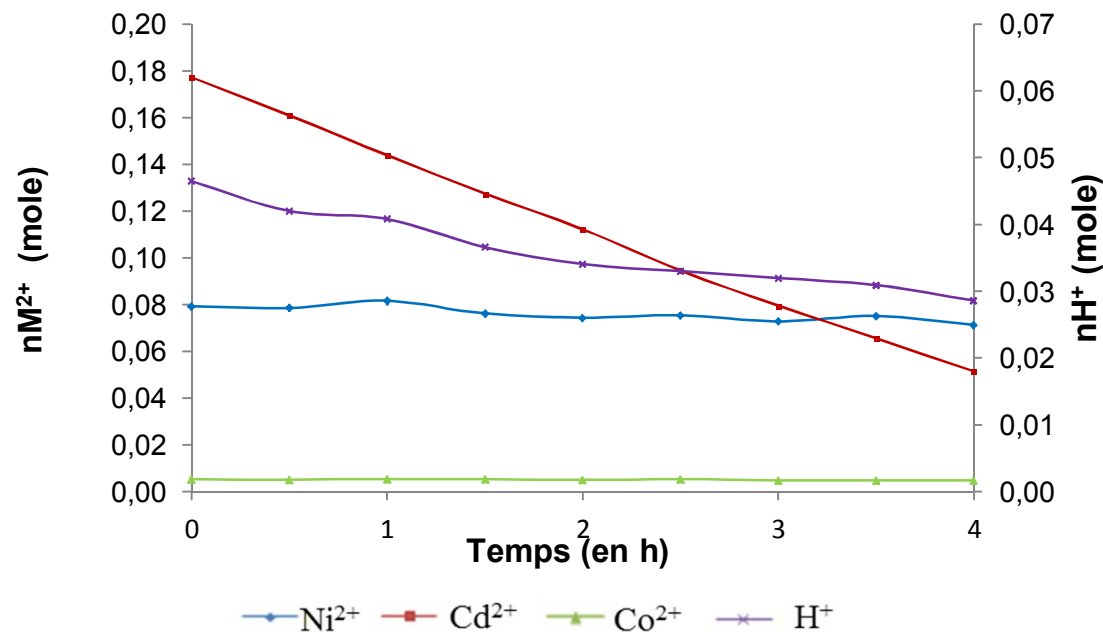
Densité de courant: 350 A.m⁻²

Compartiment anodique

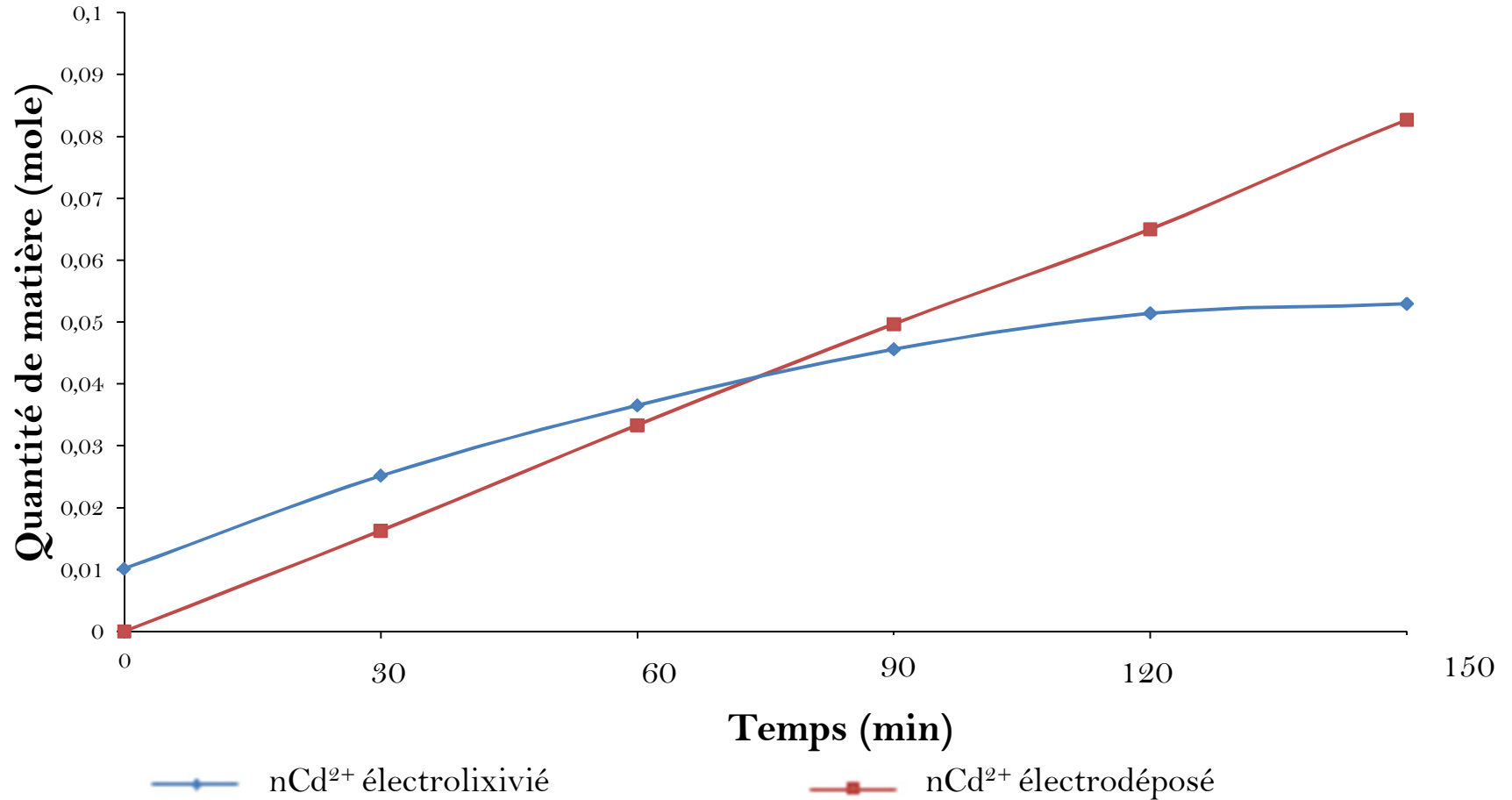


- Augmentation rapide de la quantité d'ions Cd²⁺ jusqu'à t_{1h30}
- ➡ lixiviation préférentielle de Cd(OH)₂
- Apparition des H⁺ en excès à partir de t_{1h30}

Compartiment cathodique



- Diminution linéaire de la quantité d'ions Cd²⁺
- Pas de codéposition de Co⁰ et Ni⁰



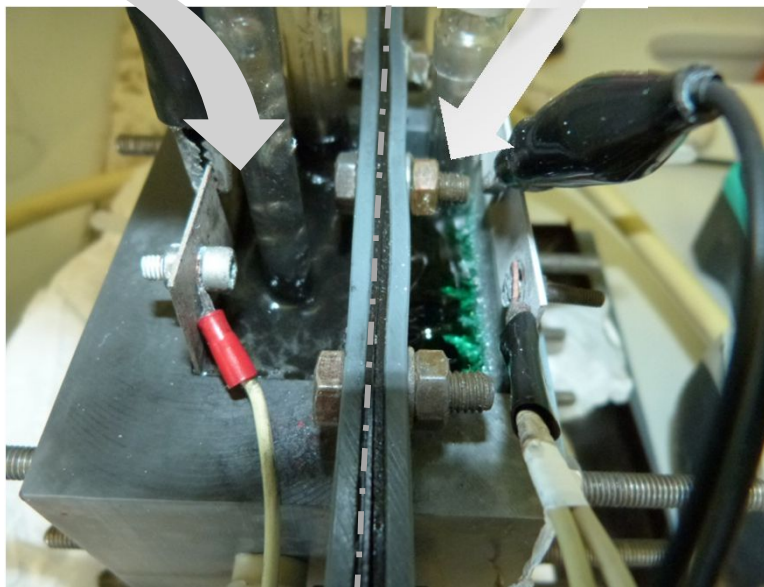
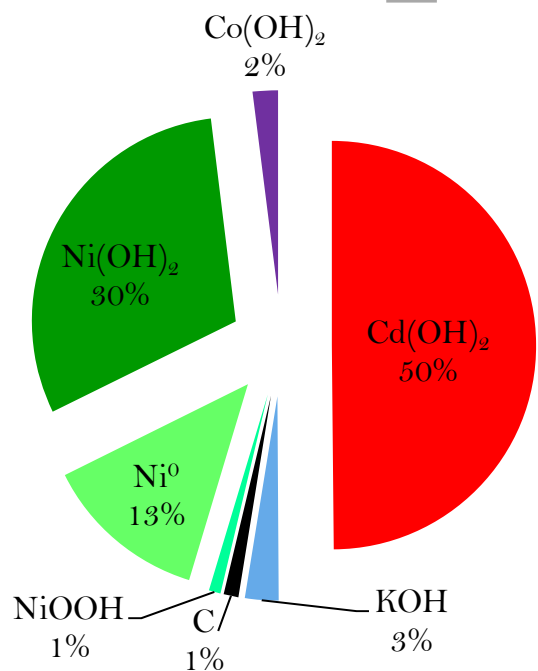
Présence nécessaire de Cd²⁺ dans le catholyte initial



Black Mass reconstituée

20 g de BM reconstituée
170 mL H₂SO₄ 0,1 mole.L⁻¹

156 mL H₂SO₄ 0,1 mole.L⁻¹
Cd²⁺ 0,62 mole.L⁻¹



Compartment anodique

Compartment cathodique

Toile

Densité de courant: 350 A.m⁻²

Résultats

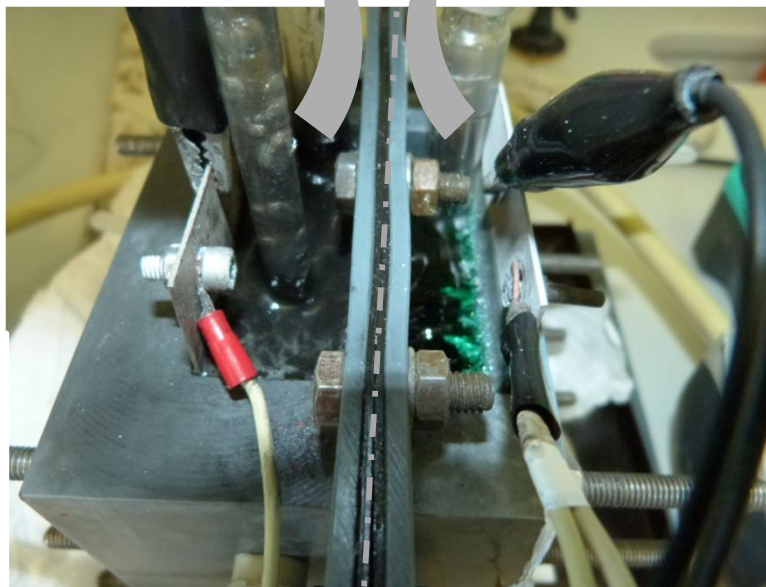
Durée = 5 h

Solide résiduel
Perte en masse: 84 %

Taux de déposition: 40 %
Rendement faradique: 73 %

Rendements de lixiviation (%)	
Cd	98,9
Ni	53,5
Co	100

Composition massique du dépôt (%)	
Cd	99,7
Ni	0,2
Co	0,02



Composition de l'anolyte (mole.L ⁻¹)	
Cd	0,19
Ni	0,27
Co	1,6.10 ⁻²

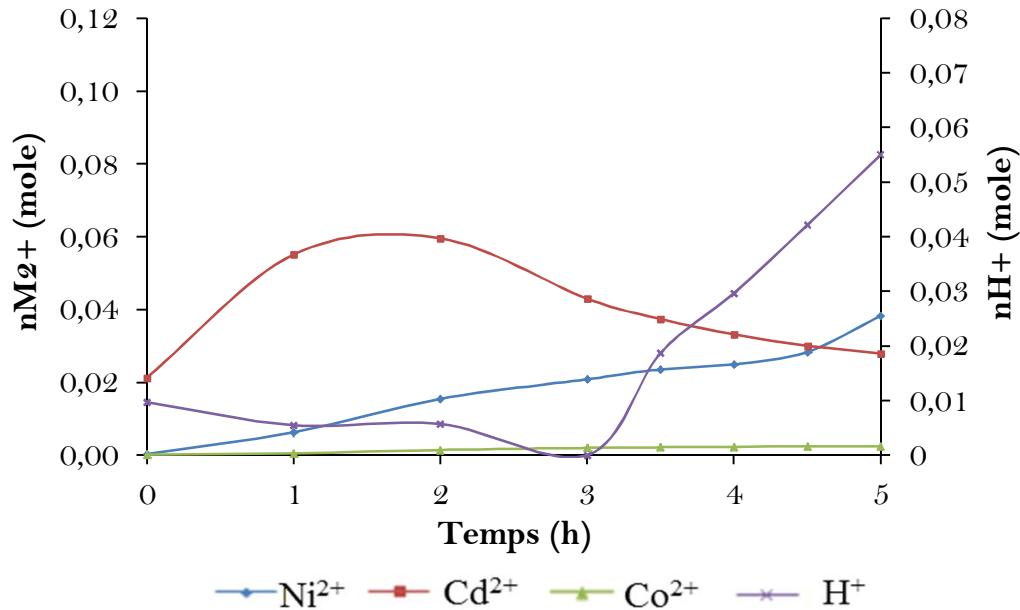
Compartment anodique

Compartment cathodique

toile

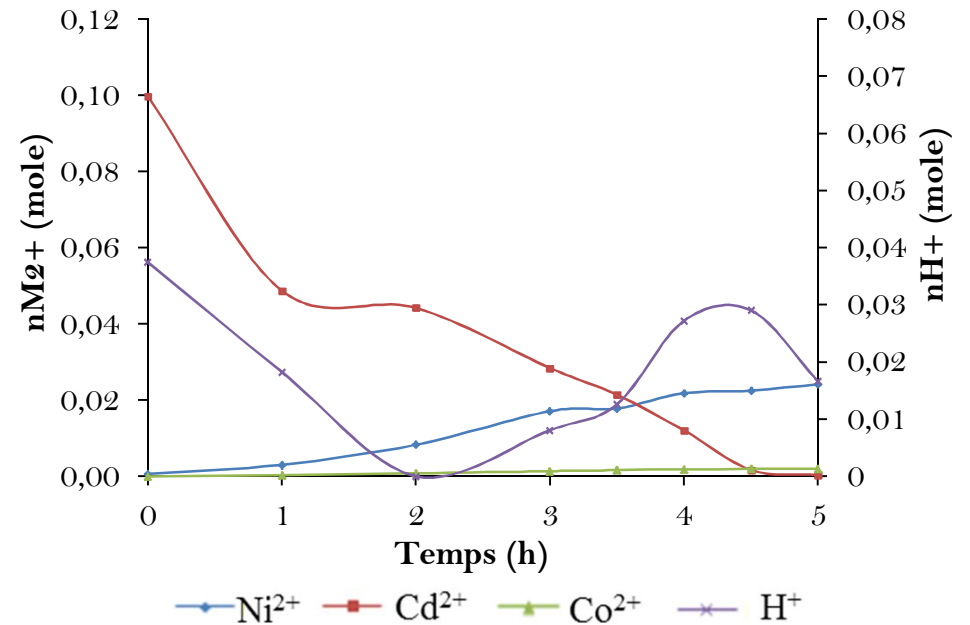
Composition du catholyte (mole.L ⁻¹)	
Cd	2,3.10 ⁻³
Ni	0,19
Co	1,5.10 ⁻²

Compartiment anodique



- Augmentation nCd^{2+} les 2 premières heures puis diminution en raison de son transport
- Augmentation nH^+ à partir de 3 h, la lixiviation ne consomme plus la totalité des H^+

Compartiment cathodique

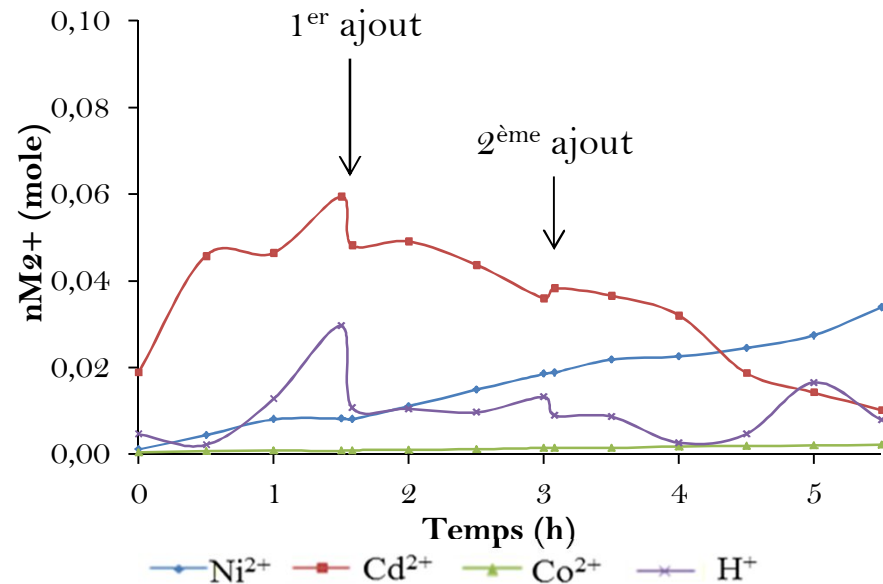


- Epuisement théorique du cadmium initial sans apport du compartiment anodique: 2 h 50
- Durée expérimentale de déposition 4 h 30, une quantité de Cd^{2+} provenant de la lixiviation est déposée

Alimentation régulière du compartiment anodique en Black Mass

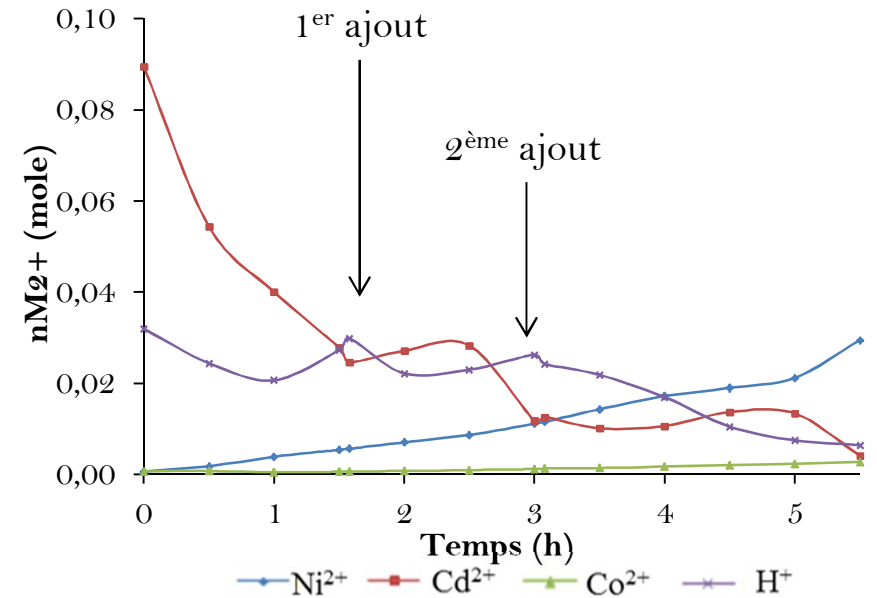
3 * 10 g de BM reconstituée

Compartiment anodique



- A partir de 1 h 30, diminution régulière de la quantité de Cd²⁺
- Après le premier ajout la concentration en H⁺ se stabilise

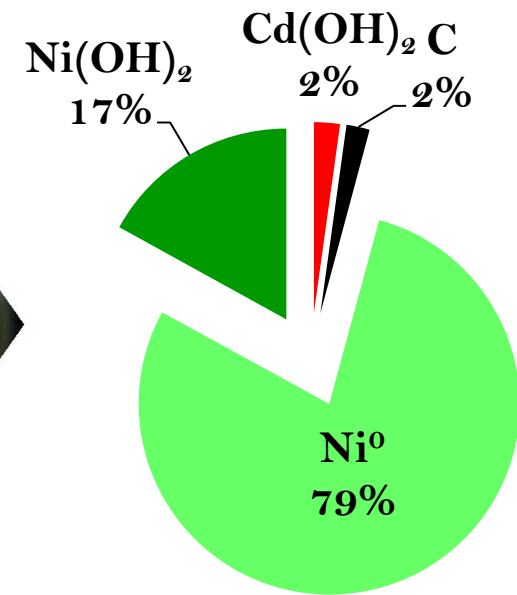
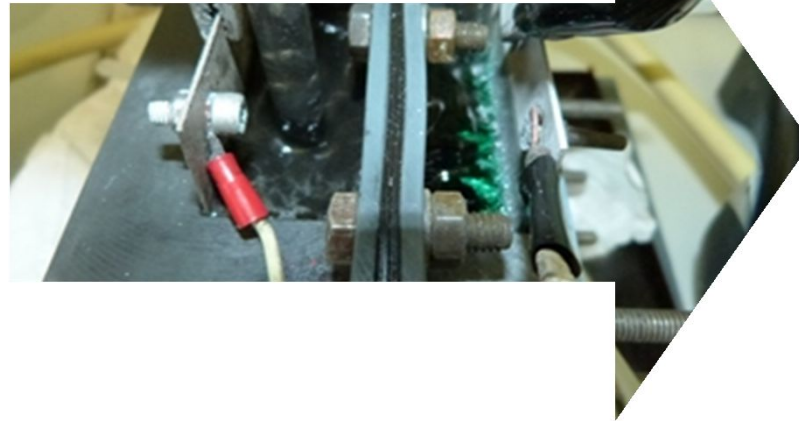
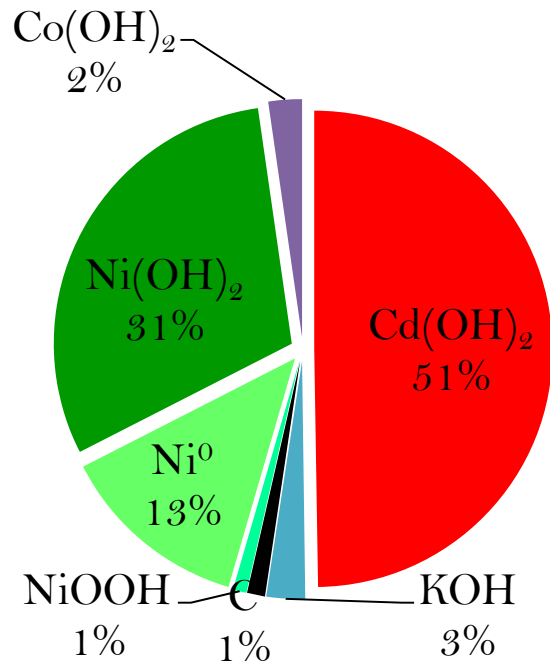
Compartiment cathodique



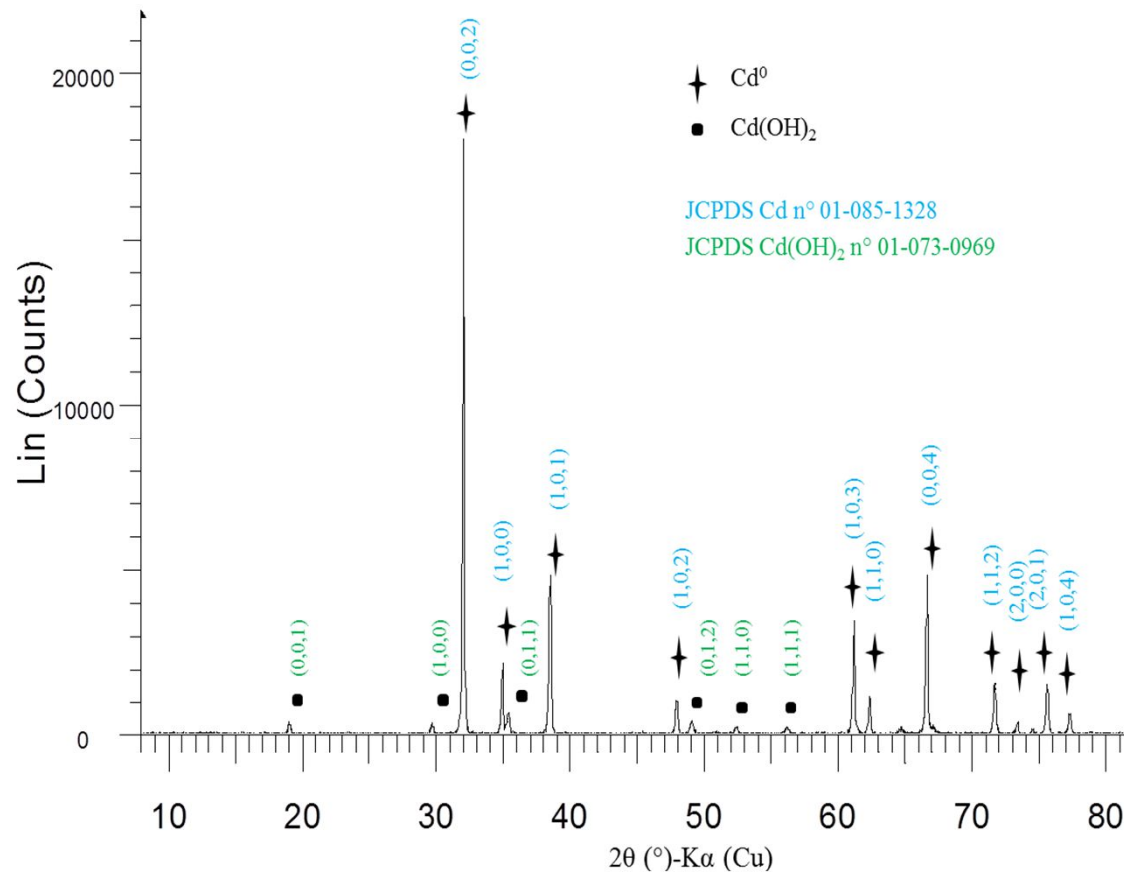
- Faible diminution du nombre de moles des protons: réduction de Cd²⁺
- Augmentation linéaire des quantités de Ni²⁺ et Co²⁺

Taux de dépôt du cadmium = 75 % contre 40 % sans ajouts séquencés

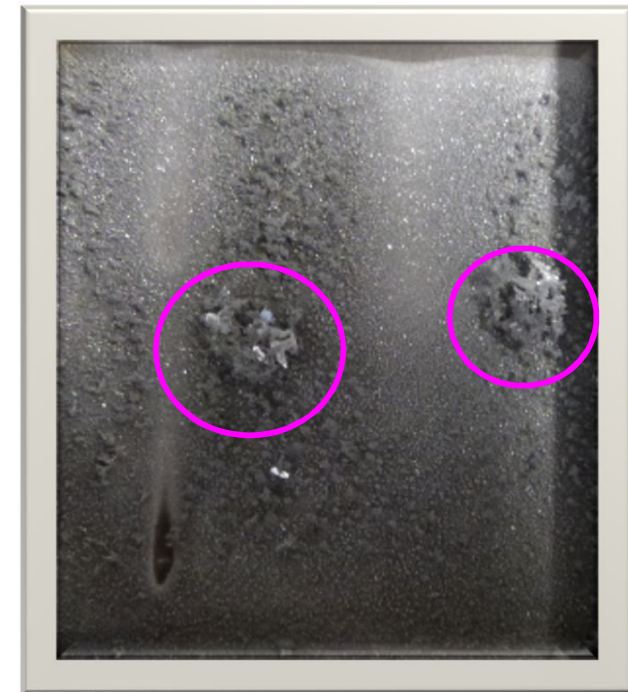
① Un solide résiduel enrichi en nickel et en carbone



② Un dépôt de cadmium le plus pur possible et non dendritique



Pureté du dépôt ≥ 98 %



Dépôt spongieux emprisonnant de l'électrolyte et favorisant la formation de dendrites

③ Des électrolytes riches en nickel et appauvris en cadmium

Composition de l'anolyte (mole.L ⁻¹)	
Cd	0,19
Ni	0,27
Co	1,6.10 ⁻²

Composition du catholyte (mole.L ⁻¹)	
Cd	2,3.10 ⁻³
Ni	0,19
Co	1,5.10 ⁻²

- Concentration en cadmium élevée



Possibilité de l'utiliser comme catholyte

- Concentration en cadmium faible et en nickel élevée



Précipitation des hydroxydes de Ni et Co

- **Efficacité et sélectivité de l' Electrolixiviation / Electrodéposition confirmée pour le traitement des accumulateurs Ni/Cd**
 - ✓ Lixiviation de 98 % du cadmium
 - ✓ Pas de lixiviation du Ni⁰ → obtention d'un solide résiduel contenant essentiellement Ni⁰ et C
 - ✓ Electrodéposition sélective du cadmium

Optimiser le design de la cellule

- Thermostatisation de la cellule pour limiter l'évaporation des électrolytes
- Amélioration de l'agitation dans le compartiment anodique: suppression de la circulation de la pulpe par une pompe péristaltique
- Aménagement des compartiments de manière à évacuer le solide lixivié et le dépôt formé en cours d'opération,

Etendre à d'autres types de déchets



Institut Jean Lamour - UMR 7198

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

Merci de votre attention

J3P : Procédés hydrométallurgiques pour la récupération et le recyclage des métaux –

ENSIC -

12/7/2016