Traitement de la matière active d'accumulateurs Ni-Cd en fin de vie par couplage électrolixiviation/électrodéposition

Claire Hazotte

▶ **To cite this version:**

Claire Hazotte. Traitement de la matière active d'accumulateurs Ni-Cd en fin de vie par couplage électrolixiviation/électrodéposition. Alimentation et Nutrition. Université de Lorraine, 2014. Français. NNT : 2014LORR0238 . tel-01751248

HAL Id: tel-01751248

https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01751248

Submitted on 29 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

UNIVERSITÉ DE LORRAINE

Ecole doctorale SESAMES

THÈSE

Pour l'obtention du titre de :

DOCTEUR de L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE
CHIMIE
Spécialité: Chimie analytique et Electrochimie

Présentée par :

CLAIRE HAZOTTE

Traitement de la matière active d'accumulateurs Ni-Cd en fin de vie par couplage Electrolixiviation/Electrodéposition

---

Thèse soutenue publiquement le 05 Décembre 2014 à Metz devant le jury composé de :

Éric CHAINET	Directeur de recherche CNRS - LEPMI Université J. Fourier, Grenoble	Rapporteur
Alexandre CHAGNES	Maître de Conférences, HDR - IRCP Chimie Paris Tech	Rapporteur
Didier DEVILLIERS	Professeur des Universités - PHENIX Université Pierre et Marie Curie, Paris	Examinateur
Richard LAUCOURNET	Docteur - LITEN - CEA Grenoble	Examinateur
François LAPICQUE	Directeur de Recherche CNRS - LRGP ENSIC - Université de Lorraine, Nancy	Examinateur
Éric MEUX	Maître de Conférences, HDR - IJL Université de Lorraine, Metz	Directeur de thèse
Vincent GEORGEAUD	Docteur - Veolia Environnement (VERI) Maisons-Laffite	Invité
Nathalie LECLERC	Maître de Conférences - IJL Université de Lorraine, Metz	Invitée

Institut Jean Lamour – Equipe 208 – 1 Boulevard Arago 57078 Metz CEDEX
Université de Lorraine – Pôle M4 : matière, matériaux, métallurgie, mécanique

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire de thèse a été réalisé au sein de l'équipe Chimie et Electrochimie des Matériaux de l'Institut Jean Lamour.

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de thèse, Éric MEUX, pour m'avoir fait confiance, puis pour m'avoir guidé, encouragé et conseillé.

Mes remerciements vont également à Nathalie LECLERC, qui a co-encadré cette thèse, pour son soutien, ses conseils et ses encouragements.

Je remercie également François LAPICQUE pour le temps qu'il m'a consacré et les échanges scientifiques très enrichissants.

Je remercie vivement Monsieur D. DEVILLIERS, Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie de Paris, d'avoir présidé le jury.

Je suis très honorée que Monsieur E. CHAINET, Directeur de Recherche CNRS à l'Université J. Fourier de Grenoble et Monsieur A. CHAGNES, Maître de Conférences – HDR de Chimie Paris Tech se soient intéressés à mon travail et aient accepté d'être mes rapporteurs.

J'adresse mes remerciements à Monsieur R. LAUCOURNET, Docteur au LITEN-CEA de Grenoble et Monsieur V. GEORGEAUD, Docteur à Veolia Environnement, qui ont bien voulu accepter de faire partie du jury.

Je tiens à remercier également Sébastien DILIBERTO et Laëtitia GAROUX pour leur aide tout au long de cette thèse.

Je remercie tous les membres du laboratoire et plus particulièrement, Clotilde BOULANGER pour son accueil au sein de son équipe. L'ambiance de travail a été excellente et nous avons pu ainsi allier bons moments et séances de travail.

Je remercie également toutes les personnes qui m'ont permis d'oublier momentanément le travail dans des soirées, repas ou autres : Mathieu, Laura, Elodie, Jonathan, Maxime, Nicolas, Manu, Damien ….

Enfin, je remercie Brian qui a su me soutenir et m’encourager tout au long de cette thèse.

Mes remerciements les plus profonds vont à mes parents qui ont toujours cru en moi, qui m’ont toujours soutenu, supporté et encouragé.

J’en oublie certainement encore et je m’en excuse.

Encore un grand merci à tous pour m’avoir conduit à ce jour mémorable.

Sommaire

Introduction

Chapitre 1 : Etude bibliographique

I. Piles et accumulateurs 3

A. Définition 3

1. Caractéristiques essentielles d'une pile 4
2. Caractéristiques essentielles des accumulateurs 5

B. Les accumulateurs Nickel-Cadmium 6

1. Généralités 6
2. Construction des accumulateurs nickel-cadmium 8

C. Réglementation 11

1. Réglementation européenne 11
2. Réglementation française 12

D. Etat des ressources et utilisation du nickel et du cadmium 13

1. Ressources naturelles et utilisation du cadmium 13
2. Ressources naturelles et utilisation du nickel 14

E. Bilan 17

II. Traitements des accumulateurs Ni-Cd 18

A. Les traitements pyrométallurgiques 19

1. Procédés industriels 19
2. Recherche et développement 20

B. Les traitements hydrométallurgiques 21

1. Etude de la lixiviation 23
2. Etude de l'Extraction Liquide-Liquide 25
3. Etude de la précipitation 26
4. Etude de l'électroréduction 27
5. Exemple de procédés 27
6. Procédé industriel 31

C. Bilan 32

III. Les procédés d'électrolixiviation 34
A. Traitements des minerais 34
B. Traitement des déchets 35
IV. Electrodéposition du nickel et du cadmium 38
A. Electrodéposition du nickel 40
B. Electrodéposition du cadmium 43
V. Electrolixiviation/Electrodéposition 51
VI. Bilan 54

Chapitre 2 : Matériels et méthodes

I. Présentation de la cellule expérimentale 55
A. Les compartiments 56
B. Le séparateur 57
C. Assemblage de la cellule 58
II. Techniques expérimentales 60
A. Caractérisation des solides 60
1. Diffraction des Rayons X 60
2. Microscopie Electronique à Balayage 60
3. Analyse CHNS 60
4. Analyse ThermoGravimétrique 61
B. Analyse des solutions : spectrométrie d'absorption atomique 62

Chapitre 3 : Caractérisation des accumulateurs Ni-Cd en fin de vie

I. Démantèlement des accumulateurs Ni-Cd 63

II. Caractérisation des supports d'électrodes 65

A. Diffraction des Rayons X 65

B. Microscopie Electronique à Balayage 66

III. Caractérisation de la matière active 67

A. Analyse de la matière active négative 67

1. Granulométrie 67
2. Diffraction des Rayons X 69
3. Microscopie Electronique à Balayage 69
4. Analyse thermogravimétrique 71
5. Analyse chimique des métaux et dosage du carbone 72

a. Analyse élémentaire 72

b. Spéciation du cadmium 73

B. Analyse de la matière active positive 77

1. Granulométrie 77
2. Diffraction des Rayons X 78
3. Microscopie Electronique à Balayage 79
4. Analyse thermogravimétrique 80
5. Analyse chimique des métaux et dosage du carbone 81

a. *Analyse élémentaire* 81

b. *Spéciation du nickel* 82

IV. Caractérisation de la Black Mass industrielle 85

A. Echantillonnage 85

B. Diffraction des Rayons X 86

C. Analyse élémentaire 86

D. Spéciation du nickel et du cadmium 87

E. Discussion 88

V. Conclusion 90

Chapitre 4 : Etude séparée des opérations de lixiviation et d'électrodéposition

I. Etude de la lixiviation chimique de la matière active 91

A. Comportement théorique des phases de la matière active 91

B. Comportement expérimental des phases de la matière active 93

1. Lixiviation de la matière active reconstituée en excès de réactif 94

a. *Protocole opératoire* 94

b. *Résultats* 94

2. Lixiviation de la matière active en défaut de réactif 96

a. *Protocole opératoire* 96

b. *Résultats* 97

3. Etablissement d'un modèle mathématique d'évolution des quantités de matière au cours de la lixiviation 98

a. *Lixiviation d'un solide monocomposant* 99

b. *Lixiviation d'un solide multicomposants* 104

4. Conclusion 107

II. Etude expérimentale de l'électrodéposition du cadmium 108

A. Etude voltampérométrique 108

1. Matériels et méthodes 108

a. *Montage* 108

b. *Composition des solutions* 109

2. Résultats et discussion 109

B. Détermination de la densité de courant optimale 111

1. Etude morphologique du dépôt de cadmium en cellule de Hull 111

a. *Electrolyte étudié* 111

b. *Montage et principe* 111

c. *Résultats et discussion* 113

2. Rendement faradique de dépôt du cadmium 114

a. *Montage expérimental* 114

b. *Résultats et discussion* 115

3. Bilan 116
C. Influence de la concentration en protons 116
1. Matériels et méthodes 117
a. *Montage et électrolyte* 117
b. *Suivi des concentrations* 118
c. *Procédure expérimentale en fin d'expérience* 118
2. Résultats et discussions 119
D. Bilan 121
III. Etude en cellule d'électrolixiviation et d'électrodéposition 123
A. Principe 123
B. Matériels et méthodes 125
1. Configuration de la cellule 125
2. Composition des électrolytes 126
3. Procédure expérimentale en cours et en fin d'expérience 126
C. Résultats et discussions 127
1. Evolution des quantités de matière au cours du temps 127
2. Rendements d'électrolixiviation 132
3. Tension de cellule et potentiels aux électrodes 133
4. Application d'un modèle mathématique à l'électrolixiviation 134
IV. Bilan 136

Chapitre 5 : Couplage Electrolixiviation/Electrodéposition

I. Traitement par Electrolixiviation/Electrodéposition de la matière active reconstituée 137

A. Principe 137

B. Protocole opératoire 138

C. Résultats et discussion 139

1. Evolution des quantités de matière en fonction du temps 139

a. *Dans le compartiment anodique* 140

b. *Dans le compartiment cathodique* 141

2. Bilan en fin d'expérience 141

a. *Dans le compartiment anodique* 141

b. *Dans le compartiment cathodique* 143

3. Répétabilité des expériences 146

4. Bilan 147

D. Optimisation de la composition du catholyte 148

1. Protocole opératoire 148

2. Résultats et discussions 148

a. *Etude de l'évolution des quantités de matière dans chaque compartiment* 149

b. *Bilan en fin d'expérience* 150

c. *Bilan* 151

E. Etude du transport des cations métalliques à travers la toile PP236 151

1. Protocole opératoire 151

2. Résultats et discussion 151

3. Modélisation de la diffusion à travers la toile PP236 153

F. Utilisation d'une membrane cationique 157

1. Protocole opératoire 157

2. Résultats et discussion 158

a. *Evolution des quantités de matière en fonction du temps* 158

b. *Bilan en fin d'expérience* 160

G. Utilisation d'une autre toile de filtre presse : PP289 162

1. Protocole opératoire 162
2. Résultats et discussion 163
a. *Evolution des quantités de matière dans chaque compartiment* 163
b. *Modélisation des flux de matière* 164
c. *Bilan en fin d'expérience* 166
d. *Discussion* 168
H. Ajouts séquencés de la matière active 171
1. Protocole opératoire 171
2. Résultats et discussions 171
a. *Evolution des quantités de matière dans chaque compartiment* 171
b. *Bilan en fin d'expérience* 173
c. *Bilan* 177
3. Réflexions sur les limites du traitement et le devenir des produits 178
a. *Evolution des concentrations* 179
b. *Bilan en fin d'expérience* 180
c. *Projections* 182
I. Bilan 185
II. Application de l'E/E à la Black Mass industrielle 187
A. Protocole opératoire 187
B. Résultats et discussions 188
1. Evolution des quantités de matière dans le compartiment anodique 188
2. Evolution des quantités de matière dans le compartiment cathodique 189
3. Bilan en fin d'expérience 190
III. Bilan 192

Conclusion **193**
Bibliographie **196**
Index des Figures et des Tableaux **202**
Annexe **208**

Introduction

Le travail développé s'inscrit dans l'une des thématiques de recherche du groupe Chimie et Electrochimie des Matériaux de l'Institut Jean Lamour et concerne la mise au point de protocoles chimiques et électrochimiques pour la valorisation de déchets minéraux industriels.

Ce mémoire de thèse présente les résultats obtenus sur la mise au point d'un protocole de récupération du cadmium et du nickel contenus dans la matière active d'accumulateurs Ni-Cd.

La production mondiale de piles et d'accumulateurs s'élève à plusieurs milliards d'unités par an. Les accumulateurs tels que les Ni-Cd ont fait partie des systèmes les plus utilisés ces dernières décennies. Cependant, ce type de produit contient des substances préjudiciables pour la santé et l'environnement. Usagés et mis au rebut, ils contiennent des constituants toxiques tels que le cadmium et le nickel. Le traitement de ces déchets est l'une des préoccupations majeures de ces dernières années.

En effet, la réglementation de plus en plus stricte oblige les industriels à recycler les accumulateurs Ni-Cd à 75 % de leurs poids et la récupération du cadmium doit être la plus complète possible. Le recyclage des accumulateurs Ni-Cd a également l'avantage de permettre la récupération du nickel, qui est un métal avec une valeur marchande élevée.

Aujourd'hui, il existe deux grandes voies de traitement de ce type de déchets : la pyrométallurgie et l'hydrométallurgie. Cette dernière repose sur de nombreuses étapes, dont les principales sont la lixiviation et l'électrolyse.

L'objectif de nos travaux de recherche est de récupérer le cadmium et le nickel présents dans les accumulateurs Ni-Cd par couplage au sein d'une même cellule des deux principales étapes d'un procédé hydrométallurgique : la lixiviation et l'électrodéposition.

Le premier chapitre de ce manuscrit est consacré à une étude bibliographique comportant des généralités sur les piles et accumulateurs et plus particulièrement les Ni-Cd et un inventaire de l'ensemble des procédés de traitement utilisés industriellement ou encore à l'état de recherche et développement.

Dans le second chapitre sont décrits les matériels et les méthodes employés, avec en particulier la cellule d'Electrolixiviation/Electrodéposition (E/E).

Le troisième chapitre est consacré à la caractérisation des accumulateurs Ni-Cd démantelés au laboratoire et de la matière active issue des opérations de broyage/séparation d'accumulateurs réalisées au niveau industriel (Black Mass).

Avant d'envisager le couplage Electrolixiviation/Electrodéposition, nous avons étudié la lixiviation chimique de la matière active ainsi que les étapes d'électrolixiviation et électrodéposition séparément. Ces études sont présentées dans le chapitre 4.

Le dernier chapitre est consacré à la mise au point du traitement d'Electrolixiviation/Electrodéposition sur la matière active des accumulateurs démantelés au laboratoire ainsi que les premiers essais réalisés avec une Black Mass industrielle.

Chapitre 1

Etude bibliographique

I. Piles et accumulateurs

A. Définition

Les piles et les accumulateurs sont des dispositifs qui convertissent l'énergie chimique contenue dans les matières actives directement en énergie électrique au moyen d'une réaction d'oxydoréduction. Dans le cas d'un système rechargeable, l'accumulateur est rechargé selon le processus inverse. Ce type de réaction implique le transfert d'électrons d'un matériau à l'autre grâce à un circuit électrique. Une pile est dotée d'un capital énergétique, c'est-à-dire qu'elle est chargée à sa fabrication. Ce capital est consommé lors de l'utilisation de la pile. Lorsque la pile est déchargée, elle ne peut pas être rechargée et est envoyée vers le recyclage afin de récupérer certains de ses constituants. Un accumulateur neuf doit en général être chargé par son utilisateur, c'est la première génération du capital énergétique. L'accumulateur produit ensuite de l'électricité en se déchargeant. Sa durée de vie dépend du nombre de cycles charge /décharge qu'il peut subir [1].

Pour résumer, la réaction chimique au sein d'un accumulateur est parfaitement réversible, alors qu'elle est irréversible au sein d'une pile.

C'est vers les années 1800 qu'Alessandro Volta a inventé la pile. Inspiré par les travaux de Luigi Galvani sur la nature électrique de l'influx nerveux en 1786, il a empilé des disques de zinc et de fer, alternés et séparés par des disques de feutrine imbibés d'eau salée. Les disques de fer ont été ensuite remplacés par des disques de cuivre car le fer rouillait rapidement au contact de l'eau salée.

Le premier accumulateur inventé par Gaston Planté dans les années 1860 était l'accumulateur au plomb. Il a été amélioré vers la fin du 19ème siècle par Henri Tudor. Dans les années 1900, Junger et Edison inventent l'accumulateur nickel-cadmium. Au début des années 1990, les accumulateurs nickel métal-hydrure (NiMH) sont apparus, puis la filière des accumulateurs au lithium depuis les années 2000.

Un accumulateur ou une pile se compose de trois éléments principaux :

- l'anode ou électrode négative qui apporte des électrons vers le circuit extérieur et qui est oxydée au cours de la réaction électrochimique,
- la cathode ou électrode positive qui accepte les électrons provenant du circuit et qui est réduite lors de la réaction électrochimique,
- l'électrolyte ou conducteur ionique qui permet le transfert de charge sous forme d'ions et qui se situe entre l'anode et la cathode. L'électrolyte est typiquement un liquide, tel que l'eau ou d'autres solvants avec des sels dissous pour lui conférer une conductivité ionique. Certains accumulateurs utilisent des électrolytes solides (AgI, LiI) qui sont des conducteurs ioniques à la température de fonctionnement de la cellule.

L'électrolyte doit avoir une bonne conductivité ionique sans être un conducteur électronique car cela provoquerait un court-circuit interne. La plupart des électrolytes sont des solutions aqueuses mais il existe d'importantes exceptions comme par exemple dans les piles à anode de lithium où des électrolytes non aqueux ($LiN(SO_2C_2F_5)_2$, bisperfluoroethanesulfonimide) sont utilisés pour éviter une réaction entre l'anode et l'électrolyte.

L'électrode négative et l'électrode positive sont isolées l'une de l'autre électroniquement dans la cellule pour éviter un court-circuit interne mais sont environnées par un électrolyte. Le matériau séparateur doit être cependant perméable à l'électrolyte afin de maintenir une conductivité ionique suffisante.

La pile ou l'accumulateur peuvent être construits selon plusieurs formes et configurations : cylindrique, bouton ou plat. Ces derniers sont scellés pour éviter les fuites des différents compartiments.

1. Caractéristiques essentielles d'une pile

La première caractéristique est la capacité énergétique (en Ampère-heure ; Ah). Elle représente la charge électrique que la pile peut mettre en jeu. Elle est liée aux dimensions et à la qualité des matériaux qui constituent la pile. La densité d'énergie massique ou volumique ($Wh.kg^{-1}$ ou $Wh.L^{-1}$) d'une pile correspond à la quantité d'énergie stockée par unité de masse ou de volume d'accumulateur. Elle intègre la capacité énergétique et la tension en fonction de la masse de

l'accumulateur. La densité d'énergie massique d'une pile se situe entre 100 et 300 $Wh.kg^{-1}$ et l'énergie volumique peut être de 0,25 à 1,5 $Wh.cm^{-3}$.

La seconde caractéristique est la tension. La tension à vide représente la force électromotrice (f.é.m) du générateur. Les valeurs de f.é.m les plus courantes sont de l'ordre de 1,5 V pour une pile bâton, de 1,5 V ou 3 V pour un élément bouton et environ 9 V pour les piles parallélépipédiques. Pour ces deux dernières configurations, la pile est constituée de plusieurs éléments en série afin d'arriver au niveau de tension souhaité. La tension de service de la pile est dépendante de l'intensité du courant que la pile doit débiter.

L'usage de ces trois types de piles est différent. Les piles bâtons sont destinées à des applications pouvant nécessiter des intensités de quelques dizaines de milliampères ou plus, mais en usage intermittent (éclairage portatif, télécommande par exemple). Les piles parallélépipédiques se retrouvent dans des appareillages tels que les détecteurs de fumée. Les piles boutons sont dédiées à la génération de courants très faibles mais pendant une durée plus longue (pile de montre, alarme sans fil).

2. Caractéristiques essentielles des accumulateurs

Les caractéristiques essentielles d'un accumulateur sont :

- la tension disponible entre les deux électrodes de l'accumulateur,
- la capacité, mesurée en ampère-heure. Elle correspond à la charge maximale pouvant être fournie par l'accumulateur entre l'état chargé à son maximum et l'état où il est totalement déchargé.

Les performances d'un accumulateur sont définies par deux critères. Le premier est la densité d'énergie massique ou volumique. Le second est la densité massique de puissance exprimée en watt par kilogramme ($W.kg^{-1}$), elle représente l'énergie fournie par unité de temps que peut délivrer l'unité de masse de l'accumulateur. Enfin, le dernier critère est la cyclabilité exprimée en nombre de cycles. Elle caractérise la durée de vie de l'accumulateur et est définie comme le nombre de fois que l'accumulateur peut restituer un niveau d'énergie supérieur à 80 % de son énergie nominale.

Le Tableau I compare les principaux types d'accumulateurs.

Type accumulateurs	Densité massique d'énergie ($Wh.kg^{-1}$)	Densité massique de puissance ($W.kg^{-1}$)	Nombre de recharges
Ni-Cd	30-60	-	1000-2000
Pb-PbO_2	30-50	700	400-800
Ni-MH	60-110	900	800-1000
Li-ion	90-180	1500	500-1000

Tableau I : comparatif des principaux types d'accumulateurs

B. Les accumulateurs Nickel-Cadmium

Les accumulateurs portables Ni-Cd sont apparus dans les années 1950 en Europe. Ces accumulateurs ont connu un fort développement avec des utilisations diverses pour lesquelles une source d'énergie électrique est requise pour un mode de travail en cycle ou pour des activités de secours lors desquelles l'accumulateur reste toujours chargé et fournit quelques décharges occasionnelles [1].

1. Généralités

Les accumulateurs Ni-Cd sont en général scellés. Ils sont faciles d'entretien et ne nécessitent aucune maintenance autre que la recharge. Ils intègrent des conceptions spécifiques afin d'éviter une accumulation de pression à l'intérieur causée par la production de gaz lors de la surcharge de l'accumulateur [1, 2]. Ces caractéristiques uniques pour un accumulateur permettent une variété d'applications allant d'appareils portables légers (jouets, articles ménagers) à des appareils à haut débit de puissance (appareils électroniques tels que les téléphones, ordinateurs, caméscopes, éclairage de secours, alarmes). Certains accumulateurs Ni-Cd intègrent des circuits de commande afin de contrôler la décharge et la surcharge. Les principaux avantages et inconvénients des accumulateurs Ni-Cd sont présentés dans le Tableau II.

Avantages	Inconvénients
Accumulateurs scellés : sans entretien	Effet mémoire : lorsqu'un accumulateur subit des charges ou des décharges trop nombreuses, ou s'il n'est pas totalement déchargé avant d'être rechargé, une partie du potentiel énergétique initial n'est plus utilisable. Les performances de l'accumulateur en sont diminuées.
Longue durée de vie : environ 1000 à 2000 cycles ou jusqu'à 5-7 ans	Présence de cadmium
Bonne performance à basse température (jusqu'à -40 °C)	
Capacité de recharge rapide	

Tableau II: principaux avantages et inconvénients des accumulateurs Ni-Cd

Lorsque l'accumulateur est chargé, la matière active (notée MA) de l'électrode négative est du cadmium métal et celle de l'électrode positive est de l'oxyhydroxyde de nickel NiOOH. Une solution d'hydroxyde de potassium est utilisée comme électrolyte. Lorsque l'accumulateur est déchargé, l'hydroxyde de nickel est la MA de l'électrode positive et l'hydroxyde de cadmium celle de l'électrode négative. Pendant la charge, l'hydroxyde de nickel est oxydé en oxyhydroxyde selon :

$$Ni(OH)_2 + OH^- \rightarrow NiOOH + H_2O + e^- \quad (E°= 0{,}450\ V/ENH) \qquad (1)$$

A l'électrode négative, l'hydroxyde de cadmium, $Cd(OH)_2$ est réduit en cadmium métal :

$$Cd(OH)_2 + 2e^- \rightarrow Cd^0 + 2OH^- \quad (E° = -0{,}809\ V/ENH) \qquad (2)$$

La réaction globale (f.é.m = 1,259 V) s'écrit :

$$Cd + 2NiOOH + 2H_2O \underset{charge}{\overset{décharge}{\rightleftharpoons}} Cd(OH)_2 + 2Ni(OH)_2 \qquad (3)$$

Pendant le fonctionnement d'un accumulateur, les matières actives de chaque électrode subissent des changements dans leur état d'oxydation mais peu dans leur état physique. De même, il y a peu ou pas de modification de la concentration de l'électrolyte. Les matières actives des deux électrodes, dans les deux états, chargé ou déchargé, sont relativement insolubles dans l'électrolyte

alcalin et restent sous la forme de solides. En raison de ces propriétés, les accumulateurs nickel-cadmium sont caractérisés par une longue durée de vie de fonctionnement.

Le fonctionnement de l'accumulateur scellé est basé sur l'utilisation d'une électrode négative ayant une capacité effective plus élevée que l'électrode positive. Pendant la charge, l'électrode positive atteint la pleine charge avant l'électrode négative et un dégagement d'oxygène se produit par l'oxydation des ions OH^-. L'oxygène diffuse vers l'électrode négative où il réagit avec le cadmium métal et l'oxyde pour former de l'hydroxyde de cadmium selon la réaction suivante :

$$Cd^0 + \frac{1}{2}\, O_2 + \, H_2O \, \rightarrow Cd(OH)_2 \qquad (4)$$

Un séparateur perméable à l'oxygène est utilisé pour permettre à ce dernier d'aller vers l'électrode négative.

2. *Construction des accumulateurs nickel-cadmium*

Différentes formes d'accumulateurs Ni-Cd sont présentes sur le marché. Les types les plus courants sont les accumulateurs cylindriques, mais les accumulateurs boutons et parallélépipédiques sont également assez répandus.

- Les accumulateurs cylindriques

L'accumulateur cylindrique est le plus largement utilisé car son design se prête facilement à la production de masse et parce que ses caractéristiques mécaniques et électriques sont excellentes. La Figure 1 [3] montre une coupe transversale d'un accumulateur Ni-Cd.
Le support de l'électrode positive peut être une mousse, une grille ou une structure de nickel fibreuse dans laquelle la matière active est introduite par enrobage ou par imprégnation avec un sel de nickel. Ensuite, l'électrode positive est imprégnée d'hydroxyde de nickel par cycles successifs comprenant une immersion dans une solution de nitrate de nickel en milieu acide et une conversion en hydroxyde de nickel par la soude. Le support de l'électrode négative est similaire à celui de l'électrode positive. La MA négative est collée ou pressée sur le substrat ou déposée électrochimiquement. Après le traitement, les électrodes positives et négatives sont découpées, le

matériau séparateur est introduit et l'ensemble des trois couches est enroulé. Le matériau de séparation est généralement non tissé en nylon ou en polypropylène. Il est fortement absorbant pour l'électrolyte et est perméable à l'oxygène. La très petite quantité d'électrolyte, suffisante pour un fonctionnement efficace, est absorbée par le séparateur. Il n'y a pas d'électrolyte liquide libre. Ce rouleau est ensuite introduit dans un cylindre en acier nickelé et les connexions électriques sont mises en place. Les électrodes positives et négatives sont soudées aux parties supérieure et inférieure de l'accumulateur.

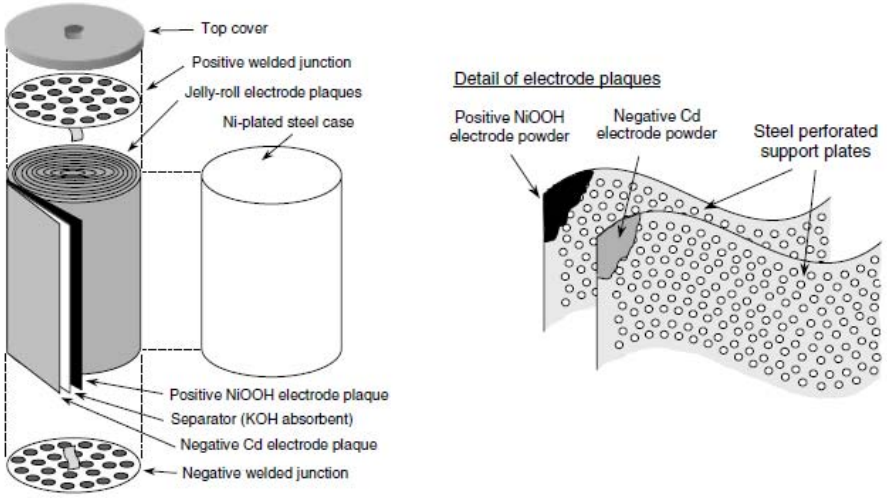


Figure 1 : schéma d'un accumulateur cylindrique Ni-Cd [3]

- Les accumulateurs bouton

Les accumulateurs bouton Ni-Cd sont généralement pourvus d'électrodes en plaques pressées. Les matières actives sont compressées dans des moules en forme de disques ou de plaques et les électrodes sont assemblées dans une configuration de sandwich comme illustré par la Figure 2.

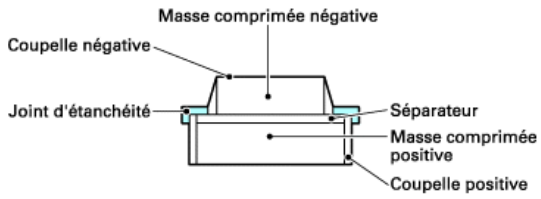


Figure 2 : coupe d'un accumulateur Ni-Cd bouton [1]

Dans certains cas, les électrodes sont supportées par un métal déployé pour améliorer la conductivité et la résistance mécanique. L'accumulateur bouton ne possède pas de dispositif de sécurité intégré. Cependant, sa construction permet l'ouverture du joint en cas de pression excessive causée par un fonctionnement anormal. Les accumulateurs boutons sont très appropriés pour des applications à faible courant.

- Les accumulateurs parallélépipédiques plats

Les accumulateurs parallélépipédiques minces ou plats sont conçus pour répondre aux besoins des équipements légers et compacts. La forme parallélépipédique permet un montage plus efficace de l'accumulateur en éliminant les vides qui se produisent à l'assemblage dans les accumulateurs cylindriques. La Figure 3 montre la structure d'un accumulateur parallélépipédique plat. Les électrodes sont fabriquées de la même façon que pour les accumulateurs cylindriques. Elles sont coupées à une dimension prédéterminée et placées dans une enveloppe métallique. Les accumulateurs sont ensuite scellés hermétiquement. Tous les côtés du boitier sont soudés au laser pour éviter toute fuite d'électrolyte. Un système de ventilation de sécurité est intégré comme pour les accumulateurs de forme cylindrique.

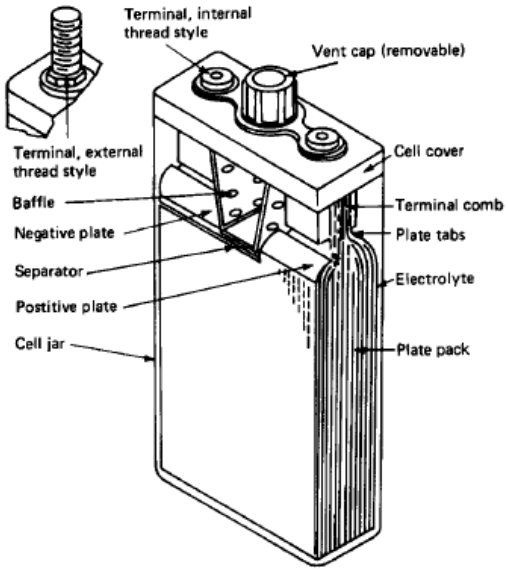


Figure 3 : coupe d'un accumulateur parallélépipédique [2]

C. Réglementation

1. Réglementation européenne

La directive européenne 2006/66/CE [4] fixe des règles pour la mise sur le marché de piles et d'accumulateurs contenant des substances dangereuses. Des règles spécifiques sont à suivre pour la collecte, le recyclage, le traitement et l'élimination des piles et accumulateurs. Ces règles sont destinées à compléter la législation communautaire afin d'assurer un taux de collecte et de recyclage élevé. La directive vise à améliorer la performance de tous les opérateurs économiques (producteurs, distributeurs, utilisateurs et opérateurs du recyclage) intervenant dans le cycle de vie des piles et des accumulateurs. Les états membres encouragent la recherche et incitent aux améliorations de la performance environnementale globale des piles et accumulateurs tout au long de leur cycle de vie. Le développement des piles et accumulateurs contenant le moins de substances dangereuses ou de substances polluantes (cadmium, mercure) est encouragé. Les piles et accumulateurs contenant plus de 5 ppm de mercure (sauf piles boutons) et plus de 20 ppm de cadmium (sauf système d'alarme et d'urgence, équipement médicaux et outillage sans fil) sont interdits à la mise sur le marché. Les accumulateurs Ni-Cd sont donc soumis à cette directive.

Il existe également des modalités de marquage des piles et accumulateurs, c'est-à-dire que les teneurs en plomb, mercure, et cadmium doivent être indiquées ainsi que le symbole de collecte séparée. La collecte doit être sélective pour l'ensemble des piles et accumulateurs et la reprise par les distributeurs doit être gratuite.

Le taux de collecte des piles et accumulateurs imposé par les états membre était établi à 25 % pour l'année 2012 et de 45 % pour l'année 2016. Concernant le recyclage, les rendements sont imposés à 65 % en poids moyen pour les accumulateurs plomb-acide, 75 % pour les accumulateurs Ni-Cd et 50 % pour les autres types d'accumulateurs. La récupération du cadmium présent dans les accumulateurs Ni-Cd doit être techniquement la plus complète possible, en évitant les coûts de récupération excessifs.

La responsabilité de la gestion de l'ensemble des piles et accumulateurs (portables, automobiles et industriels) repose sur les producteurs. L'organisation et le financement des opérations de collecte, de traitement et de recyclage sont gérés par les producteurs.

Enfin, un système d'enregistrement des producteurs est mis en place et est harmonisé au niveau européen.

Cependant, cette directive ne s'applique pas aux piles et accumulateurs servant dans les équipements liés à la sécurité des états membres tels que les armes, les munitions et le matériel de guerre.

2. Réglementation française

Le décret 2009-1139 du 22 Septembre 2009 codifié aux articles R.543-124 à R543-134 du Code de l'environnement [5] s'appliquant à tous les types de piles et accumulateurs recoupe quelques obligations de la directive européenne 2006/66/CE telle que la mise sur le marché contrôlée d'accumulateurs contenant du cadmium et du mercure et le marquage des piles et accumulateurs.

Le vocabulaire utilisé dans ce décret a été modifié par le décret 2011-828 du 11 Juillet 2011[6]. Une définition précise des déchets dangereux est établie par l'article 541-8 de ce décret :

« tout déchet qui présente une ou plusieurs des propriétés de dangers énumérées à l'annexe I au présent article. Ils sont signalés par un astérisque dans la liste des déchets de l'annexe II au présent article ».

Les accumulateurs nickel-cadmium usagés sont donc considérés comme des déchets dangereux et sont classés dans la rubrique 16 06 02*. Les deux métaux cadmium et nickel sont classés comme étant des CMR (Cancérigène, Mutagène et Reprotoxique) par le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC)[7].

Le décret 2012-617 du 2 Mai 2012 modifiant le décret 2009-1139 [8] fixe les modalités de la gestion des déchets de piles et accumulateurs et d'équipement électriques et électroniques.

L'arrêté du 9 Novembre 2009 [9], modifié par l'arrêté du 26 Octobre 2011 concerne les professionnels tels que les producteurs d'accumulateurs, les distributeurs et les opérateurs de collecte et de traitements des piles et accumulateurs. Il vise à faire respecter le transit, le regroupement, le tri et le traitement de ces déchets sur le territoire national. Il interdit la mise en décharge et l'incinération sans valorisation de ces piles et accumulateurs.

L'arrêté du 18 novembre 2009 [10] fixe les modalités d'enregistrement et de déclaration au registre national des producteurs de piles et accumulateurs. En application de cet arrêté, le Ministère chargé du Développement durable a délégué à l'Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) la mise en place et la gestion du Registre piles et accumulateurs (P&A).

Les sociétés COREPILE et SCRELEC ont reçu l'agrément par Arrêté du 22 Décembre 2009 pour assurer l'enlèvement et le traitement des piles et accumulateurs portables usagés collectés sélectivement. En 2012, ces éco-organismes couvraient 99,8 % des tonnages de piles et accumulateurs mis sur le marché.

D. Etat des ressources et utilisation du nickel et du cadmium

1. Ressources naturelles et utilisation du cadmium

Le cadmium est un métal relativement rare. Sa quantité est estimée à 15 ppm dans la lithosphère. Il n'existe pas de minerais de cadmium en quantité métallurgiquement exploitable. Le minerai contenant le plus de cadmium est la greenokite qui est composé de sulfure de cadmium à 77,8 % en masse. La greenokite est présente dans les minerais de zinc à des teneurs pouvant atteindre 1,4 % en cadmium. Ainsi, la métallurgie du cadmium est directement liée à celle du zinc. Il est isolé lors de la production de zinc par distillation sous vide [11].

Le cadmium est utilisé dans différentes applications telles que :

- la fabrication d'accumulateurs Ni-Cd,
- l'élaboration de pigment à base de sulfure de cadmium pour la coloration de matières plastiques, (Van Gogh utilisait du sulfure de cadmium pour la coloration des tournesols en jaune),
- le cadmiage électrolytique, utilisé particulièrement dans l'aéronautique contre la corrosion atmosphérique.

La Figure 4 présente l'évolution de la consommation en cadmium pour ces différentes applications entre 2005 et 2010.

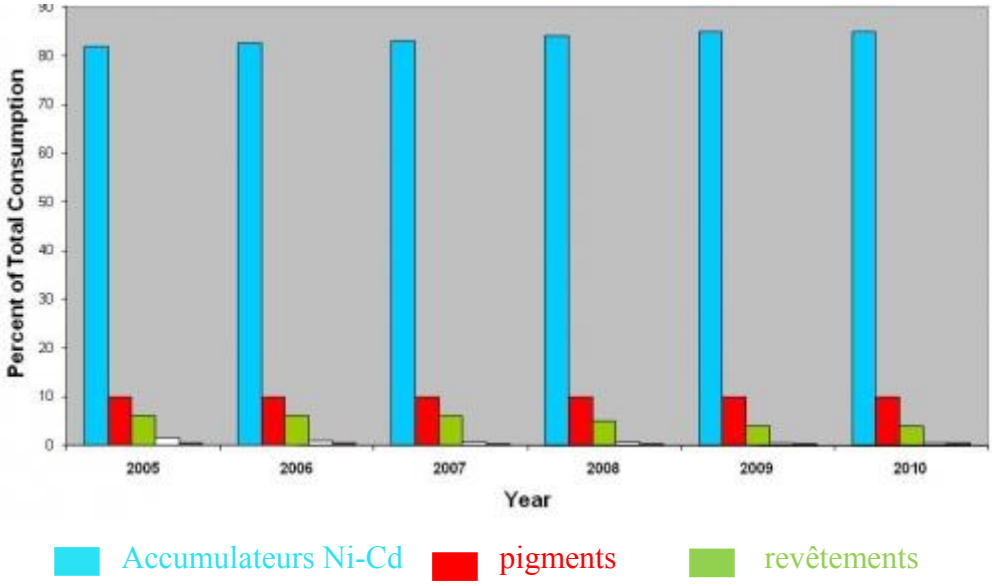


Figure 4 : consommation du cadmium entre 2005 et 2010 [12]

Plus de 80 % du cadmium est utilisé pour la fabrication d'accumulateurs Ni-Cd.

2. *Ressources naturelles et utilisation du nickel*

Le nickel est présent dans l'écorce terrestre avec une teneur moyenne de 75 ppm. Il existe deux types de minerais de nickel :

- les sulfures (65 % de la production), principalement sous la forme de pentlandite $(Ni,Fe)_9S_8$, de pyrrhotite (Fe_7S_8), de pyrite (FeS_2) et de chalcopyrite ($CuFeS_2$) avec des teneurs en nickel comprises entre 0,7 et 3%,
- les silicates (35 % de la production) dont le plus grand gisement mondial se trouve en Nouvelle-Calédonie sous forme de garniérite ($3MgO, 2SiO, 2H_2O$).

Les minerais de nickel en Nouvelle Calédonie sont exploités en partie par la société Le nickel-SLN. Cette dernière est détenue à 56 % par le groupe Eramet.

Les minerais oxydés sont traités par voie pyrométallurgique par l'usine Doniambo pour obtenir du ferronickel. Celui-ci, après affinage est utilisé pour la production d'aciers inoxydables. Le sulfure de nickel, quant à lui est envoyé exclusivement à la société Eramet, qui le transforme et le raffine en nickel électrolytique de haute pureté (99,99 %) et en sels de nickel et de cobalt par un procédé hydrométallurgique.

La Figure 5 présente la répartition de la consommation de nickel dans le monde, en 2011.

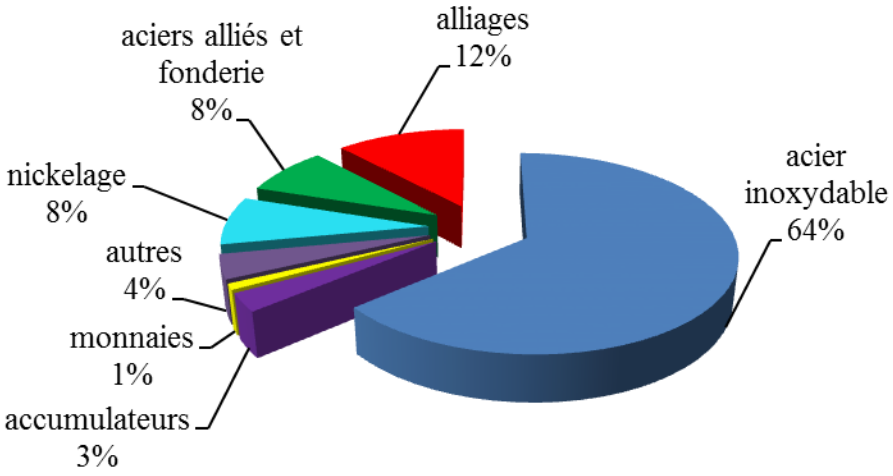


Figure 5 : consommation du nickel (2011) [13]

64% du nickel est utilisé dans le secteur de la métallurgie principalement pour l'élaboration d'aciers inoxydables. La fabrication d'accumulateurs (Ni-Cd et Ni-MH) ne représente que 3 % de la consommation mondiale.

Les utilisations du nickel sont donc nombreuses. En 2011, la demande globale atteignait les 1,569 millions de tonnes. La répartition géographique de la consommation est présentée dans le Tableau III.

Chine	680	**Italie**	54,5
Japon	152,2	**Taiwan**	46,6
Etats-Unis	122 ,5	**Inde**	34,8
Allemagne	92,5	**Espagne**	32,7
Corée du Sud	74,1	**Belgique**	28,5

Tableau III : répartition de la consommation mondiale du nickel dans les différents pays en 2011 (milliers de tonnes)[13]

Au rythme actuel de consommation du nickel, les ressources naturelles exploitables évaluées à 67 millions de tonnes seront épuisées en 2053, ce qui rend indispensable son recyclage.

L'utilisation de Matières Premières Secondaires (MPS), c'est-à-dire des matériaux issus du recyclage de déchets, est donc primordiale.

Le Figure 6 [14] présente l'estimation du taux de recyclage de différents éléments du tableau périodique.

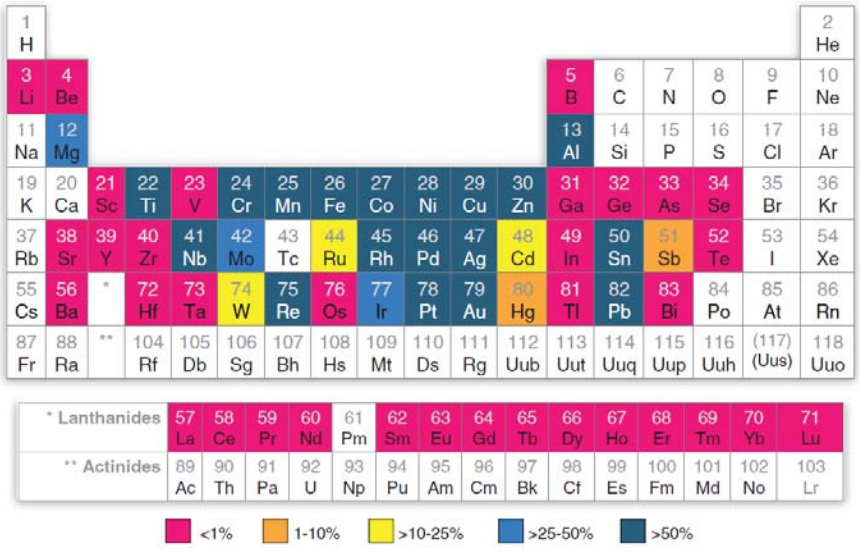


Figure 6 : estimation mondiale du taux de recyclage de 60 métaux et métalloïdes en fin de vie [14]

Le nickel fait partie des métaux les mieux recyclés ce qui s'explique par sa forte valeur marchande s'élevant à 14 102 euros/tonne (16 Septembre 2014) [15]. Le faible taux de récupération du cadmium, compris entre 10 et 25 % est dû à son prix s'élevant seulement à 1575 euros/ tonne (16 Septembre 2014).

E. Bilan

Les ressources naturelles s'amenuisent au fil des années et la réglementation actuelle ainsi que la valeur marchande de certains métaux tels que le nickel et le cobalt (24 094 euros/tonne, 16 Septembre 2014) [15] encouragent le développement de procédés de valorisation.

Les accumulateurs nickel-cadmium ont été largement utilisés, appréciés par leur robustesse et leur grande durée de vie. Aujourd'hui, d'autres accumulateurs tels que les accumulateurs au lithium présentent des caractéristiques plus avantageuses. De plus, la présence de cadmium et de nickel, substances cancérigènes incitent à ne plus produire ce type d'accumulateur et à les recycler dans leur totalité en suivant des règles définies par la réglementation française et européenne.

Les teneurs en cadmium dans les minerais étant faibles et les ressources de nickel s'appauvrissant, les accumulateurs Ni-Cd apparaissent alors comme une « mine urbaine » exploitable dont le recyclage permettrait de limiter les importations de minerais.

II. Traitements des accumulateurs Ni-Cd

Les procédés utilisés peuvent être classés selon deux principales filières : l'hydrométallurgie et la pyrométallurgie. Pour certains procédés, un traitement mécanique par broyage à froid et séparation magnétique est préalablement réalisé.

La Figure 7 présente les différents acteurs du tri et du traitement des accumulateurs Ni-Cd en France.

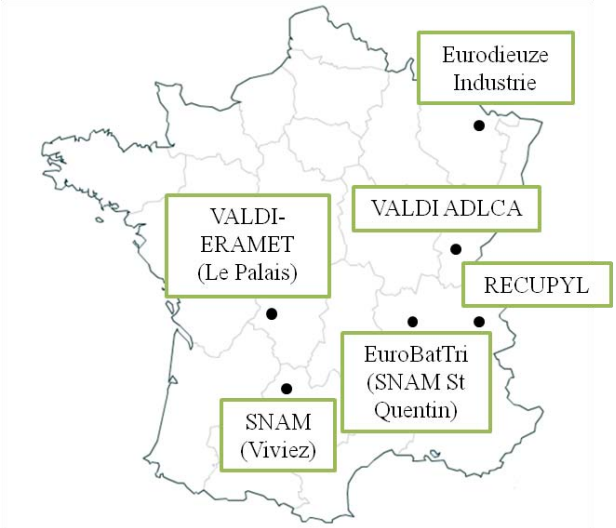


Figure 7 : sociétés de tri et de traitement des accumulateurs Ni-Cd[16]

- RECUPYL : tri et broyage (site pilote)
- SNAM (dont EuroBatTri) : distillation et pyrolyse
- EURODIEUZE INDUSTRIE : tri, broyage, hydrométallurgie extractive
- VALDI-ADLCA : tri
- VALDI Le palais : pyrométallurgie

Le Tableau IV présente les quantités d'accumulateurs Ni-Cd mis sur le marché, collectés et traités en France.

ANNEE	Mise sur le marché	Collectés	Traités
2001	1957	817	
2002	2940	1049	3734
2003	1685	938	3288
2004	1938	1087	4150
2005	1742	1330	3596
2006	2229	1207	2824
2007	2386	1149	4130
2008	2283	1058	4008
2009	2202	1055	3494
2010	2690	(1)	3821
2011	2561	(1)	4122
2012	1973	(1)	4079

(1) : plus de distinction entre les accumulateurs pour la collecte

Tableau IV : évolution des tonnages d'accumulateurs Ni-Cd mis sur le marché, collectés et traités en France depuis 2001 [16, 17]

La quantité d'accumulateurs mis sur le marché reste stable depuis 2001 même si leur vente est interdite aux particuliers en Europe par la Directive 2006/66/CE. Les tonnages collectés en France sont toujours inférieurs à ceux traités car une grande partie de ces accumulateurs provient de l'étranger.

A. Les traitements pyrométallurgiques

La récupération des métaux est réalisée par réduction des oxydes à haute température (environ 1000 °C) par ajout de carbone. Les métaux sont récupérés sous forme d'alliage ou purs. Ils sont ensuite valorisés après affinage ou traitement hydrométallurgique.

1. Procédés industriels

Le procédé VALDI consiste, dans un premier temps, en un prétraitement thermique à environ 400°C destiné à éliminer les plastiques. Ensuite, dans le but de distiller le cadmium ($T_{ébCd}$ = 767 °C, $Téb_{Ni}$= 2730 °C), la matière active est chauffée à 900 °C en présence d'une atmosphère réductrice (monoxyde de carbone ou mélange d'azote et d'hydrogène) [18, 19]:

$$CdO_{(s)} + CO_{(g)} \rightarrow Cd^{0}_{(g)} + CO_{2(g)} \quad (5)$$

ou

$$CdO_{(s)} + H_{2(g)} \rightarrow Cd^{0}_{(g)} + H_2O_{(g)} \quad (6)$$

La durée de cette étape dépend de la quantité de matière à distiller et de la température appliquée. Ensuite, les vapeurs de cadmium sont condensées et le métal liquide est coulé en lingotière.

Les résidus de nickel et de fer sont d'une qualité suffisante pour être directement vendus pour la production d'aciers inoxydables.

La société EuroBatTri, filiale de la société SNAM a développé un procédé qui permet le tri des différents types de piles et accumulateurs (piles alcalines et salines, accumulateurs nickel-cadmium, accumulateurs nickel métal-hydrure, piles au mercure). Chaque famille de piles ou d'accumulateurs est ensuite envoyée vers la filière de valorisation appropriée. La ligne de tri permet la séparation successive des :

- indésirables (cartons, plastiques, etc.) par un tri primaire
- piles boutons par séparation magnétique et mécanique
- des piles et accumulateurs (salines, alcalines, lithium, mercure, nickel-cadmium, nickel métal-hydrure).

Le cadmium et le nickel, constituants principaux des accumulateurs Ni-Cd, sont séparés par distillation. Le cadmium est distillé puis condensé avant d'être valorisé dans l'industrie des accumulateurs Ni-Cd. Les résidus de nickel, quant à eux, sont valorisés en tant que matière première pour les fonderies et les aciéries.

2. Recherche et développement

La récupération du cadmium par voie pyrométallurgique a fait l'objet de peu de travaux publiés. Kui Huang et *al.* [20, 21] ont étudié la séparation des différents composants des accumulateurs Ni-Cd usagés par une technique de séparation métallurgique sous vide et par séparation magnétique. Sous une température optimale de 750 °C, avec 1 % en masse de carbone et pendant 1h30, plus de 99,2 % du cadmium ont été récupérés avec une pureté en cadmium de

99,98 % en masse. Plus de 98 % en masse des ferromagnétiques ont été récupérés par séparation magnétique. Les taux de récupération de Fe, Ni et Co sont de 99,2 %, 96,1 % et 86,4% en masse, respectivement.

D.C.R. Espinosa et *al.* ont étudié le recyclage d'accumulateurs Ni-Cd par la distillation du cadmium en utilisant du charbon comme agent réducteur [22]. Le processus de réduction est effectué entre 700 et 1000°C. Les résultats ont montré que la pureté du cadmium atteignait 99,92 %.

B. Les traitements hydrométallurgiques

Ces dernières années, de nombreuses études sur le traitement et la valorisation des piles et accumulateurs usagés par des procédés hydrométallurgiques ont été réalisées. L'hydrométallurgie présente l'avantage de travailler à des températures proches de l'ambiante. L'emploi de solutions aqueuses génère peu d'effluents gazeux contrairement à la pyrométallurgie [23].

La majorité des procédés hydrométallurgiques est mise en place sur la fraction fine obtenue après tri, démantèlement et broyage des accumulateurs. Cette fraction fine, aussi appelée « Black Mass », contient les éléments valorisables, à savoir le cadmium, le nickel et le cobalt.

Un procédé hydrométallurgique est composé de plusieurs étapes unitaires comme le résume le synoptique simplifié de la Figure 8.

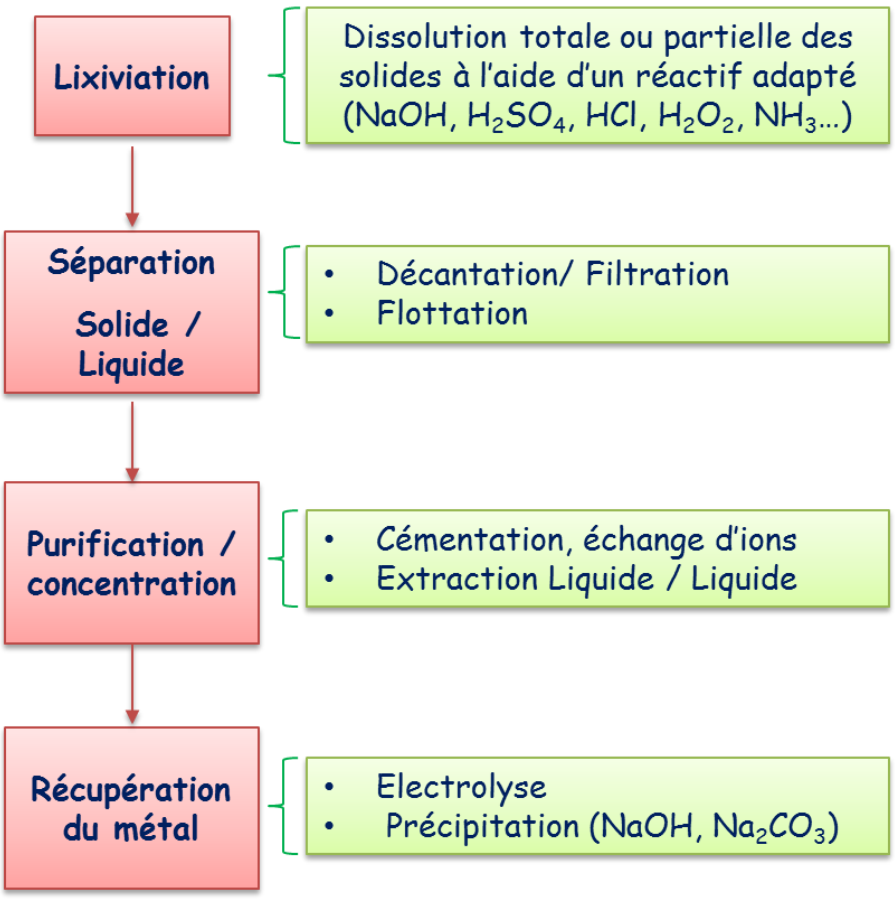


Figure 8 : étapes d'un procédé hydrométallurgique

La lixiviation est l'étape clé des opérations d'hydrométallurgie. Elle consiste à mettre en solution le maximum d'éléments valorisables sélectivement ou non à l'aide d'un réactif.

Concernant les accumulateurs Ni-Cd, une autre étape unitaire souvent utilisée est l'extraction Liquide/Liquide. Elle consiste à l'extraction d'un ion par transfert entre deux phases liquides.

La précipitation est la formation par ajout d'un réactif d'un produit très peu ou pas soluble.

Enfin l'électrolyse permet la réduction ou l'oxydation d'une espèce sous l'influence d'un courant électrique.

D'une manière générale, les travaux recensés dans la littérature ne s'adressent qu'à une étape unitaire.

1. *Etude de la lixiviation*

La lixiviation de la matière active des électrodes Ni-Cd est réalisée principalement par de l'acide sulfurique [3, 24-32] et parfois par de l'acide chlorhydrique [28, 33, 34]. L'ajout de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) à un lixiviat sulfurique d'accumulateurs Ni-Cd a été réalisé par Rudnik *et al.* [32].

Le Tableau V présente les principaux résultats obtenus par différents auteurs pour la lixiviation de matière active d'accumulateurs Ni-Cd.

Auteurs	**Durée de la lixiviation**	**Réactif**	**Concentration du réactif (mole.L^{-1})**	**Solide/Liquide (kg/L)**	**T (°C)**	**Rendements de lixiviation (%)**		
						Ni	**Cd**	**Co**
[24]	5 min	H_2SO_4	0,37	1/10	25	-	28	-
			0,94				50	
			1,50				55	
			1,88				62	
			2,25				69	
	20 min	H_2SO_4	0,37	1/10	25	-	42	-
			0,94				75	
			1,50				90	
			1,88				95	
			2,25				100	
	40 min	H_2SO_4	0,37	1/10	25	-	45	-
			0,94				85	
			1,50				100	
			1,88				100	
			2,25				100	
[32]	5 h	H_2SO_4	3,75	1/30	20	80	85	-
		H_2SO_4 + 5 mL H_2O_2 30 %				78	99	-
		H_2SO_4 + 110 mL H_2O_2 30 %				100	100	-
Auteurs	**Durée de la lixiviation**	**Réactif**	**Concentration du réactif (mole.L^{-1})**	**Solide/Liquide (kg/L)**	**T (°C)**	**Rendements de lixiviation (%)**		

						Ni	Cd	Co
[33]	3 h	HCl	1,0	2/1	85	75	97	100
			1,5			100	100	100
	2 h		2,0			100	100	100
	3 h	HCl	1,0	4/1	85	50	89	100
			1,5			65	85	100
			2,0			65	100	100
[35]	-	H_2SO_4	0,001	1/20	25	1	13	2
			0,01			8	60	30
			0,1			33	100	100
			1,0		50	33	100	100
			2,0			33	100	100
			2,5			33	100	100
			4,0			33	100	100
			1,0		95	42	100	100
			2,0			50	100	100
			2,5			55	100	100
			4,0			70	100	100
	1 h		1,1		95	52	-	-
	2 h		1,1			70		
	3 h		1,1			80		
	4 h		1,1			90		
	5 h		1,1			92		
[36]	2 jours	$Fe_2(SO_4)_3$	0,05	-	30	32	37	-
	4 jours					52	62	-
	6 jours					68	72	-
	8 jours					88	84	-

Tableau V : tableau récapitulatif des travaux sur la lixiviation de la matière active d'accumulateurs Ni-Cd par différents auteurs

La lixiviation d'un hydroxyde métallique en milieu acide dans la MA des électrodes d'accumulateurs Ni-Cd peut s'écrire selon l'équation générale suivante :

$$M(OH)_2 + 2\ H^+ \rightarrow M^{2+} + 2H_2O \qquad (7)$$

Gharabaghi et *al.* [24] et Nogueira et *al*. [35] ont montré que les rendements de lixiviation des hydroxydes augmentent avec la concentration en acide et la durée de l'expérience. Rudnik et *al*. [32] ont étudié l'influence de l'ajout de H_2O_2 sur les rendements de lixiviation de la matière

active en milieu sulfurique. Les hydroxydes métalliques se solubilisent facilement mais le nickel métal est résistant face à l'acide sulfurique 20 %. L'ajout d'un oxydant supplémentaire tel que H_2O_2 est nécessaire :

$$H_2O_2 + Ni^0 + 2H^+ \rightarrow Ni^{2+} + 2H_2O \quad (8)$$

Les auteurs ont démontré que l'addition 110 mL de H_2O_2 30% dans le milieu augmente le rendement de lixiviation du nickel à 100 %.

Enfin, d'autres auteurs [36] utilisent $Fe_2(SO_4)_3$ comme réactif. Les ions Fe^{3+} agissent comme un oxydant fort selon les réactions suivantes :

$$Cd^0 + 2\ Fe^{3+} \rightarrow 2\ Fe^{2+} + Cd^{2+} \quad (9)$$

$$Ni^0 + 2\ Fe^{3+} \rightarrow 2\ Fe^{2+} + Ni^{2+} \quad (10)$$

La durée de la lixiviation est un paramètre important, plus elle est longue, plus le rendement de lixiviation est élevé.

2. *Etude de l'Extraction Liquide-Liquide*

L'extraction Liquide-Liquide permet le transfert d'un soluté initialement contenu dans une phase liquide vers une autre phase liquide non miscible. Cette technique est fréquemment utilisée pour séparer sélectivement le cadmium du nickel après lixiviation [33, 37].

L'acide di(2-ethyl-hexyl) phosphonique (D2EHPA) utilisé avec du kérosène est un extractant permettant la séparation de ces deux métaux. Le fer présent dans les lixiviats chlorhydriques d'accumulateurs Ni-Cd est préalablement précipité sous forme d'hydroxyde [31-33, 37]. A l'aide d'un second extractant, l'acide bis (2,4,4-triméthylpentyl) phosphonique (CYANEX 272) [38], il est possible de séparer le nickel du cobalt.

Un mélange de D2EHPA et de Cyanex 302 a été utilisé par Babakhani et *al.* [39] dans du kérosène pour accroître l'efficacité de séparation dans des lixiviats sulfuriques d'accumulateurs Ni-Cd usagés.

Nogueira *et al.*[40] réalisent la séparation sélective du cadmium et du nickel en milieu sulfate en utilisant deux extractants : DEHPA et Cyanex 272. Leur principale innovation dans le procédé est l'ajout de sels de nickel et de tampon dans les extractants pour deux raisons :

- le pH n'a plus besoin d'être contrôlé lors de l'étape d'extraction,
- éviter l'introduction dans la solution d'autres cations (Na^+, NH_4^+) car habituellement ce sont des sels de sodium et d'ammonium qui sont utilisés dans les extractants.

D'autres agents d'extraction peuvent être utilisés pour l'extraction sélective du cadmium et du nickel: du tri-n-butylphosphate pur (TBP) [34], des huiles lourdes de paraffine dans lesquelles sont introduites des extractants (mélange EHEHPA-TBP) [41], et des phases aqueuses composées de copolymères L35 et de Li_2SO_4 [42]. Le cobalt quant à lui, peut être extrait à l'aide d'alamine 336 ou 304. Le taux de récupération du cadmium s'élève à 99,2 % pour l'utilisation de copolymère L35 et 99,97 % pour un mélange EHEPHA-TPB. La liste des extractants les plus fréquemment utilisés pour l'extraction Liquide-Liquide est présentée en Annexe.

3. *Etude de la précipitation*

La précipitation peut être utilisée pour purifier un lixiviat avant de procéder à l'électrolyse. Avant d'électrodéposer le cadmium ou le nickel, le fer présent en solution est précipité sous la forme de $Fe(OH)_3$ par ajout de soude [27, 31].

Fernandes et *al.* [34] ont précipité NiC_2O_4 par ajout d'oxalate d'ammonium après avoir extrait le cadmium du lixiviat.

D'autres auteurs [27] précipitent le nickel sous forme de carbonate de nickel $NiCO_3$ par ajout de Na_2CO_3 à la solution.

La précipitation peut également être utilisée pour séparer deux cations métalliques sélectivement (Cd^{2+} et Ni^{2+}) d'un lixiviat Ni-Cd [43]. Au sein du laboratoire, Mauchauffée et *al.* ont montré que la précipitation sélective du cadmium était possible en utilisant du décanoate de sodium CH_3-$(CH_2)_8$-COONa [44]. La précipitation sélective a permis de récupérer 99 % du cadmium. Le décanoate de cadmium $Cd[CH_3$-$(CH_2)_8$-$COO]_2$ contenait moins de 5 % de nickel.

4. *Etude de l'électroréduction*

La récupération de nombreux métaux par électrolyse est une technique très répandue, elle permet d'obtenir des métaux avec des puretés élevées. Toutefois, cette méthode n'est applicable

en milieu aqueux que lorsque le potentiel standard du couple M/M^{n+} n'est pas trop négatif pour éviter le dégagement secondaire d'hydrogène qui affecte le rendement faradique.

La plupart des auteurs étudie l'électroréduction, soit avec des solutions synthétiques, soit avec des lixiviats de Black Mass après démantèlement et séparation manuelle des différents composants des accumulateurs Ni-Cd. Lors de l'électroréduction des cations métalliques, le choix de l'acide est primordial. L'acide sulfurique est l'acide le plus adéquat pour l'électrodéposition du cadmium car les nitrates provenant de l'acide nitrique se réduisent au potentiel de dépôt requis. Concernant l'acide chlorhydrique, les ions chlorures s'oxydent à l'anode et provoquent un dégagement de $Cl_{2\,(g)}$ [45].

5. *Exemple de procédés*

La première étape du procédé Agrawal et *al.* [31] est la lixiviation des électrodes par de l'acide sulfurique. Ensuite, le fer présent dans les lixiviats d'accumulateurs Ni-Cd est préalablement précipité sous forme d'hydroxyde, car les extractants ont une grande affinité avec le fer empêchant la séparation sélective des métaux [46, 47]. Puis, de l'acide di(2-ethyl-hexyl) phosphonique (D2EHPA) est utilisé dans du kérosène pour extraire le cadmium. En fin de procédé, le cadmium peut éventuellement précipiter.

Le synoptique de la Figure 9 présente le procédé de traitement étudié par Agrawal et *al* [31].

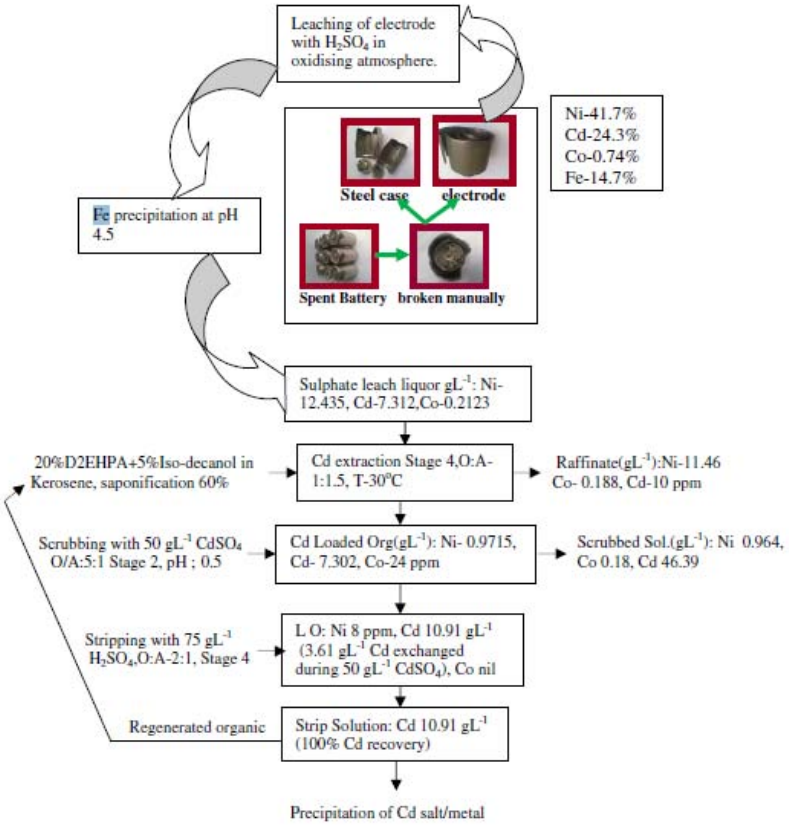


Figure 9 : procédé hydrométallurgique de récupération du cadmium proposé par Agrawal et *al.* [31]

Le procédé de Bartolozzi et *al.* [27] est présenté en Figure 10. La poudre est lixiviée dans un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde d'hydrogène. Ainsi, ils obtiennent une solution contenant du nickel, du cadmium et du fer. Le fer est précipité par NaOH et NH_3 avant qu'ils procèdent à l'électrolyse pour électrodéposer le cadmium. Ils leur est ainsi possible de récupérer le cadmium avec 1,2% de nickel. Le nickel est finalement précipité sous la forme de carbonate contenant moins de 0,5 % de cadmium.

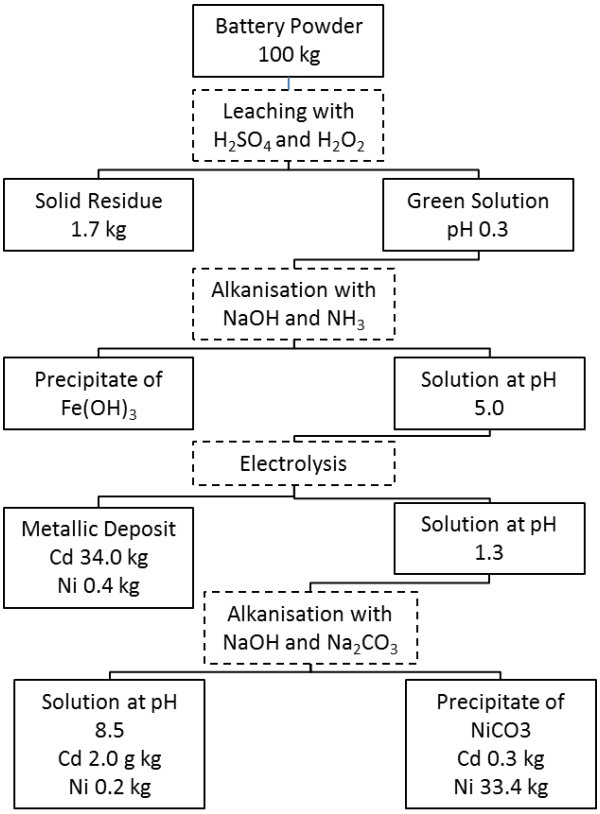


Figure 10 : procédé hydrométallurgique mis au point par Bartolozzi et *al.*[27]

Dans ces conditions, la récupération du cadmium est de 99 % avec un rendement faradique supérieur à 70 %.

Un procédé développé par Rudnik et *al.* [32] permet la récupération du cadmium avec une pureté de 98-100 % et du nickel de 98-99 %. Le cadmium est récupéré à 92 % et le nickel à 67 %. Ce traitement est présenté sur le synoptique de la Figure 11.

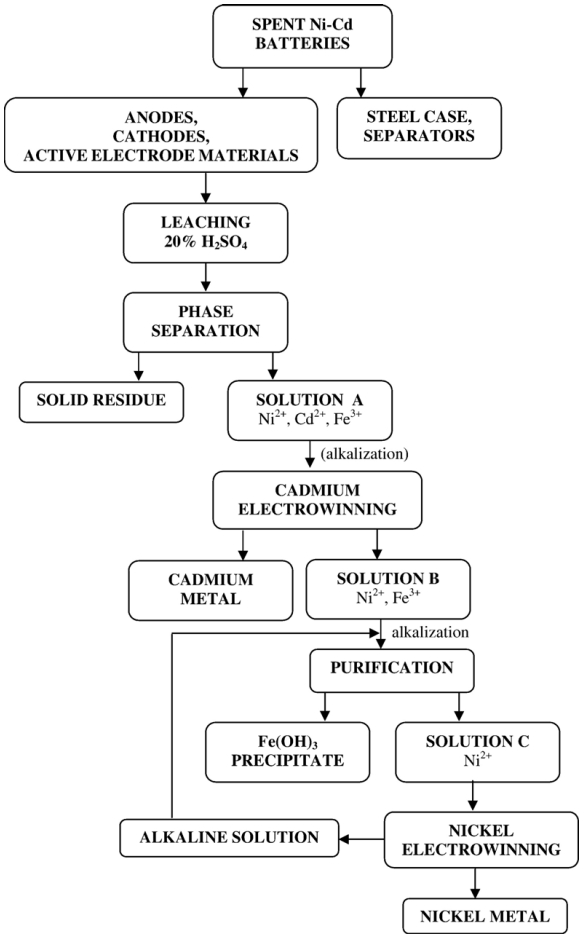


Figure 11 : schéma du procédé mis au point par Rudnik et *al.*[32]

Le procédé commence par le démantèlement manuel des accumulateurs, puis la lixiviation à l'acide sulfurique et addition de H_2O_2, l'électrodéposition du cadmium, la récupération du fer et l'électrodéposition du nickel. L'électrodéposition du cadmium a été effectuée à différentes densités de courant (100 à 400 $A.m^{-2}$) à pH=1. A 100 $A.m^{-2}$, la pureté du dépôt de cadmium était comprise entre 99,4 et 99,9 % alors qu'à 400$A.m^{-2}$, la pureté diminue à 94 – 98 %. Le cadmium récupéré avec un rendement de 98 % forme un dépôt spongieux et contient du nickel emprisonné dans ses pores. Le fer trivalent est éliminé par précipitation. Le pH requis pour l'électrodéposition du nickel est de 9.

Ces exemples de procédés hydrométallurgiques permettent la séparation du cadmium et du nickel soit par extraction liquide-liquide, soit par électrodéposition avec un taux de récupération supérieur ou égal à 98%. Cependant, ces procédés contiennent un nombre d'étapes élevé.

6. *Procédé industriel*

En France, seule la société Eurodieuze Industrie (filiale de Véolia Propreté) utilise la filière hydrométallurgique pour le traitement des piles et accumulateurs. Ces derniers sont d'abord collectés puis triés manuellement afin de séparer les accumulateurs nickel-cadmium des autres. Ensuite, les accumulateurs sont broyés avant la séparation mécanique des composants. La poudre obtenue lors du broyage (Black Mass), est passée sur un tamis vibrant. Une séparation physique est réalisée pour éliminer les copeaux ferreux (over-band magnétique), les non-ferreux (roue à courant de Foucault), et les plastiques. La Figure 12 présente une photographie d'une unité de broyage d'accumulateurs Ni-Cd.

Figure 12 : unité de broyage des piles et accumulateurs à Eurodieuze Industrie

La Black Mass est ensuite lixiviée par de l'acide sulfurique concentré, permettant la mise en solution des métaux. Ce traitement hydrométallurgique conduit à l'obtention de lixiviats dont les compositions moyennes sont présentées dans le Tableau VI.

Cd	**30 - 60 g/L**	**Ni**	**20 - 40 g/L**
Co	1,0 - 2,9 g/L	**S**	30 - 60 g/L
Fe	5,3 -13,9 g/L	**COT***	150-300 mg/L
K	1,9 - 5,8 g/L	**pH**	1 – 1,5

*COT : carbone organique total

Tableau VI : compositions moyennes des lixiviats de broyats d'accumulateurs Ni-Cd

Le cadmium est précipité sous forme de carbonate $CdCO_3$ par addition de Na_2CO_3 puis le nickel est récupéré sous la forme d'hydroxyde de nickel $Ni(OH)_2$ par addition de soude.

C. Bilan

La réglementation actuelle concernant le cadmium [4] ainsi que la valeur marchande du nickel (14102 euros/tonne, 19 Juin 2014) [15] encouragent le développement de procédés de valorisation. En effet, la directive 2006/66/ CE impose que les accumulateurs Ni-Cd soient recyclés à 75 % de leur poids et une récupération du cadmium la plus complète possible. Pour ces raisons, le recyclage des accumulateurs Ni-Cd est essentiel. Même si ces derniers ne sont plus sur le marché pour les particuliers, les quantités à traiter restent importantes.

La récupération du cadmium et du nickel dans les lixiviats peut donc être réalisée soit par précipitation soit par électrolyse. Ces différentes techniques présentent des avantages et des inconvénients qui sont rassemblés dans le Tableau VII.

Méthode	Avantages	Inconvénients
Précipitation [27, 31, 34]	- Peu couteux - Consommation faible en énergie	- Pureté des produits obtenus plus ou moins bonne liée à des problèmes de co-précipitation
Electrodéposition [30, 32, 45]	- Bonne sélectivité - Consommation énergétique faible en fonction des conditions de travail	- Elimination préalable du fer - Codéposition possible d'autres métaux

Tableau VII : avantages et inconvénients des méthodes hydrométallurgiques

L’extraction par solvant est une technique très répandue en hydrométallurgie à l’échelle du laboratoire et au niveau industriel (ERAMET), mais nécessite l’utilisation d’importants volumes de solution. Le réactif le plus adapté est le D2EHPA et il est également possible de séparer le cadmium du nickel à l’aide d’extractants de type CYANEX. Les rendements d’extraction recensés dans la littérature dépendent de la sélectivité de l’extractant.

La précipitation sélective a pour avantage d’être peu coûteuse, cependant les produits obtenus après traitement sont souvent impurs (coprécipitation de fer et de nickel).

La littérature met en évidence l’intérêt porté aux techniques électrochimiques (électrodéposition du cadmium) pour le traitement des accumulateurs Ni-Cd.

Hormis la précipitation sélective, technique utilisée par Eurodieuze Industrie, la plupart des techniques existantes sont mises en œuvre seulement à l’échelle du laboratoire.

Les procédés hydrométallurgiques présentés dans cette partie permettent la récupération du cadmium avec un rendement d’au moins 98 %. Cependant, ils contiennent un nombre d’étapes élevé. L’objectif de notre travail sera de diminuer ce nombre d’étapes en couplant les deux principales à savoir, la lixiviation et l’électrodéposition.

III. Les procédés d'électrolixiviation

Il existe deux voies de traitement par électrolixiviation des déchets solides :

- la réaction directe du solide au contact de l'électrode, de façon à agir sur une phase électroactive [48-50]
- la génération électrochimique d'un réactif utilisé pour la lixiviation du solide [51-53].

La littérature fournit quelques exemples d'électrolixiviation appliqués aux traitements de minerais métalliques et à certains déchets.

A. Traitements des minerais

A.Kumari et K.A. Natarajan [54-56] ont mis au point un procédé d'électrolixiviation et de bioélectrolixiviation pour récupérer le cobalt, le nickel et le cuivre provenant des nodules polymétalliques. La dissolution des oxydes métalliques (Co, Ni, Cu) dépend principalement de la réduction des oxydes de fer et de manganèse qui les entourent. Les potentiels appliqués, compris entre - 600 et -1400 mV/ECS permettent la dissolution des oxydes de fer et de manganèse. Soixante à soixante-dix pourcents du Cu, du Ni et du Fe et seulement 18 % du Co sont solubilisés après 48 heures d'expérience à un potentiel de -600 mV/ECS.

Sabba.N. et *al.* [57] ont mis au point un procédé de traitement des minerais de cuivre contenant également du zinc et du plomb. Ils ont utilisé une cellule à cinq compartiments. Les deux compartiments externes contiennent une électrode de graphite immergée dans une solution d'H_2SO_4 1 mole.L^{-1}. Le compartiment central contient le solide à traiter. Les compartiments situés de chaque côté du compartiment central sont les compartiments anodique et cathodique. Des membranes anioniques et cathodiques sont placées comme pour une électrodialyse conventionnelle. Deux réactifs (H_2SO_4 ou NH_4Cl) ont été étudiés pour l'électrolixiviation. La Figure 13 présente la cellule expérimentale utilisée.

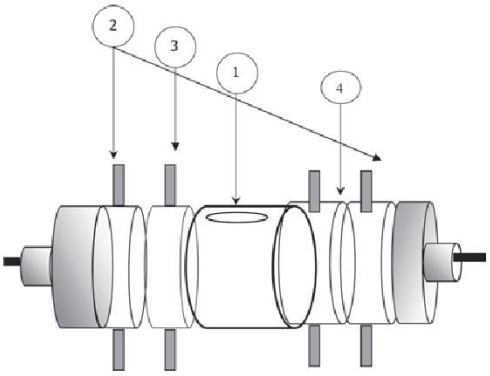


Figure 13 : cellule d'électrolixiviation proposée par Sabba et *al.*[57]

1 : compartiment central où est placé le minerai

2 : compartiments de rinçage

3 : catholyte

4 : anolyte

L'extraction du cuivre atteint 98 % en milieu NH_4Cl mais la cinétique d'électrolixiviation est plus faible qu'en milieu H_2SO_4.

B. Traitement des déchets

Les travaux portant sur le traitement des déchets par électrolixiviation sont peu nombreux.

Un procédé de lixiviation a été étudié [58] pour extraire les métaux provenant de catalyseurs automobiles usagés. L'oxydation des métaux est effectuée par du chlore électrogénéré dans un réacteur séparé. Ce procédé ne repose donc pas exactement sur l'électrolixiviation car le réactif est généré hors de la cellule. Cet échantillon contenait 0,18 % de Pt, 0,12 % de Pd et 0,016 % de Rh en masse. La cellule expérimentale était composée de deux compartiments séparés par une membrane anionique. Deux électrodes de graphite ont été utilisées comme anode et cathode. Une solution d'acide chlorhydrique à 4 $mol.L^{-1}$ a été introduite dans le compartiment anodique et à 6 $mol.L^{-1}$ dans le compartiment cathodique. La Figure 14 présente la cellule expérimentale.

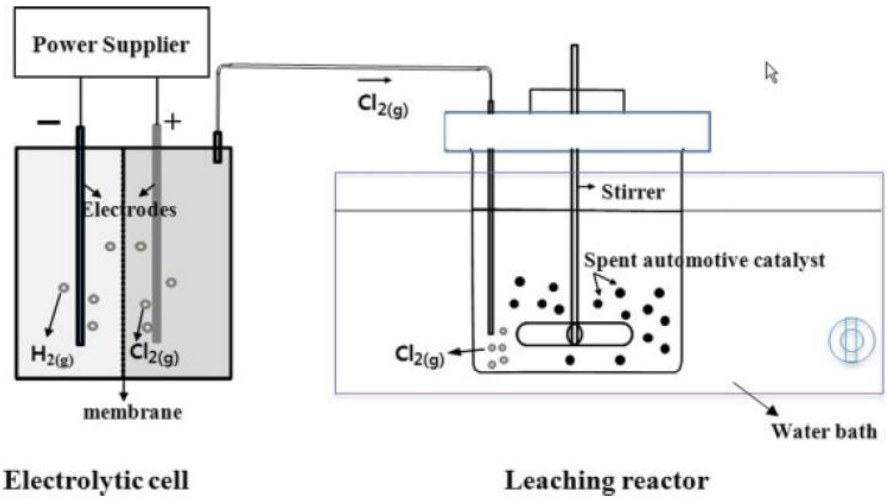


Figure 14 : cellule expérimentale utilisée par A.K. Upadhyay et *al.*[58]

Un échantillon de 10 g et une solution d'acide chlorhydrique (4,0-8,0 $mol.L^{-1}$) ont été introduits dans un réacteur sous agitation. Le gaz électrogénéré (Cl_2) était acheminé au travers d'un tube vers le réacteur.

La concentration en ions chlorures était un paramètre important qui influence la dissolution des platinoïdes. Les réactions chimiques mises en jeu sont les suivantes :

$$Pt + Cl_{2\,(aq)} + 2\,Cl^- \rightarrow PtCl_4^{2-} \quad (11)$$

$$Pd + Cl_{2\,(aq)} + 2\,Cl^- \rightarrow PdCl_4^{2-} \quad (12)$$

$$Rh + 3/2\,Cl_{2\,(aq)} + 3\,Cl^- \rightarrow RhCl_6^{3-} \quad (13)$$

Dans les conditions optimales, une densité de courant de 714 $A.m^{-2}$, une température de 363 K, une vitesse d'agitation de 700 $tr.min^{-1}$, 71%, 68% et 60 % du platine, du palladium et du rhodium ont été respectivement lixiviés.

Selon le même principe, ces auteurs [59] ont également étudié la lixiviation du cuivre provenant de cartes de circuits imprimés par l'électrogénération de chlore gazeux dans une solution d'acide chlorhydrique. Ils ont étudié l'efficacité de l'électrolixiviation en utilisant deux types de cellule, pour l'une, l'électrogénération de Cl_2 se fait au sein de la cellule pour l'autre, elle se déroule dans un compartiment externe comme pour l'étude précédente. La production de Cl_2 est plus faible pour la première configuration du dispositif expérimental. Le cuivre a été lixivié à 71 % à une densité de courant de 714 $A.m^{-2}$.

Des expériences en laboratoire [60-62] ont été réalisées sur des cendres provenant d'un incinérateur contenant 82 $mg.kg^{-1}$ de cadmium, 543 $mg.kg^{-1}$ de cuivre et de 2644 $mg.kg^{-1}$ de plomb.

Les auteurs ont testé deux systèmes expérimentaux. Les cellules expérimentales présentées à la Figure 15 sont divisées en trois compartiments. Les compartiments I et II sont séparés par une membrane échangeuse d'anions et les compartiments II et III par une membrane échangeuse de cations. Les électrodes de travail présentes dans les compartiments I et III sont des électrodes en titane platiné. Les cendres à traiter sont introduites dans le compartiment II.

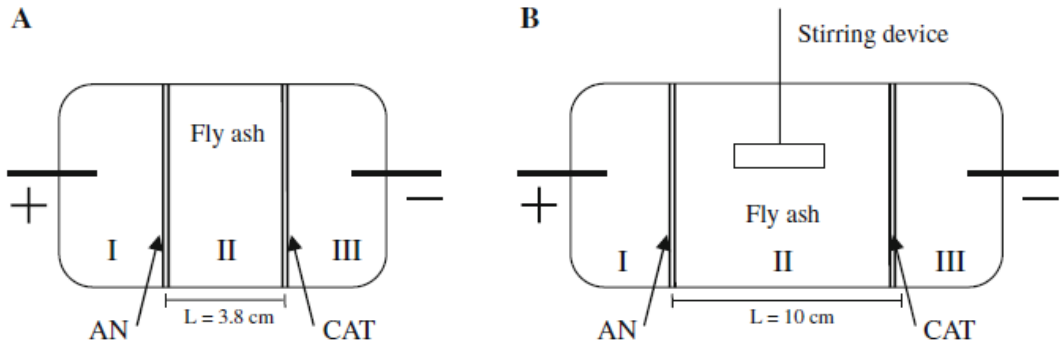


Figure 15 : cellules expérimentales d'électrodyalyse utilisées par A.T. Lima et *al.* [61]

La cendre introduite dans la cellule A était disposée sous la forme d'une colonne et celle introduite dans la cellule B était mise en suspension dans le compartiment II. Les expériences effectuées en mode statique ont duré 14 jours avec une quantité de 100 g de cendres polluées et celles réalisées avec agitation ont duré 24 heures. Les résultats obtenus montrent que le cadmium combiné à du citrate d'ammonium est fortement mobilisé quel que soit le type de cellule utilisée. Le cadmium est récupéré à 65 % pour la cellule A et 66 % pour la cellule B. La récupération du cuivre est meilleure lorsque les cendres sont mises en suspension (B), soit 50 % et seulement 15 % pour le mode statique (A).

Cette étude bibliographique a permis de montrer qu'il y a peu de traitement de déchets effectués par électrolixiviation.

IV. Electrodéposition du nickel et du cadmium

Des phénomènes de transfert et des processus faradiques régissent les réactions électrochimiques et influent sur la formation du dépôt.

Au sein d'un électrolyseur, la présence d'espèces ioniques chargées positivement ou négativement permet le passage d'un courant entre les deux électrodes. Trois mécanismes distincts assurent le transport des espèces :

- la convection qui implique un déplacement de matière dans la solution par une force externe (agitation, chauffage par exemple)
- la diffusion qui est liée à un gradient de concentrations, les espèces se déplaçant des milieux les plus concentrés vers les milieux les moins concentrés
- la migration qui résulte du déplacement des espèces chargées sous l'effet d'un champ électrique entre les deux électrodes.

Les réactions d'oxydation et de réduction ayant lieu au sein de l'électrolyseur sont régies par la loi de Faraday, c'est-à-dire que les flux de matières consommés par ces réactions sont proportionnels à la quantité d'électricité mise en jeu.

Dans le cas d'une électrolyse, la quantité de courant correspond à l'intensité du courant appliqué pendant une période de temps donnée et s'écrit :

$$Q = I \times t \tag{14}$$

avec Q, la quantité d'électricité (en C), i, l'intensité (en A) et t, le temps en secondes.

La masse de métal déposé peut être calculé théoriquement par la loi de Faraday:

$$m = \frac{M \times I \times t}{n \times F} = \frac{M \times Q}{n \times F} \tag{15}$$

avec M : la masse molaire du métal ($g.mol^{-1}$)

I : intensité du courant électrique (A)

n : nombre de moles d'électrons échangés par mole d'ions métalliques

F : constante de Faraday (96485 $C.mole^{-1}$)

t : temps (s).

Dans les faits, puisque plusieurs réactions électrochimiques peuvent se produire, il faut prendre en considération le rendement faradique de déposition R_f. Ainsi la masse m est calculée par

$$m = \frac{M \times Q \times R_f}{n \times F} \quad (16)$$

De nombreux paramètres interviennent dans le processus d'électrolyse et influencent la formation et la morphologie du dépôt. Cette morphologie dépend également de la nature du métal, selon que la déposition soit inhibée, pour les métaux tels que le cuivre ou non inhibée, comme pour le zinc ou le cadmium. Dans ce cas, la production de dépôts compacts est beaucoup plus délicate [63, 64]. La formation du dépôt dépend de deux principales étapes : la nucléation (formation des cristaux) et la croissance des cristaux. La modification d'un seul paramètre peut engendrer des modifications sur ces deux étapes. Ces paramètres sont :

- la température : l'augmentation de celle-ci augmente la cinétique des phénomènes de transferts (convection, diffusion)
- la nature de la cathode et son état de surface (selon les variations de surtension le dépôt est plus ou moins adhérent)
- la densité de courant : elle influe sur la morphologie du dépôt (généralement obtention d'un dépôt dendritique pour de fortes densités de courant)
- la concentration du métal à déposer : la concentration en métal dans le bain électrolytique doit être suffisante pour obtenir un rendement faradique élevé
- la présence d'impuretés : elles peuvent intervenir sur la qualité du dépôt et rendre le dépôt plus ou moins adhérent.

Certains additifs peuvent être utilisés pour inhiber la croissance du métal en augmentant la surtension de transfert de charge à la cathode, ce qui permet d'obtenir des dépôts plus réguliers.

L'électrolyse est donc un processus complexe et beaucoup de paramètres influencent l'électrodéposition des métaux.

Nous nous intéressons particulièrement à l'électrodéposition du nickel, du cadmium, et à la possible influence d'autres cations métalliques présents dans les électrolytes.

A. Electrodeposition du nickel

Le diagramme potentiel-pH du système Ni-H_2O est présenté Figure 16.

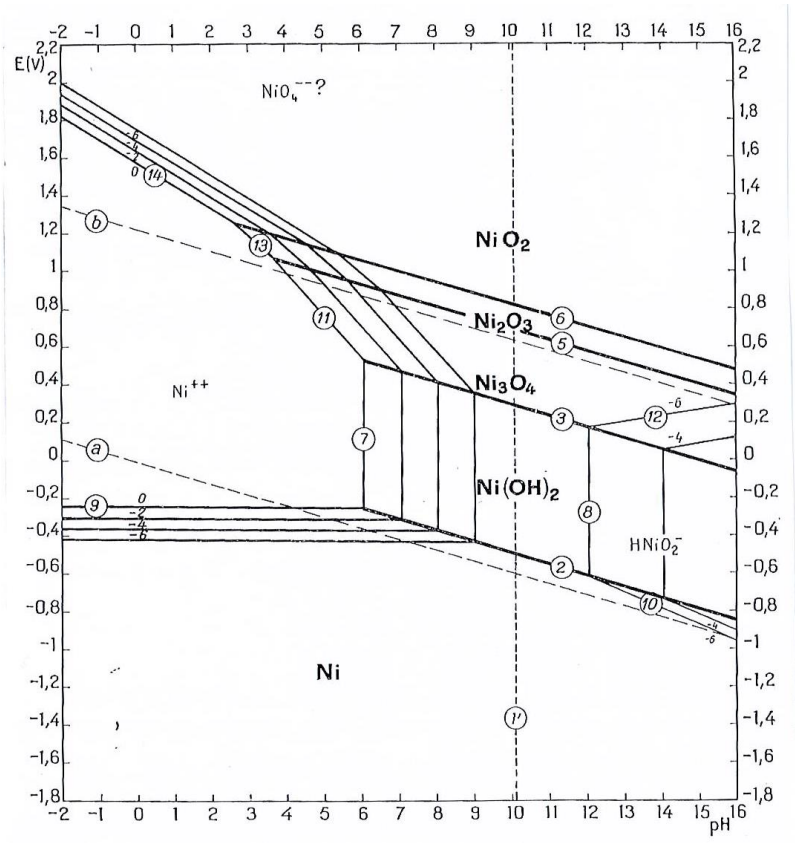


Figure 16 : diagramme E-pH pour le système Ni-H_2O, 25 °C [65]

Ce diagramme montre que théoriquement l'électrodéposition du nickel doit être réalisée à pH acide pour éviter la précipitation d'hydroxyde de nickel[65]. L'inhibition de l'électrodéposition du nickel a été étudiée par Amblard et *al*. [66]. Son énergie de surface élevée est responsable de sa grande capacité à adsorber tout type d'espèces chimiques qui peuvent exister à proximité d'une interface Ni^{2+}-Ni. Cependant, de nombreuses espèces peuvent être adsorbées telles que H^+, OH^-, des cations métalliques, des anions et des additifs. Fischer [67] a mis en évidence la corrélation entre l'inhibition et son effet sur les caractéristiques morphologiques des dépôts électrolytiques.

Cela a conduit à mettre en évidence cinq types de dépôt selon la façon dont leurs cristallites sont disposées sur le substrat cathodique. La Figure 17 rassemble les cinq principaux types de croissance proposés par Fischer.

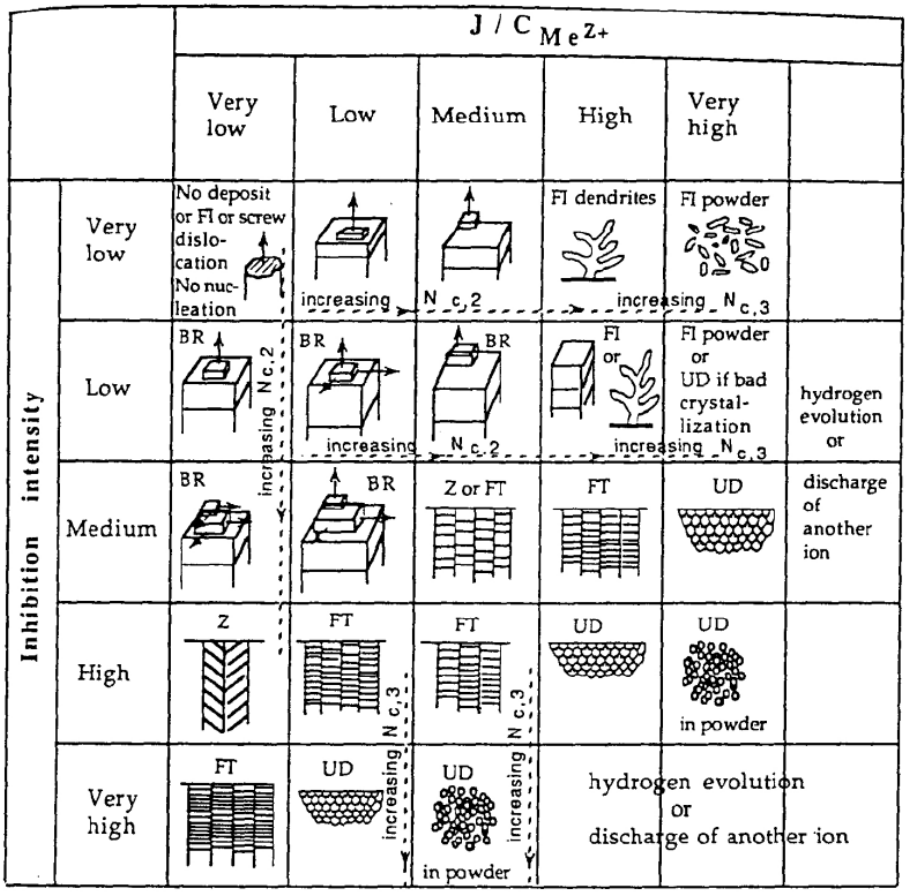


Figure 17 : diagramme de Fischer récapitulant les différents types de dépôts polycristallins [67]

A faible inhibition, le premier type (FI : cristaux isolés orientés selon le champ) est observé. Par augmentation progressive de la densité de courant, des whiskers (moustaches), des cristaux prismatiques, des dendrites et des dépôts pulvérulents sont successivement obtenus.

Pour une inhibition et/ou une densité de courant modérée, le second type (BR : cristaux colonnaires reproduisant l'orientation de la base) est obtenu. Une croissance latérale est observée. De plus, si la durée de l'électrodéposition est conséquente, la rugosité de la surface augmente et le type (BR) peut évoluer en type FI.

Le troisième type (Z : cristaux intermédiaires à maclage) est un type intermédiaire entre le deuxième type (BR) et le quatrième type FT.

La forte inhibition et/ou densité de courant favorise la formation du quatrième type (FT : cristaux texturés parallèles et orientés selon le champ). Il se caractérise par un grand nombre de cristaux allongés et perpendiculaires au substrat formant un dépôt cohérent.

Enfin, le cinquième type (UD : cristaux dispersés et non orientés) est caractéristique de fortes valeurs de densité de courant et d'inhibition. Un grand nombre de petits cristaux, conduisant à un dépôt cohérent, régulier et compact est observé

La caractéristique structurale la plus importante de ces dépôts est la texture, à savoir, l'orientation non aléatoire des cristallites. La texture des dépôts épais (plusieurs micromètres) est totalement indépendante de l'orientation du substrat et semble être régie uniquement par la densité de courant et le pH de la solution. Ces effets peuvent être discutés en terme d'inhibition car la première source évidente d'inhibition est la formation d'hydroxydes [68-72] à proximité de l'interface Ni^{2+}-Ni lorsque le pH de la solution est trop élevé. De telles espèces gênent fortement la croissance des cristaux de Ni, de sorte qu'un dépôt cohérent ne peut être obtenu pour des pH supérieurs à 5. Une autre source d'inhibition est le dégagement d'hydrogène dans les milieux riches en acide.

L'orientation (100) [45] peut être associée à une espèce intermédiaire adsorbée ($NiOH_{ads}$), cette orientation est le mode de croissance libre du nickel [73-75]. Amblard et *al.* [66] ont montré que l'orientation (210) est liée à une forte inhibition de l'électrocristallisation du nickel par le dégagement de dihydrogène.

L'électrodéposition du nickel est donc un processus complexe et tient compte de différents paramètres : présence d'espèces pouvant être adsorbées et pH.

B. Electrodéposition du cadmium

Le diagramme de Pourbaix [65] (Figure 18) montre que l'électrodéposition du cadmium doit être effectuée dans des conditions acide afin d'empêcher la précipitation d'hydroxyde de cadmium. De plus, la réduction de l'eau produit des ions OH^- augmentant localement le pH à la cathode :

$$4\ H_2O_{(l)} + 4\ e^- \rightarrow 2\ H_{2(g)} + 4\ OH^- \quad (E^0 = 0{,}0\ V/ENH) \qquad (17)$$

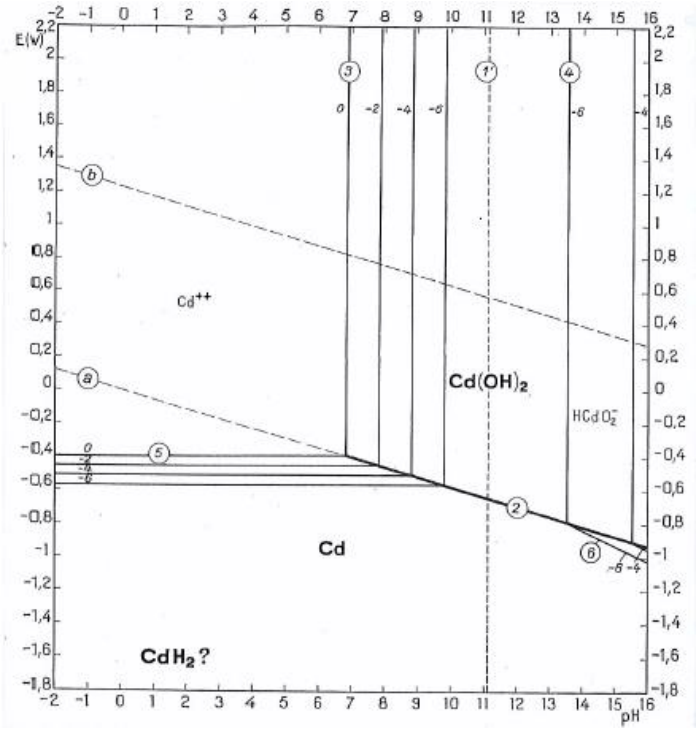


Figure 18 : diagramme E-pH pour le système de Cd-H_2O, à 25°C [65]

L'électrodéposition du cadmium ($E°_{Cd^{2+}/Cd^0}$ = - 0,40 V/ENH) est également un processus complexe en raison de la coexistence des procédés d'adsorption et de nucléation. Montiel et *al.* [76] expliquent le mécanisme de l'électrodéposition du cadmium sur des électrodes de cadmium. L'ion Cd^{2+} est la seule espèce électroactive adsorbée à la surface de l'électrode.

L'électrodéposition du cadmium a été étudiée dans différents milieux acides : HCl, HNO_3 et H_2SO_4.

- Milieu HCl

Ce milieu n'empêche pas l'électrodéposition du cadmium mais présente l'inconvénient de produire du dichlore par oxydation des ions chlorures [45].

- Milieu HNO_3

En milieu nitrique [45], les ions nitrates se réduisent au potentiel de dépôt requis et ne sont donc pas adaptés pour l'électrodéposition du cadmium.

- Milieu H_2SO_4

L'électrodéposition du cadmium est souvent étudiée en milieu H_2SO_4 [29, 30, 32, 76-82]. Contrairement aux ions chlorures, les ions sulfates sont des espèces non électroactives qui n'impliquent pas de réactions chimiques aux électrodes.

Il existe beaucoup d'études sur l'électrodéposition du cadmium en présence ou non d'autres cations métalliques. Le Tableau VIII rassemble les études réalisées par différents auteurs ainsi que les résultats obtenus.

Tableau VIII : tableau récapitulatif des travaux sur l'électrodéposition du cadmium réalisés par différents auteurs

Auteurs	Technique	Type des électrodes	Type de solution	Electrolyte	Additifs	Autres métaux présents	Densité de courant cathodique ou potentiel appliqué	Durée pH T (°C)	Résultats
[28]	Technique potentiostatique	Cathode en cuivre Anode en titane	Solution synthétique $CdSO_4$ $NiSO_4$	$[Cd^{2+}]$: 5 $g.L^{-1}$ en milieu citrate de sodium	aucun	aucun	-1100 à -1120 mV	- 6-7 50	Déposition de 95 % du cadmium Rendement faradique > 90% Pureté : 98 % Impureté : Ni
[29]	Technique galvanostatique	Cathode en acier Anode en platine	Solution synthétique $CdSO_4$	N.R	aucun	N.R.	10 à 500 $A.m^{-2}$	30 min à 5h30 NR NR	Rendement faradique maximal obtenu de 85 % La direction des nucléis affecte la morphologie du dépôt
[32]	Technique galvanostatique	Cathode en inox Anode en platine	Solution synthétique $CdSO_4$ $NiSO_4$	$[Cd^{2+}]$: 11 $g.L^{-1}$ en milieu H_2SO_4	aucun	Ni : 8,2$g.L^{-1}$ Fe : 3,2 $g.L^{-1}$	400 $A.m^{-2}$	NR 1 NR	Récupération du cadmium à 92 % Pureté dépôt Cd > 98 % Impureté : Ni
[77]	Technique galvanostatique	Cathode en acier Anode en cadmium	Solution synthétique $CdSO_4$	$[Cd^{2+}]$: 45-50 $g.L^{-1}$ en milieu H_2SO_4	formaldéhyde 1 à 10 $g.L^{-1}$	aucun	100 à 2200 $A.m^{-2}$	- - 20-25	Dépôt brillant pour i=900 à 1200 $A.m^{-2}$

Auteurs	Technique	Type des électrodes	Type de solution	Electrolyte	Additifs	Autres métaux présents	Densité de courant cathodique ou potentiel appliqué	Durée pH T(°C)	Résultats
[78]	Technique potentiostatique	Anode en graphite et cathodes : 920 tubes d'acier inoxydable	Solution synthétique $CdSO_4$	$[Cd^{2+}]$: 0,05 $g.L^{-1}$ à 0,4 $g.L^{-1}$ en milieu H_2SO_4	aucun	aucun	-1 V	3h15 3 à 5,5 NR	Pas d'information quantitative
[79]	Technique galvanostatique	Anode en plomb et cathode en aluminium	Solution synthétique $CdSO_4$	$[Cd^{2+}]$: 100 $g.L^{-1}$ en milieu H_2SO_4	Magnofloc (coagulant organique)	Zn : 0 à 50 $mg.L^{-1}$	200 $A.m^{-2}$	3h NR 30	Rendement faradique amélioré par ajout de magnofloc (84,3 % à 97%). La présence de zinc ou de magnofloc augmente la cristallinité
[80]	Technique galvanostatique	Anode en alliage Pb-0,5 % Ag Cathode en aluminium	Solution synthétique $CdSO_4$	$[Cd^{2+}]$: 40-160 $g.L^{-1}$ en milieu H_2SO_4	aucun	Zn : 20 à 120 $g.L^{-1}$	50 à 150 $A.m^{-2}$	6h NR 25 à 70	$[Cd] > 120\ g.L^{-1}$ augmente le rendement faradique Diminution de la pureté du dépôt 99,97 à 99,92 % en présence de Zn.

NR : non renseigné

Les dépôts obtenus par chaque auteur sont souvent dendritiques et spongieux.

La réaction d'électrodéposition du cadmium a lieu principalement pour des températures inférieures à 35 °C [45]. On peut constater que la plupart des études sur l'électrodéposition du cadmium ont été réalisées à des températures comprises entre 20 et 30 °C, sauf Safarzadeh et *al.* [80] qui ont étudié l'influence de température de 25 °C à 70 °C. Ces derniers ont constaté que le rendement faradique augmente lorsque la température augmente car la viscosité de l'électrolyte est plus faible, alors que le coefficient de diffusion D augmente selon la loi de Stokes-Einstein :

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \quad (18)$$

avec k_B : la constante de Boltzmann ($1{,}38 .10^{-23}$ $J.K^{-1}$)

T : la température (K)

η : la viscosité dynamique de l'électrolyte (Pa.s)

r : le rayon hydrodynamique supposé sphérique de la molécule (m)

Cependant, au-delà de 50°C, la diffusion des protons prédomine sur celle du cadmium augmentant la production de dihydrogène.

La densité de courant et la concentration en cadmium dans l'électrolyte sont également deux paramètres importants.

Les densités de courant faibles sont utilisées pour éviter un dégagement de dihydrogène important à la cathode. Elsherief [81] qui a étudié l'électrodéposition du cadmium par voltampérométrie a constaté que le taux de récupération du cadmium passe de 30 % à 99,95 % en augmentant la densité de courant cathodique de 2,5 $A.m^{-2}$ à 4 $A.m^{-2}$. Safarzadeh et Moradkhani ont également étudié l'effet de ce paramètre sur l'électrodéposition du cadmium. Avec l'augmentation de la densité du courant de 50 $A.m^{-2}$ à 150 $A.m^{-2}$, le rendement faradique diminue de 99 % à 90 %. La raison la plus probable pour cette variation est le dégagement important d'hydrogène aux fortes densités de courant. En pratique, le dégagement du dihydrogène favorise le transfert de masse du cadmium par la turbulence locale générée par les bulles de gaz. Jusqu'à une densité de courant de 80 $A.m^{-2}$, le dépôt est lisse, au-delà de cette valeur, le dépôt est dendritique. A 50 $A.m^{-2}$, le dépôt de cadmium obtenu est fragile. A des valeurs élevées de densités de courant (900 à 1200 $A.m^{-2}$) et en présence de phénol et de formaldéhyde, le dépôt est brillant.

Enfin, le dernier paramètre est la concentration en cadmium dans l'électrolyte. En augmentant la concentration initiale en cadmium de 40 à 160 $g.L^{-1}$, le rendement faradique augmente de 90 à 99%. Un travail à concentration élevée en cadmium permet d'augmenter le taux de déposition du cadmium et de diminuer le dégagement d'hydrogène à la cathode. Jusqu'à une concentration de 120 $g.L^{-1}$, le dépôt de cadmium a un bel aspect et peut être retiré facilement du substrat (aluminium). Pour des concentrations en cadmium plus élevées, le dépôt de cadmium est dendritique. La diminution de la concentration en cadmium à 80 $g.L^{-1}$ induit une augmentation de la réduction des protons en dihydrogène et donc une baisse du rendement faradique.

- En présence d'additifs

Afin d'améliorer la morphologie du dépôt de cadmium, certains auteurs ajoutent au milieu H_2SO_4 des agents organiques tels que le formaldéhyde, la thio-urée, la 3-picoline et l'alcool benzylique. Avec l'ajout de thio-urée, de 3 picoline et d'alcool benzylique [82] simultanément dans l'électrolyte, le potentiel d'oxydoréduction est déplacé vers des valeurs plus négatives. Dans ce cas, la nucléation est instantanée avec un mécanisme de croissance en 3D alors que sans ajout d'agents organiques, la nucléation est progressive. La présence d'additifs permet d'augmenter le taux de nucléation et les grains formés initialement croissent à la même vitesse, engendrant la formation de petits grains de même taille et une structure cristalline du cadmium hexagonale (Figure 19). Ainsi, la rugosité de la surface est faible. Finalement avec ces 3 agents organiques, le dépôt brillant de cadmium est composé de grains fins avec une faible porosité.

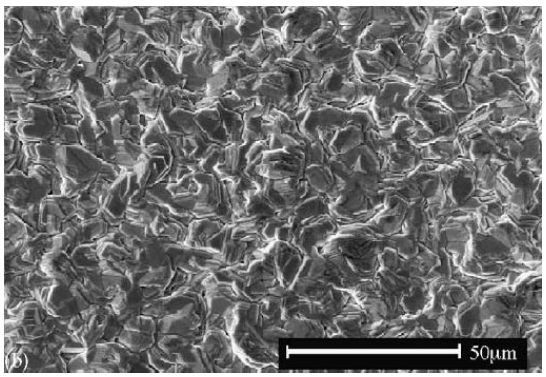


Figure 19 : image MEB d'un dépôt de Cd obtenu en présence des 3 agents organiques[82]

L'ajout de magnafloc (coagulant organique) permet l'augmentation du rendement faradique de déposition du cadmium de 84,3 % pour une concentration en magnafloc de 5 $mg.L^{-1}$ et à 97 % pour

une concentration de 40 $mg.L^{-1}$. Les magnaflocs polarisent la cathode avec pour conséquence l'électroréduction du cadmium à des potentiels plus faibles. La présence de ce coagulant augmente la cristallinité du dépôt, le dépôt est donc plus compact et le mécanisme de nucléation et de croissance est instantané en 3D.

L'utilisation de phénol et de formaldéhyde permet d'obtenir un dépôt brillant [77].

Dans la littérature, les études d'électrodéposition sont le plus souvent réalisées à partir de solutions synthétiques contenant des sels de cadmium et parfois d'autres métaux. Ainsi, différents auteurs ont pu étudier l'influence de la présence d'autres cations métalliques (Zn^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{2+}).

- En présence de Zn^{2+}

La présence d'ions Zn^{2+} dans l'électrolyte n'a pas toujours d'effet sur la déposition du cadmium. Pour une concentration en Zn (II) inférieure à 120 $g.L^{-1}$, l'électrodéposition du cadmium n'est pas influencée [80] mais au-delà, la pureté du dépôt diminue peu, de 99,97 % à 99,92 %. D'autres auteurs [79] observent quelques différences en présence ou non de zinc dans l'électrolyte. Le zinc présent dans l'électrolyte augmente la cristallinité du dépôt et provoque sa croissance aciculaire (en forme de pointes). Les auteurs n'observent pas de codéposition de cadmium et de zinc ($E°_{Zn^{2+}/Zn}$ = -0,76 V/ENH).

- En présence de Fe^{2+}

Pour la récupération du cadmium présent dans les électrodes négatives des accumulateurs Ni-Cd, il est important d'éviter autant que possible la présence de fer. Lorsque les deux métaux sont présents en solution, la co-déposition de fer est possible ($E°_{Fe^{2+}/Fe^{0}}$ = -0,44 V/ENH) [83]. La présence des ions ferreux en solution a donc un effet défavorable sur la pureté du cadmium récupéré et le produit final peut être un co-dépôt de fer et de cadmium.

- En présence de Ni

Thermodynamiquement, le nickel ($E°_{Ni^{2+}/Ni^{0}}$=-0,25 V/ENH) devrait se déposer préférentiellement par rapport au cadmium ($E^{0}_{Cd^{2+}/Cd^{0}}$=-0,40 V/ENH). Or, il est possible d'électrodéposer sélectivement le cadmium par rapport au nickel [29, 32, 45]**.** La présence de Cd^{2+} dans l'électrolyte déplace le potentiel d'électrodéposition du nickel -0,25 V/ENH à une valeur nettement plus faible et ainsi la réduction du cadmium prévaut sur celle du nickel, c'est ce que l'on appelle une déposition anormale [84, 85].

Ce phénomène peut être attribué à l'adsorption des ions cadmium et/ou à l'électrodéposition anormale du cadmium qui bloque les sites actifs à la surface de la cathode. La présence d'ions Cd^{2+} inhibe l'électroréduction du nickel et polarise la cathode.

V. Electrolixiviation/ Electrodéposition

Une première étude de traitement de minerais couple les deux étapes d'électrolixiviation et d'électrodéposition [86]. Elle porte sur l'extraction du nickel présent dans des minerais sulfurés riches en fer : la violarite $FeNi_2S_4$ et la pentlandite $(FeNi)_9S_8$. La cellule expérimentale composée de deux compartiments séparés par une membrane cationique est présenté en Figure 20 [86].

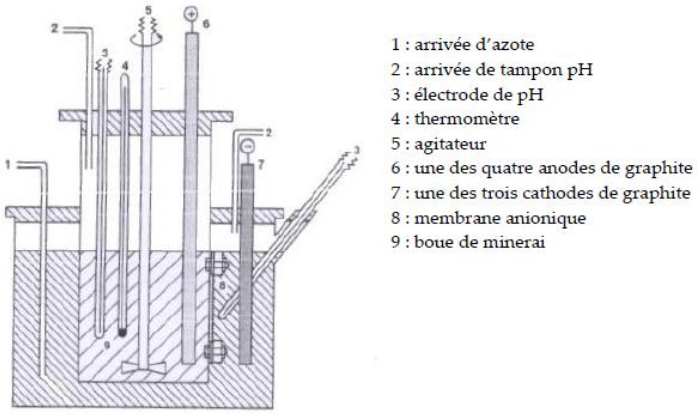


Figure 20 : cellule expérimentale utilisée par Page et *al.*[86]

Le nickel est extrait des minerais selon les réactions suivantes [86] :

$$FeNi_2S_4 \rightarrow 2\ Ni^{2+} + Fe^{3+} + 4\ S + 7e^- \quad (19)$$

$$(FeNi)_9S_8 \rightarrow 9\ Ni^{2+} + 9\ Fe^{3+} + 8S + 45e^- \quad (20)$$

Le nickel est électrodéposé à la cathode et le fer est précipité dans le compartiment cathodique sous forme de goethite FeOOH. Des rendements de lixiviation et de déposition de 62 % et de 60 %, sont obtenus pour une durée de traitement de 7 heures à une densité de courant de 400 $A.m^{-2}$. Le dépôt de Ni^0 obtenu est pur à 99 %.

Au sein du laboratoire, [87-89] la récupération du zinc présent dans des déchets industriels a été étudiée par une technique combinant également les deux étapes d'Electrolixiviation /Electrodéposition dans une même cellule. Cette technique est basée sur la lixiviation du déchet solide par les protons générés à l'anode et la migration des ions résultants vers la cathode où a lieu l'électrodéposition. La cellule expérimentale était composée de trois compartiments. Un compartiment anodique, un compartiment cathodique et un compartiment central contenant le déchet solide à traiter. La Figure 21 présente le procédé utilisé.

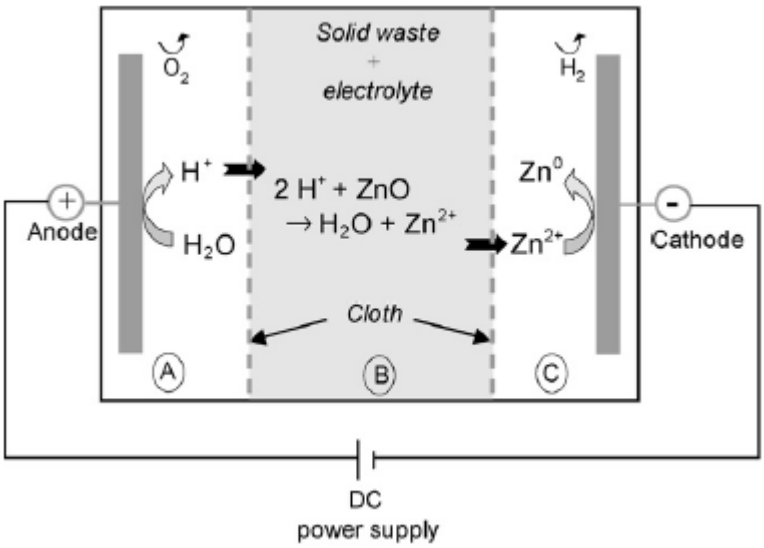


Figure 21 : procédé utilisé par Guillaume et *al.*[87]

Les meilleurs résultats ont été obtenus pour une densité de courant de 450 $A.m^{-2}$ appliquée pendant 6 heures. Dans ce cas, le taux de lixiviation de l'oxyde de zinc atteint 97 % et le taux de déposition du zinc est de 75 %.

Concernant notre étude, elle porte sur le traitement d'un déchet solide (la matière active d'accumulateur Ni-Cd) par le couplage des étapes d'électrolixiviation et d'électrodéposition. Ce traitement peut être appliqué à différents déchets contenant différents hydroxydes métalliques, oxydes métalliques ou métaux. La Figure 22 présente le principe général du traitement.

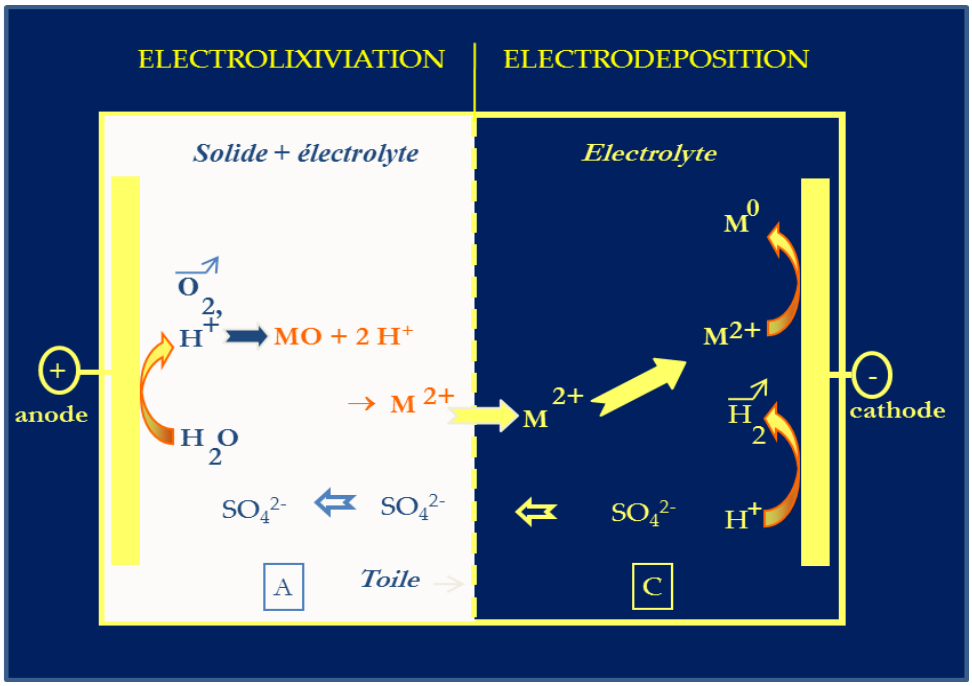


Figure 22 : principe général du traitement par électrolixiviation/ électrodéposition

VI. Bilan

Les accumulateurs nickel-cadmium peuvent être considérés comme une véritable mine urbaine de par leurs teneurs en nickel et cadmium.

La réglementation actuelle, de plus en plus stricte, ainsi que la valeur marchande de certains métaux tels que le nickel et le cobalt encouragent le développement de procédés de valorisation.

De plus, les ressources naturelles en nickel s'amenuisent et ne seront plus exploitables à partir de 2053. Le cadmium, quant à lui, est présent en faible quantité dans la croûte terrestre et son extraction est complexe.

Les différents types de traitement des accumulateurs Ni-Cd ont été abordés dans la seconde partie de ce chapitre. Après avoir discuté des procédés pyrométallurgiques, on peut constater que les procédés hydrométallurgiques ont une place majeure dans le recyclage des métaux. Ces procédés contiennent un nombre d'étapes élevé. La première est la lixiviation, elle est réalisée par H_2SO_4 majoritairement. Puis un certain nombre d'auteurs récupèrent les métaux par électrolyse.

Dans une troisième partie, nous avons présenté l'électrolixiviation pour le traitement de minerais et de déchets. Puis les études concernant l'électrodéposition du nickel et du cadmium ont été rapportées. On peut retenir que l'électrodéposition du nickel est un processus inhibé. Celle du cadmium a été étudiée par de nombreux auteurs en milieu H_2SO_4. L'ajout d'additifs est parfois réalisé pour améliorer la morphologie des dépôts qui sont en général spongieux.

L'utilisation d'une cellule couplant les deux principales étapes d'un procédé hydrométallurgique (lixiviation et électrodéposition) limite le nombre d'étapes et devrait rendre ce procédé très compétitif par rapport aux autres techniques utilisées.

Chapitre 2
Matériels et méthodes

I. Présentation de la cellule expérimentale

La cellule expérimentale doit répondre à certains critères:

- elle doit être ouverte pour qu'il soit possible de prélever des quantités de solution ou d'ajouter le déchet solide au cours du temps lors d'une expérience, mais aussi pour suivre l'évolution de différents paramètres (pH et potentiel) et permettre l'évacuation des dégagements gazeux tel que H_2.
- elle doit être démontable pour pouvoir récupérer le dépôt, changer les électrodes, modifier le volume des compartiments.

La cellule type filtre presse a donc été conçue de telle manière qu'il soit possible d'ajouter des compartiments afin d'en augmenter le volume. Cette cellule est en PVC. La Figure 23 présente le schéma de la cellule expérimentale comportant deux compartiments.

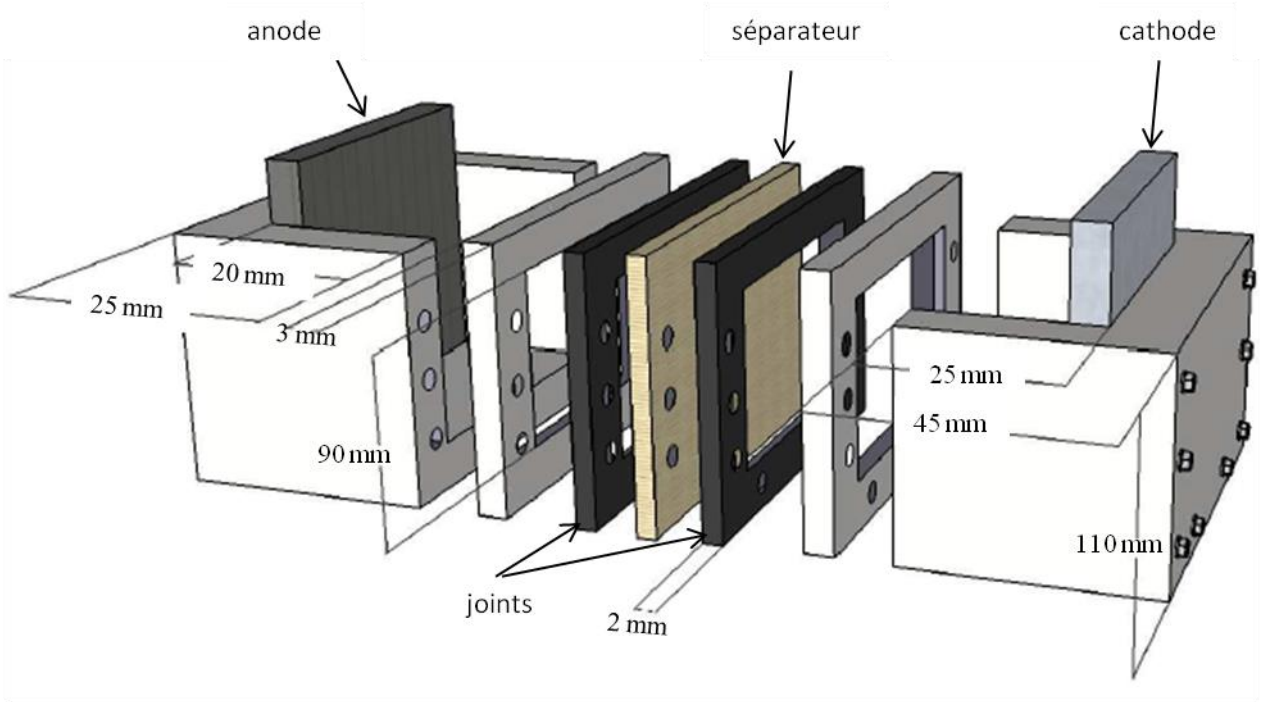


Figure 23 : schéma de la cellule expérimentale

A. Les compartiments

La cellule est constituée de deux types de compartiments :

- les compartiments sur lesquels sont collées les électrodes (compartiments externes)
- les compartiments placés entre les compartiments extrêmes (compartiments internes) afin d'en augmenter le volume (Figure 24).

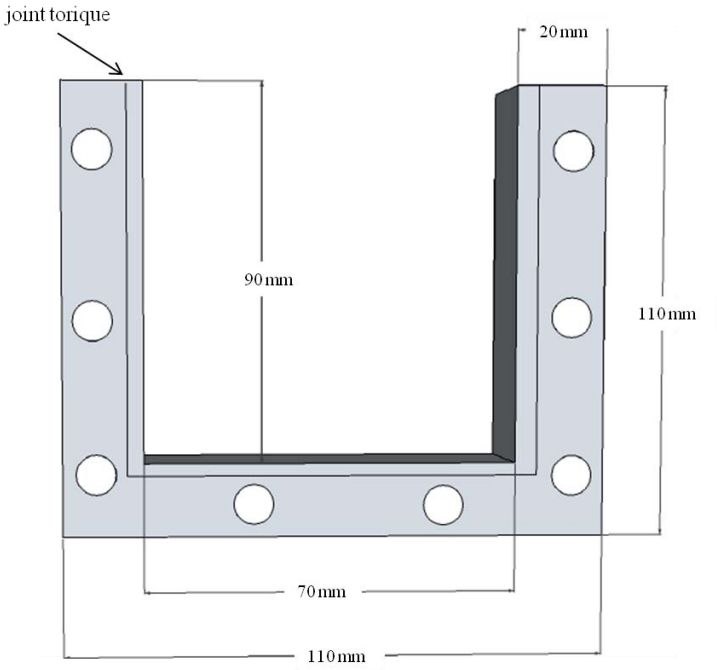


Figure 24 : schéma détaillé d'un compartiment interne

L'épaisseur interne du compartiment anodique est de 2,5 cm et celle du compartiment cathodique est de 2,0 cm. Le compartiment anodique doit être suffisamment large pour permettre une agitation par pale. L'épaisseur des compartiments internes est de 1 cm.

Les compartiments extrêmes sont pourvus de deux orifices, un de chaque côté du compartiment (diamètre externe : 1cm, diamètre interne 0,5 cm) permettant la circulation des fluides dans chaque compartiment. L'orifice d'entrée dans la cellule se situe en bas du compartiment et celui de sortie de fluide se situe en haut. Ainsi, des pompes péristaltiques peuvent être branchées sur chaque orifice pour assurer la circulation des solutions électrolytiques et

permettre une certaine convection au sein de la cellule. Chaque compartiment contient un joint torique en caoutchouc de 3 mm d'épaisseur qui permet d'assurer l'étanchéité de la cellule.

Les matériaux d'électrodes utilisés doivent résister aux acides.

Pour nos essais, l'anode et la cathode sont respectivement des plaques de titane platiné et d'aluminium. Le Tableau VIII montre que l'aluminium fait partie des matériaux utilisés pour l'électrodéposition du cadmium [79, 80]. Les électrodes sont fixées sur les compartiments en PVC à l'aide d'une pâte silicone (Scrintec 901, Roth). La surface active des électrodes est de 52 cm^2.

B. Le séparateur

Pour que le déchet solide présent dans le compartiment anodique ne soit pas en contact direct avec la cathode, un séparateur est placé entre les deux compartiments. Ce séparateur est maintenu par deux plaques PVC (épaisseur : 3 mm) et par deux joints (épaisseur : 2 mm) dans un souci d'étanchéité.

Différents types de séparateurs peuvent être utilisés au sein de la cellule : une toile qui joue le rôle de séparateur mécanique, une membrane échangeuse d'ions, du papier filtre. Le séparateur empêche le passage du déchet solide dans le compartiment cathodique mais n'empêche pas la migration des cations métalliques.

Une photographie d'un séparateur et de son support est présentée sur la Figure 25 .

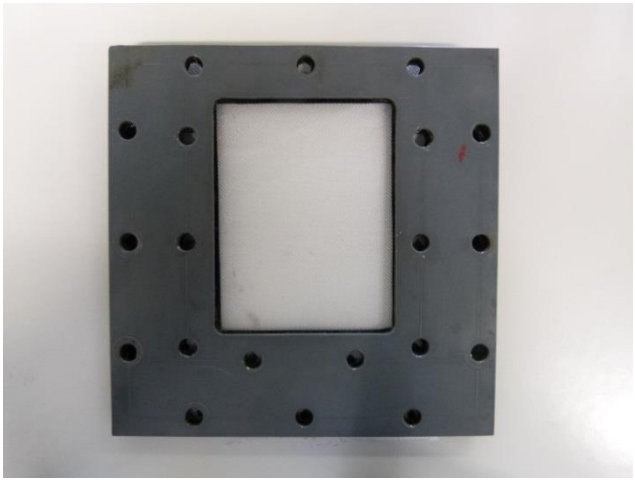


Figure 25 : photographie d'un séparateur composé d'une toile et de son support en PVC

C. Assemblage de la cellule

A l'aide de tiges filetées et d'écrous en acier inoxydable, les différents compartiments et le séparateur sont assemblés. Plusieurs configurations de la cellule peuvent être envisagées.

Une photographie de la cellule avant serrage est présentée sur la Figure 26.

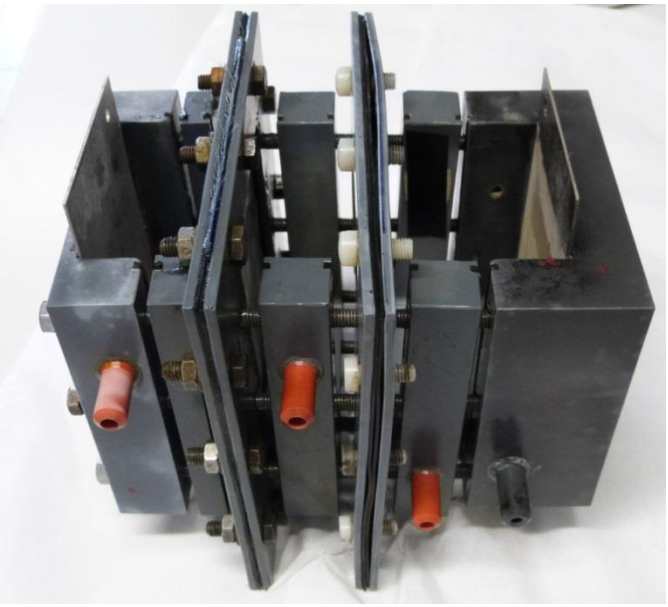


Figure 26 : photographie de la cellule avant serrage

Différents systèmes d'agitation dans les compartiments peuvent être mis en place (Figure 27) :

- avec circulation de fluide dans chaque compartiment et agitation par pale (en PVC composée de 4 petites ailettes) du déchet solide dans le compartiment anodique (Figure 27 a), l'objectif de l'agitation étant d'améliorer le contact entre le solide et le réactif lixiviant
- sans circulation de fluide dans le compartiment anodique (Figure 27 b)
- sans circulation de fluide dans le compartiment cathodique (Figure 27 c)

La pale utilisée est présenté en Figure 27 d.

Figure 27 a Figure 27 b Figure 27 c Figure 27 d

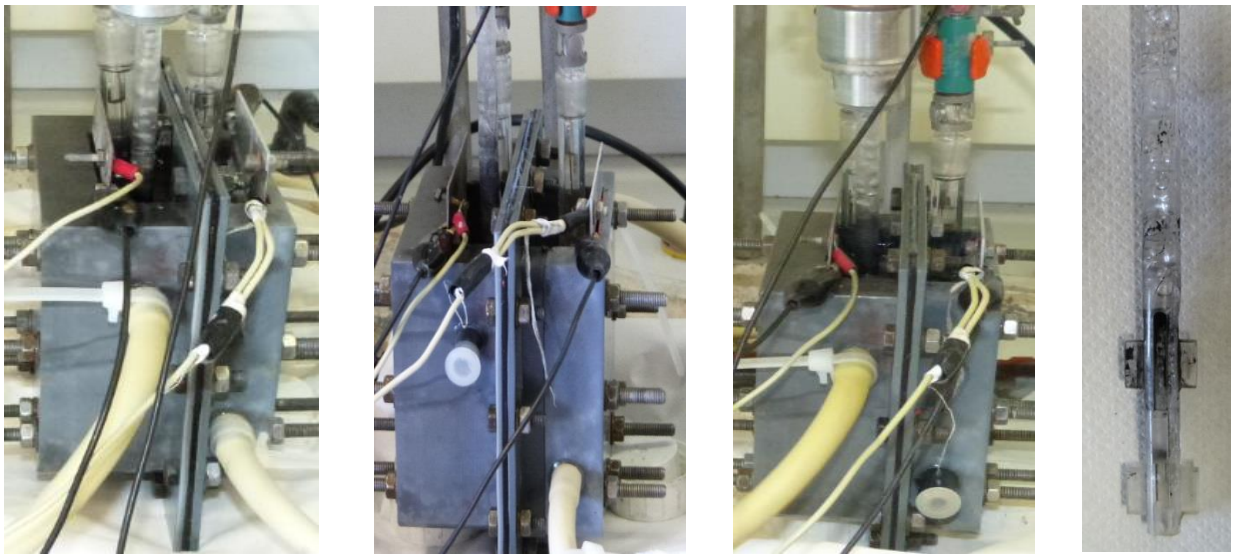


Figure 27 : photographies de la cellule assemblée

La cellule expérimentale peut être utilisée en mode discontinu, c'est-à-dire avec l'introduction d'une masse de déchet solide uniquement en début d'expérience. Lorsque la manipulation est terminée, la cellule est vidée. En mode continu, le déchet solide est ajouté régulièrement dans le compartiment anodique au cours du temps.

La cellule est assemblée la veille du jour de l'expérience. Pour ce faire, elle est remplie d'eau acidifiée et laissée ainsi pendant la nuit pour d'une part, contrôler l'étanchéité de la cellule, et d'autre part, rendre le séparateur conducteur afin de limiter la tension de cellule.

II. Techniques expérimentales

A. Caractérisation des solides

1. Diffraction des Rayons X

La Diffraction des Rayons X est réalisée à l'aide d'un diffractomètre D8 Advance Bruker équipé d'un détecteur Lynxeyes (système θ-2θ). La vitesse de balayage est de 2°(Θ).min^{-1} et la raie K_α du cuivre (λ = 0,15405 nm) est utilisée. Les données sont collectées par le logiciel XRD Commander et le traitement des données est réalisé grâce au logiciel EVA. Tous les échantillons analysés sont préalablement séchés puis broyés.

2. Microscopie Electronique à Balayage

Les analyses par Microscopie Electronique à Balayage sont réalisées au centre de compétence en Microscopies Electroniques et Microsondes (MEM) de l'Institut Jean Lamour. Le microscope utilisé pour les analyses morphologiques est un microscope Phillips XL-30 S FEG couplé à une analyse EDS (Spectroscopie de dispersions d'énergie des photons X). Cette méthode permet de déterminer la composition chimique de l'échantillon. L'inconvénient de cette technique de caractérisation est la difficulté de doser des éléments légers tels que le bore, le carbone, l'azote, l'oxygène...

Pour analyser les poudres, une petite quantité de l'échantillon est introduite dans de l'éthanol. Avec une pipette Pasteur, une faible quantité du mélange est déposée sur un ruban adhésif double face. Les poudres étant conductrices, aucune métallisation n'est nécessaire.

Les échantillons massifs sont quant à eux enrobés dans une résine epoxy afin d'analyser la tranche de l'échantillon. La résine contenant l'échantillon massif est polie pour que la surface de l'échantillon soit parfaitement plane.

3. Analyse CHNS

L'analyse CHNS permet de déterminer la quantité de carbone, d'hydrogène, d'azote, de soufre et d'oxygène présents dans un échantillon. Le principe est basé sur la combustion totale du prélèvement à environ 950 °C sous un flux d'oxygène. A cette température, le carbone,

l'hydrogène, l'azote et le soufre des échantillons sont oxydés en dioxyde de carbone, en eau, en dioxyde d'azote et en dioxyde de soufre. Les différents produits sont séparés par une colonne chromatographique. L'analyse CHNS peut être effectuée sur des solides et des liquides. Dans notre cas, les analyses se sont portées sur la MA des électrodes pour déterminer la quantité de carbone présente avec un analyseur Thermofisher CHNS Flash 2000. L'acquisition des données et le contrôle de l'opération sont réalisés par le logiciel Eagier Experience. Les droites d'étalonnages ont été réalisées avec des échantillons standards tels que du BBOT ($C_{26}H_{26}N_2SO_2$, C = 72,52 %, H = 6,09 %, S = 7,44 % et O = 7,43 %) ou du sulfonamide ($C_6H_6N_2SO_2$, C = 41,85 %, H = 4,68 %, N = 16,26 %, S = 18,62 %, O = 18,58 %). Chaque échantillon (standard et poudre active) a été pesé (environ 3,5 mg) dans des capsules d'étain (diamètre :5 mm, hauteur : 8 mm et volume = 157 µL) à l'aide d'une microbalance Mettler Toledo XP6 (1µg à 6,1g), puis placé dans l'analyseur. La température du réacteur est maintenue entre 900 et 1000 °C. Pour une meilleure combustion de l'échantillon, la quantité exacte d'oxygène est délivrée à l'intérieur du four. Cette technique demande une bonne homogénéité des échantillons. Pour cela, la matière active a été mélangée dans un mélangeur 3D pendant 24 h. Les quantifications ont été répétées 5 fois pour chaque échantillon de poudre.

4. Analyse ThermoGravimétrique

L'Analyse ThermoGravimétrique (ATG) [90] permet de suivre la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps ou de la température dans une atmosphère contrôlée. Cette méthode peut être appliquée à tout type d'échantillon qui subira une variation de masse sous l'effet de la température. Plusieurs réactions peuvent avoir lieu : évaporation, sublimation, oxydation. Les réactions qui n'engendrent pas de variation de masse telles que la fusion ou la cristallisation ne peuvent pas être détectées. Pour ces réactions il est nécessaire de coupler d'autres techniques avec l'analyse thermogravimétrique, telles que la DSC (Differential Scanning Calorimetry).

Dans notre cas, l'analyse thermogravimétrique de la MA a été réalisée à l'aide d'un appareil STA 449 F3 Jupiter NETZSCH sous air. Le four est en acier. Le thermocouple (Std S/S platine-rhodium) est localisé sous le creuset en alumine (Al_2O_3) contenant une quantité d'environ 100 mg d'échantillon. Les analyses ont été réalisées de 20 jusqu'à 600 °C avec une vitesse de chauffe de $5°C.min^{-1}$.

B. Analyse des solutions : spectrométrie d'absorption atomique

Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre d'absorption atomique VARIAN AAS 240 FS utilisé en mode flamme air-acétylène. Une droite d'étalonnage a été réalisée pour chaque élément à doser (Ni^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+}, Fe^{2+}) à l'aide d'une solution mère étalon de marque Fluka. La solution mère de potassium a été préparée à partir de sulfate de potassium (K_2SO_4, Rectapur Prolabo > 99%). Une solution à 1000 $mg.L^{-1}$ a été obtenue par dissolution de 22,272 g de sulfate de potassium dans 1 litre d'eau permutée. Le Tableau IX présente les concentrations des solutions mères, les gammes des droites d'étalonnage et les longueurs d'onde utilisées pour le dosage de chaque élément.

Eléments	**Concentration de la solution mère ($mg.L^{-1}$)**	**Droite d'étalonnage (gamme de concentrations)**	**Longueur d'onde (nm)**
Ni^{2+}	1000	0 - 15	232,0
Co^{2+}	999	0 -15	240,7
Cd^{2+}	1000	0 - 3	228,8
Fe^{2+}	1000	0 - 15	248,3
K^{+}	1000	0 - 2	766,5

Tableau IX : paramètres pour le dosage par S.A.A de chaque élément

Des dilutions appropriées ont été réalisées pour le dosage des différents prélèvements.

Chapitre 3
Caractérisation des accumulateurs Ni-Cd en fin de vie

Avant d'aborder la mise au point du traitement d'un déchet, il est important de connaître sa composition et les formes minéralogiques en présence.

Les accumulateurs Ni-Cd usagés sur lesquels se porte la caractérisation chimique et physique proviennent de la société EuroDieuze Industrie en Moselle (Veolia Propreté).

La première partie de ce chapitre présente la caractérisation des accumulateurs Ni-Cd avec, dans un premier temps, leur démantèlement manuel, puis la caractérisation de chaque élément les composant : enveloppe métallique, supports d'électrodes et matière active. La seconde partie présente la caractérisation de la Black Mass industrielle issue des opérations de broyage, de tri magnétique et de tri à courant de Foucault réalisés sur le site de Dieuze.

I. Démantèlement des accumulateurs Ni-Cd

Ce sont des accumulateurs usagés du type KR 7000 F de la marque SANYO. Pour cette étude, cinq accumulateurs ont été démontés en découpant les parties externes à l'aide d'une scie à métaux. Les électrodes et le séparateur ont été extraits de l'enveloppe externe puis déroulés. La MA présente sur chaque électrode est récupérée séparément par grattage. Les composants des accumulateurs à savoir: les supports des électrodes, l'enveloppe métallique, les plastiques, le papier, le séparateur ainsi que la matière active présente sur chaque électrode sont séparés et pesés. La dessiccation de la MA a été effectuée à 60 °C dans une étuve sous vide (24 heures) pour éviter la transformation des hydroxydes métalliques en oxydes ou pour prévenir l'oxydation du cadmium et du nickel métal. Le taux d'humidité a ainsi été déterminé. La matière active a alors été caractérisée par analyse chimique, Diffraction des Rayons X (DRX), Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et par analyse thermogravimétrique. La Figure 28 présente les différentes étapes du démantèlement d'un accumulateur Ni-Cd.

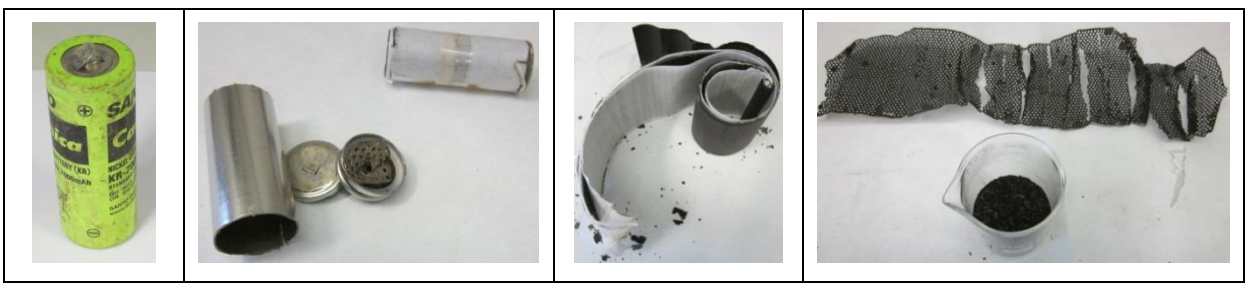


Figure 28 : démantèlement d'un accumulateur Ni-Cd

La composition moyenne des accumulateurs est reportée sur la Figure 29.

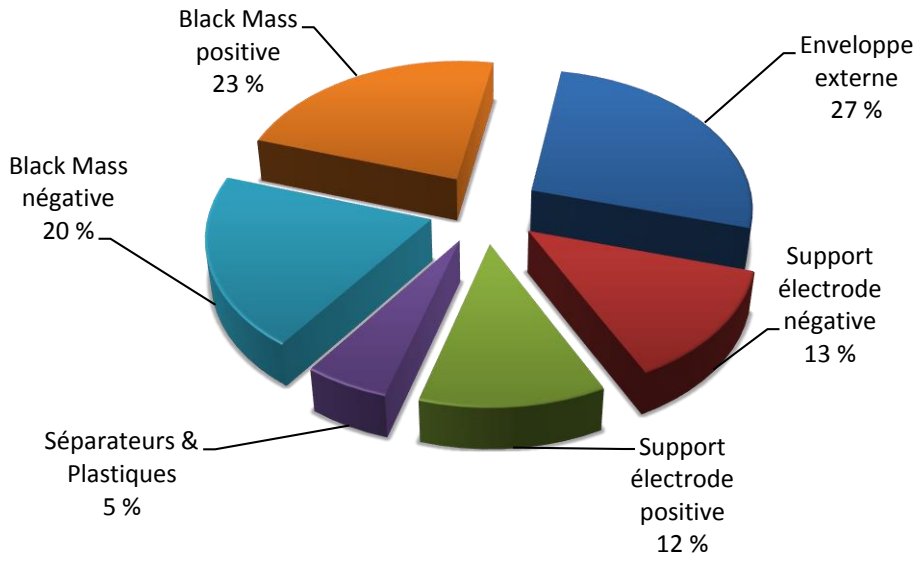


Figure 29 : composition moyenne des accumulateurs (% massique)

La masse moyenne de cinq accumulateurs est de 209,6 ± 3,8 g. La matière active est équitablement distribuée entre l'électrode positive (22,9 ± 3 %) et l'électrode négative (20,5 ± 2 %). L'ensemble des supports des électrodes, des connexions internes et de l'enveloppe externe correspond à environ 51,7 ± 3,8 % de la masse de l'accumulateur. Le séparateur imprégné par l'électrolyte et les plastiques représente 5,2 ± 1,1 %.

Plusieurs auteurs ont caractérisé des accumulateurs Ni-Cd usagés avant d'étudier des procédés de récupération du nickel et du cadmium. Le Tableau X récapitule l'ensemble de ces résultats.

Références bibliographiques	MA de l'électrode positive	MA l'électrode négative	Séparateur / plastiques	Enveloppe externe	Support électrode négative	Support électrode positive
[3]	49		2	40		
[25]	30	24	8	36		
[30]	34	25		41		
[32]	55		11		23	11
[91]	45		7	25		
Notre étude	23	20	5	27	12	13

Tableau X : distribution en masse des composants d'accumulateurs Ni-Cd dans la littérature (% massique)

La comparaison de nos résultats et ce de la littérature montre que la composition des accumulateurs Ni-Cd est très variable. Elle varie notamment d'un fabricant à l'autre.

II. Caractérisation des supports d'électrodes

Les supports des électrodes ont été caractérisés par Diffraction des Rayons X et Microscopie Electronique à Balayage.

A. Diffraction des Rayons X

L'analyse par DRX montre que les principaux éléments composant les supports des électrodes sont du fer et du nickel (Figure 30).

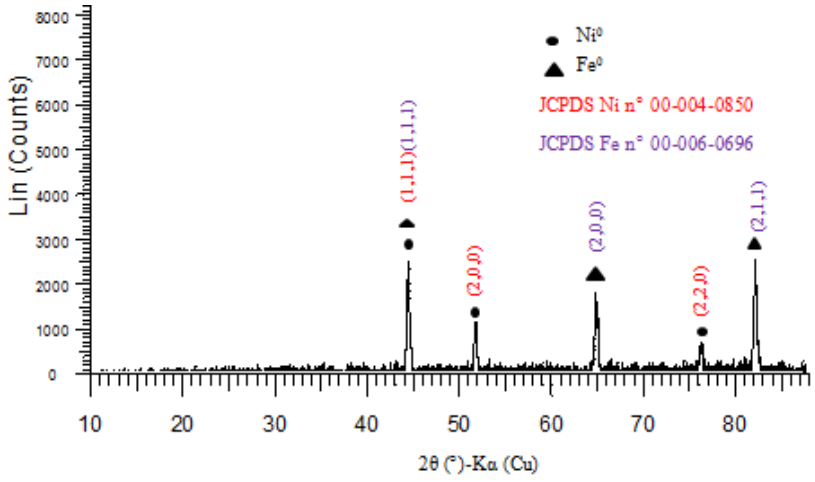


Figure 30 : diffractogramme d'un support d'électrode

B. Microscopie Electronique à Balayage

La Figure 31 présente les images d'une coupe transversale d'un support d'électrode.

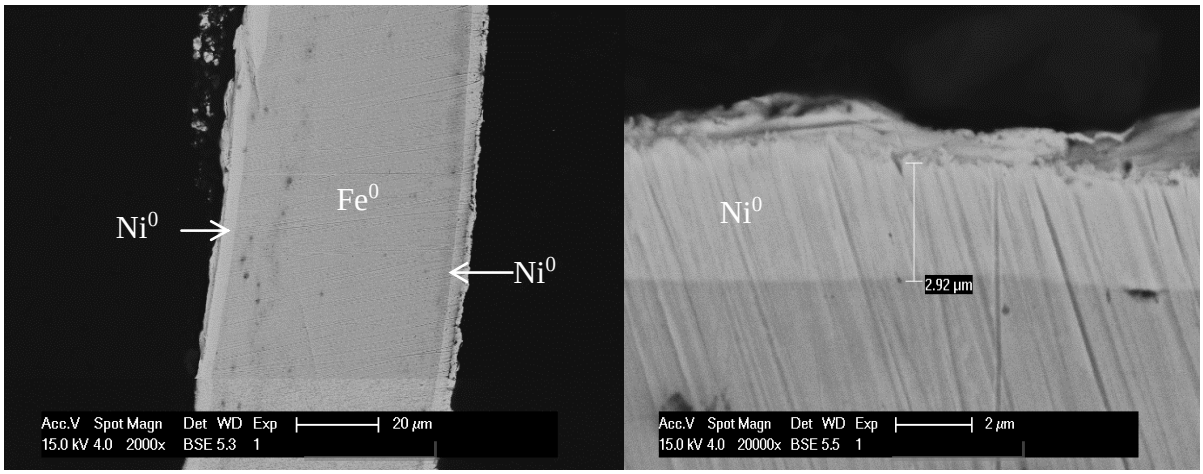


Figure 31 : images du support d'électrode obtenues par M.E.B.

L'analyse EDS montre que les supports d'électrodes sont en acier nickelé avec une épaisseur de nickel métallique de l'ordre de 3 µm.

III. Caractérisation de la matière active

La matière active de l'électrode positive des accumulateurs contient à l'état chargé de l'oxyhydroxyde de nickel et de l'hydroxyde de nickel à l'état déchargé.

Lors de la charge, l'hydroxyde de nickel est converti en oxyhydroxyde de nickel selon:

$$Ni(OH)_2 + OH^- \rightarrow NiOOH + H_2O + e^- \ (E°= 0{,}450\ V/ENH) \qquad (21)$$

A l'électrode négative, lors de la charge, l'hydroxyde de cadmium est réduit en cadmium métal selon la réaction suivante :

$$Cd(OH)_2 + 2\ e^- \rightarrow Cd^0 + 2OH^- \ (E°= 0{,}809\ V/ENH) \qquad (22)$$

Les deux réactions aux électrodes sont inversées lors de la décharge.

La réaction globale de décharge / charge est présentée par l'équation (23).

$$Cd + 2NiOOH + 2H_2O \underset{charge}{\overset{décharge}{\rightleftharpoons}} Cd(OH)_2 + 2Ni(OH)_2 \quad \text{(f.é.m =1,259V/ENH)} \qquad (23)$$

L'état d'oxydation des métaux change lors de la charge et de la décharge, mais leur état physique reste inchangé. De la même façon, la concentration de l'électrolyte KOH ne varie pas.

En plus de ces deux métaux, les accumulateurs Ni-Cd contiennent du cobalt. Ce dernier est utilisé pour accroître la conduction au sein de l'accumulateur lorsqu'il est déchargé.

A. Analyse de la matière active négative

1. Granulométrie

Dans le but d'estimer la granulométrie des particules composant la MA négative, un tamisage de la MA de l'électrode a été réalisé à l'aide d'une tamiseuse électronique Analysette 3 Spartan Pulverisette, Fritsch. Celle-ci contenait 6 tamis : 45, 90, 250, 500, 1000 et 4000 µm.

15 g de la matière active ont été placés dans la tamiseuse électronique. Le tamisage a été effectué pendant 10 minutes et chaque fraction a été pesée. Cette opération a été reproduite sur 5 échantillons de 15 g de MA négative.

La Figure 32 présente la répartition en pourcentage massique des particules pour chaque fraction granulométrique.

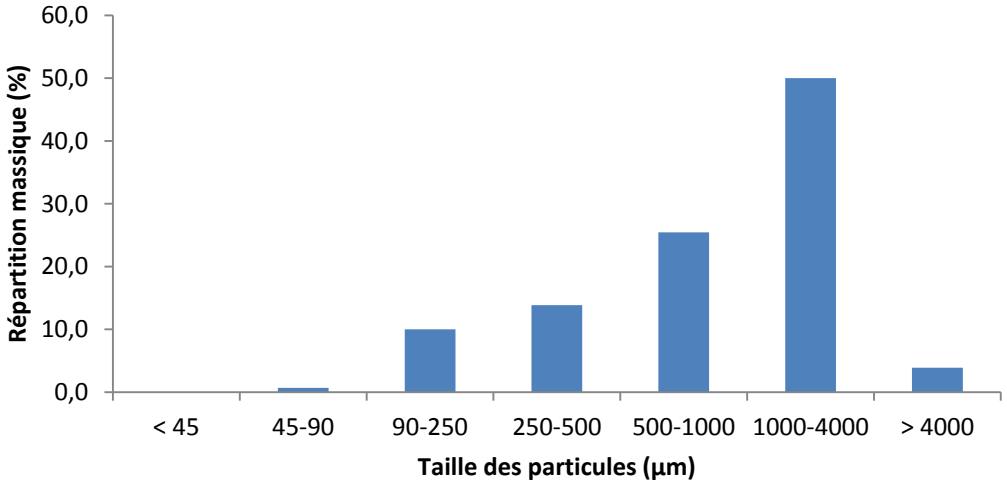


Figure 32 : répartition granulométrique des particules contenues dans la matière active de l'électrode négative

Cinquante pourcents des particules ont une taille comprise entre 1000 et 4000 µm et 25 % entre 500 et 1000 µm.

2. *Diffraction des rayons X*

La Figure 33 présente le diffractogramme obtenu pour la MA de l'électrode négative. On constate la présence de pics fins traduisant la présence d'espèces parfaitement cristallisées.

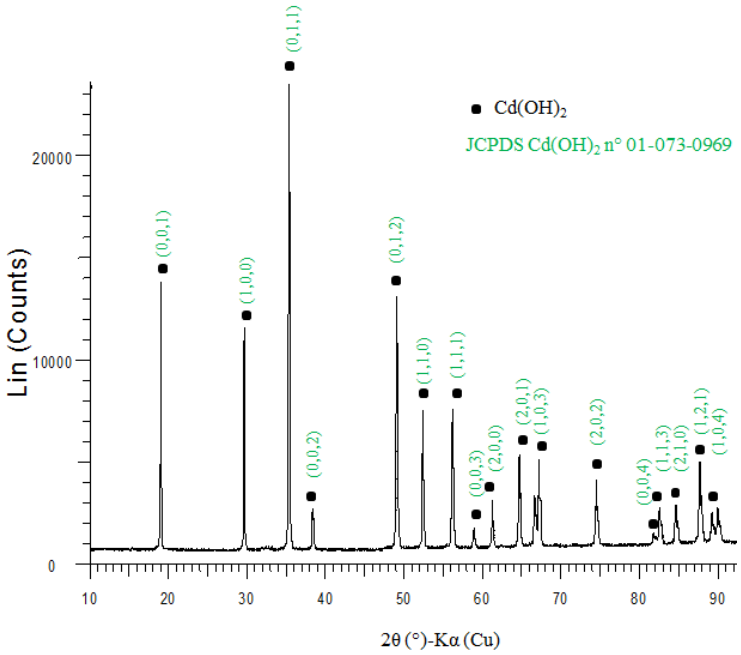


Figure 33 : diffractogramme de la matière active de l'électrode négative

L'indexation des pics de diffraction montre que la MA de l'électrode négative est composée exclusivement d'hydroxyde de cadmium signifiant que l'accumulateur démantelé était totalement déchargé.

3. *Microscopie Electronique à Balayage*

L'analyse de la MA par Microscopie Electronique à Balayage couplée à une analyse EDS (spectromètre dispersif en énergie) a été utilisée dans le but d'identifier les éléments présents dans chacune des phases observées.

La Figure 34 présente la distribution des éléments contenus dans la matière active de l'électrode négative.

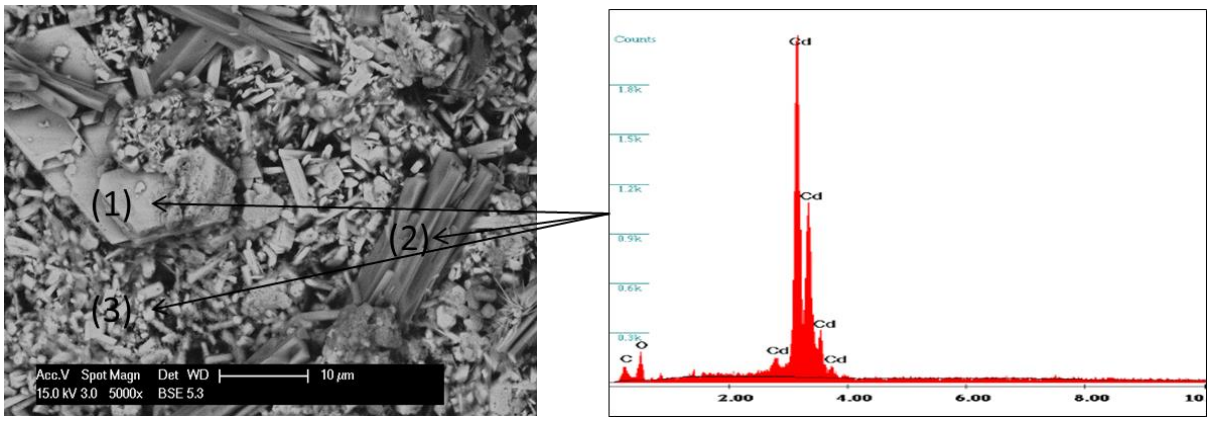


Figure 34: image M.E.B de la matière active négative et analyse EDS

L'image M.E.B permet de mettre en évidence plusieurs morphologies de grains. Ils se trouvent sous la forme de plaquettes (1), des structures plutôt allongées (2) de plusieurs dizaines de µm et un ensemble de petits grains de l'ordre du µm (3). Quelle que soit la zone, l'analyse EDS met en évidence du cadmium et la présence d'oxygène. On peut en déduire que la poudre est composée d'hydroxyde de cadmium, ce qui est en accord avec le diffractogramme (Figure 33). On peut toutefois supposer qu'il y ait des grains de cadmium métal présents en faible quantité dans la MA si l'accumulateur n'est pas totalement déchargé. Ceci est vérifié par une analyse chimique.

4. Analyse thermogravimétrique

La Figure 35 présente le thermogramme de la MA de l'électrode négative. Elle montre l'évolution de la masse de poudre au cours de l'augmentation de température.

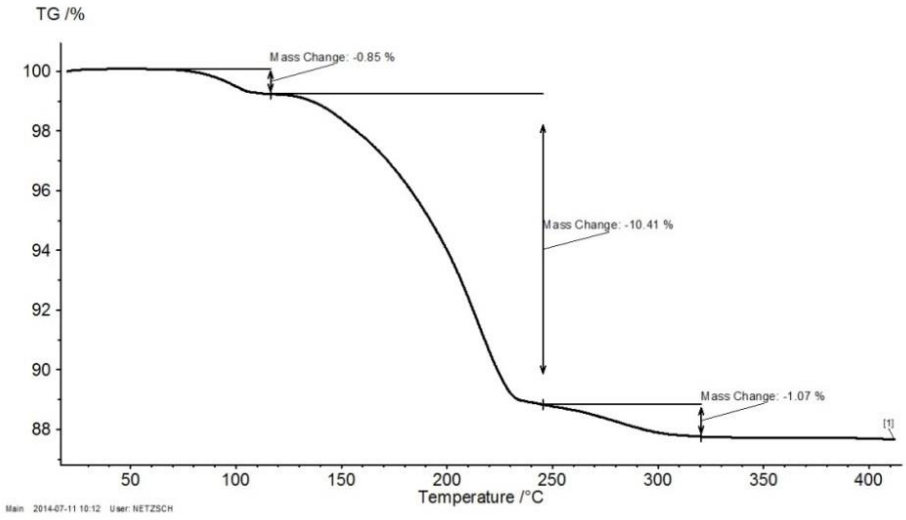


Figure 35 : thermogramme de la matière active négative

Une première perte en masse observée vers 100 °C est certainement due à la perte d'eau d'hydratation. Entre 100 et 295 °C, une deuxième perte de masse d'environ 10 %, puis une dernière perte de 1 % entre 250 °C et 300 °C sont enregistrées. L'analyse par Diffraction des Rayons X (Figure 36) montre que le résidu est de l'oxyde de cadmium. En considérant que le solide contient uniquement de l'hydroxyde de cadmium, la perte en masse lorsqu'il se décompose en oxyde de cadmium serait de 12,3 %. Dans notre cas, la perte en masse s'élève à 11,5 %. A ce stade, nous pouvons donc supposer que la matière négative n'est pas exclusivement constituée de $Cd(OH)_2$.

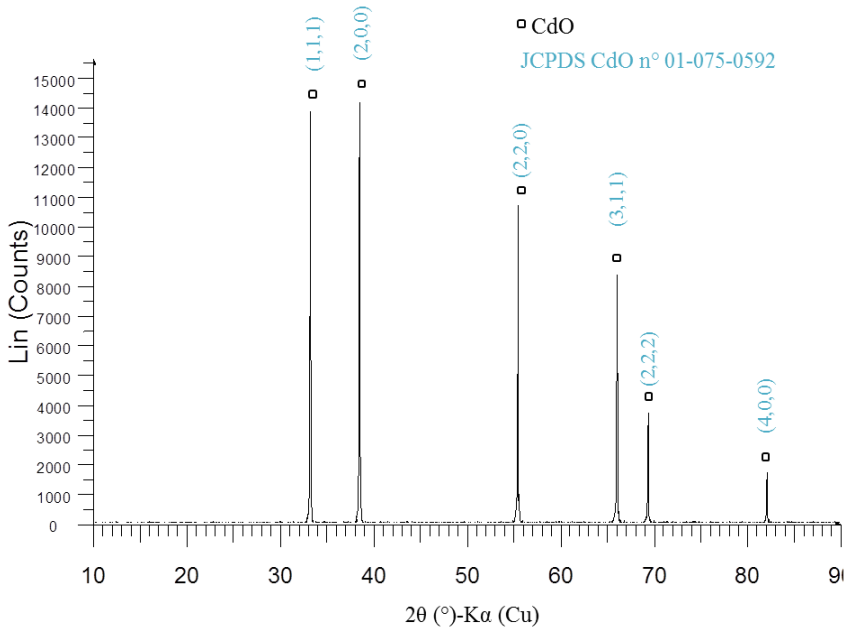


Figure 36 : diffractogramme de la matière active de l'électrode négative après analyse thermogravimétrique

5. *Analyse chimique des métaux et dosage du carbone*

a. *Analyse élémentaire*

En premier lieu, le carbone présent dans la MA a été dosé en utilisant un analyseur CHNS.

Ensuite, environ 2 grammes de l'échantillon ont été introduits dans 50 mL d'acide nitrique à 7 $mol.L^{-1}$ et agités pendant 30 minutes à ébullition. Le résidu après filtration pèse 26 mg et correspond à la quantité de carbone. Puis, les différents cations métalliques ont été dosés par Spectrométrie d'Absorption Atomique (S.A.A.). L'analyse a été répétée sur la MA négative de cinq accumulateurs Ni-Cd.

Le Tableau XI présente les résultats obtenus.

Eléments	*Matière active négative*
C	1,30 ± 0,03
Cd	73,4 ± 5,5
Co	Non détecté
K	1,9 ± 0,4
Ni	Non détecté

Tableau XI : composition élémentaire (% massique) de la matière active négative

En considérant que la totalité du cadmium présent est sous la forme d'hydroxyde de cadmium, on en déduit que 95,6 % du solide est constitué de $Cd(OH)_2$.

b. Spéciation du cadmium

Dans les accumulateurs Ni-Cd déchargés, le cadmium se trouve principalement sous la forme de $Cd(OH)_2$ (pK_{sp} = 14,23) mais il est toutefois possible qu'il reste du cadmium métal si l'accumulateur n'a pas été totalement déchargé. Pour réaliser la spéciation de ce métal, un protocole de spéciation a été adapté à partir des travaux de Profumo et *al.*[92]. Pour la dissolution sélective de l'oxyde de cadmium présent dans des poussières atmosphériques sans oxydation du cadmium métal, les auteurs utilisent un tampon citrate à 0,5 $mol.L^{-1}$ à pH = 7,4.

Pour 100 mL de solution, une masse de 0,96 g d'acide citrique (R.P. Normapur, ≥ 99,7 %) est mélangée à 13,4 g de citrate de sodium (Fisher, 99,5 %).

CdO (ou $Cd(OH)_2$ dans le cas présent) est dissout selon la réaction :

$$Cd(OH)_2 + 2HCi^{2-} \rightarrow CdCi^{-} + Ci^{3-} + 2H_2O \qquad (24)$$

ou H_3Ci est l'acide citrique dont la formule est $C_6H_8O_7$.

La constante de formation du complexe $CdCi^-$ β_1 est égale à $10^{11,3}$ [93].

Avant de l'appliquer à la matière active, la procédure de spéciation a été mise au point sur un mélange synthétique Cd^0-$Cd(OH)_2$. Du cadmium métallique pur a été préalablement électrodéposé à partir d'une solution de sulfate de cadmium ($CdSO_4$, 8/3 H_2O, Analar Normapur,

≥ 99,0%). L'hydroxyde de cadmium a été précipité à partir d'une solution de sulfate de cadmium et par ajout d'une solution de soude (NaOH, Carlo Erba, > 99 %) dans les proportions stœchiométriques. Le précipité a ensuite été lavé 3 fois avec de l'eau permutée.

Le solide synthétique était composé de 44,5 mg d'hydroxyde de cadmium et 42 mg de cadmium métal. 30 mL de tampon citrate (0,5 mole.L^{-1} à pH = 7,4) sous agitation. 200 µL ont été prélevés toutes les 10 minutes jusqu'à 50 minutes et la concentration en Cd^{+II} a été dosée par S.A.A. Après 50 minutes de lixiviation avec le tampon citrate, 30 mL d'acide nitrique à 7 mol.L^{-1} ont été ajoutés dans le but d'oxyder le cadmium métal. Dix minutes plus tard, il n'y avait plus de solide résiduel dans le bécher. La concentration finale du cadmium a alors été déterminée.

Les résultats présentés sur la Figure 37 montrent la sélectivité de la dissolution. Après 20 minutes, la quantité de cadmium dissous atteint un plateau correspondant au cadmium présent sous la forme d'hydroxyde. Trente minutes plus tard, la concentration en cadmium n'a pas évolué. La concentration finale résultant de la dissolution par HNO_3 correspond à la valeur attendue.

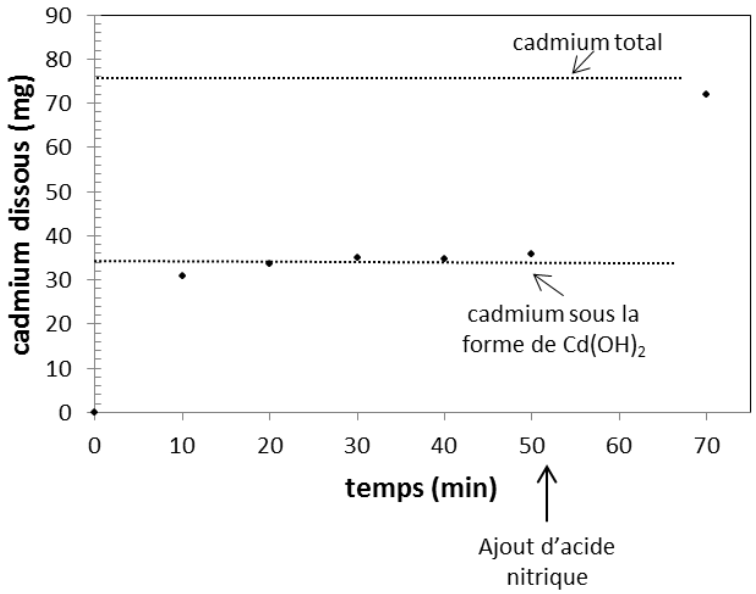


Figure 37 : spéciation du cadmium à partir d'un mélange synthétique $Cd(OH)_2$ - Cd^0

La spéciation du cadmium a ensuite été appliquée à la matière active de l'électrode négative. La procédure est décrite sur le synoptique présenté Figure 38.

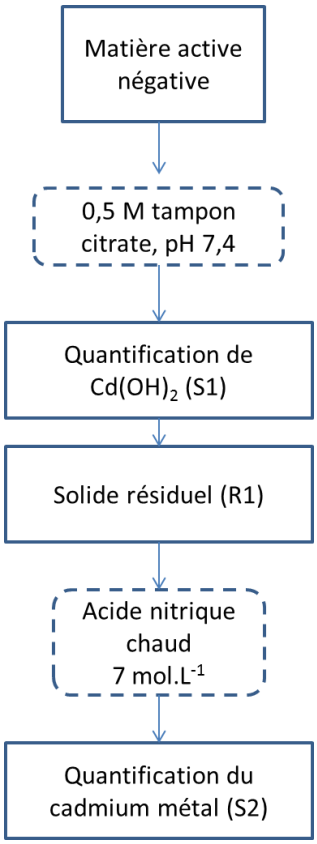


Figure 38: solubilisation sélective séquentielle de $Cd(OH)_2$ et Cd^0

En supposant que tout le cadmium est sous la forme d'hydroxyde lorsque l'accumulateur est déchargé, une quantité importante de MA négative (5g) a d'abord été traitée avec 400 mL de tampon citrate à 0,5 mol.L^{-1} sous agitation. La dissolution de l'hydroxyde de cadmium a été réalisée pendant 2 heures car une durée de 40 minutes n'était pas suffisante. Le solide résiduel a été récupéré après filtration. Le cadmium en solution S1 a été dosé par S.A.A. Le solide résiduel R1 a été séché et caractérisé par Diffraction des Rayons X pour vérifier la dissolution totale de $Cd(OH)_2$ et mettre en évidence la possible présence de cadmium métal. Finalement, le solide R1 a été dissous par 10 mL d'acide nitrique à 7 mol.L^{-1}. La quantité de cadmium dans la solution S2 a été déterminée par S.A.A.

Les résultats obtenus pour la spéciation du cadmium dans la matière active négative sont donnés dans le Tableau XII.

	Cd^0	$Cd(OH)_2$
MA négative 1	0,10	99,90
MA négative 2	0,10	99,90
MA négative 3	0,00	100
MA négative 4	0,10	99,90
MA négative 5	0,00	100
Moyenne	**0,10**	**99,90**
Ecart-type	**0,04**	**0,03**

Tableau XII: spéciation du cadmium dans le matériau de l'électrode négative (% molaire)

Dans la MA de l'électrode négative, la quantité de cadmium métal est très faible. Cependant, elle est suffisante pour être observée par Diffraction des Rayons X comme le montre la Figure 39 qui permet de comparer le résidu R1 avec la matière active.

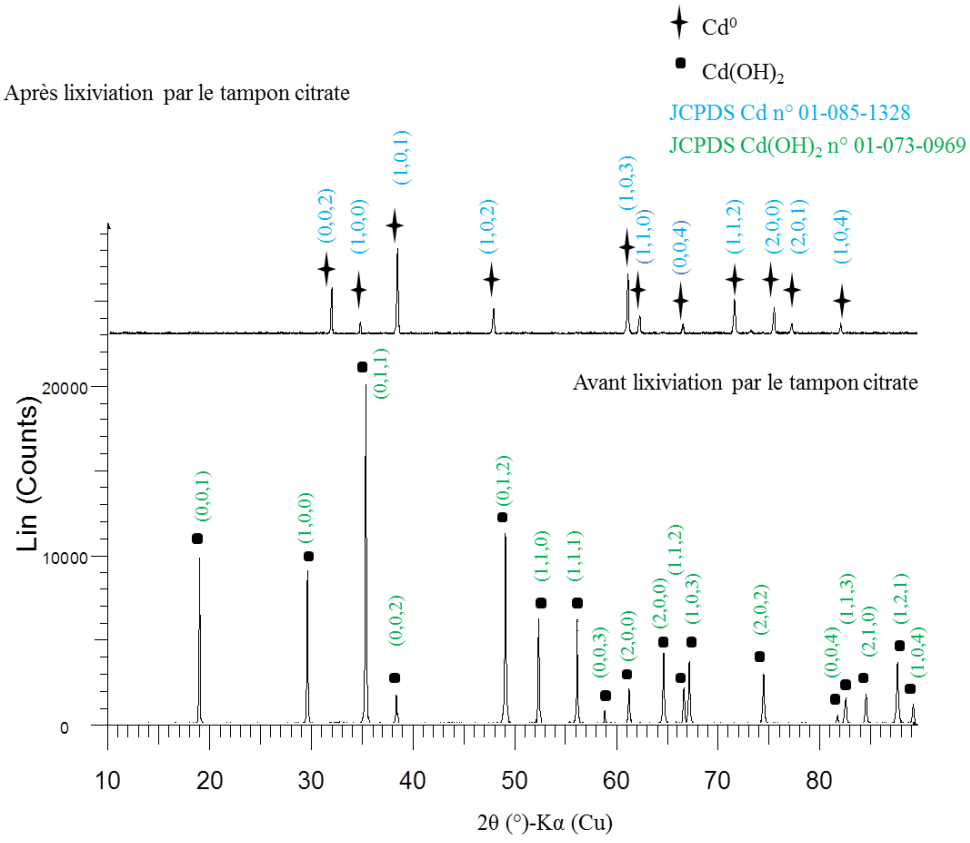


Figure 39 : diffractogramme de la matière active de l'électrode négative avant et après lixiviation au tampon citrate

B. Analyse de la matière active positive

1. Granulométrie

De la même façon que pour la MA négative, la granulométrie des particules de la matière active positive a été mesurée. Le protocole opératoire est identique. La Figure 40 présente la répartition en pourcentage massique des particules pour chaque fraction granulométrique.

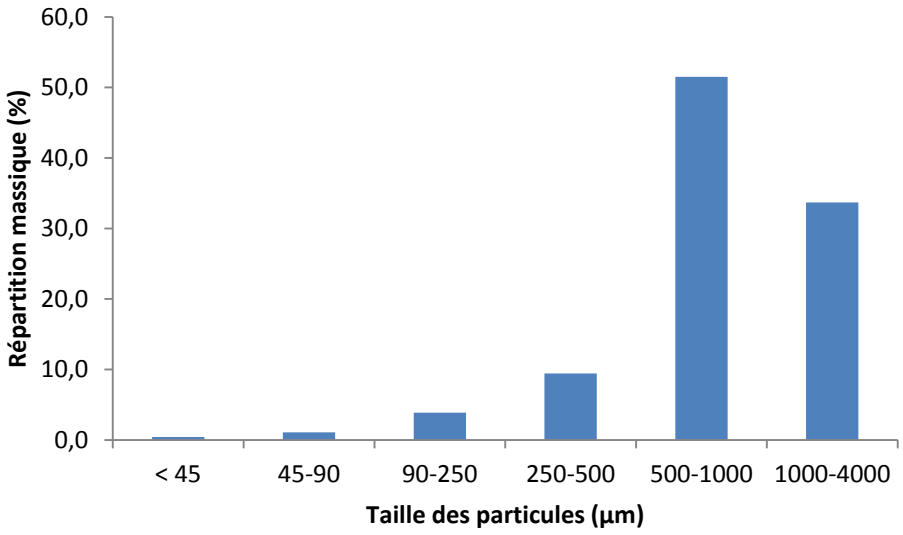


Figure 40 : répartition granulométrique des particules contenues dans la matière active de l'électrode positive

Plus de 50 % des particules ont une taille comprise entre 500 et 1000 µm et environ 30 % entre 1000 et 4000 µm.

2. *Diffraction des rayons X*

La Figure 41 présente le diffractogramme obtenu.

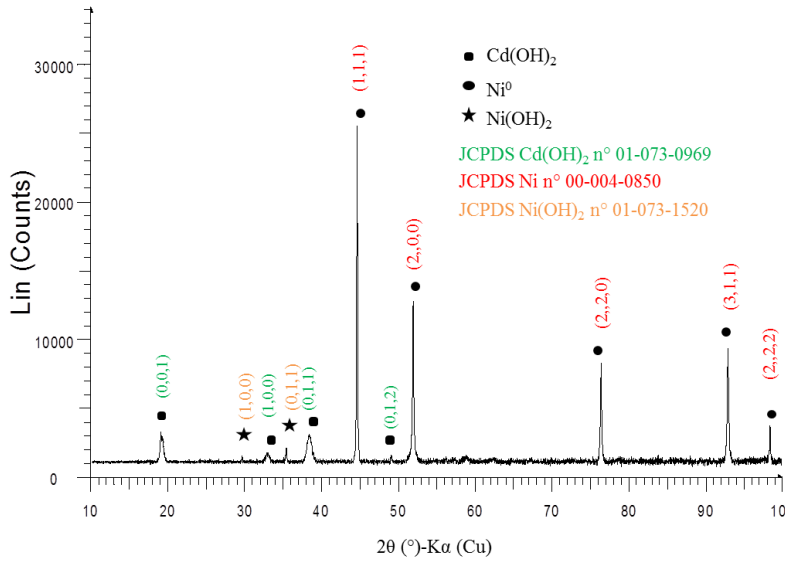


Figure 41 : diffractogramme de la matière active de l'électrode positive

Le diffractogramme montre la présence d'hydroxydes de nickel et de cadmium et de nickel métallique. La présence d'hydroxyde de cadmium est due à une contamination par la MA négative lors du démantèlement. Le nickel métal n'entre pas en jeu dans les réactions de charge et de décharge des accumulateurs Ni-Cd. Cependant, ce métal est présent afin d'améliorer la conductivité au sein des accumulateurs [3]. L'hydroxyde de cobalt n'apparaît pas sur les diffractogrammes car sa quantité est trop faible. L'absence d'oxyhydroxyde de nickel (NiOOH) dans la MA positive indique que les accumulateurs usagés sont totalement déchargés ou que la quantité de NiOOH est insuffisante pour être détectée par Diffraction des Rayons X. NiOOH peut également être amorphe ou mal cristallisé [94, 95].

Seuls Rozário et *al.* [96] ont observé la présence de β-CoOOH et β-NiOOH. Selon ces auteurs, NiOOH est présent car les accumulateurs étudiés ne sont pas totalement déchargés tandis que la présence de CoOOH n'est pas expliquée.

3. *Microscopie Electronique à Balayage*

La Figure 42 présente l'analyse microscopique ainsi que les spectres EDS obtenus dans les différentes phases de l'échantillon.

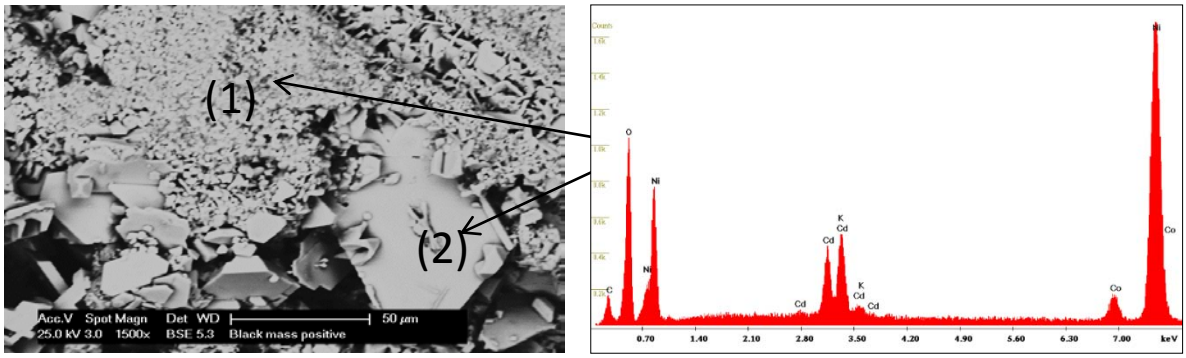


Figure 42: image M.E.B. de la matière active positive et analyse EDS

L'image M.E.B. montre différentes morphologies de grains. La zone (2) présente une plaque de plusieurs µm, alors que la zone (1) montre des petits grains de l'ordre du µm.

Le nickel est l'élément principal de la MA de l'électrode positive, mais du cobalt, du cadmium et de l'oxygène sont aussi identifiés. Le cobalt est un additif habituellement utilisé [2, 3].

Les observations faites par Microscopie Electronique à Balayage confirment les résultats obtenus par Diffraction des Rayons X.

4. *Analyse thermogravimétrique*

La Figure 43 présente le thermogramme.

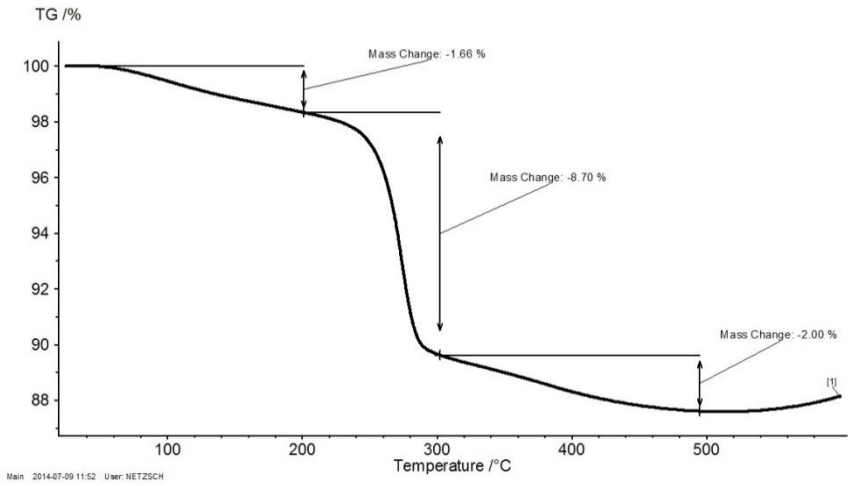


Figure 43: thermogramme de la matière active de l'électrode positive

La décomposition se déroule en plusieurs étapes. Le solide récupéré en fin d'analyse thermogravimétrique est un mélange d'oxyde de nickel et de nickel métal (Figure 44).

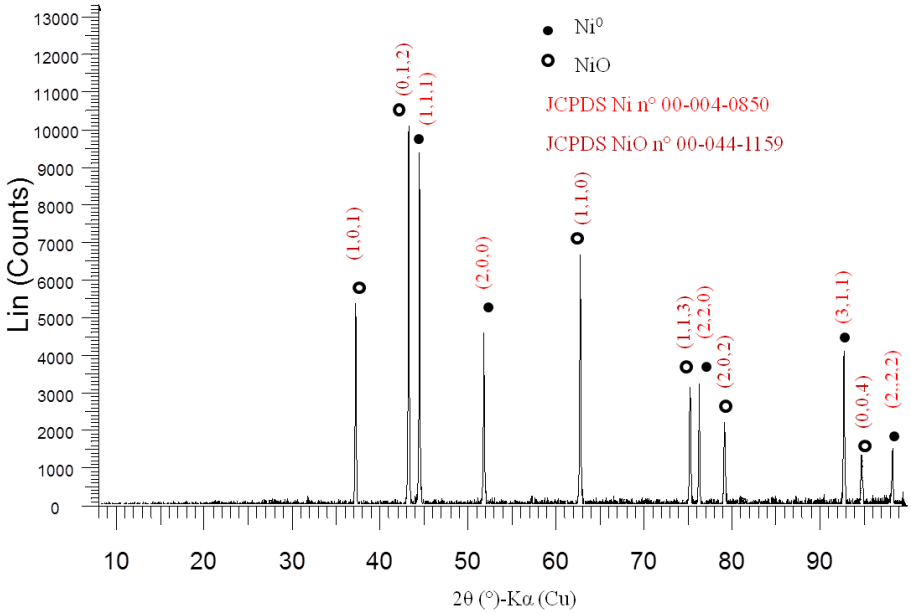


Figure 44 : diffractogramme de la matière active de l'électrode positive après analyse thermogravimétrique

La première étape a lieu aux alentours de 100 °C et est liée à une perte en eau par déshydratation.

Ensuite, l'hydroxyde de nickel se décompose en deux étapes entre 240 et 400 °C avec une perte en masse globale de 10,70 %. Dans la littérature, la décomposition de $Ni(OH)_2$ commence à 200°C [97]. Ainsi la quantité d'hydroxyde de nickel présent a pu être estimée à 55,5 % en masse.

Enfin, aux alentours des 500 °C, on observe une prise en masse ce qui signifie qu'il y a une réaction d'oxydation [90]. Dans notre cas, c'est le nickel métallique qui s'oxyde.

5. *Analyse chimique des métaux et dosage du carbone*

a. *Analyse élémentaire*

De la même façon que pour la matière active négative, environ 2 grammes de l'échantillon ont été introduits dans 50 mL d'acide nitrique à 7 $mol.L^{-1}$ et agités pendant 30 minutes à ébullition. Ensuite, le potassium, le nickel, le cadmium et le cobalt ont été dosés par Spectrométrie d'Absorption Atomique (S.A.A.). L'analyse a été réalisée sur la MA positive de cinq accumulateurs.

L'analyse du carbone a été réalisée à l'aide de l'analyseur CHNS avec une masse d'échantillon d'environ 3,5 mg.

Le Tableau XIII donne la composition élémentaire de la matière active positive.

Eléments	***Matière active positive***
C	1,10 ± 0,03
Cd	4,4 ± 0,9
Co	2,9 ± 0,4
K	1,8 ± 0,6
Ni	66,0 ± 2,0

Tableau XIII : composition élémentaire (% massique) de la matière active de l'électrode positive

b. Spéciation du nickel

Trois formes minéralogiques du nickel sont attendues dans la MA positive : NiOOH, $Ni(OH)_2$ et Ni^0. La dissolution de $Ni(OH)_2$ dont le pK_{sp} est de 17,20 est possible en utilisant le même tampon citrate (0,5 M, pH=7,4).

En effet, Ni^{2+} forme un complexe avec l'anion citrate avec une constante de formation β_1 de $10^{14,3}$ [93] .

La réaction de lixiviation est la suivante :

$$Ni(OH)_2 + 2HCi^{2-} \rightarrow NiCi^- + Ci^{3-} + 2H_2O \quad (25)$$

Dans ce milieu, la corrosion du nickel métallique est très limitée, le nickel étant un métal peu réactif.

La spéciation du nickel a d'abord été réalisée avec du nickel métal (Prolabo) et avec de l'hydroxyde de nickel $Ni(OH)_2$ préparé par précipitation chimique en utilisant une solution de sulfate de nickel ($NiSO_4$, $6H_2O$, Merck, assay ≥ 99,0 %) et une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH, Carlo Erba, > 99,0 %). La dissolution de $Ni(OH)_2$ et le comportement du nickel métal dans le milieu ont été étudiés séparément. 141 mg de nickel métallique et 120 mg d'hydroxyde de nickel synthétique ont été introduits dans deux béchers différents contenant 50 mL de tampon citrate (0,5 $mol.L^{-1}$, pH= 7,4). Après deux heures, la totalité de l'hydroxyde de nickel est dissout. Dans le bécher contenant le nickel métallique, la concentration en nickel a été mesurée par S.A.A. à la fin de l'expérience. Cette concentration est de à $1{,}9.10^{-4}$ $mol.L^{-1}$, correspondant à 0,31 % du poids de la poudre métallique initialement introduite. La dissolution par le tampon citrate est donc sélective.

La quantité d'oxyhydroxyde de nickel (NiOOH) présent dans la matière positive a été déterminée par dosage en retour. Tout d'abord, NiOOH est réduit par un excès de cations ferreux Fe^{2+} en présence d'acide sulfurique. La réaction est la suivante :

$$NiOOH + Fe^{2+} + 3\ H^+ \rightarrow Ni^{2+} + Fe^{3+} + 2H_2O \quad (26)$$

L'excès d'ions ferreux Fe^{2+} est ensuite dosé par volumétrie avec une solution de dichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$ (R.P. Normapur, ≥ 99,5 %). L'équivalence est mise en évidence à l'aide d'un indicateur coloré, le diphénylamine sulfonate de sodium (DPS). Cette réaction s'écrit :

$$Cr_2O_7^{2-} + 6\ Fe^{2+} + 14\ H^+ \rightarrow 2\ Cr^{3+} + 6\ Fe^{3+} + 7\ H_2O \qquad (27)$$

Considérant la réaction entre NiOOH et Fe^{2+}, la quantité de Fe^{2+} consommée correspond à la quantité de Ni^{III} présent dans la MA de l'électrode positive.

La spéciation du nickel a été réalisée sur la MA de l'électrode positive de 5 accumulateurs SANYO. La procédure complète est décrite sur le synoptique présenté à la Figure 45.

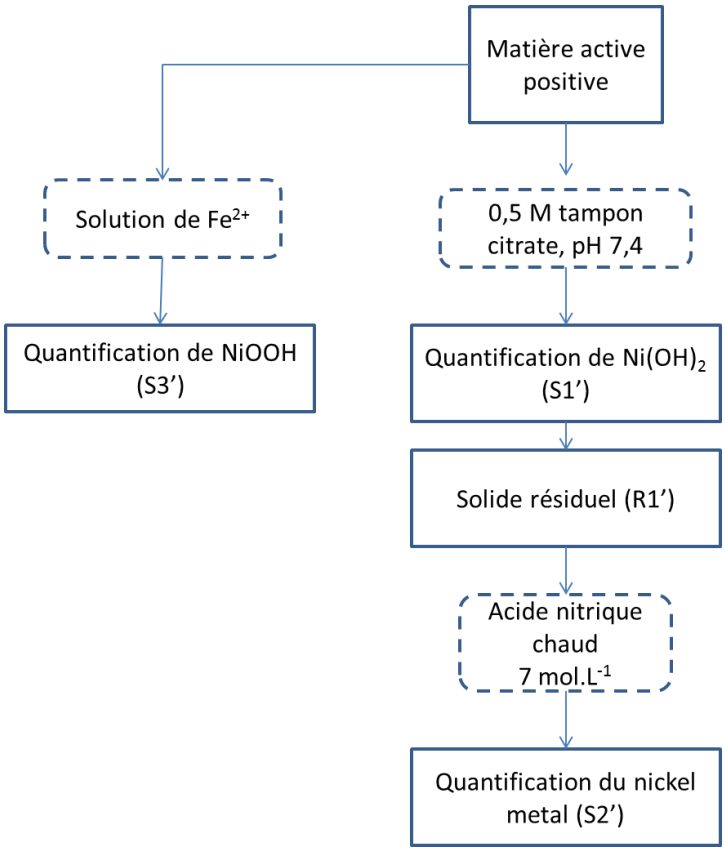


Figure 45 : solubilisation séquentielle sélective de NiOOH-$Ni(OH)_2$ et Ni^0

La répartition des phases du nickel (% molaire) de la MA de l'électrode positive est reportée dans le Tableau XIV. NiOOH est présent en faible quantité car les accumulateurs étudiés sont tous déchargés.

	Ni^0	**$Ni(OH)_2$**	**NiOOH**
MA de l'électrode positive 1	39,3	58,8	1,9
MA de l'électrode positive 2	37,7	60,2	2,1
MA de l'électrode positive 3	41,7	56,9	1,4
MA de l'électrode positive 4	39,5	58,7	1,9
MA de l'électrode positive 5	40,3	57,8	1,9
Moyenne	**39,7**	**58,5**	**1,8**
Ecart-type	**1,4**	**1,2**	**0,3**

Tableau XIV: spéciation du nickel dans la matière active positive (% molaire)

Plus de la moitié du nickel présent dans la MA positive se trouve sous forme d'hydroxyde de nickel (58,5 %). Presque 40 % est du nickel métal et une faible quantité d'oxyhydroxyde de nickel est également présente.

Pour résumer, le Tableau XV rassemble les différentes formes minéralogiques présentes dans la matière active d'électrodes exprimées en pourcentages massiques.

	MA de l'électrode négative	**MA de l'électrode positive**
$Cd(OH)_2$	89,1 ± 1,9	6,0 ± 0,6
Cd^0	0,04 ± 0,02	-
$Ni(OH)_2$	-	57,0 ± 1,5
Ni^0	-	24,5 ± 1,5
NiOOH	-	1,8 ± 0,2

Tableau XV : composition des matières actives négative et positive (% massique)

La quantité de $Cd(OH)_2$ présente dans la MA de l'électrode positive provient d'une pollution par l'électrode négative lors du démantèlement des accumulateurs.

IV. Caractérisation de la Black Mass industrielle

A. Echantillonnage

La poudre active d'accumulateur issue d'un démantèlement industriel est appelée Black Mass (BM). Celle-ci provient d'EuroDieuze Industrie (Groupe Véolia Propreté). Elle est obtenue après plusieurs étapes :

- broyage des accumulateurs usagés Ni-Cd
- séparation magnétique des copeaux ferreux (enveloppe externe et supports d'électrodes en acier nickelé)
- récupération des copeaux non ferreux à l'aide d'une roue à courant de Foucault
- récupération des papiers et plastiques.

La Black Mass diffère de la MA provenant des accumulateurs démantelés manuellement car elle contient des copeaux d'aciers, des fibres polymères (séparateurs des électrodes) et des plastiques résultant d'un tri incomplet (Figure 46).

Figure 46 : photographie de la Black Mass

630 grammes de Black Mass ont été tamisés à l'aide d'une tamiseuse électronique avec un tamis de 1 mm pour récupérer les gros copeaux d'acier et les morceaux de plastique. Ensuite, la Black Mass tamisée a été séchée à 60°C sous vide et a été homogénéisée pendant 6 heures dans un mélangeur 3D (Turbula system schatz).

76,4 % (en masse) des particules contenues dans la Black Mass ont un diamètre inférieur à 1 mm. Le taux d'humidité de cet échantillon est de 6,8 ± 0,1 %.

B. Diffraction des Rayons X

Le diffractogramme (Figure 47) montre les différentes formes minéralogiques présentes dans la Black Mass. Elle contient $Cd(OH)_2$, $Ni(OH)_2$ et Ni^0.

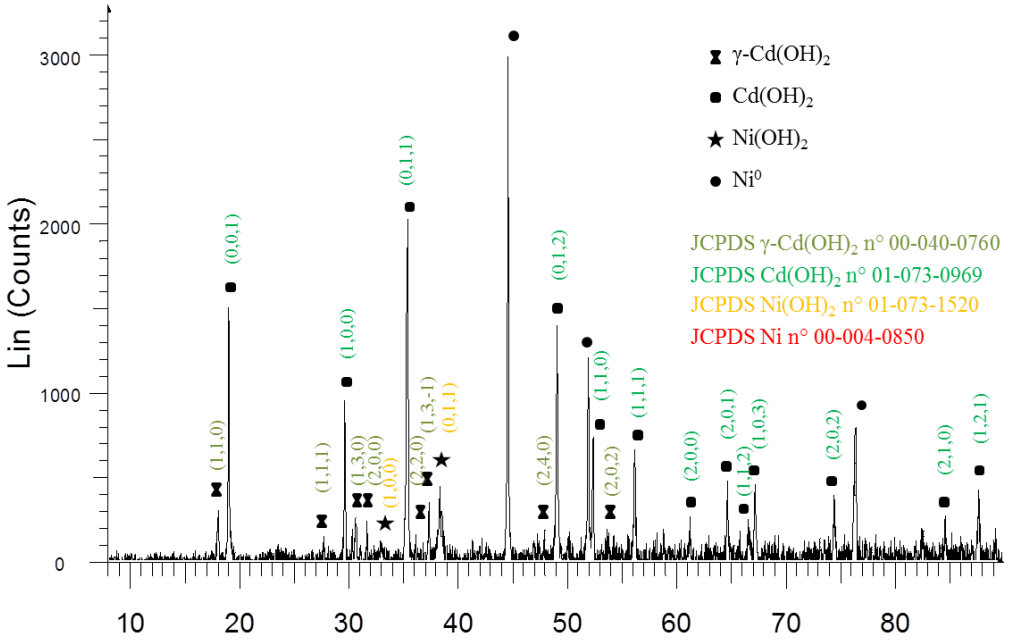


Figure 47 : diffractogramme de la Black Mass d'accumulateurs Ni-Cd

C. Analyse élémentaire

Environ 2 grammes de Black Mass tamisée ont été introduits dans 50 mL d'acide nitrique à 7 $mol.L^{-1}$ et agités pendant 30 minutes à ébullition. Après filtration, le potassium, le nickel, le cadmium, le cobalt et le fer ont été analysés dans le filtrat par S.A.A.

La quantité de fer dans la Black Mass avant tamisage a également été déterminée par analyse chimique.

Le protocole opératoire de quantification du carbone est le même que précédemment. Il a été réalisé à l'aide de l'analyseur CHNS (paragraphe II.A.3.). Le carbone déterminé dans la Black

Mass industrielle n'est pas seulement du carbone inorganique, mais aussi du carbone provenant de morceaux de fibres présents dans la poudre.

Le Tableau XVI reporte les résultats obtenus par analyse chimique de la Black Mass industrielle. La Black Mass tamisée (Ø < 1mm) contient 0,8 % ± 0,2 % en masse de fer alors que la Black Mass non tamisée (Ø > 1 mm) en contient 3,4 % ± 0,5 %. La quantité de fer n'est pas négligeable pour un futur procédé de recyclage de la Black Mass industrielle.

Le pourcentage de carbone dans l'échantillon est égal à 2,4 % ± 0,3 % en masse. Cette valeur est surestimée car des fibres polymères (polypropylène) sont encore présentes dans la matrice.

Eléments	Black Mass industrielle (% massique)
C	2,4 ± 0,3
Cd	27,7 ± 1,6
Co	1,5 ± 0,1
Fe	0,8 ± 0,2
K	2,4 ± 0,2
Ni	37,4 ± 2,1

Tableau XVI : composition élémentaire de la Black Mass industrielle tamisée

D. Spéciation du nickel et du cadmium

La spéciation du nickel et du cadmium a été effectuée avec 5 grammes de Black Mass industrielle. Pour commencer, celle-ci a été introduite dans 400 mL de tampon citrate à pH = 7,4 sous agitation pendant 2 heures dans le but de dissoudre $Cd(OH)_2$ et $Ni(OH)_2$. Le solide résiduel a été analysé par Diffraction des Rayons X pour contrôler la totale dissolution des hydroxydes. Ensuite les métaux, Ni^0 et Cd^0 ont été solubilisés par de l'acide nitrique 7 moles.L^{-1} à chaud.

La quantification de NiOOH a été effectuée avec 2 grammes de Black Mass industrielle en utilisant le protocole décrit dans la partie III.B.2.

Le Tableau XVII rassemble les résultats obtenus pour la spéciation du nickel et du cadmium.

	Cd^0	$Cd(OH)_2$	Ni^0	$Ni(OH)_2$	NiOOH
Echantillon 1	0,1	99,9	46,9	43,2	10,0
Echantillon 2	0,0	100	47,6	43,2	9,2
Echantillon 3	0,1	99,9	46,6	42,9	10,5
Echantillon 4	0,1	99,9	47,3	43,0	9,7
Echantillon 5	0,0	100	46,3	43,5	10,2
Moyenne	**0,1**	**99,9**	**46,9**	**43,2**	**9,9**
Ecart-type	**0,02**	**0,02**	**0,5**	**0,2**	**0,5**

Tableau XVII : spéciation du cadmium et du nickel dans la Black Mass industrielle tamisée (% molaire)

Comme nous l'avons observé pour la matière active négative des accumulateurs démantelés manuellement, le cadmium a été trouvé presque exclusivement sous la forme d'hydroxyde $Cd(OH)_2$. Concernant le nickel, on peut noter une quantité de NiOOH supérieure à celle trouvée dans la MA positive des accumulateurs démantelés manuellement. On constate également que le nickel métallique est la principale forme de cet élément.

E. Discussion

La Black Mass provenant de la société EuroDieuze Industrie est composée de 36,1 % de $Cd(OH)_2$, 24,1 % de $Ni(OH)_2$, 16,6 % de nickel métal, 5,5 % de NiOOH, 2,4 % de $Co(OH)_2$ et environ 1% de fer en masse.

Tous les procédés hydrométallurgiques couramment utilisés dans l'industrie ou étudiés à l'échelle du laboratoire commencent par une lixiviation à l'aide d'acide sulfurique ou chlorhydrique concentrés. Les hydroxydes de nickel, cadmium et cobalt se solubilisent facilement dans des conditions douces de lixiviation. L'utilisation d'acide nitrique concentré permet la dissolution du nickel métallique qui ne se solubilise pas lors de l'utilisation de réactif dilué. La lixiviation sélective des hydroxydes utilisant une quantité appropriée de protons permettrait de récupérer un résidu de lixiviation constitué uniquement de nickel métallique (14 102 euros/tonne, 16 Septembre 2014) [15] dont la valeur marchande est supérieure à celle de l'hydroxyde de nickel.

La quantité de cobalt dans la Black Mass n'est pas négligeable. Le prix de ce métal s'élève à (24094 euros/tonne, 16 Septembre 2014) [15] rendant sa récupération très intéressante.

La présence de fer est également importante, en particulier pour les procédés utilisant l'extraction liquide-liquide pour séparer les ions Cd^{2+} des ions Ni^{2+}. En effet, les extractants industriels tels que l'acide di(2-ethylhexyl) phosphorique (D2EHPA) ont également une grande affinité pour le Fe^{3+}. C'est pourquoi, il est difficile de l'extraire d'une phase organique même en utilisant des acides forts [46].

Pour les procédés utilisant la précipitation de composés du cadmium tel que $CdCO_3$, le produit final peut être pollué par $Fe(OH)_3$ pendant la récupération conduisant à une baisse de sa valeur marchande.

V. Conclusion

La caractérisation des accumulateurs Ni-Cd effectuée sur les principaux composants permet d'appréhender au mieux le futur recyclage des métaux récupérables tels que le nickel, le cadmium et le cobalt. Pour cette raison, les différents composants des accumulateurs ont été pesés et les matières actives ont été analysées par différentes techniques. Pour les accumulateurs Ni-Cd SANYO, l'acier est l'élément prédominant constituant l'enveloppe externe ainsi que les supports des électrodes, soit en moyenne 52 % du poids d'un accumulateur. La masse de matière active est équitablement distribuée entre l'électrode positive (22,9 ± 2,8 %) et l'électrode négative (20,5 ± 2,0 %). La masse du séparateur imprégné par l'électrolyte et les plastiques correspond à environ 5,2 ± 1,1 % du poids de l'accumulateur. Le cadmium est le principal composé de la MA négative, il représente 73,4 ± 5,5 % en masse. La spéciation du cadmium permet de montrer que celui-ci se trouve dans la matière active négative quasi- exclusivement sous la forme de $Cd(OH)_2$ (99,9 % mol.). Le nickel est l'élément majoritaire de la MA (66 %) et se trouve sous les formes : Ni^0 (39,7 ± 1,4 % mol.), $Ni(OH)_2$ (58,5 ± 1,2 % mol.), et NiOOH (1,8 ± 0,3% mol.).

Cette étude a ensuite été réalisée sur la Black Mass industrielle d'accumulateurs Ni-Cd usagés fournie par EuroDieuze Industrie. Les résultats de la spéciation du cadmium dans la Black Mass industrielle sont sensiblement les mêmes que celle pour la MA négative provenant du démantèlement manuel. Concernant le nickel, la forme prédominante dans la Black Mass industrielle est le nickel métallique. Les trois formes minéralogiques sont réparties de la façon suivante : Ni^0 (46,9 ± 1,4 % mol.), $Ni(OH)_2$ (43,2 ± 1,2 % mol.) et NiOOH (9,9 ± 0,3% mol.).

Enfin, la composition de la Black Mass industrielle peut varier sensiblement d'un lot de broyats d'accumulateurs à un autre.

Chapitre 4
Etude séparée des opérations de lixiviation et d'électrodéposition

I. Etude de la lixiviation chimique de la matière active

A. Comportement théorique des phases de la matière active

Cette étude s'est portée sur la matière active reconstituée c'est-à-dire un mélange des MA de l'électrode positive et de l'électrode négative dans les proportions présentes dans les accumulateurs SANYO Ni-Cd (soit environ 50%-50%). La MA reconstituée contient des hydroxydes métalliques ($Cd(OH)_2$, $Ni(OH)_2$, $Co(OH)_2$), de l'oxyhydroxyde de nickel (NiOOH) ainsi que du nickel et du cadmium métallique. Elle a été homogénéisée dans un mélangeur 3D pendant 6 heures. Sa composition est donnée dans le Tableau XVIII.

	Composition massique (%)	**Composition molaire (%)**
$Cd(OH)_2$	45,3 ± 1,2	34,8 ± 0,92
Cd^0	0,02 ± 0,01	0,02 ± 0,01
$Ni(OH)_2$	30,0 ± 0,8	36,5 ± 0,96
Ni^0	12,9 ± 0,8	24,7 ± 1,5
NiOOH	0,85 ± 0,1	1,0 ± 0,12
$Co(OH)_2$	2,41 ± 0,3	2,9 ± 0,03

Tableau XVIII : composition de la matière active reconstituée

En milieu acide, les différentes formes minéralogiques se solubilisent selon les réactions suivantes :

$$Ni(OH)_2 + 2H^+ \rightarrow Ni^{2+} + 2H_2O \quad (28)$$

$$Cd(OH)_2 + 2H^+ \rightarrow Cd^{2+} + 2H_2O \quad (29)$$

$$Co(OH)_2 + 2\,H^+ \rightarrow Co^{2+} + 2H_2O \quad (30)$$

$$4NiOOH + 8H^+ \rightarrow 4Ni^{2+} + 6H_2O + O_2 \quad (31)$$

$$Ni^0 + 2H^+ \rightarrow Ni^{2+} + H_2 \quad (32)$$

$$Cd^0 + 2\,H^+ \rightarrow Cd^{2+} + H_2 \quad (33)$$

Remarque : NiOOH est instable en milieu aqueux, il oxyde l'eau.

Le comportement de ces phases solides dans des conditions de lixiviation acide peut être prédit à partir de données d'équilibre. Afin de simplifier les calculs, et aussi parce que l'écart à l'idéalité

des électrolytes n'est pas connu dans des mélanges complexes, les concentrations molaires des cations peuvent être utilisées en première approximation à la place des activités dans toutes les équations.

La réaction générale de la dissolution des hydroxydes métalliques par un acide est la suivante :

$$M(OH)_{2(s)} + 2\ H^+ \rightarrow M^{2+} + 2\ H_2O \quad (34)$$

L'équilibre de la réaction ci-dessous peut s'exprimer par la constante d'équilibre K_1, avec $K_1 = \frac{[M^{2+}]}{[H^+]^2}$.

Le produit de solubilité de $M(OH)_2$ s'écrit :

$$K_{sp} = [M^{2+}][OH^-]^2 = \frac{[M^{2+}]K_w^2}{[H^+]^2}. \quad (35)$$

avec K_w, la constante de dissociation de l'eau.

Par conséquent,

$$K_1 = \frac{Ksp}{K_w^2}. \quad (36)$$

On peut donc écrire :

$$\frac{[M^{2+}]}{[H^+]^2} = \frac{Ksp}{K_w^2}. \quad (37)$$

Ainsi la concentration de l'ion M^{2+} en solution, à 25 °C, peut être prédite par,

$$[M^{2+}] = \frac{Ksp}{(10^{2pH-28})}. \quad (38)$$

Les produits de solubilité des hydroxydes de cadmium, nickel et cobalt sont obtenus à partir des données thermodynamiques [65].

L'évolution de la solubilité conditionnelle des hydroxydes $Cd(OH)_2$, $Co(OH)_2$, $Ni(OH)_2$ en fonction du pH est présentée sur la Figure 48. Pour des pH inférieurs à 7, on constate que les hydroxydes de nickel, de cobalt et de cadmium sont très solubles. Ces courbes ont été tracées à l'aide du logiciel de simulation MINEQL+[98].

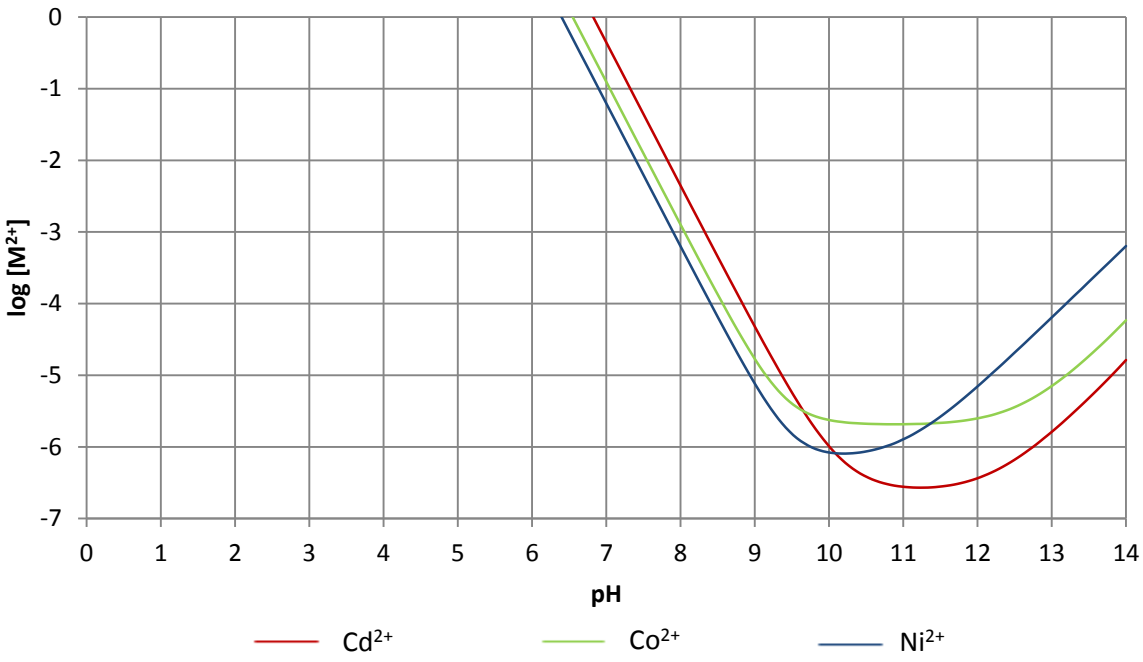


Figure 48 : log [M^{2+}] en fonction du pH en milieu aqueux à 25 °C

Concernant le nickel métallique, les conditions de solubilisation par oxydation peuvent être prédites à partir du diagramme potentiel-pH (E-pH) présenté Figure 16 [65].

La corrosion du nickel métal dépend du pH et de la présence d'éventuels oxydants. En l'absence de ligands, le nickel métal ne se corrode pas en solutions aqueuses exemptes d'oxydants [35, 65, 99, 100].

B. Comportement expérimental des phases de la matière active

D'après la littérature, la MA est lixiviée par différents acides : sulfurique [24, 25, 32, 35, 101, 102], et chlorhydrique [33, 34]. La lixiviation de chaque élément est étudiée à différentes températures, concentrations en acide et vitesses d'agitation. Quel que soit le milieu, les auteurs montrent que les hydroxydes métalliques (Cd, Ni et Co) se solubilisent rapidement à température ambiante à un pH d'environ 1. Le nickel métallique présent sous la forme métallique est insoluble en milieu acide dilué. Dans notre cas, l'étude s'est portée sur la lixiviation en milieu sulfurique de la MA reconstituée.

1. Lixiviation de la matière active reconstituée en excès de réactif

a. Protocole opératoire

Les solutions acides de 1 à 4 mole.L^{-1} sont préparées à partir d'acide sulfurique concentré (Sigma Aldrich, 95-97 %, d = 1,83).

Dix grammes de MA reconstituée sont introduits dans 100 mL d'acide sulfurique 1 mole.L^{-1} à température ambiante et sous agitation. Le nombre de mole de protons équivaut à 1,3 fois la stœchiométrie de la réaction. Ainsi, la quantité initiale de protons est de 0,2 mole et la MA reconstituée contient 0,065 mole de composés lixiviables ($Cd(OH)_2$, $Ni(OH)_2$, $Co(OH)_2$, NiOOH et Cd^0). Le rapport entre la quantité de matière de protons et celle contenue dans la MA reconstituée en tenant compte qu'il faut 2 moles de protons pour lixivier une mole de $M(OH)_2$ est de 1,5. Des prélèvements de 0,5 mL sont effectués toutes les minutes pendant vingt minutes à l'aide de seringues (BD Discardit® II) et de filtres (Acrodisc®, 25 mm, 0,2 µm). Après avoir fait les dilutions appropriées, le nickel, le cadmium et le cobalt sont dosés en S.A.A. Le solide résiduel est séché à 60 °C sous vide, pesé et analysé par diffraction des rayons X. Le carbone présent est dosé à l'aide de l'analyseur CHSN. Le solide résiduel est ensuite solubilisé avec de l'acide nitrique 7 mol.L^{-1} à chaud.

b. Résultats

La Figure 49 présente l'évolution du rendement de lixiviation au cours du temps pour chaque cation métallique.

Le rendement de lixiviation est calculé de la façon suivante :

$$\frac{nM^{2+}lixivié}{nM\ total} \times 100 \qquad (39)$$

avec n, le nombre de moles et nM total, la quantité de matière de ce métal initialement introduite (égale à la somme des nombres de moles de M lixivié et de M restant dans le solide).

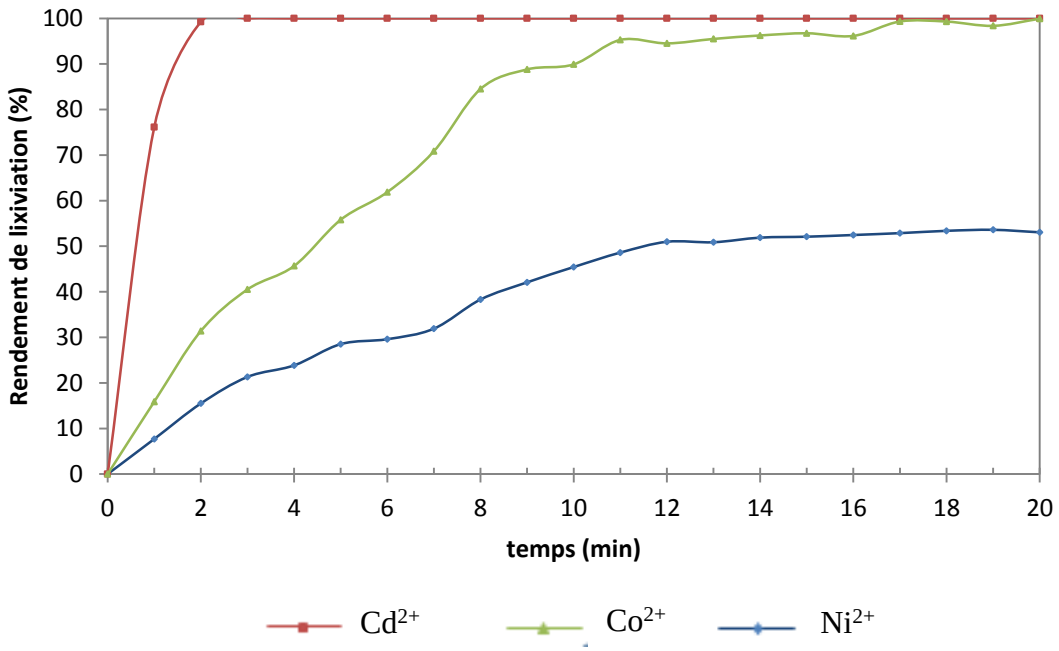


Figure 49 : évolution des rendements de lixiviation de la matière active reconstituée ([H_2SO_4] : 1 mol.L^{-1})

En excès de protons, la lixiviation des différentes espèces est très rapide. Ainsi, la totalité du cadmium est lixiviée en moins de 3 minutes. Pour le cobalt, vingt minutes sont nécessaires pour atteindre un rendement de 100 %. Quant au nickel, le rendement de lixiviation se stabilise à 53 % et n'évolue plus entre 12 et 20 minutes. En raison de la présence de nickel métallique, insoluble dans le milieu acide, le rendement de lixiviation de cet élément ne peut atteindre 100%. La perte en masse du solide est de 85% avec une masse de solide résiduel de 1,5 g.

Le diffractogramme obtenu sur le solide résiduel est présenté en Figure 50. On observe uniquement du nickel métallique, ce qui en accord avec la caractérisation de la MA : les hydroxydes peuvent être solubilisés, même à des vitesses différentes, alors que le nickel métallique n'est pas attaqué par la solution sulfurique.

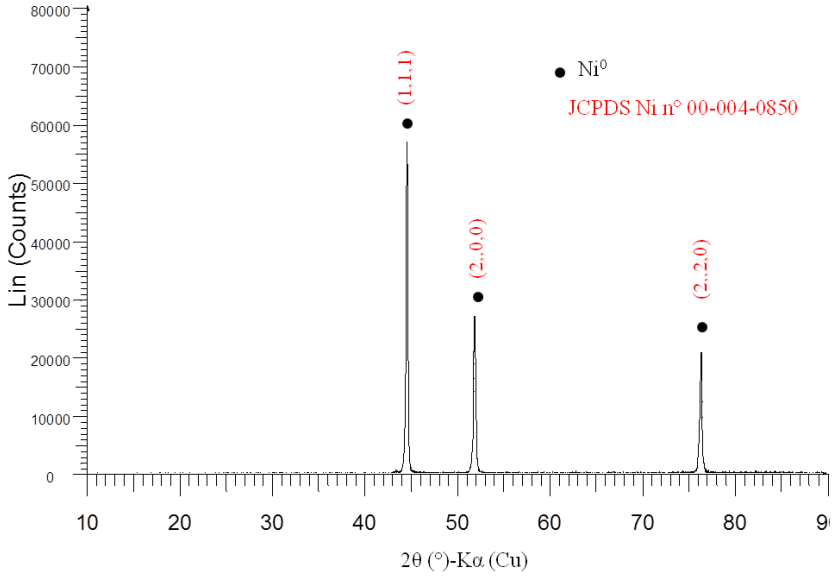


Figure 50 : diffractogramme du solide résiduel

Le carbone dosé correspond à 8 % de la masse du solide résiduel, le reste étant du nickel métal.

2. *Lixiviation de la matière reconstituée en défaut de réactif*

Connaître le comportement de lixiviation des formes minéralogiques en défaut de protons est nécessaire pour appréhender les phénomènes qui prendront place en cellule d'Electrolixiviation/ Electrodéposition.

a. *Protocole opératoire*

De la même façon que précédemment, 10 grammes de matière active reconstituée sont introduits dans un bécher contenant 100 mL d'acide sulfurique à 0,25 mol.L^{-1}, soit 0,05 mole de H^+. Le nombre de moles de protons introduits correspond à environ 0,4 fois la stœchiométrie de la réaction. La quantité de matière à lixivier est de 0,065 mole.

b. Résultats

La Figure 51 présente l'évolution des rendements de lixiviation au cours du temps pour chaque élément.

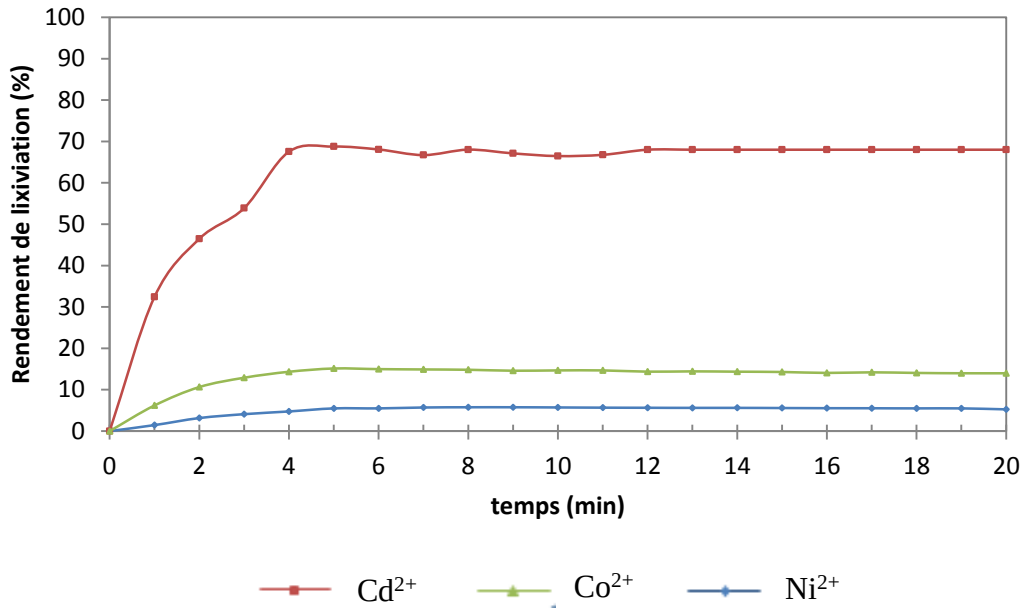


Figure 51 : évolution des rendements de lixiviation de la matière active reconstituée (H_2SO_4 0,25 mol.L^{-1})

En défaut de réactif, le cadmium atteint un rendement de lixiviation de 68 % en cinq minutes. Pour le nickel et le cobalt, ils sont respectivement de 6 % et 15 %. Le solide résiduel après filtration et séchage sous vide à 60 °C pèse 5,3 grammes, ce qui correspond à une perte en masse de 47 %. Le solide résiduel se compose de 29,3 % de Ni^0, 36,8 % de $Ni(OH)_2$, 29,2 % de $Cd(OH)_2$, 2,8 % de $Co(OH)_2$ et 1,9 % de carbone en masse.

On peut constater que l'hydroxyde de cadmium se lixivie préférentiellement par rapport aux hydroxydes de nickel et de cobalt. En excès de protons, $Cd(OH)_2$ atteint un rendement de lixiviation de 100 % en moins de 3 minutes alors que celui de $Co(OH)_2$ est d'environ 40 % à ce même temps. La lixiviation de $Cd(OH)_2$ est toujours préférentielle à celles des hydroxydes de nickel et de cobalt que ce soit en excès ou en défaut de protons.

En comparant la Figure 49 et la Figure 51, on constate que la cinétique de lixiviation dépend de la concentration en protons. Une concentration en protons élevée augmente la cinétique de lixiviation de $Cd(OH)_2$.

3. *Etablissement d'un modèle mathématique d'évolution des quantités de matière au cours de la lixiviation*

Les travaux réalisés sur la lixiviation en excès de protons ont permis d'établir un modèle mathématique dont l'objectif est de décrire la cinétique de dissolution des espèces : par transfert de masse ou par réaction chimique.

La lixiviation est une réaction en milieu hétérogène et comporte plusieurs étapes. Ces différentes étapes sont schématisées sur la Figure 52 [103].

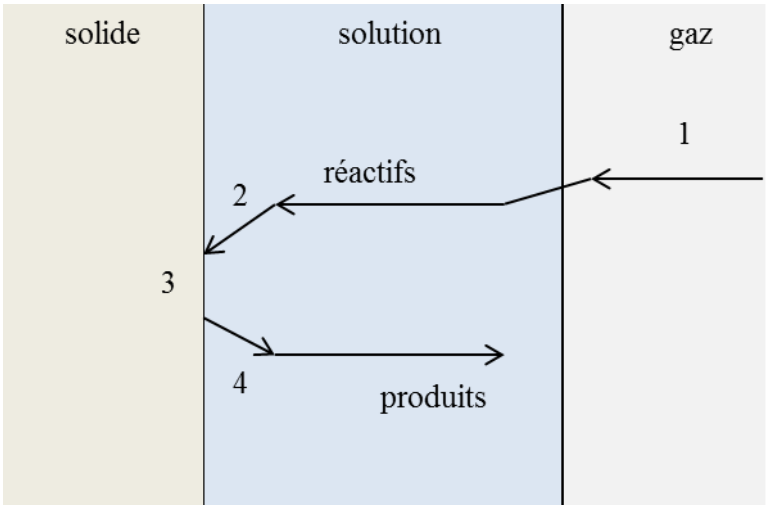


Figure 52 : étapes successives de la lixiviation

1 : transfert du gaz de l'atmosphère gazeuse dans la solution

2 : transport des réactifs de la solution à l'interface Solide/Liquide

3 : réaction à proprement parlé

4 : transport des produits de réaction de l'interface vers la solution

Dans notre cas, ce sont les hydroxydes métalliques provenant de la matière active des accumulateurs Ni-Cd qui réagissent avec l'espèce lixiviante : les protons H^+. La première étape n'est donc pas à prendre en compte.

Les essais de lixiviation précédemment décrits montrent que les trois métaux considérés (Ni, Cd, Co) se comportent différemment: la dissolution de l'hydroxyde de cadmium est plus rapide que celle des hydroxydes de nickel et de cobalt.

Différents modèles de dissolution sont proposés dans la littérature, le plus connu est le « shrinking core model » [104, 105]. Ce modèle repose sur le rétrécissement de la taille des particules (centre de la particule et couche de surface) au cours du temps. Pour faciliter la compréhension, une approche de modélisation progressive a été employée. Dans un premier temps, la lixiviation des particules a été traitée en tenant compte d'un seul composant: la dissolution a d'abord été considérée comme contrôlée par la diffusion des protons vers les particules solides. La modélisation a été réalisée pour estimer si la lixiviation de l'hydroxyde de cadmium peut être contrôlée par le transfert de masse. Ensuite, le contrôle de la dissolution par une étape chimique ou par un autre processus mal identifié a été envisagé dans le but de représenter la lixiviation du nickel et du cobalt. Dans un second temps, la lixiviation de la matrice solide contenant plusieurs éléments a été modélisée.

a. Lixiviation d'un solide monocomposant

- <u>Développement du modèle</u>

Le modèle repose sur les hypothèses suivantes.

- Le solide est constitué de particules d'hydroxydes métalliques. La masse totale de ces particules est m_0. L'hypothèse est très restrictive puisque tous les phénomènes d'encombrement sont dus à la présence d'autres espèces inertes (par exemple, le carbone présent dans la MA ou les métaux tels que le nickel métallique sont négligés ici).
- Les particules sont considérées comme des sphères monodisperses. Le diamètre initial d'une particule est d_{p0}.
- La concentration initiale en acide en solution est C_0. L'acide sulfurique est totalement dissociée en ions sulfate et hydrogénosulfate comme nous l'avons vu plus haut. La dissociation de l'ion hydrogénosulfate est probablement incomplète dans une large parties des essais réalisés en raison des concentrations initiales en acide sulfurique. Cependant, dans ces travaux nous avons fait l'hypothèse que l'ion hydrogénosulfate pouvait également réagir à la surface des hydroxydes métalliques au même titre que les protons H^+. La

réactivité de l'acide représente en fait la résultante des activités des protons et des ions hydrogénosulfate.

Dans ce qui suit, nous appellerons "acide", la somme des contributions en protons et hydrogénosulfate. Cette approche simplificatrice est partiellement justifiée par le fait que le "dosage de l'acide" a été fait par titration avec une base forte (solution d'hydroxyde de soude) et a consisté à doser les ions H^+ et les ions hydrogénosulfate.

- La lixiviation est contrôlée par deux phénomènes : le transfert de masse des protons vers la surface des particules et la réaction « chimique » de surface, avec les constantes de vitesse respectives k_L et k_s, en $m.s^{-1}$.
- La concentration en acide à la surface des particules C_s varie tout au long de la lixiviation.
- Le nombre de particules N ne varie pas au cours du temps.

La liste de grandeurs utilisées pour le développement de ce modèle est présentée ci-dessous :

n_0 : nombre de moles initial de toutes les particules de l'espèce métallique

m_0 : masse initiale de la totalité des particules de l'espèce métallique (kg)

M_w : masse molaire de l'espèce métallique ($kg.mole^{-1}$)

V_{p0} : volume initial de la totalité des particules de l'espèce métallique (m^3)

V_p : volume de la totalité des particules de l'espèce métallique à l'instant t (m^3)

ρ : masse volumique de la matière active reconstituée ($kg.m^{-3}$)

d_{p0} : diamètre initial d'une particule de l'espèce métallique (m)

S_0 : surface initiale de la totalité des particules de l'espèce métallique (m^2)

N : nombre total de particules de l'espèce métallique

n : nombre de moles de toutes les particules de l'espèce métallique au temps t

d_p : diamètre d'une particule de l'espèce métallique à l'instant t (m)

S : surface de la totalité des particules de l'espèce métallique au temps t (m^2)

C : concentration en acide à l'instant t ($mole.m^{-3}$)

C_s : concentration en acide à la surface des particules à l'instant t ($mole.m^{-3}$)

C_M : concentration de l'espèce M^{2+} en solution ($mole.m^{-3}$)

V_L : volume de la solution (m^3)

X : diamètre adimensionnel qui est égal à $\frac{d_p}{d_{p0}}$

D_a : nombre de Damkölher

Le nombre de moles initial de l'espèce métallique dans le solide n_0 peut être déduit à partir de la masse initiale m_0 :

$$n_0 = \frac{m_0}{M_w} = \frac{V_{p0}\rho}{M_w} \tag{41}$$

Le nombre de particules N peut être déduit à partir de la masse initiale de solide :

$$N = \frac{\frac{m_0}{\rho}}{V_{p0}} \tag{42}$$

D'où

$$N = \frac{6m_0}{\pi d_{p0}^3 \rho} \tag{43}$$

La surface initiale du solide S_0 est égale à :

$$S_0 = N\pi d_{p0}^2 = \frac{6m_0}{\rho d_{p0}} \tag{44}$$

Au temps t, le nombre de moles de l'espèce sous la forme solide (hydroxyde) est exprimé par :

$$n = \frac{\rho V_p}{M_w} = \frac{\rho N \pi d_p^3}{6M_w} = \frac{m_0}{M_w}\left(\frac{d_p}{d_{p0}}\right)^3 \tag{45}$$

Alors que la surface du solide, S_p, est donnée par :

$$S = N\pi d_p^2 = \frac{6m_0}{\rho}\frac{d_p^2}{d_{p0}^3} \tag{46}$$

Deux bilans de masse peuvent être écrits, un pour l'espèce métallique sous la forme solide avec n, le nombre de mole au temps t et un second pour la quantité de matière de H^+ en solution. Rappelons que la réaction de dissolution d'un hydroxyde métallique est la suivante :

$$M(OH)_2 + 2H^+ \rightarrow M^{2+} + 2H_2O \tag{47}$$

En considérant le contrôle diffusionnel, nous pouvons écrire les bilans de matière sur la phase solide :

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{1}{2}k_L(C - C_s)\,S = -\frac{3\,m_0}{\rho}\frac{d_p^2}{d_{p0}^3}\,k_L(C - C_s) \tag{48}$$

Où le coefficient ½ provient de la stœchiométrie de la réaction de lixiviation. La dissolution des hydroxydes métalliques permet la mise en solution de cations métalliques M^{2+}. La dérivée de la quantité de matière de l'espèce métallique est égale à l'expression suivante :

$$\frac{dn}{dt} = V_L \frac{dC_M}{dt}$$

De plus, le bilan de masse sur les protons s'écrit de la manière suivante :

$$\frac{d(n_{H^+})}{dt} = V_L \frac{dC}{dt} = -k_L \frac{6m_0}{\rho} \frac{d_p^2}{d_{p0}^3} (C - C_s) \quad (49)$$

Le diamètre adimensionnel X est défini comme étant le rapport $\frac{d_p}{d_{p0}}$. En dérivant l'équation (45) en fonction du temps et en la comparant avec l'équation (48), nous obtenons :

$$\frac{dX}{dt} = -\frac{M_w}{\rho d_{p0}} k_L (C - C_s) \quad (50)$$

La variation de la concentration est obtenue en remplaçant le rapport $\frac{d_p}{d_{p0}}$ par X dans l'équation (49) :

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{6m_0 k_L}{d_{p0} V_L} X^2 (C - C_s) \quad (51)$$

La vitesse de dissolution des hydroxydes métalliques est égale à celle de la diffusion des protons à la surface des particules. Par conséquent, l'équation suivante s'applique :

$$\frac{dX}{dt} = -\frac{M_w}{\rho d_{p0}} k_L (C - C_s) = -\frac{M_w}{\rho d_{p0}} k_s C_s \quad (52)$$

Dans la relation (53), la concentration à la surface des particules est ainsi exprimée selon :

$$C_s = \frac{k_L}{k_L + k_s} C \quad (53)$$

On introduit le nombre de Damköhler D_a, défini comme étant le rapport de la constante de vitesse de la réaction chimique à la surface de la particule et du coefficient de transfert de matière $Da = \frac{k_s}{k_L}$:

$$\frac{dX}{dt} = -\frac{M_w}{\rho d_{p0}} k_L \frac{D_a}{(1+D_a)} C \quad (54)$$

et

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{6m_0 k_L}{d_{p0} V_L} X^2 \frac{D_a}{(1+D_a)} C \quad (55)$$

ici $C_s = 0$ et D_a tend vers l'infini.

Le rendement de lixiviation, X_L, est défini comme étant :

$$X_L = 1 - \frac{m\ en\ suspension}{m_0} \quad (56)$$

avec m, la masse des particules à l'instant t.

La masse et le volume des particules varient avec d à la puissance 3. Le rendement de lixiviation X_L est obtenu à partir des équations (41) et (45).

$$X_L = 1 - X^3 \tag{57}$$

- Application du modèle

Les calculs sont réalisés avec les conditions suivantes. Considérons pour cet exemple, la dissolution d'espèces avec une masse molaire choisie à M_w = 60 g.mole^{-1}, une densité de 4010 kg.m^{-3} (densité de la MA obtenue à l'aide d'un pycnomètre) et d_{p0} = 1mm. La quantité initiale de particules de cadmium varie de 4 à 10 g, la concentration initiale en acide varie de 0,5 à 2 mole.L^{-1} et le volume de la solution est fixé à 100 mL. Les conditions choisies permettent de suivre la lixiviation soit avec un excès de protons ou un excès de solide. Les valeurs pour le coefficient de transfert de masse dans une cuve agitée varient classiquement entre 4.10^{-5} et quelques 10^{-4} m.s^{-1}. Toutefois, selon les théories habituelles de transfert de masse, ce coefficient est également affecté par le coefficient de diffusion de l'espèce considérée : il est souvent admis que k_L varie avec $D^{2/3}$ [106]. Les protons H^+ présentent des coefficients de diffusion élevés (7.10^{-9} m².s^{-1} à dilution infinie, un ordre de grandeur supérieur à celui de la plupart des cations métalliques) et le coefficient de transfert k_L varie entre 10^{-4} et 3.10^{-4} m.s^{-1}. La Figure 53 présente un exemple de l'effet de k_L dans le cas d'une solution en acide à 2 mole.L^{-1} pour la dissolution de particules seules (masse molaire à 60 g.mole^{-1}) sous un contrôle de transfert de matière.

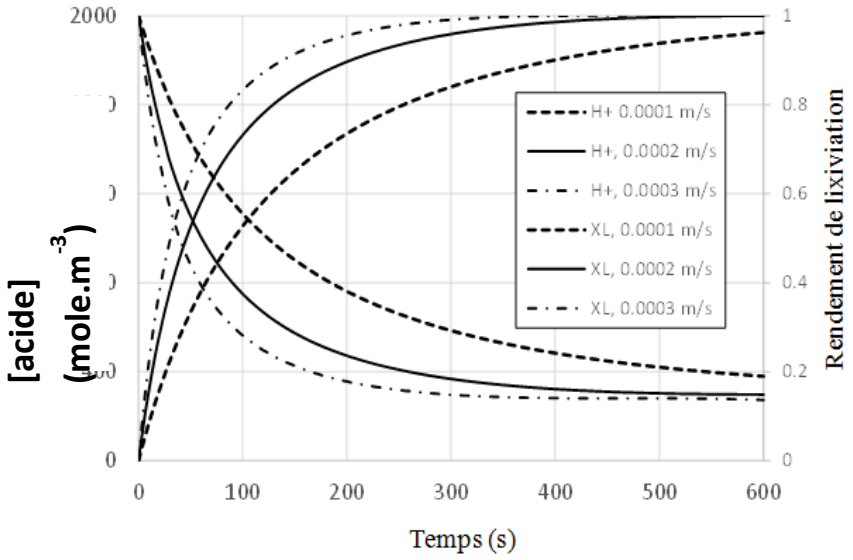


Figure 53 : exemple de dissolution d'un solide monocomposant

Les différentes simulations montrent que la lixiviation est un procédé très rapide dans les premiers instants à cause de la forte concentration en acide. Ensuite, la quantité d'acide dans la solution s'amenuise et les cinétiques de lixiviation deviennent plus faibles, en particulier pour des concentrations en acide inférieures à 0,1 mole.L^{-1}. L'hydroxyde de cadmium a disparu de la phase solide dans les trois premières minutes. En dépit des hypothèses très restrictives du modèle, notamment en négligeant la présence d'autres espèces moins réactives, l'accord observé nous amène à considérer que la lixiviation de l'hydroxyde de cadmium est probablement contrôlée par diffusion des protons vers les particules solides.

A l'inverse, la théorie simplifiée n'est pas valable pour les deux autres espèces (données non présentées) car les hydroxydes de nickel et de cobalt ont besoin de plus de 20 minutes pour être lixiviés : cela peut être dû à une réaction à la surface plus lente, même si nous ne disposons pas d'éléments plus précis sur ce phénomène.

b. Lixiviation d'un solide multicomposants

- <u>Développement du modèle</u>

Comme indiqué dans l'introduction, l'effet d'une espèce sur la dissolution des autres a été négligé. En réalité, l'élaboration du modèle a été faite comme si le composé solide était composé

d'un mélange de plusieurs populations de particules mono constituantes (par exemple des particules de $Cd(OH)_2$, d'autres de $Ni(OH)_2$, etc.). L'hypothèse est très restrictive. Les équations du modèle dérivent essentiellement de celles pour des solides ne contenant qu'un composant.

Le solide est formé de diverses espèces i avec une fraction massique $x_{i,0}$. Les particules ont un diamètre d_{pi0}. Initialement pour les particules de ces espèces, la surface spécifique S_{i0}, le volume de la totalité des particules de l'espèce i V_{i0}, le nombre de particules N_i peuvent être calculés. Le diamètre des particules de l'espèce i à l'instant t est défini comme d_{pi} et la concentration des protons à la surface des particules est C_{si}. L'expression en bilan de masse des particules solides i peut s'écrire de la façon suivante, impliquant le diamètre adimensionnel X_i:

$$\frac{dX_i}{dt} = -\frac{M_{wi}}{\rho d_{pi0}} k_L \frac{Da_i}{1+D_{ai}} C \tag{58}$$

avec M_{wi}, la masse molaire de l'espèce i et Da_i, le rapport (k_{si}/k_L). La consommation de protons résulte de la dissolution des différentes particules. L'équilibre de masse (52) établi pour le cas de la lixiviation d'un seul composant a été modifié conduisant à :

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{k_L \pi N d_{pi0}^2}{V_L} \sum x_{i0} X_i^2 \frac{Da_i}{1+Da_i} C \tag{59}$$

Le rendement de lixiviation X_{Li} de l'espèce i se calcule de la façon suivante :

$$X_{Li} = 1 - X_i^3 \tag{60}$$

- <u>Application du modèle</u>

Nous avons supposé que la lixiviation de l'hydroxyde de cadmium était contrôlée par le transfert de masse, de sorte que Da_i tend vers l'infini et C_{s1} (i =1 pour Cd) est nul. Au contraire, les dissolutions de Ni et Co sont en partie contrôlées par un processus « chimique ». Le modèle a été appliqué à la fois pour une solution de 100 mL avec des concentrations en protons de 0,5 mole.L^{-1} et 2 mole.L^{-1}, 10 grammes de particules avec les fractions massique initiales suivantes Cd :47 %, Ni :26,5 % et Co: 2,5 %. La fraction de nickel correspond à la somme de Ni(II) provenant de l'hydroxyde de nickel et de l'oxyhydroxyde de nickel. La lixiviation des deux espèces nécessite deux protons par cation métallique. Le nickel métallique présent dans le solide a été considéré comme totalement insoluble en solution acide.

Les simulations ont été réalisées avec k_L de l'ordre de 10^{-4} m.s^{-1}, $k_{s2}= k_{s3}= 4,2 .10^{-5}$ m.s^{-1} et le nombre de Damköhler environ égal à 0,3. Les Figures 54 et 55 présentent une superposition des points expérimentaux et des courbes modélisées pour des concentrations en H^+ de 2 et 0,5 mole.L^{-1}.

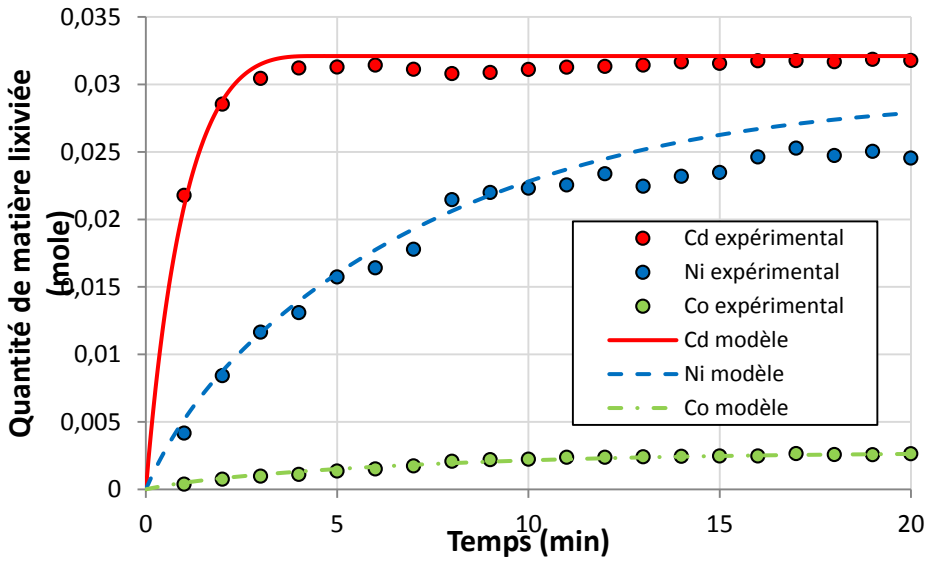


Figure 54 : confrontation des résultats expérimentaux au modèle pour une concentration en acide = 2 mole.L^{-1}

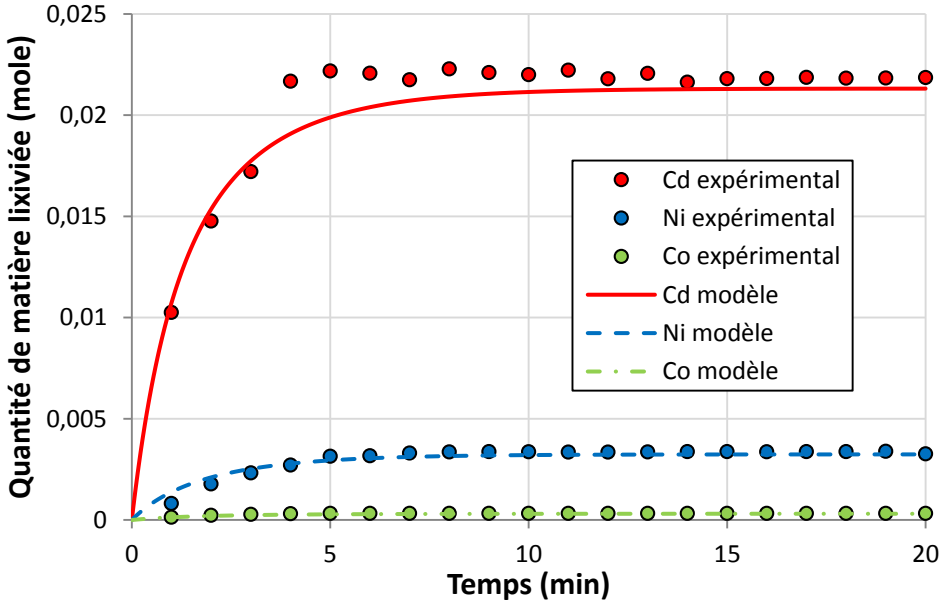


Figure 55 : confrontation des résultats expérimentaux au modèle pour une concentration en acide = 0,5 mole.L^{-1}

4. *Conclusion*

L'accord entre le modèle et les expériences est montré par ces deux figures pour un excès ou un défaut de protons dans les solutions initiales. Bien que la lixiviation des particules à composants multiples diffère probablement de celle de particules mono-élément, le modèle proposé ici permet de comprendre que :

- l'hydroxyde de cadmium est lixivié grâce au transfert de matière des protons à la surface du solide
- les hydroxydes de nickel et de cobalt sont lixiviés plus lentement en raison de la réactivité modérée de la surface du solide, exprimée par des constantes et des valeurs pour le nombre D_a respectivement proche de 0,37 et 0,56.

  L'étape « chimique » impliquée dans le processus global de dissolution a une valeur comparable pour les deux hydroxydes. La valeur de la constante de vitesse est d'un intérêt modéré, car elle peut dépendre de la morphologie ou de la structure des deux hydroxydes.

  Il faut convenir que la réaction chimique ainsi que nous l'avons appelé, est très peu connu. La littérature ne donne pas d'informations quant au processus de lixiviation des composants de la MA, mais présente le plus souvent des modèles mixtes quant à la dissolution de solides [107, 108]. Il a été démontré que pour Ni et Co, des phénomènes différents du transfert de matière à la surface des particules (transfert de masse externe) ont un effet important sur la vitesse de lixiviation. Ceci pourrait être dû à une réactivité différente de la surface d'hydroxyde, ou bien alors au contrôle du transfert de matière à l'intérieur de la particule solide (par transfert de masse interne). Des études plus poussées seraient nécessaires pour l'identification de ce processus avec l'étape de transfert externe des protons vers la surface du solide.

  Quelle que soit la nature de ce processus de contrôle, le modèle fournit une description macroscopique suffisante de lixiviation de la MA reconstituée.

II. Etude expérimentale de l'électrodéposition du cadmium

A. Etude voltampérométrique

1. *Matériel et méthodes*

a. *Montage*

L'analyse du comportement électrochimique du cadmium a été réalisée par voltammétrie cyclique. Cette étude a été menée à l'aide d'un montage classique à trois électrodes dans une cellule en verre (Figure 56).

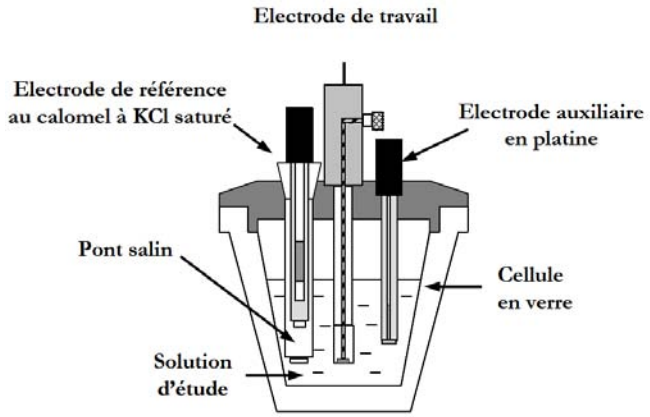


Figure 56 : montage à 3 électrodes

L'électrode de référence est une électrode au calomel à KCl saturée séparée de l'électrolyte par un pont salin rempli d'une solution de KNO_3 1 mol.L^{-1}. L'électrode de travail est constituée d'un disque d'aluminium de 1 cm de diamètre (ce matériau d'électrode sera utilisé dans les expériences en cellule d'Electrolixiviation/Electrodéposition). L'électrode auxiliaire est un disque de platine de 1 cm de diamètre. La solution de Cd^{2+} est agitée au cours de l'expérience à l'aide d'un barreau aimanté.

Les électrodes sont reliées à un potentiostat (Biologic VSP) piloté par le logiciel (EC-Lab).

b. *Composition des solutions*

Cette étude a été réalisée sur des solutions synthétiques préparées à partir de sulfate de cadmium, de sulfate de nickel et d'acide sulfurique. Trois solutions synthétiques ont été préparées, la première contient uniquement des ions Cd^{2+} à $5{,}3.10^{-3}$ mole.L^{-1} (Figure 57), la seconde uniquement des ions Ni^{2+} à $6{,}8.10^{-3}$ mole.L^{-1} (Figure 58) et la dernière (Figure 59), un mélange de cadmium et de nickel dans les mêmes concentrations que précédemment. Ces concentrations correspondent à la dilution au centième des lixiviats industriels les plus concentrés (cf. chapitre I). Chaque solution contient une concentration de 0,05 mole.L^{-1} d'acide sulfurique.

2. *Résultats et discussion*

La Figure 57 présente le voltampérogramme de l'électrodéposition du cadmium en milieu sulfurique.

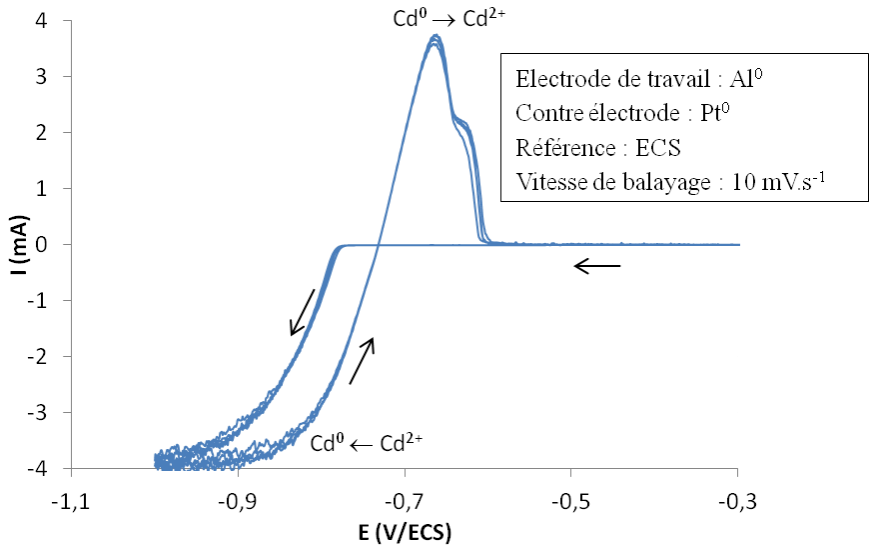


Figure 57 : voltampérogramme de l'électrodéposition du cadmium en présence d'acide sulfurique

Le voltampérogramme présente une vague cathodique correspondant à la déposition de cadmium avec un plateau entre -0,8 et -1 V/ECS. Le pic anodique observé lors du balayage retour correspond à la dissolution du cadmium déposé lors du balayage aller.

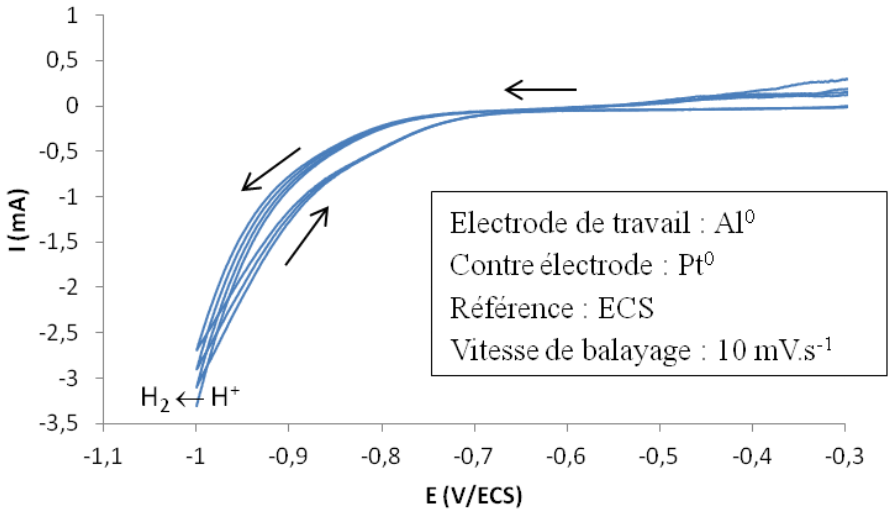


Figure 58 : voltampérogramme de l'électrodéposition du nickel en présence d'acide sulfurique

Le voltampérogramme du nickel dans ce même domaine de potentiel (Figure 58) ne montre aucun pic de déposition du nickel métal ou d'oxydation de ce dernier.

Thermodynamiquement, la déposition de nickel devrait être observée dans ce domaine. Toutefois, elle est fortement inhibée (cf. Chapitre I) et est généralement conduite dans d'autres milieux tampons, et parfois complexants.

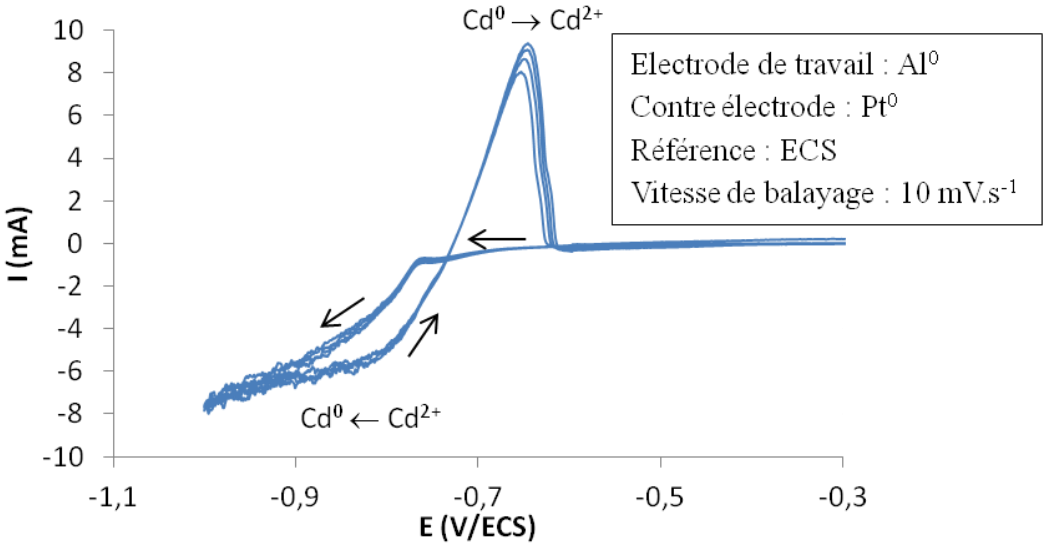


Figure 59 : voltampérogramme de l'électrodéposition du cadmium et du nickel en présence d'acide sulfurique

Sur le voltampérogramme (Figure 59) du mélange Ni^{2+} Cd^{2+}, on peut constater que, dans ces conditions opératoires, seul le cadmium se dépose.

B. Détermination de la densité de courant optimale

L'objectif de cette étude est de déterminer la densité de courant optimale pour obtenir un dépôt de cadmium couvrant, uniforme et adhérent à la cathode. La formation de dendrites est à éviter car, lors de l'utilisation de la cellule avec un séparateur, les dendrites pourraient atteindre voire traverser le séparateur empêchant ainsi la séparation du cadmium du déchet.

Pour une composition de solution donnée et indépendamment des conditions de circulation de la solution électrolytique, la déposition de cadmium peut être étudiée à différentes densités de courant et ce en une seule expérience dans une cellule de Hull [88, 89, 109].

1. Etude morphologique du dépôt de cadmium en cellule de Hull

a. Electrolyte étudié

L'influence de la densité de courant sur l'électrodéposition du cadmium (0,53 mole.L^{-1}, 60 g.L^{-1}) en milieu acide sulfurique (0,05 mole.L^{-1}) a été étudiée. La concentration en cadmium dans l'électrolyte synthétique est représentative de la concentration la plus élevée d'un lixiviat industriel d'accumulateur Ni-Cd (cf. Tableau VI chapitre I).

b. Montage et principe

La cellule de Hull, schématisée Figure 60 est constituée d'une cuve trapézoïdale en PVC d'un volume utile de 267 cm^3. La cathode, en aluminium, présente une longueur de 9,95 cm, une hauteur de 6,5 cm et une hauteur immergée dans l'électrolyte de 4,9 cm et est placée sur le côté BC. L'anode, quant à elle, est une plaque de plomb placée sur le côté AD. Les deux électrodes sont reliées à une alimentation stabilisée.

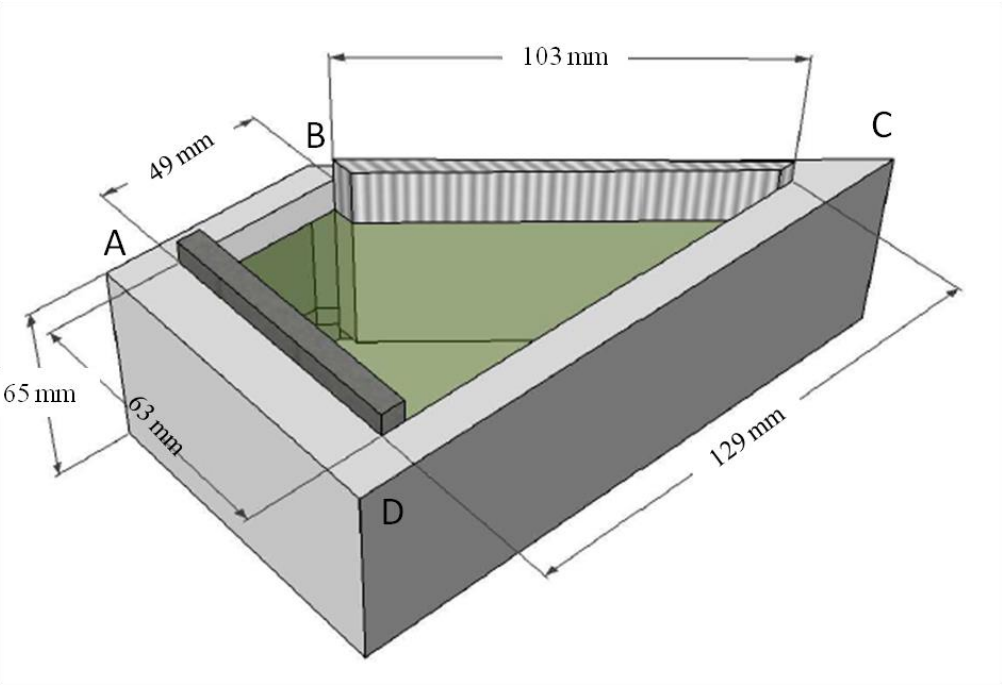


Figure 60 : représentation schématique de la cellule de Hull

L'évolution de la densité de courant varie selon la formule de Rousselot présentée ci-dessous et est fonction de la distance entre les deux électrodes :

$$J = I\ (428 - 420 \log x) \qquad (61)$$

avec J : la densité de courant, en $A.m^{-2}$

I : l'intensité appliquée, en A,

x : la distance, en cm, entre B et la zone de dépôt sélectionnée.

La cellule de Hull permet d'obtenir une distribution importante de courants primaires et d'étudier ainsi rapidement l'effet d'une grande variation de densité de courant, mais ne permet pas un contrôle précis de l'hydrodynamique [110].

L'intensité appliquée pour réaliser cette étude était de 1,9 A, de façon à ce que la zone centrale de la cathode se situe à une densité de courant de 250 $A.m^{-2}$. La durée de l'expérimentation

était de quinze minutes pour avoir une quantité suffisante de dépôt sur l'intégralité de la cathode. La Figure 61 présente la zone d'observation du dépôt.

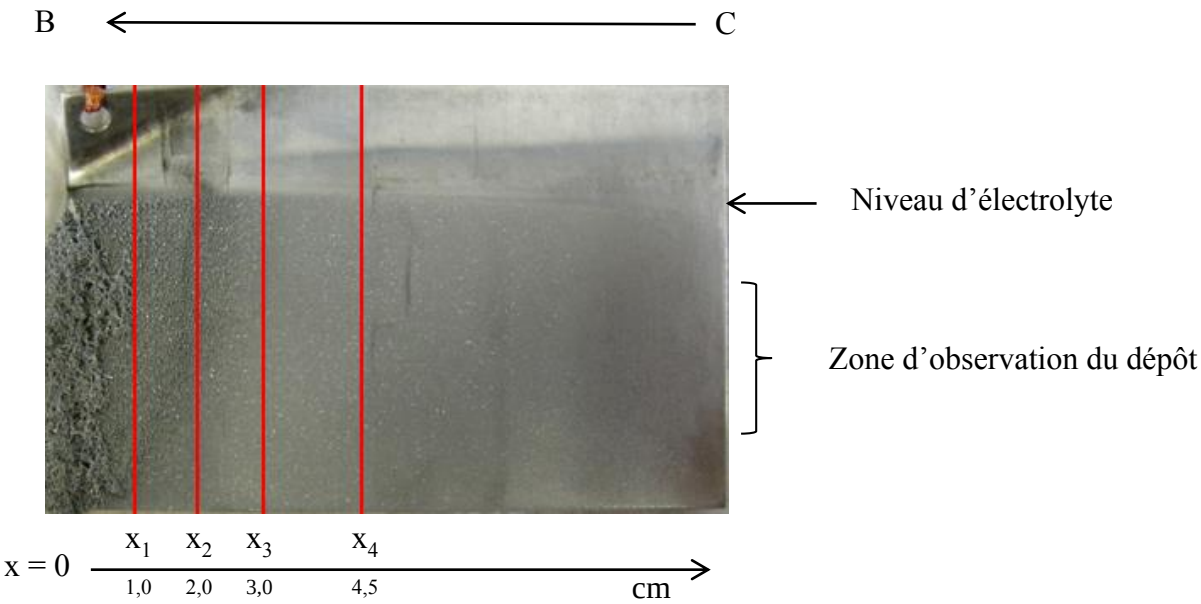


Figure 61 : vue globale de la cathode après électrodéposition

c. Résultats et discussion

Un examen visuel de la cathode a été réalisé dans le but de vérifier l'aspect du dépôt obtenu après quinze minutes d'électrolyse en considérant les 5 zones présentées Figure 61.

Pour une densité de courant supérieure à 660 $A.m^{-2}$ ($x < x_1$) le dépôt est fortement dendritique. Entre 490 et 660 $A.m^{-2}$, c'est-à-dire pour x compris entre x_1 et x_2 le dépôt présente un aspect de « chou-fleur ». Le dépôt est couvrant lorsque la densité de courant est comprise entre 280 et 420 $A.m^{-2}$ (densité moyenne de 350 $A.m^{-2}$), pour x compris entre x_3 et x_4. Par contre, pour une densité de courant inférieure à 50 $A.m^{-2}$, la surface semble ne pas être couverte par un dépôt métallique. Quelle que soit la densité de courant appliquée, le dépôt est peu adhérent. La densité de courant optimale de déposition du cadmium avec une morphologie régulière se situe donc entre 280 et 420 $A.m^{-2}$.

Freitas et *al.*[29] expliquent que pour de faibles densités de courant, le dépôt croît perpendiculairement à la surface de la cathode. Ceci entrainant une grande microporosité dans les cristaux de cadmium et une grande macroporosité entre les agglomérats du dépôt. Pour de fortes

densités de courant, les nucléi croissent parallèlement à la surface de l'électrode. Ainsi, la microporosité des cristaux ainsi que la macroporosité entre les agglomérats diminuent.
Safarzadeh et *al*. [80] ont également étudié l'électrodéposition du cadmium. Pour cela, ils ont utilisé un électrolyte contenant 120 $g.L^{-1}$ de cadmium et les expériences d'électrodéposition ont duré 6 heures. Ils ont montré que le dépôt est fragile pour une densité de courant de 50 $A.m^{-2}$. A 80 $A.m^{-2}$, la surface du dépôt est plane mais lorsque la densité de courant est plus élevée, le dépôt présente des dendrites.

Dans notre étude, les dendrites n'apparaissent qu'à partir d'une densité de courant supérieure à 490 Am^{-2}. Cependant, la durée de leurs expérimentations est bien plus élevée que la nôtre. A savoir, qu'il est plus facile d'obtenir un dépôt lisse pour une durée d'électrodéposition plus courte puisque l'épaisseur du dépôt sera plus faible.

2. *Rendement faradique de dépôt du cadmium*

L'estimation de la quantité de cadmium déposée a été réalisée pour une densité de courant de 350 $A.m^{-2}$ (densité de courant moyenne déterminée en cellule de Hull), ainsi que pour deux densités de courant voisines de 300 $A.m^{-2}$ et 400 $A.m^{-2}$, dans le but de déterminer le rendement faradique. Les expériences ont été répétées trois fois pour chaque densité de courant.

a. *Montage expérimental*

L'étude a été réalisée avec la même solution électrolytique qu'en cellule de Hull ($[Cd^{2+}]$: 0,53 $mole.L^{-1}$ et $[H_2SO_4]$ = 0,05 $mole.L^{-1}$). L'électrodéposition a été effectuée dans une cellule en teflon contenant dans sa partie inférieure une cathode sous la forme d'un disque en aluminium d'une surface de 1,767 cm². La solution était agitée à l'aide d'un barreau aimanté. La contre-électrode était une électrode de platine plongée dans l'électrolyte. La durée des expériences était calculée afin d'avoir un dépôt de 10 µm d'épaisseur en considérant un rendement faradique de 100 %. La durée des expériences (en secondes) est calculée de la manière suivante :

sachant que, $$nCd^0 = \frac{e_{dépôt} \times S_{dépôt} \times \rho_{Cd}}{M_{Cd}} \quad (62)$$

et que, $$Q = n_{e^-} \times F = I \times t \quad (63)$$

alors $$t = \frac{2n_{Cd} \times F}{J \times S_{dépôt}} \quad (64)$$

avec $e_{dépôt}$, l'épaisseur du dépôt en m

$S_{dépôt}$, la surface du dépôt en m^2

ρ_{Cd}, la masse volumique du cadmium : 8690 $kg.m^{-3}$

n_{e-}, le nombre de moles d'électrons mis en jeu dans la réaction

J, la densité de courant en $A.m^{-2}$

Le Tableau XIX présente la durée théorique des expériences pour chaque densité de courant utilisée.

Densité de courant J ($A.m^{-2}$)	300	350	400
Durée de l'expérience	8 min et 15 s	7 min et 5 s	6 min et 11 s

Tableau XIX : durée des électrodépositions pour une épaisseur théorique de dépôt de 10 µm

b. Résultats et discussion

Le Tableau XX présente les rendements faradiques de déposition du cadmium pour chaque densité de courant étudiée. Le rendement faradique R_f se calcule de la manière suivante :

$$R_f = \frac{masse_{(Cd^0)réellement\ déposé}}{masse_{(Cd^0)théoriquement\ déposé}} \times 100 \quad (65)$$

$$R_f = masse_{(Cd^0)réellement\ déposé} \times \frac{2 \times F}{I \times t \times M} \times 100 \quad (66)$$

avec la masse de cadmium réellement déposée obtenue par pesée après lavage et séchage du dépôt.

Densité de courant ($A.m^{-2}$)	300	350	400
Rendement faradique (%)	100,2 ± 0,2	98,9 ± 1,0	98,4 ± 0,7

Tableau XX : rendements faradiques de déposition du cadmium

Les rendements faradiques de déposition pour les trois densités de courant avoisinent les 100 %.

3. *Bilan*

L'étude morphologique en cellule de Hull montre que, pour des densités de courant élevées, c'est-à-dire comprises entre 490 et plus de 660 $A.m^{-2}$, le dépôt de cadmium est dendritique. Pour une densité de courant comprise entre 280 et 420 $A.m^{-2}$, il est couvrant et non dendritique. Nous avons donc choisi une densité de courant de 350 $A.m^{-2}$ pour réaliser les opérations d'E/E.

C. Influence de la concentration en protons

L'objectif de cette étude est de déterminer la concentration en acide sulfurique permettant d'obtenir un dépôt couvrant, uniforme et non dendritique, et ce avec un rendement faradique le plus élevé possible.

Cette étude a été réalisée en cellule d'électrolixiviation/électrodéposition sans séparateur à partir d'une solution synthétique contenant du cadmium et trois concentrations en acide sulfurique.

Safarzadeh et *al*. [80] ont également étudié l'influence de la concentration en acide sur l'électrodéposition du cadmium mais à une densité de courant de 80 $A.m^{-2}$. Ils ont mis en évidence que l'augmentation de la concentration en acide sulfurique jusqu'à 1 $mole.L^{-1}$ permet d'améliorer le rendement faradique de 90 à 98 %. Lorsque la concentration est supérieure, le rendement faradique diminue dû à la réduction préférentielle des protons à la cathode.

1. *Matériel et méthodes*

a. *Montage et électrolyte*

La cellule d'électrolixiviation/électrodéposition décrite dans le chapitre II a été montée sans séparateur physique. L'anode utilisée était une électrode de titane platiné et la cathode était une plaque d'aluminium, les deux possédant une surface utile de 52 cm² (aire d'une face). Les potentiels aux électrodes ont été mesurés par rapport à des électrodes de références Ag/AgCl. Les deux électrodes étaient reliées à une alimentation stabilisée permettant d'imposer une intensité comprise entre 0 et 3 A (XHR 100-10 DC power supply 0-100V, 0-10A). Un multimètre (Keithley 2700 multimeter) relié à un ordinateur a permis de faire l'acquisition des données (tension de cellule et potentiel aux électrodes), avec le logiciel d'acquisition Intergra Up et Running ®.

Trois solutions électrolytiques ont été préparées à partir de sulfate de cadmium et d'acide sulfurique concentré. Le Tableau XXI présente la composition des électrolytes pour chaque expérience.

Expérience	**Cd^{2+}**		**H^{+}**	
	Concentration ($mole.L^{-1}$)	**Quantité de matière (mole)**	**Concentration ($mole.L^{-1}$)**	**Quantité de matière (mole)**
1	0,20	0,062	0,20	0,062
2			1,60	0,496
3			3,00	0,930

Tableau XXI : composition des solutions d'électrodéposition en cellule sans séparateur

Dans la cellule ont été introduits 310 mL d'électrolyte. Le brassage de la solution était assuré par circulation au moyen d'une pompe péristaltique (débit : $0,9 L.min^{-1}$). Chaque expérience a duré deux heures à une densité de courant de $350 A.m^{-2}$, soit une intensité imposée de 1,83A.

b. Suivi des concentrations

Pour connaître l'évolution des concentrations en ions cadmium et en protons en fonction du temps, des prélèvements de 200 µL de solution ont été effectués à l'aide d'une micropipette

(Biohit, 100 µL-1000 µL). Les concentrations en cations Cd^{2+} et en protons ont été déterminées pour chaque prélèvement selon les protocoles suivants :

- dosage des protons : dosage volumétrique avec suivi pH-métrique avec une solution de soude (0,1 mole.L^{-1}) à l'aide d'un titrateur automatique Titrando 907 et le logiciel Tiamo pour l'acquisition des données
- dosage des cations Cd^{2+} : après avoir procédé au dosage des protons, la solution est acidifiée par de l'acide chlorhydrique à 6 mol.L^{-1} puis mise en fiole de 100 mL avant d'être diluée et dosée par spectrométrie d'absorption atomique.

c. Procédure expérimentale en fin d'expérience

A la fin de l'expérience, un prélèvement de 200 µL a été effectué pour déterminer la concentration finale en cations Cd^{2+} et en protons. L'électrolyte a ensuite été filtré sur membrane en acétate de cellulose pour récupérer les particules du dépôt éventuellement tombées au fond de la cellule.

Le dépôt obtenu a été récupéré en grattant la cathode à l'aide d'une spatule avant d'être lavé par repulpage dans de l'eau permutée. Puis, après séchage à 60 °C sous vide pendant 24 heures, le dépôt a été caractérisé par diffraction des rayons X.

Enfin, le dépôt et les particules de Cd^0 tombés dans la cellule ont été dissous par une solution d'acide nitrique 7 N. La solution obtenue a ensuite été dosée par spectrométrie d'absorption atomique pour déterminer le taux de déposition du cadmium et le rendement faradique.

2. Résultats et discussion

Le Tableau XXII présente les résultats obtenus pour chaque expérience : rendement faradique, taux de dépôt et composition des électrolytes finaux. Le taux de déposition correspond à la quantité de cadmium réduit à la cathode par rapport à la quantité totale initialement introduite dans la cellule.

$$Taux\ de\ déposition = \frac{n_{(Cd^0)déposé}}{n_{(Cd^{2+})\ total\ initialement\ introduit}} \times 100 \qquad (67)$$

Expérience	$[Cd^{2+}]$ intial (mole.L^{-1})	$[H^+]$ initial (mole.L^{-1})	mCd^0 (g)	Taux de déposition (%)	Rf (%)	Composition électrolyte final (mole.L^{-1})
1	0,2	0,2	5,26	75,5	68,5	$[Cd^{2+}]=5,10.10^{-2}$ $[H^+]= 0,5$
2		1,6	6,58	94,5	85,8	$[Cd^{2+}]=1,15.10^{-2}$ $[H^+]= 2,0$
3		3	6,85	98,4	89,3	$[Cd^{2+}]= 3,51.10^{-3}$ $[H^+]= 3,4$

Tableau XXII : résultats obtenus en cellule pour $[H^+]$ = 0,2 ; 1,6 et 3 mol.L^{-1}

Les taux de dépôt pour des concentrations en protons élevées, 1,6 et 3 mole.L^{-1} sont supérieurs ou égaux à 94,5 % avec des rendements faradiques supérieurs à 85 %. Concernant l'électrodéposition du cadmium en présence de 0,2 mole.L^{-1} de protons, le taux de dépôt est seulement de 75,5 % avec un rendement faradique de 68,5%. Ces phénomènes ont également été observés par Safarzadeh et *al* [80]. La Figure 62 présente l'évolution des rendements faradiques de dépôt du cadmium pour les différentes concentrations en H^+.

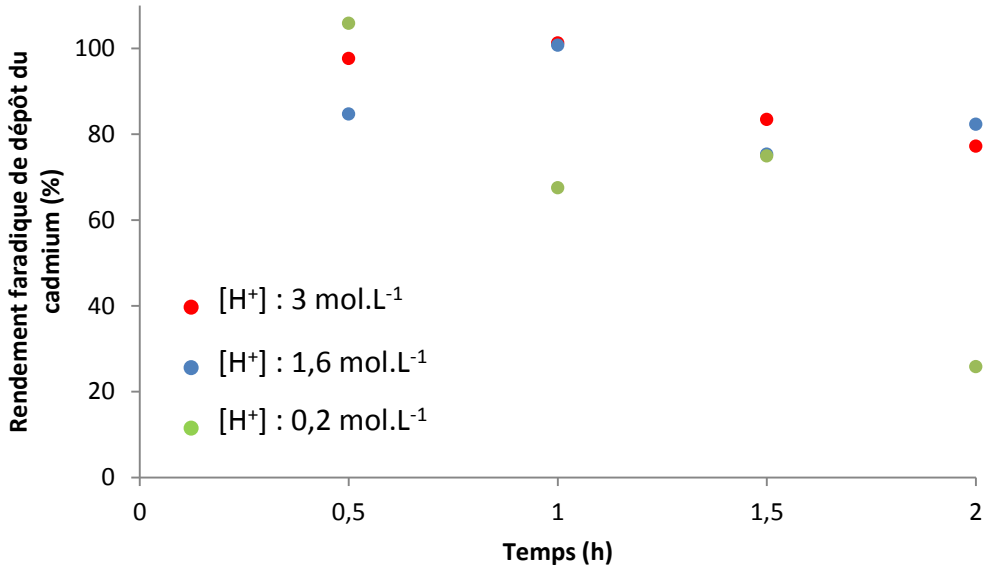


Figure 62 : évolution des rendements faradiques de déposition du cadmium au cours du temps pour les différentes concentrations en H^+

Les rendements faradiques calculés pour des concentrations en H^+ élevées (1,6 et 3 mole.L^{-1}) sont compris entre 80 et 100 % tout au long de l'expérience. Alors que pour une concentration de 0,2 mole.L^{-1} en protons, le rendement faradique diminue au cours du temps pour atteindre environ 25 % en fin d'expérience. Ceci signifie qu'il y a d'avantage de protons qui se sont réduits à la cathode pour une concentration en H^+ de 0,2 mole.L^{-1}.

On peut également comparer la morphologie des dépôts (Figure 63) qui est semblable pour une concentration en protons de 1,6 et 3 mole.L^{-1} mais qui contient des dendrites pour 0,2 mole.L^{-1} de protons. Le dégagement de dihydrogène, supérieur pour une concentration en H^+ de 0,2 mole.L^{-1}, affecte la morphologie du dépôt.

Figure 63a :
pour 0,2 mole.L^{-1} d'H^+

Figure 63b :
pour 1,6 mole.L^{-1} d'H^+

Figure 63c :
pour 3,0 mole.L^{-1} d'H^+

Figure 63 : morphologie des dépôts obtenus pour les trois expériences

Suite à ces observations, une concentration en protons élevée (1,6 ou 3 mole.L^{-1}) est à privilégier pour l'électrodéposition du cadmium, le dépôt étant non dendritique. Une concentration faible en protons (0,2 mole.L^{-1}) entraine une baisse du rendement faradique.

D. Bilan

L'influence de différents paramètres sur l'électrodéposition du cadmium a été étudiée :

- la présence de nickel
- la densité de courant
- la concentration en protons

Les résultats ont montré que la réaction de dépôt du cadmium est sélective en présence de nickel. Le dépôt est dendritique pour des densités de courant élevées et est adhérent et uniforme pour des densités comprises entre 300 et 400 A.m^{-2}. Pour la suite des études, la densité de courant choisie a été fixée à 350 A.m^{-2}.

Une concentration élevée en protons (1,6 et 3,0 mole.L^{-1}) permet d'obtenir des rendements faradiques de déposition élevés compris entre 80 et 100 % tout au long de l'expérience. Pour une

concentration faible en acide (0,2 mole.L^{-1}), le rendement est inférieur à 70 % et l'important dégagement d'hydrogène affecte la morphologie du dépôt.

Dans cette étude, le cadmium était directement présent à l'interface de la cathode facilitant sa déposition. Dans le cadre du traitement envisagé, les cations Cd^{2+} sont issus de la lixiviation de la matière active par les protons électrogénérés à l'anode. Deux protons générés permettront la formation d'un cation Cd^{2+}. La concentration du cadmium dans les compartiments évoluera au cours du temps et il est possible qu'il n'y ait pas toujours suffisamment de cations Cd^{2+} à l'interface de la cathode pour que l'électrodéposition se produise dans les mêmes conditions que les expériences précédentes. Dans la cellule couplant les deux étapes, l'électrolixiviation se produit avant la déposition de cadmium et ainsi, l'apport de Cd^{2+} dans le compartiment cathodique va se faire progressivement, ce qui va affecter l'étape de déposition. Globalement, la production de cadmium métallique sera tributaire de l'étape de lixiviation et la qualité du dépôt pourrait varier aussi au cours du temps.

III. Etude en cellule d'Electrolixiviation /Electrodéposition

L'objectif de cette étude était d'étudier l'électrolixiviation et l'électrodéposition séparément afin de connaître l'étape limitante du procédé. Pour cela, les essais ont été menés sans transfert de cations métalliques entre les deux compartiments.

A. Principe

Pour réaliser cette étude, les compartiments de la cellule d'électrolixiviation et d'électrodéposition sont séparés par une membrane anionique (AMX, Eurodia).

La membrane anionique contient initialement des anions mobile Cl^- . Afin d'éviter la présence des ions chlorure dans la solution et un dégagement de Cl_2 à l'anode, un prétraitement de la membrane est nécessaire. Dans notre cas, la membrane anionique a été conditionnée dans de l'acide sulfurique 1 mole.L^{-1} afin que l'anion mobile soit SO_4^{2-}. La membrane anionique utilisée dont l'épaisseur est comprise entre 0,11 et 0,16 mm présente une résistance électrique comprise entre 2,8 et 5,0 $\Omega.cm^2$ selon la nature de la solution. La Figure 64 rappelle le principe d'une membrane anionique.

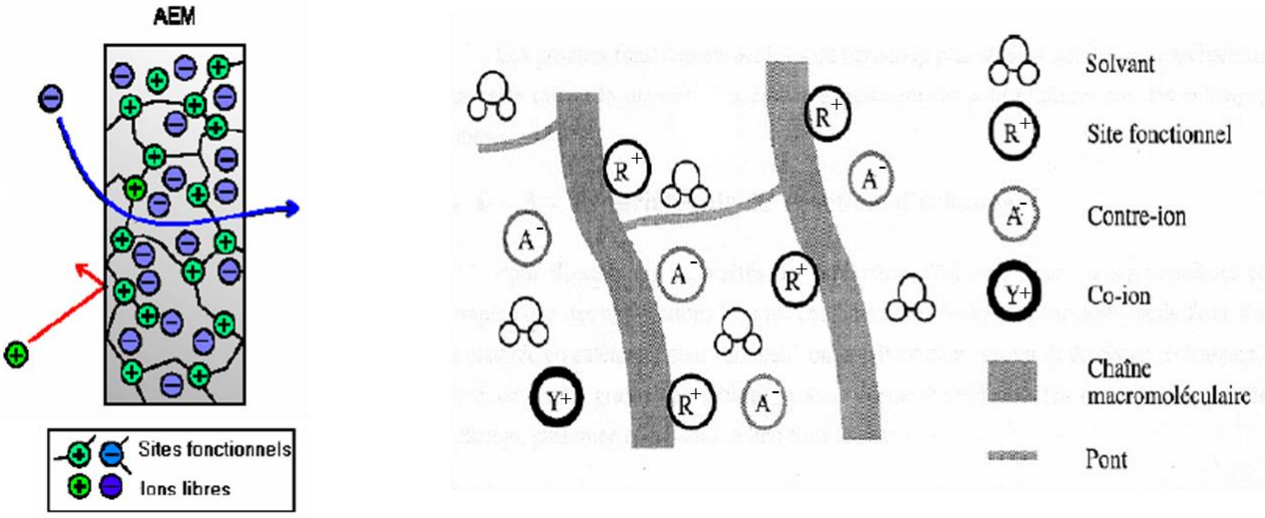


Figure 64 : principe d'une membrane anionique

La Figure 65 présente le principe de fonctionnement de la cellule.

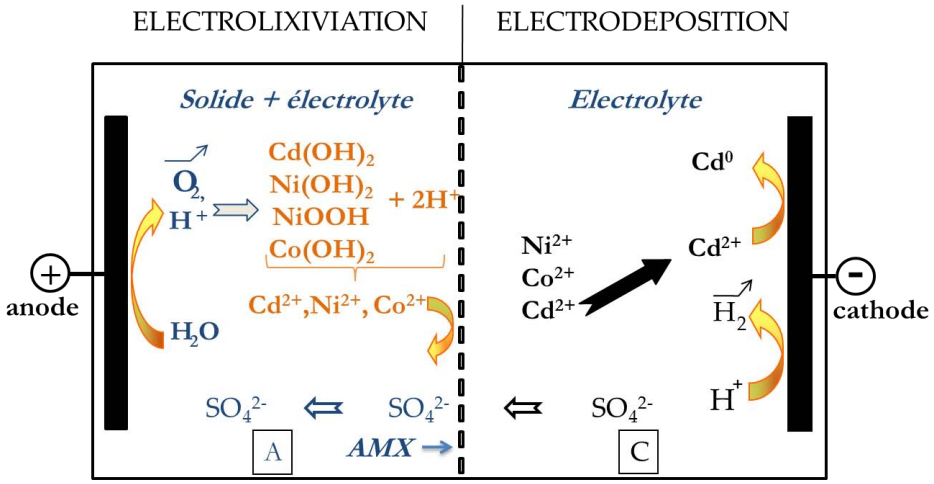


Figure 65 : principe de la cellule lors des études d'Electrolixiviation/Electrodéposition séparées

La matière active reconstituée est introduite dans le compartiment anodique (A). Le compartiment cathodique (C) contient une solution synthétique de nickel, de cobalt et de cadmium.

Les protons générés à l'anode par oxydation de l'eau lixivient la MA. Les cations résultant migrent sous l'influence du champ électrique vers la membrane échangeuse d'anions mais ne peuvent pas la franchir et restent dans l'anolyte tout au long de l'expérience. Les cations Cd^{2+} dans le compartiment cathodique sont réduits en Cd^0 à la cathode. L'utilisation de la membrane anionique permet d'une part de séparer le solide du compartiment cathodique et d'autre part d'empêcher la migration des cations du compartiment anodique vers le compartiment cathodique. Cette technique permet ainsi d'étudier l'électrolixiviation et l'électrodéposition séparément mais en une seule expérience.

B. Matériels et méthodes

1. *Configuration de la cellule*

La cellule utilisée comporte les compartiments anodique (A) muni d'une électrode de titane platiné et cathodique (C) avec une cathode en aluminium. Le brassage du solide dans le compartiment anodique est assuré par une pompe péristaltique à un débit de 0,9 $L.min^{-1}$ et par un mobile d'agitation à pales droites dont le diamètre est de 1,5 cm (315 $trs.min^{-1}$). La solution électrolytique du compartiment cathodique circule grâce à une deuxième pompe péristaltique. Une photographie de la cellule est donnée en Figure 66. Les potentiels aux électrodes, la tension de cellule ainsi que le pH ont été suivis au cours du temps.

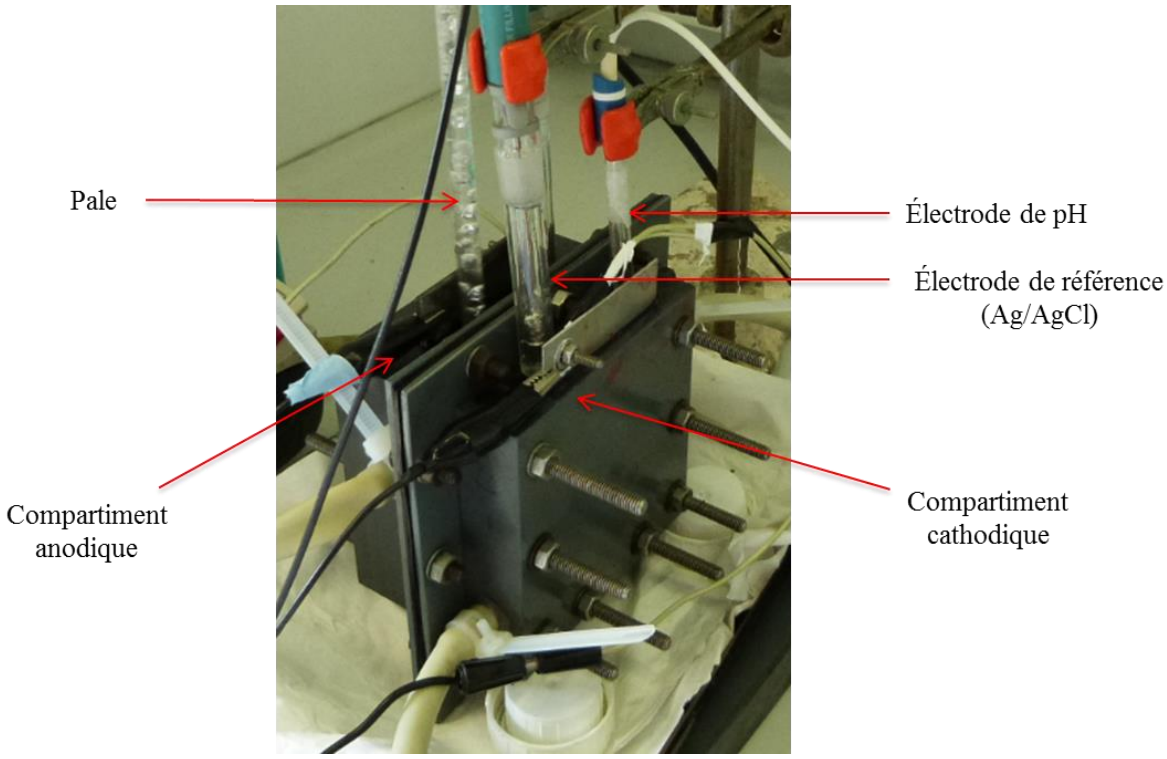


Figure 66 : photographie du montage de la cellule d'Electrolixiviation/Electrodéposition

2. *Composition des électrolytes*

L'anolyte était une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 0,1 $mole.L^{-1}$ (166 mL) et le catholyte, une solution d'H_2SO_4 0,1 $mole.L^{-1}$, de cadmium 1,2 $mole.L^{-1}$, de nickel 0,41 $mole.L^{-1}$ et de cobalt

0,029 mole.L^{-1} (166 mL). 20 g de MA ont été initialement introduits dans le compartiment anodique. La durée de l'expérience devait être suffisamment longue pour que la MA reconstituée soit totalement électrolixiviée, c'est pourquoi la concentration en cadmium dans le compartiment cathodique a été choisie élevée. En effet, le manque de cadmium dans le compartiment cathodique en début d'expérience risquait d'entrainer la réduction des protons, avec pour conséquence la précipitation d'hydroxydes métalliques et donc l'arrêt de l'expérience. Les concentrations en acide sulfurique dans chaque compartiment sont identiques. Le choix d'une concentration faible en acide dans le compartiment anodique évite la lixiviation chimique prématurée de la MA mais assure une conductivité suffisante. La durée expérimentale devait être suffisamment longue pour permettre la solubilisation de tous les hydroxydes métalliques. De plus, pour éviter la réduction des protons et la précipitation d'hydroxydes métalliques, la durée expérimentale a été fixée de manière à ne pas électrodéposer la totalité du cadmium.

3. Procédure expérimentale en cours et en fin d'expérience

Des prélèvements de 200 µL ont été effectués régulièrement dans chaque compartiment de façon à suivre l'évolution des quantités de cadmium, de nickel, de cobalt et de protons au cours du temps.

Le synoptique de la Figure 67 présente le protocole mis en place en fin d'expérience sur le compartiment anodique.

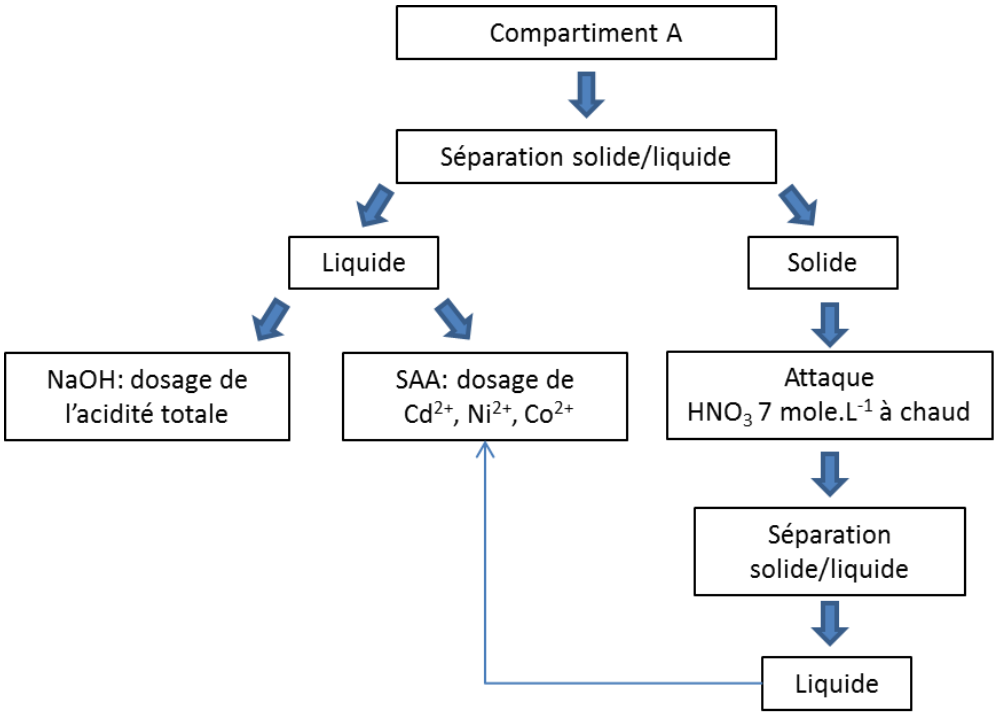


Figure 67 : protocole d'analyse du compartiment anodique

Ce protocole est également valable pour le compartiment cathodique, toutefois il n'y a pas de séparation solide/ liquide après l'attaque du dépôt par l'acide nitrique car la totalité du solide est solubilisée. Il est ainsi possible de calculer les rendements de lixiviation et faradique, le taux de déposition et la pureté du dépôt.

C. Résultats et discussions

1. Evolution des quantités de matière au cours du temps

Les prélèvements ont été effectués toutes les trente minutes afin de calculer la quantité de cadmium, de nickel et de cobalt électrolixiviée et électrodéposée. De la même façon, la quantité de protons électrogénérés dans le compartiment anodique et la quantité de protons réduits dans le compartiment cathodique ont pu être déterminées. La nature particulière du séparateur qui s'oppose à tout transfert de cations métalliques facilite l'interprétation des données. Il est préférable de présenter les évolutions en nombre de mole qu'en concentration car les volumes initiaux de l'anolyte et du catholyte sont différents. De plus, il y a une perte en volume par effet Joule au cours du temps. La quantité de cations métalliques M^{2+} électrolixiviée est directement obtenue par:

$$\Delta n_{électrolixivié} t_i = n_{prélèvement}\ t_i \quad (68)$$

Par contre, la quantité de cadmium électrodéposé, est égale à :

$$\Delta n_{électrodéposé} t_i = n_{prélèvement} t_0 - n_{prélèvement} t_i \quad (69)$$

avec $\Delta n_{électrolixivié} t_i$, la quantité de matière de l'élément électrolixivié au temps i

$n_{prélèvement}\ t_i$, la quantité de matière présente dans le compartiment au temps i

$\Delta n_{électrodéposé} t_i$, la quantité de matière de l'élément électrodéposé au temps i

$n_{prélèvement} t_0$, la quantité de matière initialement présente dans le compartiment

En fin d'expérience, un bilan des H^+ est réalisé afin de valider les résultats obtenus. Pour cela, les nombres de moles de H^+ après dosage des solutions en fin d'expérience dans chaque compartiment sont comparés aux nombres de moles calculées de la manière suivante :

$$n(H^+)_{\text{final théorique}} = n(H^+)_{\text{initial}} + n(H^+)_{\text{produit}} - n(H^+)_{\text{réduit}} \quad (70)$$

avec $n(H^+)_{initial}$: le nombre de moles de H^+ initialement introduit dans la cellule,

$n(H^+)_{produit}$: le nombre de moles de H^+ générés à l'anode donné par la relation $\frac{I \times t}{F}$

$n(H^+)$ réduit : le nombre de moles de H^+ réduits à la cathode donné par la relation $\frac{I \times t}{F} - 2 \times n_{(Cd^{2+})réduit}$ (puisque la quantité d'électricité qui n'est pas utilisée pour réduire Cd^{2+} est consommée par la réduction des protons)

Ce bilan est fait après chaque expérience en cellule d'Electrolixiviation/Electrodéposition.

Les évolutions des quantités de matière du compartiment anodique sont représentées en Figure 68 et celles du compartiment cathodique en Figure 69.

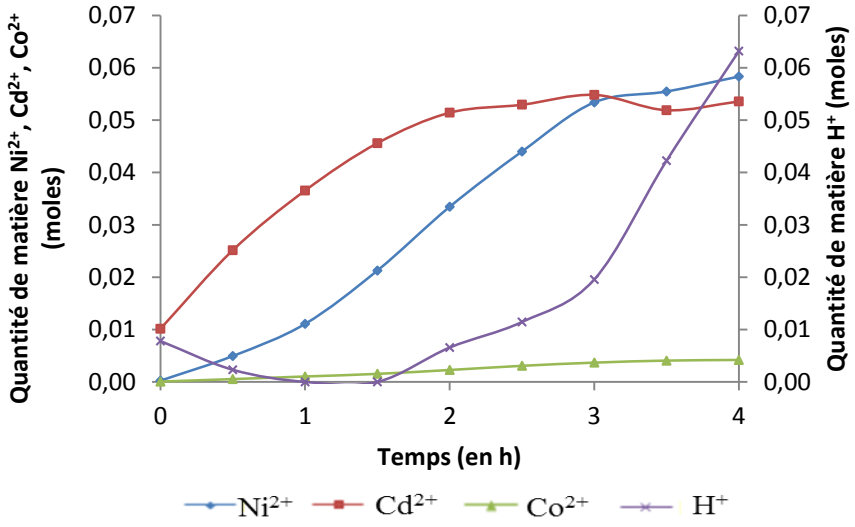


Figure 68 : évolution des quantités de matière dans le compartiment anodique

D'une manière générale, les nombres de moles de cadmium, de nickel et de cobalt augmentent dans le compartiment anodique. A t_0, la quantité de cadmium Cd^{2+} est déjà de $1{,}02.10^{-2}$ moles, l'hydroxyde de cadmium a réagi très rapidement avec les protons initialement présents dans le compartiment anodique (cf. I). La quantité de cadmium augmente jusqu'à atteindre un palier aux alentours de deux heures d'expérience.

A partir de 1h30 d'expérience, la quantité en protons commence à augmenter, ils ne sont plus totalement consommés par la lixiviation des hydroxydes même si on constate que celle du nickel n'est pas terminée. La réaction de lixiviation du nickel a une cinétique plus lente que celle du cadmium (cf. I.A.3).

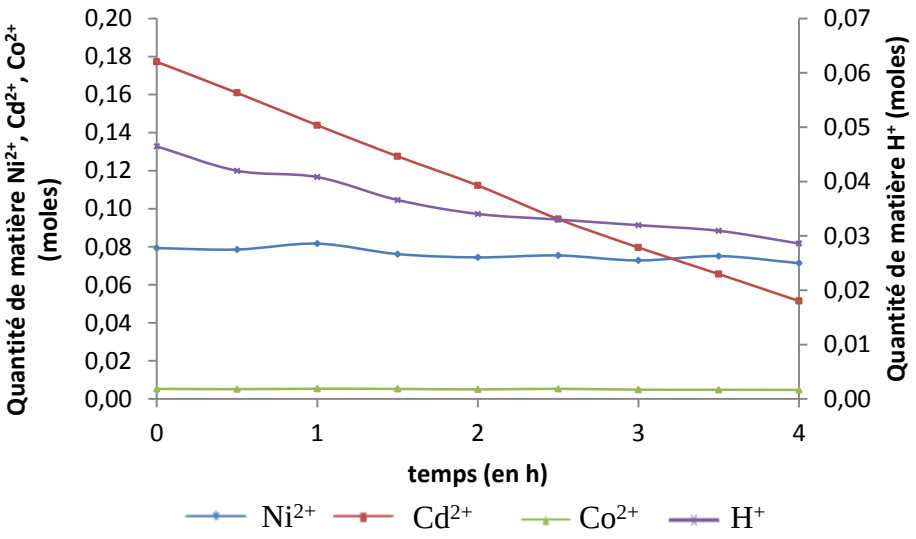


Figure 69 : évolution des quantités de matière dans le compartiment cathodique

Dans le compartiment cathodique, on constate que la quantité de cadmium décroît de façon linéaire. Les nombres de moles de nickel et de cobalt n'évoluent pas au cours de l'expérience. La quantité de protons diminue légèrement au cours du temps. Le rendement faradique de déposition du cadmium s'élève à 90 % en fin d'expérience. Le dépôt est composé à 99,8 % de cadmium. Il contient 0,2 % de nickel qui résulte du piégeage de l'électrolyte dans les pores du dépôt [32].

Afin de connaître l'étape limitante du procédé, les évolutions sur les deux premières heures et demie de la quantité de matière de Cd^{2+} produite dans le compartiment anodique et celle électrodéposée dans le compartiment cathodique sont superposées à la Figure 70.

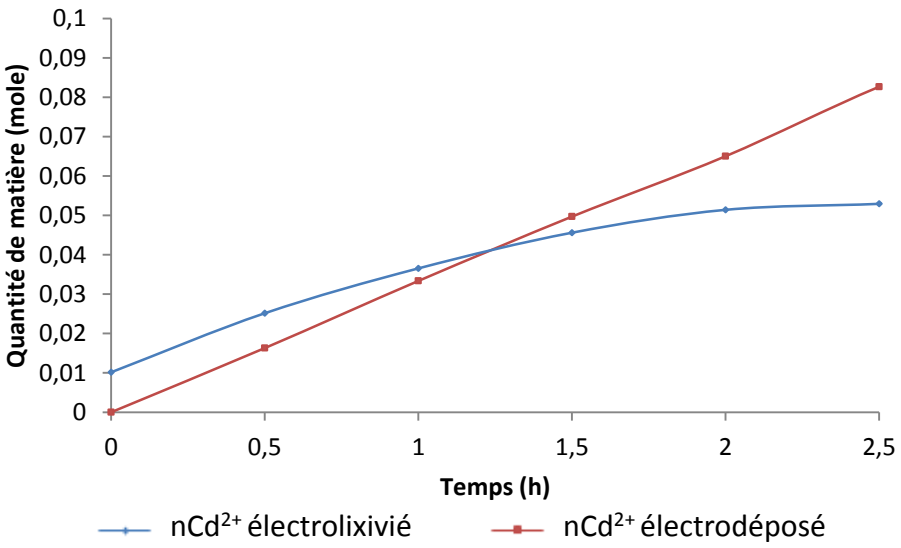


Figure 70 : évolutions des quantités de matière de Cd^{2+} électrolixiviée et électrodéposée

La quantité de matière électrolixiviée pendant la première heure est supérieure à celle électrodéposée, ceci étant dû en partie à la présence initiale de protons dans l'anolyte. Ensuite, la quantité de Cd^{2+} électrodéposée est supérieure à celle électrolixiviée. On peut en conclure que l'électrolixiviation est l'étape limitante. En effet, on a constaté dans la partie B de ce chapitre que la cinétique de lixiviation de l'hydroxyde de cadmium dépend de la concentration en protons. Lorsque la concentration diminue, la vitesse de lixiviation décroit également. En cellule d'E/E, la quantité de protons est toujours en défaut.

2. *Rendements d'électrolixiviation*

Pour connaître l'efficacité de l'étape d'électrolixiviation, les rendements ont été calculés pour chaque prélèvement et leur évolution en fonction du temps est présentée sur la Figure 71.

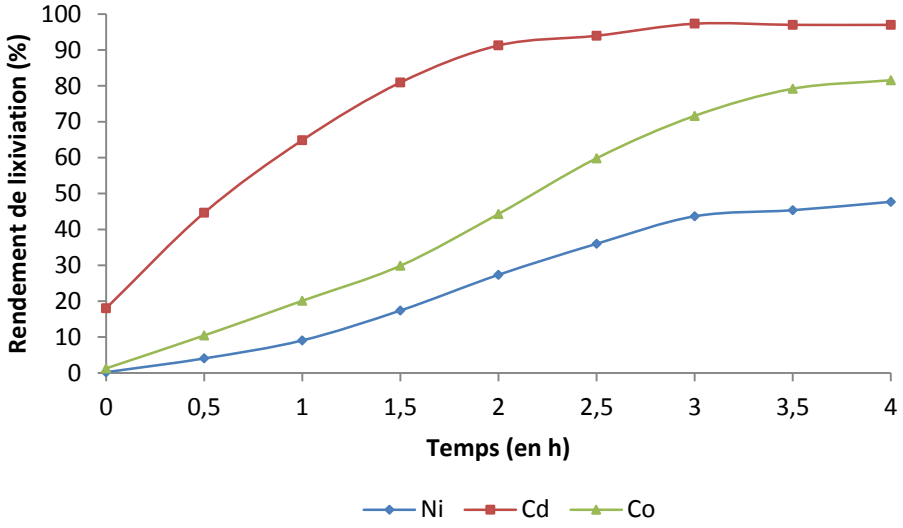


Figure 71 : évolution des rendements de lixiviation au cours du temps

La majorité du cadmium (91 %) présent dans le compartiment anodique est lixivié pendant les deux premières heures. Après cette période, la lixiviation du cadmium est plus lente pour atteindre un rendement de 97 % en fin d'expérience. A t = 2 heures, les rendements de lixiviation des hydroxydes de cobalt et de nickel atteignent respectivement 44 et 27 %. Ces valeurs sont de 82 et 48 % après 4 heures d'expérience. Rappelons que la cinétique de lixiviation du cadmium est plus rapide que celle du cobalt et du nickel, quelle que soit la concentration en protons. De plus, dans ces conditions d'acidité, le nickel métal ne se solubilise pas car il est passivé et seul l'hydroxyde de nickel, qui représente 58,5% du nickel total peut être dissous. Ainsi, 82 % de $Ni(OH)_2$ est solubilisé après 4 heures d'expérience.

La composition élémentaire du solide résiduel est donnée dans le Tableau XXIII . La masse du solide résiduel est de 3,7 g avec une perte en masse de 81,5%.

Cd	Ni	Co	C
3,1	88,1	1,0	4,9

Tableau XXIII : composition du solide résiduel après 4 h d'électrolixiviation (% massique)

Le solide résiduel contient encore des hydroxydes de cadmium, de nickel et de cobalt.

3. Tension de cellule et potentiels aux électrodes

La Figure 72 présente l'évolution de l'intensité appliquée, la tension de cellule et les potentiels aux électrodes au cours du temps. Ces valeurs sont indicatives car les électrodes de références (Ag/AgCl) n'ont pas pu être placées suffisamment proches de l'anode et de la cathode, engendrant une importante chute ohmique. Cependant, ces valeurs nous donnent des informations quant à l'évolution de la tension de cellule et des potentiels aux électrodes. Cette remarque est également valable pour les prochaines expériences présentées dans ce manuscrit.

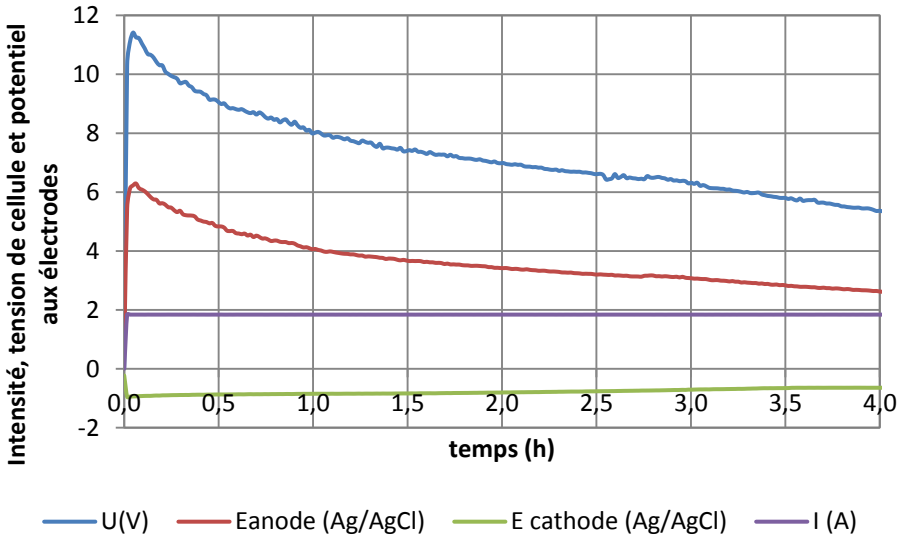


Figure 72 : tension de cellule et potentiels aux électrodes en fonction du temps (avec membrane anionique)

La tension de cellule de 12 V au départ ainsi que le potentiel de l'anode diminuent au cours du temps. Lors de l'électrolixiviation, des cations métalliques et des protons sont générés augmentant la conductivité de la cellule.

De plus, le potentiel de la cathode reste stable au cours de l'expérience signifiant que la réaction à la surface de la cathode reste inchangée : l'électrodéposition du cadmium.

4. *Application du modèle mathématique à l'électrolixiviation*

Le modèle mathématique établi pour la lixiviation chimique présentée dans la première partie de ce chapitre est également valable pour modéliser l'électrolixiviation (Figure 73). Toutefois, il faut tenir compte dans le bilan du flux de protons généré NH_g^+ à l'anode au cours du temps.

La quantité en protons évolue selon l'équation suivante :

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{k_L \pi N d_{p0}^2}{V_L} \sum_i x_{i0} X_i^2 \frac{Da_i}{1+Da_i} C + \frac{NH_g^+}{V_L} \quad \text{avec } NH_g^+ = \frac{I}{F} \tag{71}$$

Cette équation est déduite de l'équation (55) à laquelle on ajoute la quantité de protons produite au cours du temps.

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{6 m_0 k_L}{d_{p0} V_L} X^2 \frac{D_a}{(1+D_a)} C \tag{55}$$

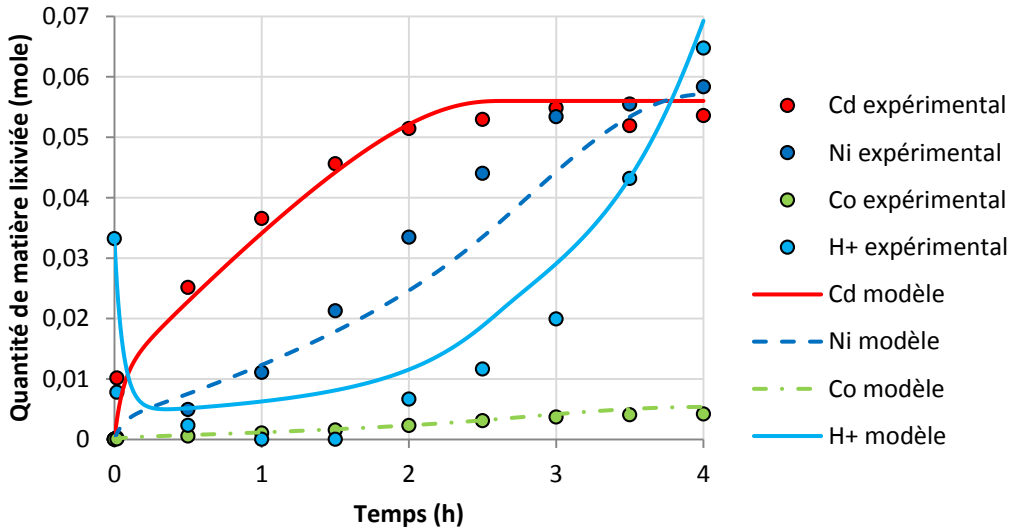


Figure 73 : électrolixiviation de 20 g de matière active reconstituée constituée d'hydroxydes métalliques (Cd, Ni, Co)

L’accord entre la théorie et la pratique a été une nouvelle fois démontré. Le processus de lixiviation reste le même que pour une lixiviation chimique, c’est-à-dire que la cinétique d’électrolixiviation de l’hydroxyde de cadmium est gouvernée par le transfert de masse des protons à la surface du solide et les hydroxydes de nickel et de cobalt réagissent moins rapidement dû certainement à une faible réactivité de surface.

IV. Bilan

Après avoir démontré la sélectivité de l'électrodéposition du cadmium par rapport au nickel, une étude en cellule de Hull a permis de définir la densité de courant pour obtenir un dépôt couvrant, uniforme et non dendritique. Cette densité se situe aux alentours de 350 $A.m^{-2}$.

L'utilisation d'acide sulfurique à 0,75 $mole.L^{-1}$ et 1,6 $mole.L^{-1}$ permet d'obtenir des rendements faradiques de dépôt de cadmium élevés, calculés à 86 % et à 89 % respectivement.

Une étude d'électrolixiviation et d'électrodéposition a été menée au sein de la cellule contenant une membrane échangeuse d'anions. Cette expérience nous a permis d'étudier la cinétique de chaque étape. L'électrolixiviation est l'étape limitante car la quantité de protons est toujours en défaut. Ceci sera d'autant plus marqué en absence de membrane anionique car les H^+ produits à l'anode peuvent migrer à la cathode. Il sera donc nécessaire pour les prochaines expériences d'ensemencer le compartiment cathodique en protons et/ou en cadmium afin de palier des problèmes de baisse de pH et donc de précipitation.

La modélisation mathématique de l'électrolixiviation montre que les processus de lixiviation des hydroxydes métalliques sont les mêmes que pour la lixiviation chimique. La cinétique d'électrolixiviation de l'hydroxyde de cadmium est gouvernée par le transfert de matière des protons. Les hydroxydes de nickel et de cobalt ont une cinétique de lixiviation plus lente due probablement à une plus faible réactivité de surface des particules.

Chapitre 5 : Couplage Electrolixiviation/ Electrodéposition

I. Traitement par Electrolixiviation/Electrodéposition de la matière active reconstituée

A. Principe

Afin de récupérer le cadmium présent dans la MA reconstituée par Electrolixiviation/Electrodéposition, la cellule a été équipée d'une toile de filtre presse perméable aux ions placée entre les compartiments anodique et cathodique. La Figure 74 rappelle le principe du traitement.

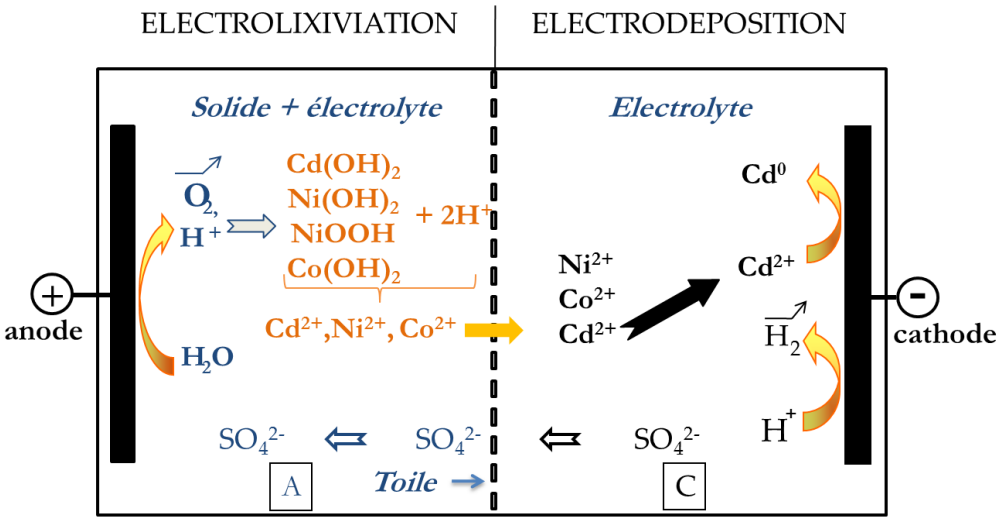


Figure 74 : principe de traitement de la matière active reconstituée par électrolixiviation/électrodéposition

Dans le compartiment anodique, les hydroxydes et l'oxyhydroxyde métallique sont lixiviés par les protons électrogénérés à l'anode. Les cations métalliques (Ni^{2+}, Cd^{2+} et Co^{2+}) résultant migrent vers le compartiment cathodique. Les ions Cd^{2+} se réduisent sélectivement à la cathode.
Les objectifs de ce procédé sont de récupérer :

- dans le compartiment anodique, un solide résiduel ne contenant plus que du nickel et du carbone
- des électrolytes riches en nickel et appauvris en cadmium pour précipiter $Ni(OH)_2$ avec une pureté élevée
- un dépôt de cadmium de haute pureté

B. Protocole opératoire

La configuration de la cellule reste inchangée par rapport à l'étude d'E/E du chapitre 4, seul le séparateur est différent.

Le choix de celui-ci s'est porté sur une toile de filtre presse PP236 (Mortelecque). Elle a été choisie suite aux travaux effectués au laboratoire par Pascaline Guillaume [89] durant sa thèse. En effet, elle a étudié la perméabilité face aux particules solides de 9 toiles ainsi que leur résistance électrique. La toile PP236 s'est avérée être la toile ayant les meilleures caractéristiques pour ces applications. Cette toile d'une épaisseur de 0,69 mm peut résister à des températures allant jusqu'à 100 °C, ce qui est une spécificité essentielle car la température au sein de la cellule peut augmenter jusqu'à 60 °C par effet Joule. Sa perméabilité à l'air est de 8 $L.dm^{-2}.min^{-1}$ à 200 Pa.

Cette expérience a été réalisée pour le traitement de 20 grammes de MA reconstituée. L'anolyte était une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 0,1 $mole.L^{-1}$ (180 mL) et le catholyte (140 mL) une solution d'H_2SO_4 à 1,5 $mole.L^{-1}$ choisie grâce à l'étude de l'Electrolixiviation et de l'Electrodéposition du Ch.4. En effet, les protons se réduisent à la cathode lorsque l'apport de cadmium électrolixivié n'est plus suffisant. Dans le compartiment cathodique, la présence d'une quantité initiale élevée de protons évite ainsi la précipitation d'hydroxydes métalliques. On a pu constater que la cinétique d'électrodéposition du cadmium est toujours plus rapide que celle d'électrolixiviation. De plus, dans ce cas, le cadmium n'est pas initialement présent dans le compartiment cathodique et il faut tenir compte du temps de migration des cations électrolixiviés du compartiment anodique vers le compartiment cathodique.

Le transport des espèces d'un compartiment à l'autre résulte probablement d'une convection forcée à travers la toile, de diffusion (du compartiment le plus concentré vers le plus dilué) et de migration sous l'effet du champ électrique. Dans ce qui suit, l'ensemble de ces phénomènes pourra être désigné sous le terme générique de transport, mais parfois aussi par « migration », même s'il est probable que les deux autres phénomènes puissent avoir aussi une importance notable dans les flux résultants.

En accord avec les essais d'électrodéposition décrits dans le Chapitre 4, nous avons imposé une densité de courant de 350 $A.m^{-2}$ pendant 6 h 30. Théoriquement, si le cadmium était

initialement présent dans le compartiment cathodique, la durée d'électrodéposition des ions Cd^{2+} serait de 2 heures en supposant un rendement faradique de dépôt du cadmium de 100 %.

Le protocole opératoire mis en place pour le suivi en cours d'expérience et l'analyse du solide résiduel et du dépôt en fin de traitement sont les mêmes que ceux mis au point dans le Chapitre 4.

C. Résultats et discussion

1. Evolution des quantités de matière en fonction du temps

L'évolution des quantités de matière de cadmium, de nickel, de cobalt et de protons en fonction du temps dans chaque compartiment est présentée sur les figures 75 et 76.

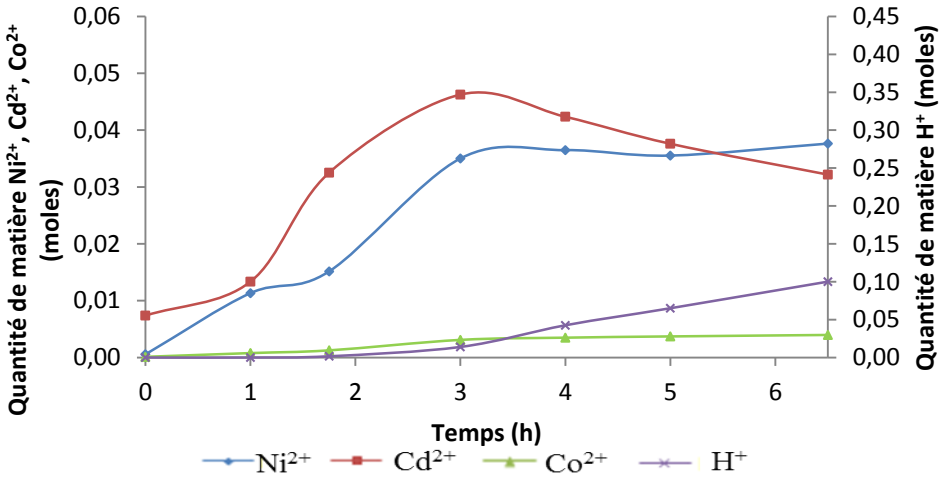


Figure 75 : évolution des quantités de matière dans le compartiment anodique

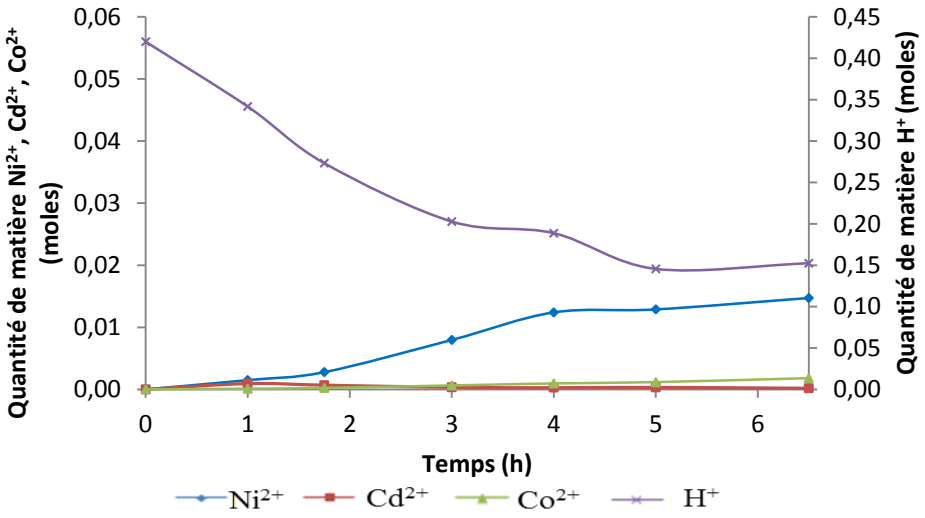


Figure 76 : évolution des quantités de matière dans le compartiment cathodique

a. Dans le compartiment anodique

L'allure des courbes est explicable de la manière suivante : dans un premier temps (de 0 à 3 heures), les nombres de moles de cations métalliques augmentent car les composés $Ni(OH)_2$, NiOOH, $Cd(OH)_2$ et $Co(OH)_2$ sont lixiviés. Une faible quantité de Cd^{2+} migre vers le compartiment cathodique, mais tant que la quantité de $Cd(OH)_2$ disponible est suffisante, la production de Cd^{2+} continue. Ensuite, lorsque l'hydroxyde de cadmium est entièrement solubilisé, on assiste à une diminution du nombre de mole de Cd^{2+}. Les nombres de moles de nickel et de cobalt atteignent un palier au bout de 3 heures d'expérience.

Dans le Chapitre 4, nous avons constaté que la cinétique de lixiviation dépend de la concentration en protons. Plus celle-ci est importante et plus rapidement l'hydroxyde de cadmium est lixivié. En cellule d'Electrolixiviation/Electrodéposition, la lixiviation a lieu en défaut de protons et la cinétique de solubilisation de $Cd(OH)_2$ est beaucoup plus lente.

Les protons produits à l'anode par oxydation de l'eau sont consommés par la lixiviation des hydroxydes durant les trois premières heures d'expérience. Ensuite, leur quantité augmente linéairement.

b. *Dans le compartiment cathodique*

On constate une chute importante de la quantité de protons. Ceci s'explique par une alimentation en cations Cd^{2+} limitée par leur vitesse de production dans le compartiment anodique. Les ions cadmium qui migrent vers le compartiment cathodique sont rapidement électrodéposés et n'apparaissent donc pas en solution. Cette quantité étant faible en début de traitement, une grande partie des H^+ sont alors réduits au cours des trois premières heures. Le transport des ions est très lent au travers de la toile: la lixiviation de l'hydroxyde et le transport de cations vers le compartiment cathodique semblent gouverner le processus global.

2. *Bilan en fin d'expérience*

a. *Compartiment anodique*

- Rendements de lixiviation

Les rendements de lixiviation ont été calculés pour les 3 métaux. Le Tableau XXIV rappelle la spéciation des métaux dans la matière active reconstituée.

	Nickel (% molaire)			**Cadmium (% molaire)**		**Cobalt (% molaire)**
	Ni^0	**$Ni(OH)_2$**	**NiOOH**	**Cd**	**$Cd(OH)_2$**	**$Co(OH)_2$**
Moyenne	39,7	58,5	1,8	0,05	99,95	100
Ecart-type	1,4	1,2	0,3	0,02	0,03	-

Tableau XXIV : spéciation du nickel, du cadmium et du cobalt dans la matière active reconstituée

Le nickel a été lixivié à 44 %. Théoriquement, si la totalité du nickel sous forme d'hydroxyde avait été lixiviée, le rendement de lixiviation serait d'environ 59 %. Le cobalt a été lixivié à 91 % et le cadmium à 94 %. Cette expérience n'a donc pas permis de lixivier l'intégralité des formes solubles de la MA reconstituée. Pourtant, comme nous l'avons constaté, la quantité de protons augmente après 3 heures d'électrolixiviation.

- Composition du solide résiduel

La solubilisation du solide résiduel par l'acide nitrique à chaud permet d'en déterminer la composition élémentaire. En fin d'expérience, la perte en masse du solide est de 79 %. Il pèse 4,2 g et contient 91,3 % de nickel, 6,1 % de cadmium, 0,1 % de cobalt et environ 1 % de carbone. Les particules de carbone sont souvent plus petites et une grande partie d'entre elles reste emprisonnée dans la toile Figure 77.

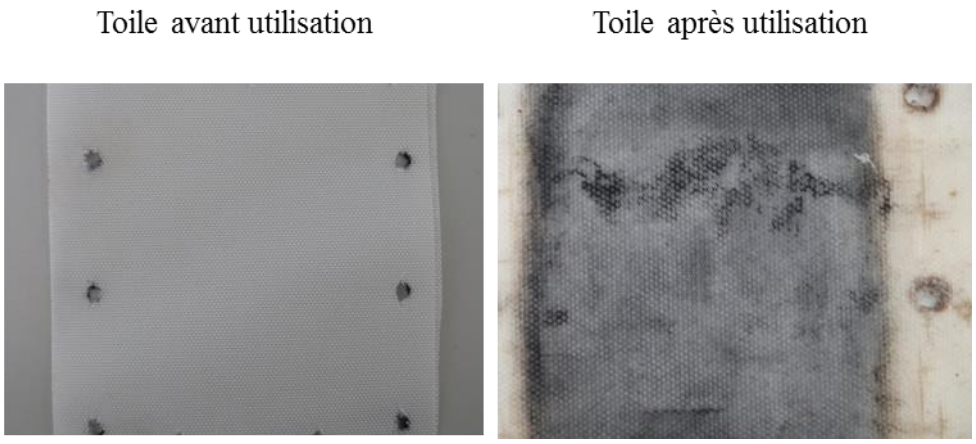


Figure 77 : photographies de la toile PP236 avant et après une expérience d'Electrolixiviation/Electrodéposition

Le cadmium et le cobalt encore présents dans le solide résiduel sont totalement sous la forme d'hydroxydes. Connaissant la spéciation du nickel, on peut par le calcul déterminer la composition de ce solide : il contient 87 % de nickel métal et de 13 % d'hydroxyde de nickel. Cependant, l'analyse par Diffraction des Rayons X (Figure 78) ne met pas en évidence d'hydroxyde de nickel, les raies du nickel métal dont l'intensité est importante masquant celles des hydroxydes présents.

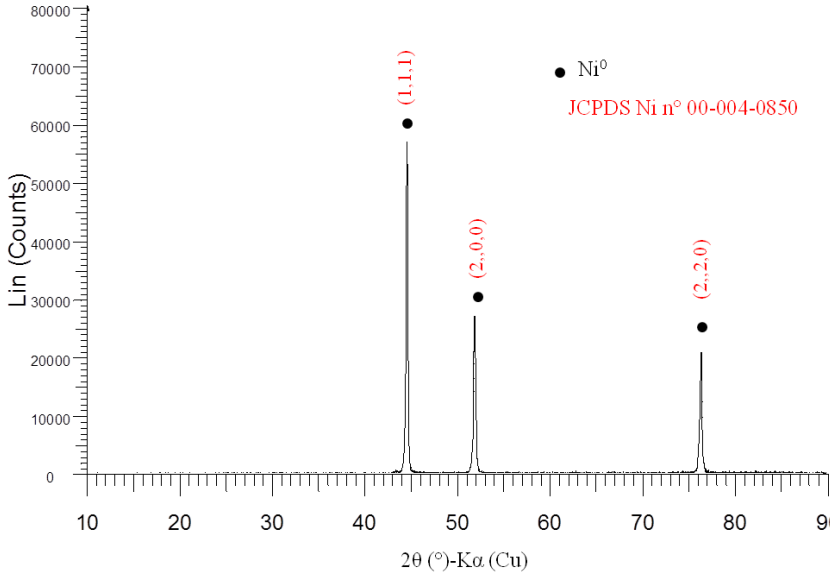


Figure 78 : diffractogramme du solide résiduel

- Composition de l'anolyte

  Le Tableau XXV présente la composition de l'anolyte en $g.L^{-1}$ et en $mole.L^{-1}$.

	$[Ni^{2+}]$	$[Cd^{2+}]$	$[Co^{2+}]$
Concentration ($g.L^{-1}$)	16,9	27,8	1,8
Concentration ($mole.L^{-1}$)	0,29	0,25	3.10^{-2}

Tableau XXV : composition de l'anolyte en fin d'expérience

En fin d'expérience, l'anolyte contient encore 0,29 $mole.L^{-1}$ de nickel et presque autant en cadmium, ce qui indique que ces derniers migrent difficilement vers le compartiment cathodique.

b. Compartiment cathodique

- Taux de déposition du cadmium

Le taux de dépôt du cadmium est calculé comme étant égal au rapport de la quantité de cadmium déposé expérimentalement sur la quantité de cadmium totale mise en solution au cours de l'expérience :

$$Taux\ de\ déposition = \frac{n_{(Cd^0)déposé}}{n_{(Cd^{2+})\ en\ solution}} \times 100 \quad (72)$$

41 % du cadmium électrolixivié a été déposé, ce qui correspond à une masse de dépôt d'environ 2,8 grammes (nCd^{2+}= 0,025 mole).

- Rendement faradique

Le rendement faradique de dépôt du cadmium n'atteint, quant à lui, que 11 %. Ce pourcentage faible s'explique par l'importante réduction des protons à la cathode notamment dans les deux premières heures de l'essai car la quantité de cadmium présente dans le compartiment cathodique est insuffisante.

- Composition du dépôt

L'analyse chimique du dépôt montre qu'il est composé de 97 % de Cd et d'environ 1 % de Ni. L'analyse par diffraction des rayons X (Figure 79) démontre la présence d'hydroxyde de cadmium. Il est probable qu'au voisinage de la cathode, le pH local permet la formation d'une faible quantité d'hydroxydes de nickel et de cadmium inclus dans le dépôt de cadmium métallique [32].

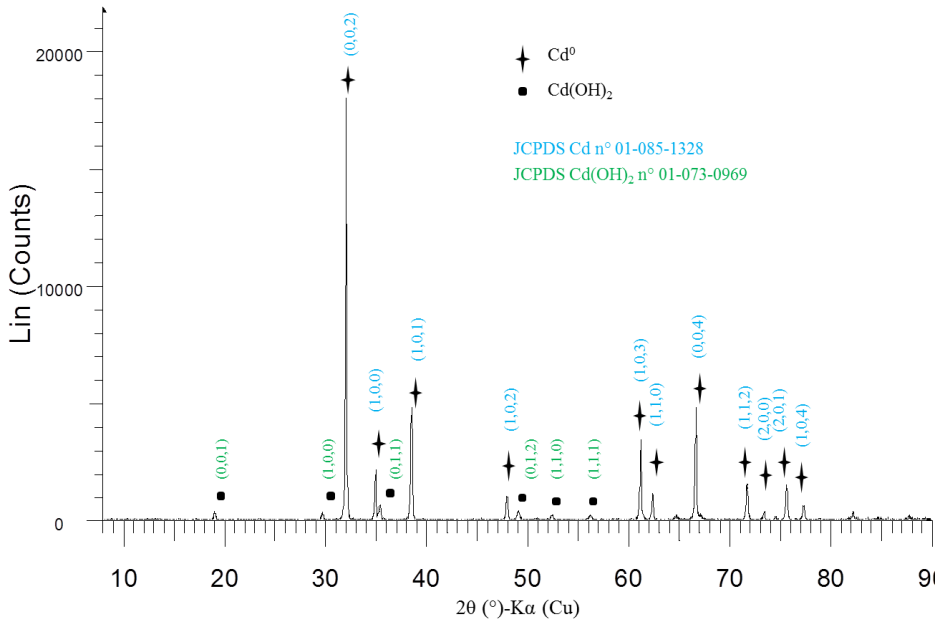


Figure 79 : diffractogramme du dépôt de cadmium

- Composition du catholyte

Le Tableau XXVI présente la composition du catholyte en $g.L^{-1}$ et en $mole.L^{-1}$.

	$[Ni^{2+}]$	$[Cd^{2+}]$	$[Co^{2+}]$
Concentration ($g.L^{-1}$)	7,2	0,2	0,9
Concentration ($mole.L^{-1}$)	0,123	2.10^{-3}	$1,5.10^{-2}$

Tableau XXVI : composition du catholyte en fin d'expérience

Le catholyte en fin d'expérience ne contient plus que 2.10^{-3} $mole.L^{-1}$ de cadmium, celui-ci étant électrodéposé au cours du temps. Les concentrations en Ni^{2+} et Co^{2+} atteignent respectivement 0,123 et 0,015 $mole.L^{-1}$.

En comparant cette composition avec celle de l'anolyte, on constate que les concentrations dans chaque compartiment sont très déséquilibrées. Ceci confirme le très faible taux de passage des cations à travers la toile.

3. *Répétabilité des expériences*

Cette expérience a été réalisée trois fois dans les mêmes conditions pour vérifier la répétabilité des résultats et confirmer ou infirmer nos doutes quant au faible taux de passage des cations au travers de la toile. Le Tableau XXVII présente les résultats obtenus pour chaque expérience. L'expérience présentée précédemment sera appelée Expérience 1.

	Rendement de lixiviation (%)			Composition élémentaire solide résiduel (%)			Composition de l'anolyte (mole.L^{-1})			Taux de déposition du Cd (%)	Rendement faradique (%)	Composition élémentaire du dépôt (%)			Composition du catholyte (mole.L^{-1})		
	Ni	**Cd**	**Co**	**Ni**	**Cd**	**Co**	**Ni**	**Cd**	**Co**			**Ni**	**Cd**	**Co**	**Ni**	**Cd**	**Co**
Expérience 1	44	94	91	91	6	0,1	0,29	0,25	0,03	41	11	1	97	0	0,123	2,0.10^{-3}	1,5.10^{-2}
Expérience 2	58	90	92	81	10	1	0,38	0,31	0,03	29	8	0	98	0	0,093	1,4.10^{-3}	1,4.10^{-2}
Expérience 3	54	99	99	95	3	0	0,35	0,32	0,04	32	9	0,2	94	0	0,165	7,7.10^{-4}	1,4.10^{-2}
Valeurs Moyennes	52,0	94,3	94,4	89,1	6,4	0,4	0,34	0,29	0,03	34	9,3	0,4	96,3	0	0,127	1,4.10^{-3}	1,4.10^{-2}
Ecarts-type	7,2	4,5	0,4	7,3	3,5	0,6	0,04	0,03	5,7.10^{-3}	6,2	1,5	0,4	2,1	0	0,036	6,1.10^{-4}	5,7.10^{-4}

Tableau XXVII : répétabilité des résultats

On constate que les expériences ne sont pas parfaitement répétables. Ces écarts peuvent être dus à plusieurs raisons :

- la matière active circulant dans le tuyau de la pompe péristaltique peut parfois l'obstruer perturbant ainsi la circulation des fluides d'une expérience à l'autre
- l'agitation et la circulation des fluides entrainent une perte de matière par éclaboussure
- la MA se trouve dans un compartiment de forme parallélépipédique où l'agitation des particules peut ne pas être homogène, la pale étant adaptée pour une cellule cylindrique. Par conséquent, la mise en suspension des particules de matière active peut être différente malgré une vitesse d'agitation identique
- les prélèvements ne sont pas toujours effectués au même endroit dans chaque compartiment

Néanmoins, la tendance reste la même avec une lixiviation de $Cd(OH)_2$ et de $Co(OH)_2$ supérieure à 94% et de fortes concentrations résiduelles en métaux dans l'anolyte.

4. Bilan

Malgré une étape d'électrolixiviation plutôt encourageante avec un rendement de lixiviation de 94,3 ± 4,5 % pour le cadmium, les rendements faradiques (9,3 ± 1,5 %) et de déposition (34,0 ± 6,2%) sont faibles et peuvent être optimisés. Ces expériences ont permis de montrer les difficultés pour avoir d'une part une lixiviation permettant d'obtenir un solide résiduel ne contenant que du nickel métallique et du carbone et d'autre part un taux de dépôt et un rendement faradique les plus élevés possible. Le faible rendement faradique est imputable au manque de cations Cd^{2+} dans le compartiment cathodique. C'est pourquoi, afin d'augmenter ce rendement faradique il est nécessaire, dans un premier temps, de modifier la composition du catholyte.

D. Optimisation de la composition du catholyte

Rappelons qu'il est nécessaire de travailler en milieu acide pour électrodéposer le cadmium sans qu'il y n'y ait précipitation d'hydroxydes métalliques et éventuellement co-déposition du nickel et du cobalt. Le cobalt se dépose dans une gamme de pH comprise entre 2 et 5 [111]. Pour une concentration élevée en H_2SO_4, les protons se réduisent préférentiellement diminuant le rendement faradique de déposition. Afin, d'augmenter ce dernier, le catholyte initialement constitué d'une solution d'acide sulfurique à 1,5 mole.L^{-1} a été remplacé par un mélange $[H_2SO_4]$ = 0,25 mole.L^{-1} et $[Cd^{2+}]$ = 0,41 mole.L^{-1}. Ainsi, la concentration en acide est suffisante pour éviter la précipitation d'hydroxydes et la concentration en cadmium permet une durée d'électrodéposition d'environ 2h qui devrait permettre aux cations Cd^{2+} électrolixiviés de migrer vers la cathode.

1. *Protocole opératoire*

Le protocole opératoire de cette expérience reste le même que précédemment, c'est-à-dire un traitement de 20 grammes de matière active reconstituée, un suivi des concentrations au cours du temps par prélèvement et une caractérisation des solides obtenus en fin d'expérience. Seule la composition du catholyte est modifiée. La durée de l'expérience a été fixée à 3 heures.

2. *Résultats et discussions*

Les Figures 80 et 81 montrent l'évolution des quantités de matière dans les deux compartiments au cours du temps.

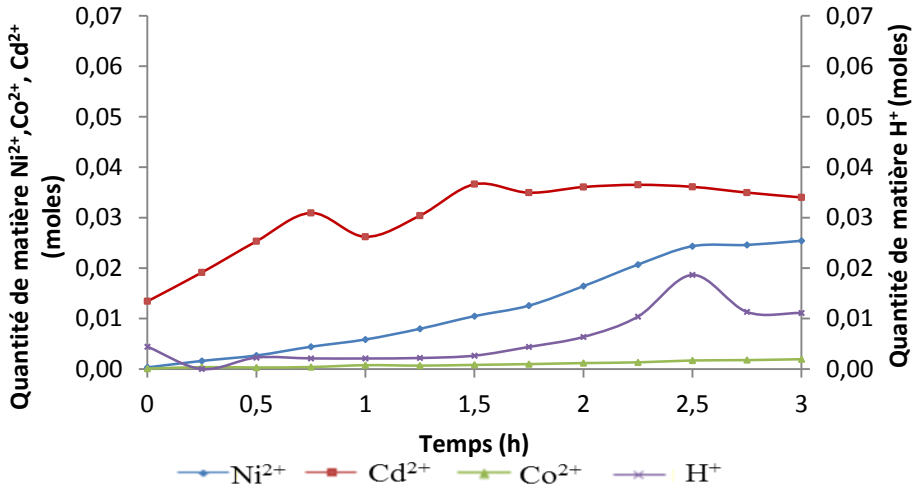


Figure 80 : évolution des quantités de matière dans le compartiment anodique

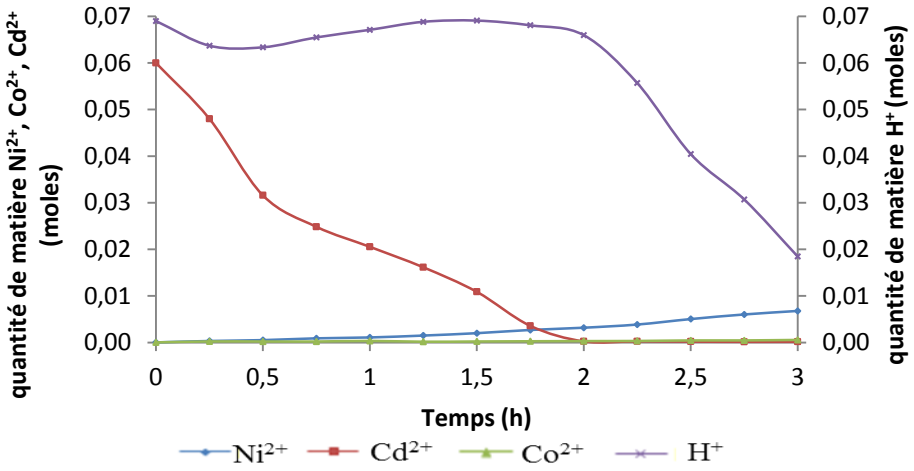


Figure 81 : évolution des quantités de matière dans le compartiment cathodique

a. Etude de l'évolution des quantités de matière dans chaque compartiment

Dans le compartiment anodique, les hydroxydes métalliques sont lixiviés et les quantités de matière en cations métalliques augmentent au cours du temps. Le nombre de mole de Cd^{2+} atteint un palier à partir d'une heure et demi d'expérience. Au-delà de cette période, le nombre de moles de protons augmente dans le compartiment anodique.

Dans le compartiment cathodique, le nombre de moles de nickel augmente régulièrement pour atteindre $6{,}8.10^{-3}$ moles en fin d'expérience. La quantité de cadmium quant à elle chute de manière significative (entre 0 et 2h), les ions Cd^{2+} se réduisant à la cathode. Pendant cette même période, la quantité de protons reste stable. Après deux heures d'expérience, elle chute de manière linéaire en raison de leur réduction en H_2.

Cette expérience met clairement en évidence le problème de migration des cations métalliques du compartiment anodique vers le compartiment cathodique.

b. Bilan en fin d'expérience

Le Tableau XXVIII présente les résultats obtenus.

	Compartiment anodique					Compartiment cathodique		
	Ni	Cd	Co	C		Ni	Cd	Co
Rendements de lixiviation (%)	35,0	88,5	95,9	-	Taux de déposition (%)	-	67,2	-
Composition élémentaire du solide résiduel (%)	72,5	11,9	0,1	2,5	Composition élémentaire du dépôt (%)	0,1	99,9	0,0
Composition de l'anolyte ($g.L^{-1}$)	25,8	10,1	0,8	-	Composition du catholyte ($g.L^{-1}$)	3,0	0,1	0,3
Composition de l'anolyte ($mole.L^{-1}$)	0,44	9.10^{-2}	1.10^{-2}	-	Composition du catholyte ($mole.L^{-1}$)	5.10^{-2}	$8,9.10^{-4}$	$5,1.10^{-3}$
					Rendement faradique du dépôt de cadmium (%)	66,9		

Tableau XXVIII : rendements et composition des solides en fin d'expérience

Le taux de déposition s'élève à 67,2 % et le rendement faradique est nettement supérieur à celui obtenu précédemment, soit 66,9 % en raison de la présence initiale d'ions Cd^{2+} dans le compartiment cathodique et de la durée plus courte de l'expérience.

Pour les mêmes raisons, la composition du dépôt (99,9 % de cadmium et 0,1 % de nickel) est améliorée. Cependant, les rendements de lixiviation sont plus faibles, une durée de traitement de 3 h ne semble donc pas suffisante pour solubiliser la totalité des hydroxydes.

c. Bilan

Cette expérience montre que la migration des cations métalliques à travers la toile PP236 est difficile. L'ajout de cations Cd^{2+} dans le compartiment cathodique augmente la pureté du dépôt (99,9 %) et le rendement faradique de déposition (66,9 %). Même si la vitesse d'électrolixiviation est l'étape limitante, il est probable que le transport des ions métalliques à travers la toile soit, lui aussi une étape lente. Il est donc nécessaire de comprendre pour quelles raisons les cations métalliques résultant de l'électrolixiviation ne migrent pas au travers de la toile PP236.

E. Etude du transport des cations métalliques à travers la toile PP236

1. *Protocole opératoire*

Afin, d'étudier la diffusion des cations métalliques et plus particulièrement celle de Cd^{2+}, nous avons choisi d'électrolixivier la matière active pendant deux heures et demie puis d'arrêter l'alimentation électrique afin de laisser les concentrations s'équilibrer de part et d'autre de la toile. La durée totale de l'expérience est de 9h.

Dans le compartiment anodique ont été introduits 20 grammes de MA reconstituée et une solution de 0,1 mole.L^{-1} d'acide sulfurique H_2SO_4. Une solution d'H_2SO_4 à 1,5 mole.L^{-1} a été placée dans le compartiment cathodique. Des prélèvements de 200 µL ont été effectués tous les quarts d'heure pendant l'électrolixiviation, puis toutes les demi-heures pendant la période de diffusion.

2. *Résultats et discussion*

Les Figures 82 et 83 présentent l'évolution des quantités de matière dans chaque compartiment au cours du temps.

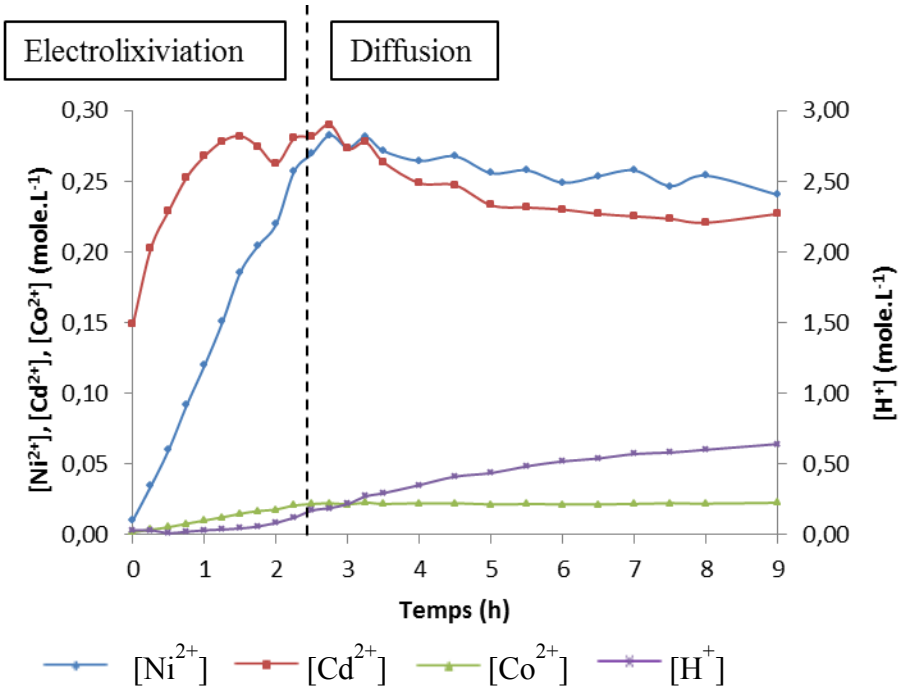


Figure 82 : évolution des concentrations dans le compartiment anodique

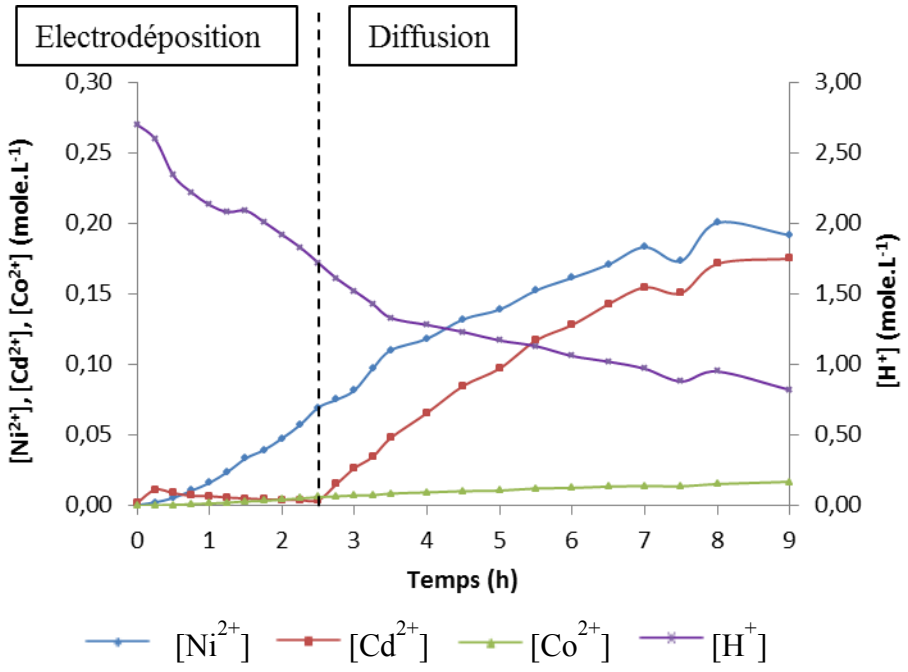


Figure 83 : évolution des concentrations dans le compartiment cathodique

Les concentrations en cations métalliques augmentent durant les deux premières heures dans le compartiment anodique en raison de l'électrolixiviation. Puis après l'arrêt de l'alimentation électrique, elles diminuent au cours du temps car les cations métalliques diffusent dans le compartiment cathodique. Ainsi, dans ce dernier, la concentration de cations Cd^{2+} augmente à partir de 2h30 d'expérience pendant cette phase sans courant imposé.

L'évolution du nickel, quant à elle, reste inchangée en présence ou non d'un champ électrique.

A 2 h 30 d'expérience la totalité des hydroxydes n'est pas lixiviée mais seulement 52 % du nickel, 87 % du cadmium et 82 % du cobalt. Leur dissolution se poursuit par la diffusion des protons du compartiment cathodique vers le compartiment anodique.

Après 9 heures, on constate que les concentrations dans chaque compartiment ne s'équilibrent pas comme le montre le Tableau XXIX .

Compartiment anodique	Compartiment cathodique

$[H^+]$ (mole.L^{-1})	$[Ni^{2+}]$ (mole.L^{-1})	$[Cd^{2+}]$ (mole.L^{-1})	$[Co^{2+}]$ (mole.L^{-1})	$[H^+]$ (mole.L^{-1})	$[Ni^{2+}]$ (mole.L^{-1})	$[Cd^{2+}]$ (mole.L^{-1})	$[Co^{2+}]$ (mole.L^{-1})
$6{,}4.10^{-1}$	$2{,}4.10^{-1}$	$2{,}3.10^{-1}$	$2{,}2.10^{-2}$	$8{,}2.10^{-1}$	$1{,}9.10^{-1}$	$1{,}8.10^{-1}$	$1{,}7.10^{-2}$

Tableau XXIX : composition de l'anolyte et du catholyte en fin d'expérience de diffusion (toile PP236)

La toile PP236 est un réel obstacle pour le passage des ions.

3. Modélisation de la diffusion à travers la toile PP236

En plus des phénomènes de diffusion et de migration, des flux de matière par convection peuvent apparaître en fonction de la porosité du séparateur utilisé.

Dans ce cas, la toile utilisée est assez compacte, composée de fils polymères très fins comme le montre la Figure 84. Le diamètre moyen d'une fibre de toile PP236 est d'environ 30 µm.

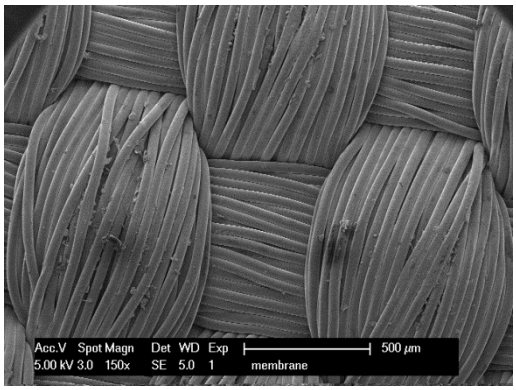


Figure 84 : image MEB de la toile PP236

L'intensité des trois modes de transport peut être affectée par la taille des pores, ainsi que par la conductivité du milieu.

Dans ce cas, en raison de la nature complexe de la matrice (multi-composants) et des conditions d'agitation mal définies, une méthode simple a été utilisée.

D'abord, le flux par convection est proportionnel au produit de la concentration et de la vitesse du fluide, résultant de l'agitation ou de la circulation des fluides par les pompes péristaltiques. En considérant les mêmes conditions d'agitation dans les deux compartiments, le flux de convection d'une espèce i est proportionnel à $C_{a,i}$ dans le compartiment anodique et à $C_{c,i}$

dans le compartiment cathodique. Le flux résultant entre les deux compartiments varie avec la différence de concentration ($C_{a,i}$- $C_{c,i}$).

Le flux de diffusion est contrôlé par un gradient de concentration [112]. Ce flux est faible dans le centre des deux compartiments, mais plus important au voisinage de la toile et peut être considéré comme proportionnel à la différence de concentration ($C_{a,i}$- $C_{c,i}$).

Le flux de migration, proportionnel à la concentration locale, dépend du champ électrique. Dans tous les cas, le flux de migration d'un cation donné a la même direction dans les deux compartiments, de l'anode vers la cathode.

Dans un premier temps, le flux de transport global a été supposé comme étant fonction de la différence de concentration entre les deux compartiments :

$$N_i = k_{t,i} S\left(C_{a,i} - C_{c,i}\right) \tag{73}$$

Pour l'ion i, k_i est le coefficient de transport global ($m.s^{-1}$) et S, la surface du séparateur. Comme l'hypothèse est restrictive, la contribution de la migration dans le flux d'échange n'est pas prise en compte. La validité de cette hypothèse sera discutée plus tard. N_i peut être négatif pour des concentrations plus élevées à la cathode. Le flux de transport au cours du temps est donné par:

$$N_i = \frac{dn_i}{dt} \tag{74}$$

où n_i, est le nombre de mole de l'espèce i dans le compartiment considéré. Dans ce cas, les données pour le nickel et le cobalt dans le compartiment cathodique peuvent être utilisées car ces cations métalliques ne se réduisent pas dans ces conditions d'acidité. Les données concernant le cadmium peuvent être également utilisées dans le compartiment anodique mais seulement après dissolution totale de $Cd(OH)_2$.

L'évolution des concentrations des cations métalliques et des protons a été ajustée numériquement par une fonction polynomiale. La dérivation analytique de cette fonction donne l'expression du flux des cations métalliques considérés en fonction du temps. Dans la plupart des cas, des fonctions polynomiales du troisième ordre ont été utilisées, mais dans certains cas, le quatrième ordre a été nécessaire pour obtenir une précision suffisante.

Ces données sont présentées sur la Figure 85. L'échelle des axes est logarithmique en raison des trop grandes différences entre les concentrations des différents cations métalliques.

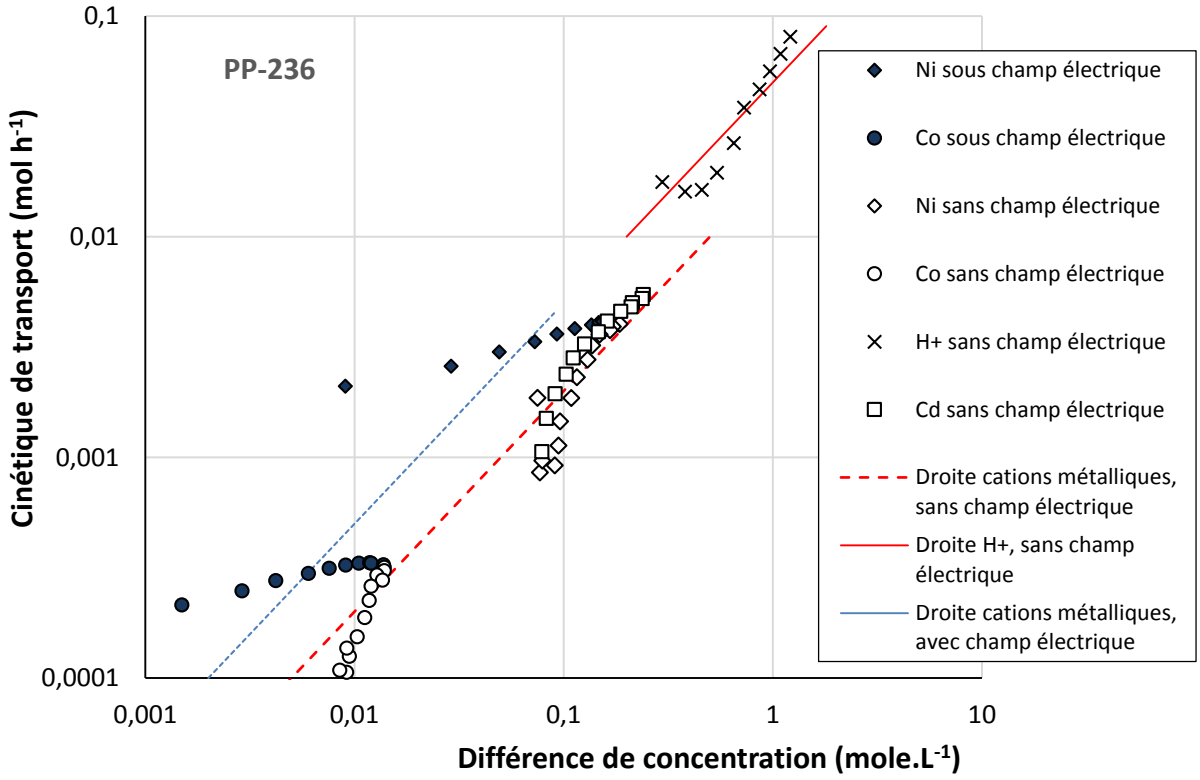


Figure 85 : variation du flux de transport des cations métalliques et de H^+ avec une toile PP236

La Figure 85 présente l'évolution des vitesses de transport des cations métalliques en présence ou non du champ électrique. Des droites d'ajustement (fitting) ont été ajoutées. Le flux de protons est également représenté mais seulement en absence de champ électrique. De manière logique, il apparait donc que le flux de transport des cations métalliques au travers de la toile est plus important en présence d'un champ électrique, environ deux fois supérieur. On peut également observer qu'en absence de champ électrique, la cinétique de diffusion des protons est plus rapide que celle des cations métalliques.

Compte tenu de la surface du séparateur, le coefficient de transport $k_{t,M}$ d'un cation métallique à travers la toile peut être calculé à partir de l'équation $N_i = k_{t,i} S\left(C_{a,i} - C_{c,i}\right)$(68).

Ainsi,

$$k_{t,i} = \frac{N_i}{S(C_{a,i} - C_{c,i})} \quad (75)$$

Celui-ci est égal à $1{,}06.10^{-6}$ $m.s^{-1}$ en l'absence de champ électrique. En présence de ce dernier, la contribution des phénomènes de migration ne peut être définie précisément en raison du nombre limité de données. L'estimation de $k_{t,M}$ en présence d'un champ électrique est d'environ 2.10^{-6} $m.s^{-1}$. Ce coefficient de transport doit être comparé à d'autres pour nous permettre de faire un choix de séparateur.

Les problèmes de transport rencontrés avec la toile PP236 nous ont conduit à étudier d'autres séparateurs. Dans un premier temps, nous avons utilisé une membrane cationique, puis une toile filtre presse référencée PP289.

F. Utilisation d'une membrane cationique

Une expérience d'électrolixiviation/électrodéposition a été conduite avec pour séparateur une membrane cationique (CMX, Eurodia).

Les membranes cationiques sont souvent utilisées pour récupérer différents cations métalliques présents dans des eaux usées ou dans des sols par électrodialyse [113-115]. Les électrolytes étudiés dans la littérature sont cependant beaucoup moins concentrés en cations métalliques que dans notre cas.

1. Protocole opératoire

La membrane cationique commercialisée sous la forme Na^+ a été reconditionnée par de l'acide sulfurique 1 $mole.L^{-1}$ afin que le cation mobile soit H^+.

Vingt grammes de matière active reconstituée ont été introduits dans le compartiment anodique avec de l'acide sulfurique 0,1 $mole.L^{-1}$ (150 mL) et le catholyte était une solution d'acide sulfurique à 1,5 $mole.L^{-1}$ (150 mL). L'expérience a duré 6 h 30.

2. *Résultats et discussion*

a. *Evolution des quantités de matière en fonction du temps*

Les Figures 86 et 87 présentent l'évolution des quantités de matière dans chaque compartiment au cours du temps.

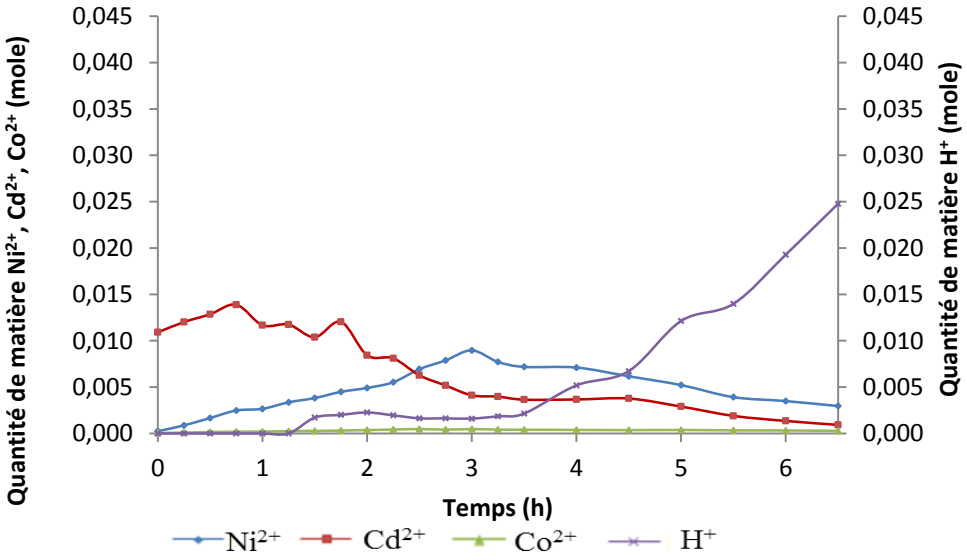


Figure 86 : évolution des quantités de matière dans le compartiment anodique

Pendant les 45 premières minutes, le nombre de mole de cadmium augmente puis diminue tout au long de l'expérience, les ions Cd^{2+} migrant dans le compartiment cathodique. La quantité de nickel, quant à elle, augmente pendant 3 heures puis diminue. Après 1 h 15 d'expérience, on constate que la quantité de protons augmente pour atteindre un palier jusqu'à 3 h 30. Ensuite, lorsque le nombre de mole en nickel diminue, la quantité de protons augmente car ils sont moins consommés par la lixiviation.

En comparaison avec l'expérience d'E/E avec la toile PP236 (Figure 75), on constate que la migration s'effectue beaucoup plus facilement à travers la membrane cationique.

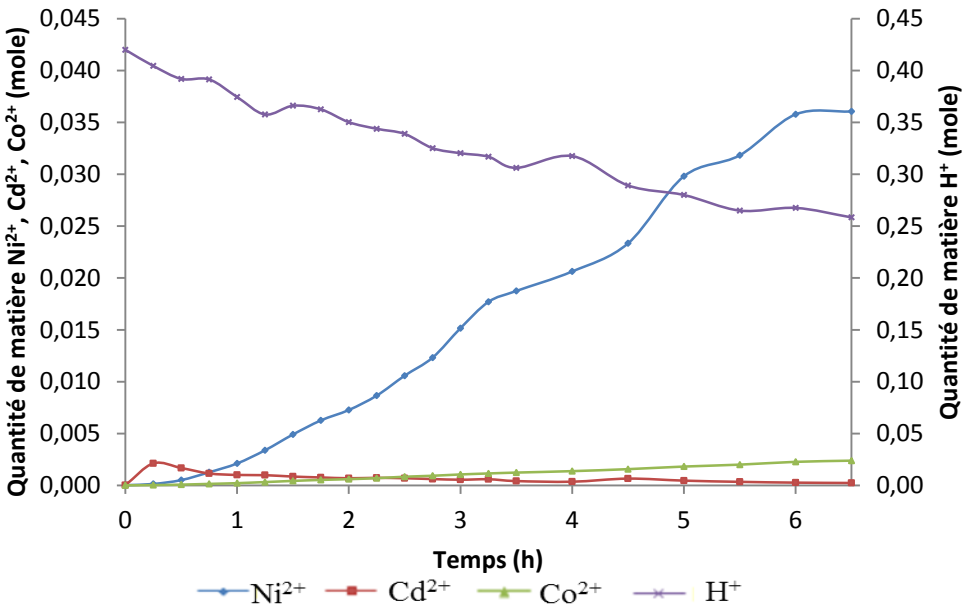


Figure 87 : évolution des quantités de matière dans le compartiment cathodique

Dans le compartiment cathodique, le nombre de mole de Cd^{2+} est toujours faible car les ions Cd^{2+} sont réduits à la cathode dès leur arrivée. Les quantités de Ni^{2+} et de Co^{2+} quant à elles augmentent tout au long de l'expérience, car le nickel et le cobalt ne se déposent pas à la cathode. Tout au long d'expérience, une quantité de protons se réduit montrant que le rendement faradique de dépôt du cadmium n'est pas égal à 100 %.

b. Bilan en fin d'expérience

Le Tableau XXX présente les résultats.

	Compartiment anodique					Compartiment cathodique		
	Ni	Cd	Co	C		Ni	Cd	Co
Rendements de lixiviation (%)	43,6	82,2	62,3	-	Taux de déposition (%)	-	97,7	-
Composition élémentaire du solide résiduel (%)	59,9	17,8	1,3		Composition élémentaire du dépôt (%)	0,2	97,8	-
Composition de l'anolyte ($g.L^{-1}$)	2,9	1,8	0,3	-	Composition du catholyte ($g.L^{-1}$)	14,5	0,2	0,9
Composition de l'anolyte ($mole.L^{-1}$)	$4,9.10^{-2}$	$1,6.10^{-2}$	5.10^{-3}	-	Composition du catholyte ($mole.L^{-1}$)	0,247	2.10^{-3}	$1,5.10^{-2}$
					Rendement faradique du dépôt de cadmium (%)	22,5		

Tableau XXX : rendements et composition des solides et des électrolytes en fin d'expérience

En comparaison avec les expériences utilisant la toile PP236, on constate que les rendements de lixiviation sont moins élevés (soit environ 44 % pour le nickel au lieu de 52 %, 82,2% au lieu de 94 % en moyenne pour le cadmium et 62,3 % au lieu de 94,4 % pour le cobalt). Toutefois, cette expérience a permis d'électrodéposer environ 98 % du cadmium électrolixivié avec une pureté de 97,8%. Le rendement faradique de déposition est faible en raison de la durée de l'expérience et parce que l'ensemencement du compartiment cathodique a été effectué avec une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 1,5 $mole.L^{-1}$.

En cours d'expérience, la tension de cellule augmentait comme le montre la Figure 88 .

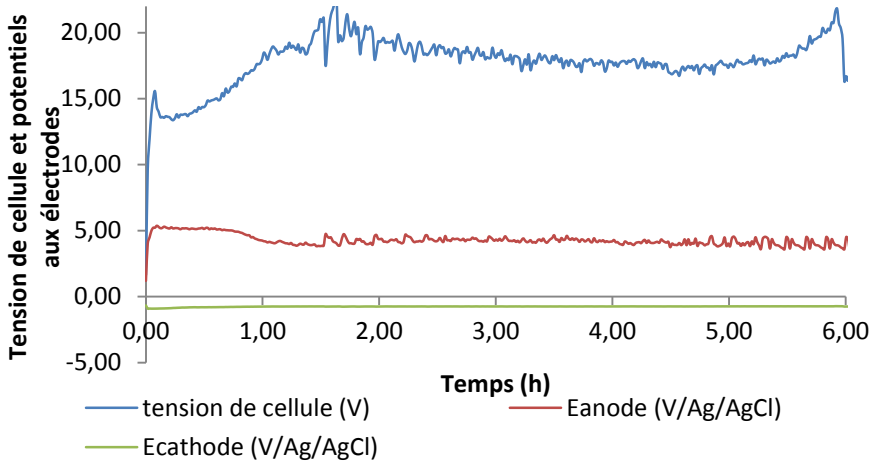


Figure 88 : évolution de la tension de cellule et des potentiels aux électrodes (CMX)

L'augmentation de la tension de cellule ne pouvait être due à un manque de conductivité des électrolytes car ils étaient concentrés soit en cations métalliques pour le compartiment anodique, soit en protons pour le compartiment cathodique. La raison expliquant cette augmentation n'a pu être observée qu'au démontage de la cellule. En réalité, les particules de matière active ont colmaté la membrane cationique (Figure 89) augmentant la résistance globale de la cellule. Le colmatage de la membrane explique les rendements de lixiviation plus faibles. En effet, les particules colmatant la toile n'étaient plus brassées et étaient donc moins disponibles à la lixiviation.

Figure 89 : photographie de la membrane cationique à la fin de l'expérience

Cette expérience a été répétée une seconde fois. La toile s'est à nouveau colmatée. Les rendements de lixiviation obtenus étaient du même ordre de grandeur que précédemment. Pour cette raison, nous avons choisi d'étudier un autre séparateur.

G. Utilisation d'une autre toile de filtre presse : PP289

La toile PP289 (Mortelecque) est également une toile de filtre presse d'une épaisseur de 0,45 mm et résistante à des températures allant jusqu'à 95 °C. Sa perméabilité à l'air est plus élevée que celle de la toile PP236 (8 $L.dm^{-2}.min^{-1}$ à 200 Pa) et est comprise entre 20 et 30 $L.dm^{-2}.min^{-1}$ à 196 Pa.

Avant de procéder à des expériences d'électrolixiviation/électrodéposition en cellule, une expérience en bécher a été réalisée pour déterminer si cette toile (PP289) était capable de retenir les particules de la MA. Pour cela, 5 grammes de MA ont été introduits au centre de la toile refermée par un élastique et plongée dans de l'acide sulfurique 1 $mole.L^{-1}$ pendant 10 minutes. En fin d'expérience, on peut constater qu'aucune particule n'a traversé la toile PP289 et la couleur de solution est verte, caractéristique des ions Ni^{2+}. Ceci montre que la diffusion des cations se fait au travers de la toile.

Cette toile a donc été choisie pour réaliser une expérience en cellule d'E/E.

1. Protocole opératoire

L'anolyte (170 mL) et le catholyte (156 mL) ont la même concentration en acide sulfurique H_2SO_4, soit 0,1 $mole.L^{-1}$. Cette concentration en protons permet d'éviter une lixiviation trop rapide dans le compartiment anodique. Nous avons vu précédemment (cf. II.B.) qu'une durée d'électrolixiviation de 2 h 30 n'était pas suffisante pour lixivier la totalité des hydroxydes métalliques. La concentration acide dans le catholyte étant faible, il est nécessaire d'ajouter des cations Cd^{2+} (0,62 $mole.L^{-1}$) en début d'expérience. Cette concentration a été calculée pour maintenir du cadmium dans le compartiment cathodique pour une durée d'électrodéposition de 3 heures. La durée de l'expérience pour un traitement de 20 grammes de matière active reconstituée a été fixée à 5 heures. Cette durée correspond au temps nécessaire à l'électrolixiviation de tout le cadmium contenu dans le solide et à l'électrodéposition du cadmium initialement introduit et produit par la lixiviation.

2. *Résultats et discussions*

a. *Evolution des quantités de matière dans chaque compartiment*

Les évolutions des quantités de matière pour le compartiment anodique et cathodique sont représentées sur les Figures 90 et 91.

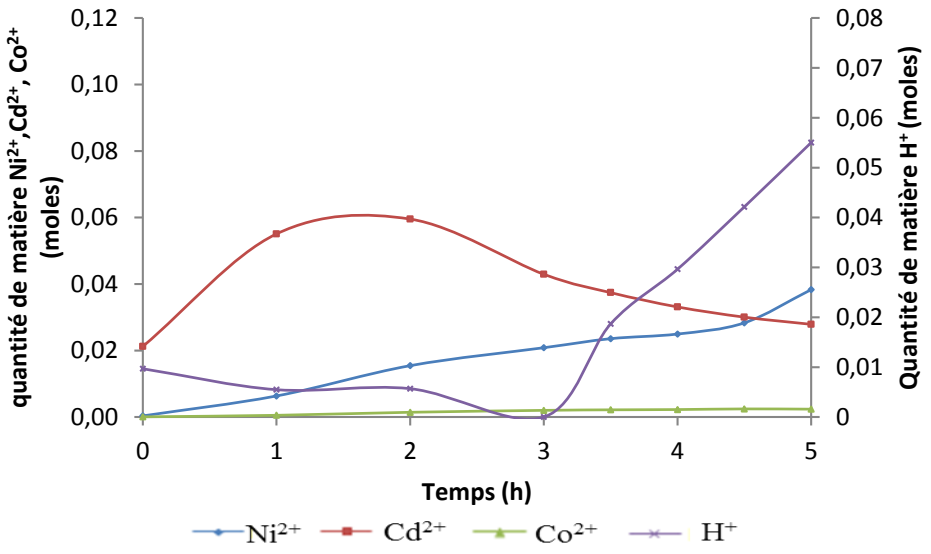


Figure 90 : évolution des quantités de matière dans le compartiment anodique (PP289)

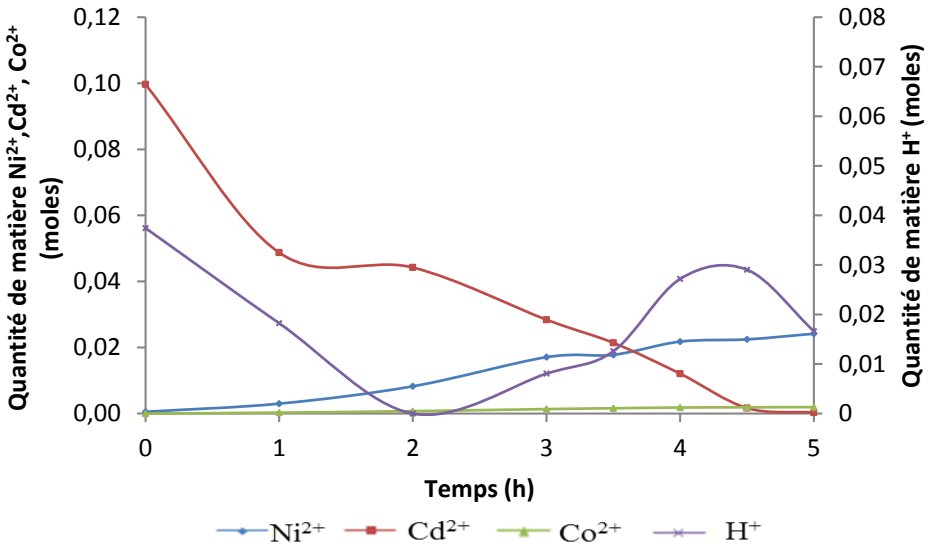


Figure 91 : évolution des quantités de matière dans le compartiment cathodique (PP289)

- Compartiment anodique

Durant les deux premières heures, la quantité de cadmium augmente en raison de la lixiviation de $Cd(OH)_2$. Par la suite, elle diminue jusqu'à la fin de l'expérience démontrant la migration des cations Cd^{2+} vers le compartiment cathodique. La lixiviation de $Cd(OH)_2$ n'est alors plus suffisante pour combler ce départ.

Concernant le nickel, sa quantité augmente au cours du temps car sa réactivité à la lixiviation est plus lente.

Ces évolutions coïncident avec celle de l'acidité de l'anolyte. En effet, au-delà de trois heures, l'acidité augmente. Les protons ne sont alors plus totalement consommés par la lixiviation.

- Compartiment cathodique

Dans le compartiment cathodique, on constate une baisse brutale de la quantité de cadmium et de protons entre 0 et 1 heure d'expérience. Théoriquement, pour un rendement faradique de dépôt du cadmium de 100 %, $3{,}4.10^{-2}$ moles de cadmium devraient se déposer en 1 heure. Or, expérimentalement, il manque $5{,}1.10^{-2}$ moles dans le compartiment cathodique. Cette quantité de matière a diffusé dans le compartiment anodique avant que le champ électrique ne soit appliqué. On constate le même phénomène pour les protons.

Tout au long de l'expérience, le nombre de mole de cations Cd^{2+} diminue car ils se réduisent à la cathode. A 4h30 d'expérience, il n'y a plus suffisamment de cadmium en solution et les protons se réduisent.

Le nickel et le cobalt ne semblent pas être affectés par l'électrodéposition et les ions s'accumulent lentement dans le compartiment cathodique.

b. Modélisation des flux de matière

Cette modélisation des flux de matière à travers la toile PP289 est comparable avec la modélisation de l'expérience réalisée avec la toile PP236 uniquement en présence du champ électrique. Bien que le phénomène de migration se produise pour cet essai, le modèle décrit

précédemment a été utilisé afin d'avoir un ordre de grandeur du coefficient de transport à travers le séparateur.

La Figure 92 présente les résultats obtenus.

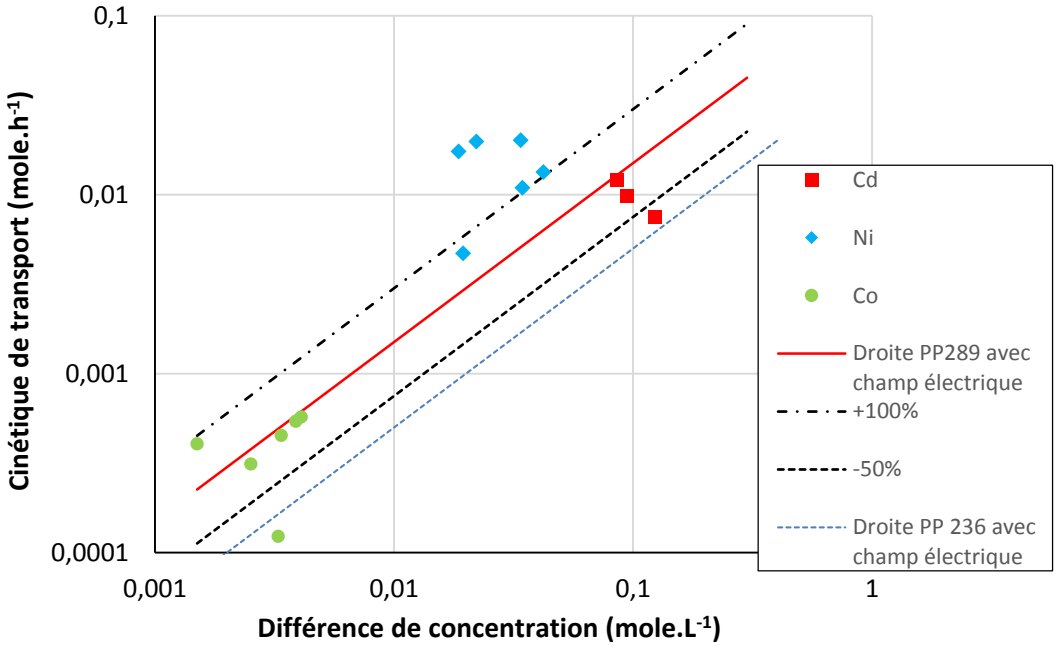


Figure 92 : variation du flux de transport avec la toile PP289

Sur cette figure sont représentés les flux des trois cations métalliques en présence d'un champ électrique, la droite modélisant le flux de matière avec la toile PP289. Les points obtenus sont très dispersés, pour cette raison, deux droites d'intervalle ont été ajoutées, une pente double (+ 100 %) et une pente de moitié (-50 %). La droite de transport de la toile PP236 ajoutée sur ce graphique permet de comparer les flux de matière au travers des deux toiles.

Le coefficient de transport de matière k_t au travers la toile PP289 est estimé à $8{,}0.10^{-6}$ $m.s^{-1}$. Le rapport des coefficients de transport pour les deux toiles est de 3,8. Celui-ci est comparable au rapport des perméabilités à l'air des toiles compris entre 2,5 et 3,8. La Figure 93 présente une image MEB de toile PP289. Le diamètre moyen d'une fibre de cette toile est d'environ 200 µm.

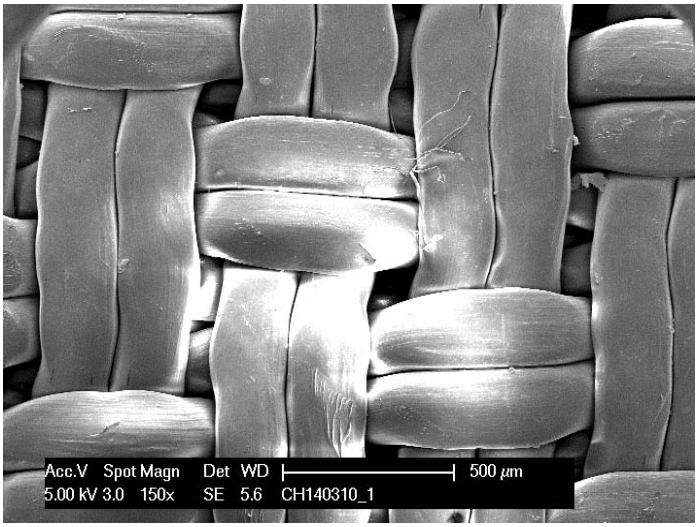


Figure 93 : image M.E.B de la toile PP289

La comparaison de ces deux toiles montre que le transport des cations métalliques à travers la toile PP289 est favorisé par rapport à la toile PP236.

c. Bilan en fin d'expérience

Les rendements de lixiviation en fin d'expérience atteignent 98,9 % pour le cadmium, 53,5% pour le nickel et 100 % pour le cobalt. Le solide résiduel à une masse de 3,3 g ce qui correspond à une perte en masse de 83,5 %.

La Diffraction des Rayons X (Figure 94) montre la présence de nickel métallique. Cependant, le solide résiduel contient encore environ 2 % de carbone et 1,7 % de cadmium. De nouveau, l'intensité des pics de Ni^0 est très élevée et masque ceux de l'hydroxyde de cadmium pourtant présent dans le solide résiduel.

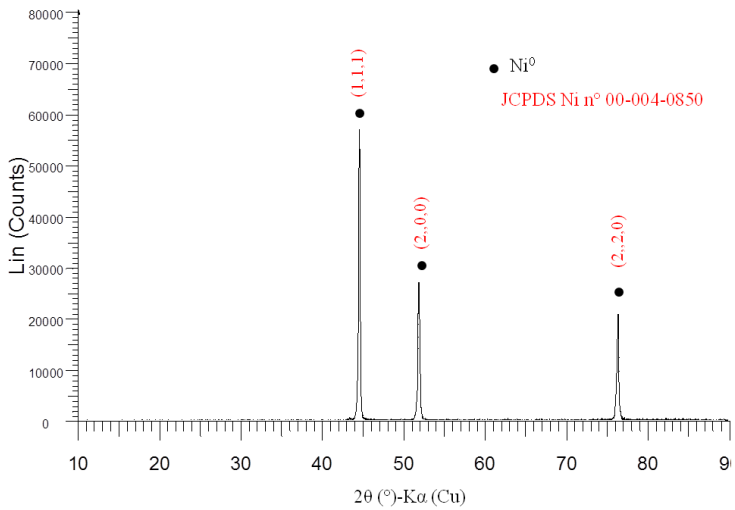


Figure 94 : diffractogramme du solide résiduel

Le taux de déposition du cadmium est de 82 %. Le rendement faradique de déposition est plus élevé que lors des autres expériences et atteint 73,1%.

Le dépôt contient 99,7 % de cadmium, la principale impureté étant le nickel, et ne contient que des traces de cobalt.

Remarque : le dépôt croissait sous la forme de dendrites et il a été nécessaire de l'aplatir à l'aide d'une barre de verre pour qu'il ne touche la toile en cours d'expérience. En comparaison avec l'expérience en cellule de Hull ou n'apparaissaient pas de dendrites, l'expérience d'E/E était plus longue et les électrolytes circulaient dans les compartiments. Enfin, l'apport en ions Cd^{2+} dans le compartiment cathodique n'était pas régulier. Le dépôt de cadmium a été facilement retiré par stripping.

En fin d'expérience, l'anolyte contient encore 0,19 mole.L^{-1} de cadmium alors que le catholyte n'en contient plus que 2,6.10^{-3} mole.L^{-1}.

d. Discussion

Le nombre de transport t_i de chaque ion présent dans la solution est défini par :

$$t_i = \frac{|z_i| \times C_i \times \lambda_i}{\Sigma_j |z_j| \times C_j \times \lambda_j} \quad (76)$$

avec,

$|z_i|$, la valeur absolue de la charge de l'ion

C_i, la concentration en solution de l'ion ($mol.L^{-1}$)

$\lambda_i u_i$, la conductivité ionique équivalente ($\Omega.cm^2.eq^{-1}$)

et $_j$ étant l'ensemble des ions présents en solution (Cd^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, H^+, HSO_4^-, SO_4^{2-})

Puisque le courant de migration i est proportionnel à la conductivité χ de la solution, on peut écrire :

$$t_i = \frac{i_{migration\ ion}}{i_{migration\ totale}} \quad (77)$$

Chaque nombre de transport représente la contribution de chaque ion au transport du courant par migration, donc la somme de la totalité des nombres de transport doit être égale à 1. De plus, le nombre de transport n'est pas spécifique d'une espèce car il varie avec la nature et la concentration de l'électrolyte.

L'acide sulfurique est un diacide dont la première acidité est forte et la seconde moyenne [116] :

$$H_2SO_4 \leftrightarrow H^+ + HSO_4^- \ (pKa_1 = -4{,}0) \quad (78)$$

$$HSO_4^- \leftrightarrow H^+ + SO_4^{2-} \ (pKa_2 = 1{,}9) \quad (79)$$

Comme nous l'avons vu précédemment, la concentration des ions doit être connue pour pouvoir calculer la conductivité de l'ion et donc son nombre de transport. C'est pourquoi, afin de déterminer la concentration en H^+, HSO_4^- et SO_4^{2-}, il est dans un premier temps nécessaire de calculer le coefficient de dissociation de l'acide sulfurique. Le coefficient de dissociation α est

défini comme étant le rapport de la quantité de matière de SO_4^{2-} dissocié sur la quantité de matière de H_2SO_4 initialement présente.

On peut écrire que Ka_1 est égale à :

$$Ka_2 = \frac{[H^+][SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]} \quad (80)$$

Pour calculer le coefficient de dissociation, on utilise alors l'équation utilisant la constante d'acidité Ka_2. A l'aide du tableau d'avancement (Tableau XXXI), on peut définir la valeur de α, C_0 étant la concentration en H_2SO_4.

	HSO_4^- →	H^+ +	SO_4^{2-}
t=0	C_o	C_o	0
$t_{équilibre}$	$C_o(1-\alpha)$	$C_o(1+\alpha)$	$C_o\alpha$

Tableau XXXI : tableau d'avancement

C_o étant égale à la concentration en H_2SO_4.

donc, $$Ka_2 = \frac{\alpha Co\,(1+\alpha)}{(1-\alpha)} \quad (81)$$

ainsi, $$K_{a2}-K_{a2}\alpha - C_0\alpha - C_0\alpha^2 = 0 \quad (82)$$

d'où, $$\alpha = \frac{-(K_{a2}+C_0)+\sqrt{\Delta}}{2C_0} \quad (83)$$

avec $$\Delta = K_{a2} + C_0^2 + 6K_{a2^2}C_0 \quad (84)$$

La concentration en H^+ est égale à :

$$[H^+] = C_0(1+\alpha) \quad (85)$$

En considérant que les sulfates proviennent uniquement de l'acide sulfurique et qu'il n'y a pas eu introduction de sels sous la forme sulfate en solution, les concentrations en HSO_4^- et SO_4^{2-} sont calculées comme suit :

$$[HSO_4^-] = C_0(1-\alpha) \quad (86)$$

et $$[SO_4^{2-}] = C_0\alpha \quad (87)$$

Les nombres de transports sont ensuite calculés selon la formule (77) avec les conductivités ioniques équivalentes à dilution infinie suivantes : $\lambda_{H^+} = 349,8$, $\lambda_{Cd^{2+}} = \lambda_{Ni^{2+}} = 54$, $\lambda_{SO4^{2-}} = 80$ et $\lambda_{HSO4^-} = 52\ \Omega^{-1}.cm^2.éq^{-1}$ [116]

Les Figures 95 et 96 présentent l'évolution des nombres de transport dans chaque compartiment au cours du temps pour les principaux cations Ni^{2+}, Cd^{2+} et H^+. Pour faciliter la lecture des graphiques, les nombres de transport de SO_4^{2-} et HSO_4^- ne sont pas présentés.

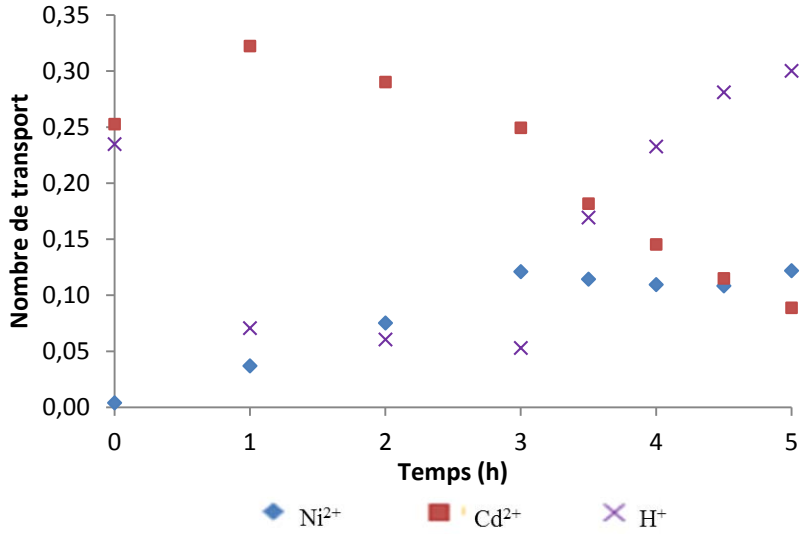


Figure 95 : évolution des nombres de transport dans le compartiment anodique.

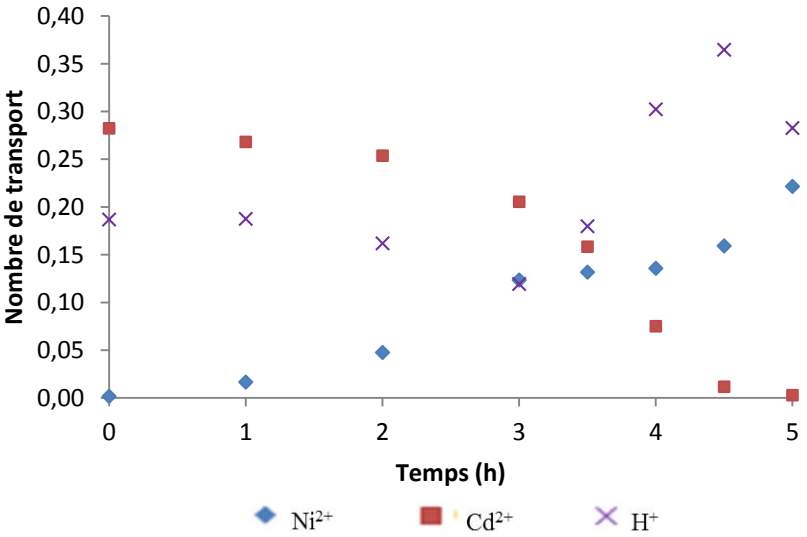


Figure 96 : évolution des nombres de transport dans le compartiment cathodique

Dans le compartiment anodique, lorsque les protons ne sont plus consommés par la lixiviation, leur nombre de transport augmente engendrant une baisse de celui du cadmium. Dans le compartiment cathodique, la même évolution est observée. En l'absence de protons, ce sont les nombres de transport du cadmium qui sont les plus élevés.

Pour que le nombre de transport du cadmium reste le plus élevé possible, il est nécessaire que la quantité de protons soit la plus faible dans l'électrolyte et plus particulièrement dans l'anolyte.

Pour consommer les protons, l'ajout de matière active de manière séquencée dans le compartiment anodique serait une possibilité intéressante. Cet ajout permettrait de consommer les protons grâce aux hydroxydes métalliques apportés et donc de produire des ions Cd^{2+} en quantité suffisante.

H. Ajouts séquencés de matière active

1. *Protocole opératoire*

La configuration de la cellule et la composition des électrolytes sont les mêmes que précédemment. Cependant, nous avons choisi d'introduire initialement 10 g de MA et d'en ajouter à nouveau 10 g après 1 h 30 puis 10 g après 3 h d'expérience. L'expérience a duré au total 5 h 30.

2. *Résultats et discussions*

a. *Evolutions des quantités de matière dans chaque compartiment*

Les évolutions des quantités de matière sont présentées en Figures 97 et 98 pour les compartiments anodique et cathodique.

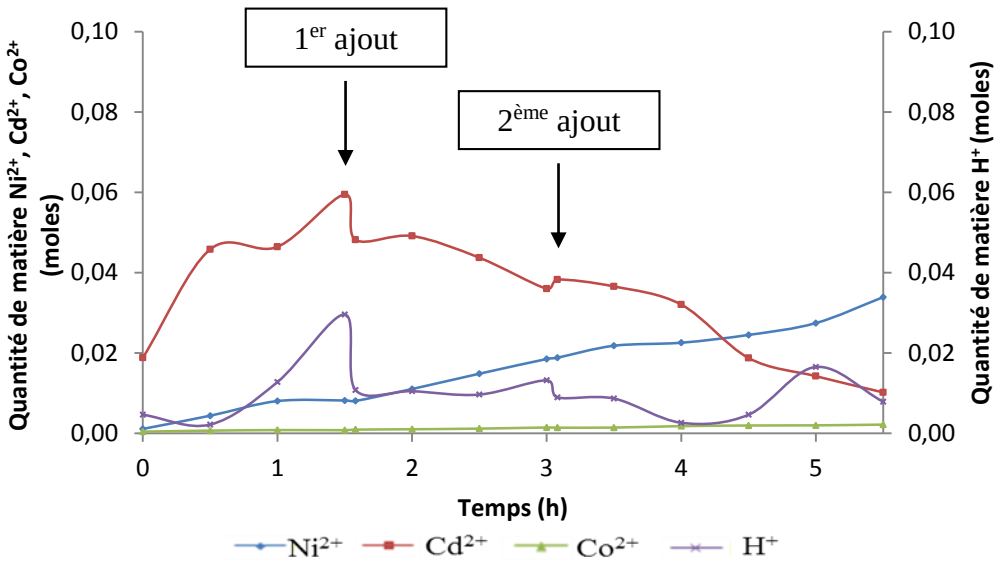


Figure 97 : évolution des quantités de matière dans le compartiment anodique

Dans le compartiment anodique, la quantité de protons augmente après 30 minutes d'expérience.

Pendant la première heure et demie, le nombre de moles d'ions Cd^{2+} augmente grâce à l'électrolixiviation. Ensuite, la quantité de matière de Cd^{2+} diminue jusqu'à la fin de l'expérience.

L'évolution des protons dans le compartiment anodique est liée à l'ajout de la MA au cours du temps. En effet, lorsqu'il y a ajout d'hydroxydes métalliques, une partie des protons est consommée par la lixiviation.

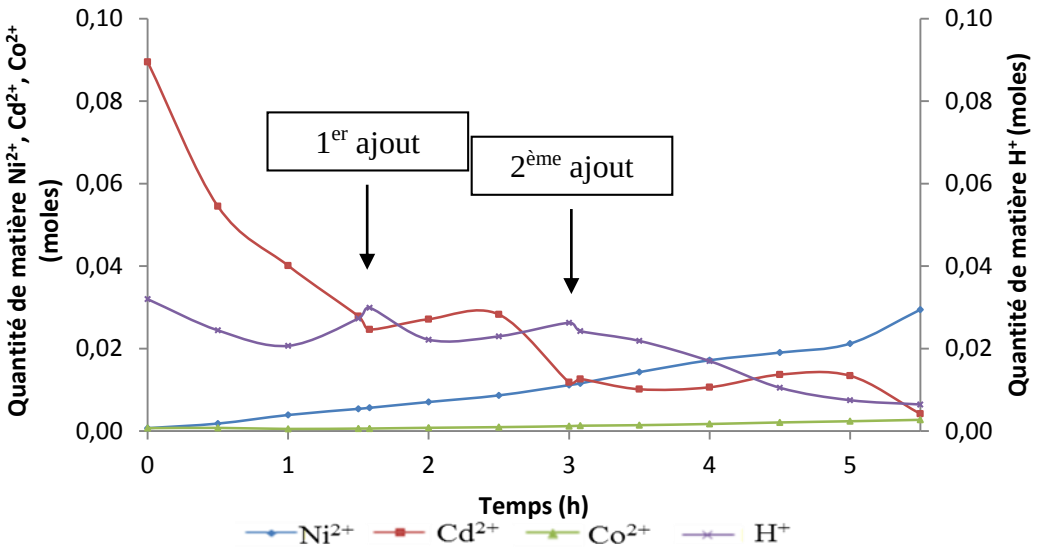


Figure 98 : évolution des quantités de matière dans le compartiment cathodique

Dans le compartiment cathodique, à t_0 il manque environ 0,1 mole de Cd^{2+} par rapport à la quantité initialement introduite. Cette quantité a diffusé vers le compartiment anodique avant l'application du champ électrique. De manière générale, la quantité de cadmium diminue tout au long de l'expérience, due à l'électrodéposition des cations Cd^{2+}. La quantité d'ions cobalt et nickel augmente tout au long de l'expérience.

A partir de 3 heures d'expérience, la quantité de Cd^{2+} n'est plus suffisante, d'où une baisse du nombre de moles de protons.

b. *Bilan en fin d'expérience*

Les rendements et les compositions des solides en fin d'expérience sont donnés dans le Tableau XXXII.

	Compartiment anodique					Compartiment cathodique		
	Ni	Cd	Co	C		Ni	Cd	Co
Rendement de lixiviation (%)	44,9	97	91,5	-	Taux de déposition (%)	-	90,7	-
Composition élémentaire solide résiduel (%)	81,7	4,2	0,5	3,1	Composition élémentaire dépôt (%)	0,6	97,2	0,0
Composition anolyte ($g.L^{-1}$)	18,4	10,6	1,2	-	Composition catholyte ($g.L^{-1}$)	16,0	3,4	1,2
Composition anolyte ($mole.L^{-1}$)	0,31	9.10^{-2}	2.10^{-2}	-	Composition catholyte ($mole.L^{-1}$)	0,27	3.10^{-2}	2.10^{-2}
					Rendement faradique du dépôt de cadmium (%)	74,5		

Tableau XXXII : rendements et composition des solides en fin d'expérience

Le rendement de lixiviation du cadmium de 97% est du même ordre de grandeur que pour le traitement en non séquencé. La perte en masse de la matière active est d'environ 81%. Le solide résiduel d'une masse de 5,8 g contient $Ni(OH)_2$ et Ni^0 comme le montre le diffractogramme présenté en Figure 99.

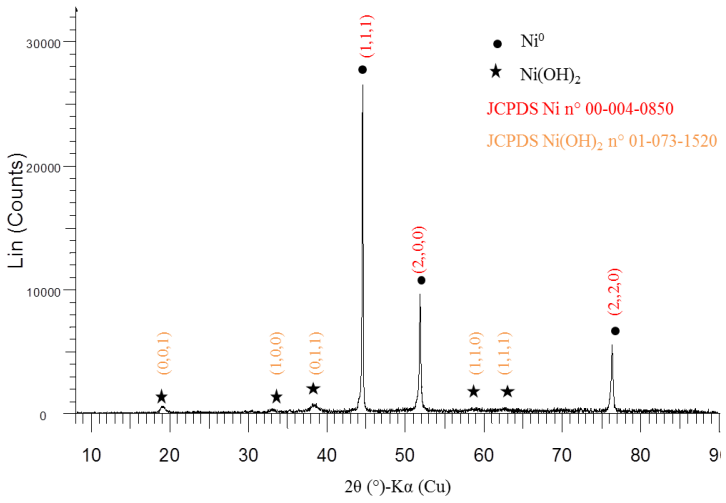


Figure 99 : diffractogramme du solide résiduel

L'analyse chimique permet de déterminer la composition du solide résiduel et prouve qu'il contient encore $Cd(OH)_2$ et $Co(OH)_2$. La Figure 100 présente la composition du solide résiduel.

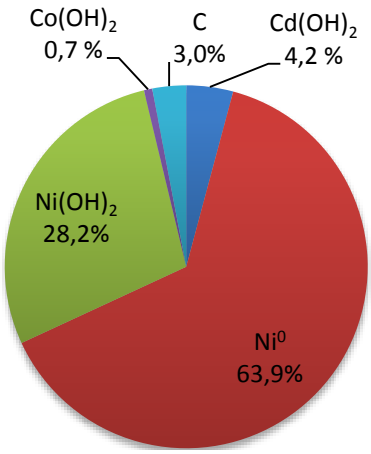


Figure 100 : composition du solide résiduel (% massique)

Le taux de dépôt s'élève à 90,7 % (masse du dépôt : 16,3 g) et est plus élevé que pour l'expérience sans ajouts séquencés (82 %), ce qui est principalement dû à la faible valeur du nombre de transport des protons au cours de l'expérience. Pendant 4 h 30, le nombre de transport des protons du compartiment anodique est plus faible que celui du cadmium (Figure 101). Le déplacement des cations Cd^{2+} à travers la toile est alors facilité.

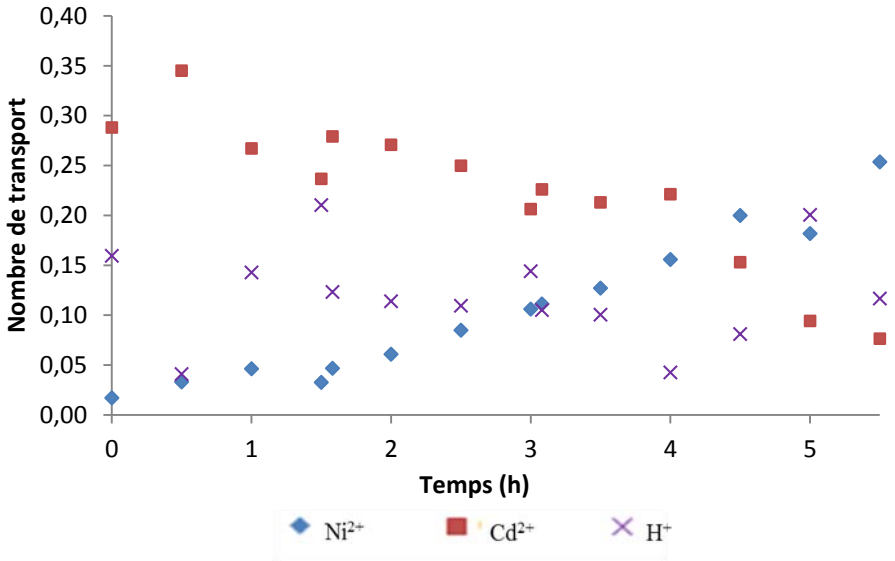


Figure 101 : évolution des nombres de transport dans le compartiment anodique

Le dépôt de cadmium est d'une pureté de 97,2 % avec comme principale impureté de l'hydroxyde de cadmium comme le montre la Figure 102. Le dépôt contient également de l'hydroxyde de nickel. Le rendement faradique de déposition du cadmium n'étant pas de 100 %, les protons se réduisent. Le pH est plus élevé au voisinage de la cathode et explique la précipitation des hydroxydes métalliques. Pour éviter la précipitation de ces hydroxydes, il aurait fallu diminuer la durée de l'expérience. Cependant, les rendements de lixiviation auraient été plus faibles et le catholyte aurait contenu plus de Cd^{2+}. En cours d'expérience, le dépôt est dendritique et peu adhérent.

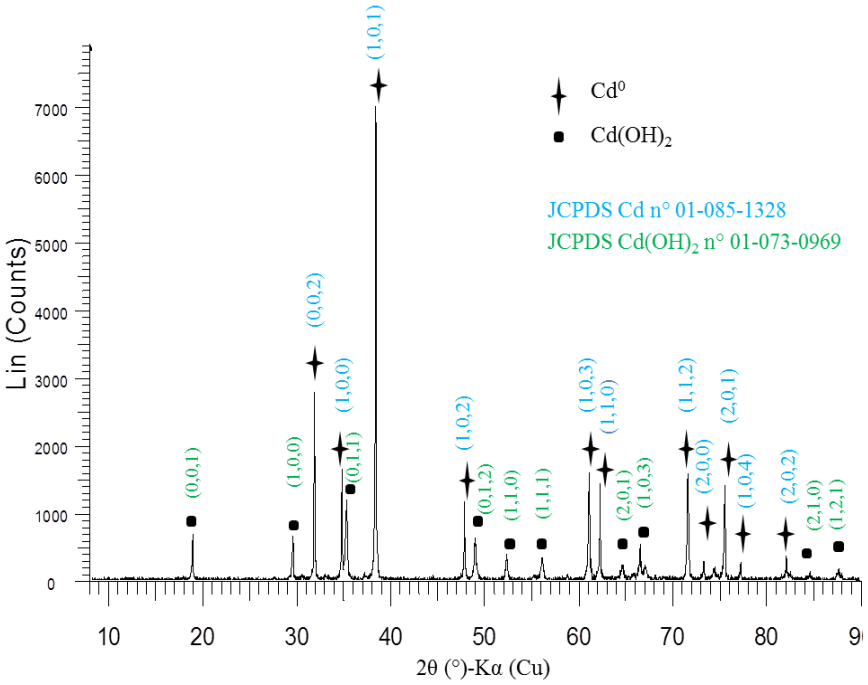


Figure 102 : diffractogramme du dépôt

L'ajout de matière active reconstituée au cours du temps dans le compartiment anodique a permis de faire diminuer le nombre de transport des protons puisqu'ils sont consommés par la lixiviation. Ainsi la migration des cations Cd^{2+} n'est plus en compétition avec celle des protons ce qui permet d'augmenter le taux et le rendement faradique de déposition du cadmium.

c. *Bilan*

Le synoptique de la Figure 103 recense les conditions opératoires ainsi que les résultats obtenus.

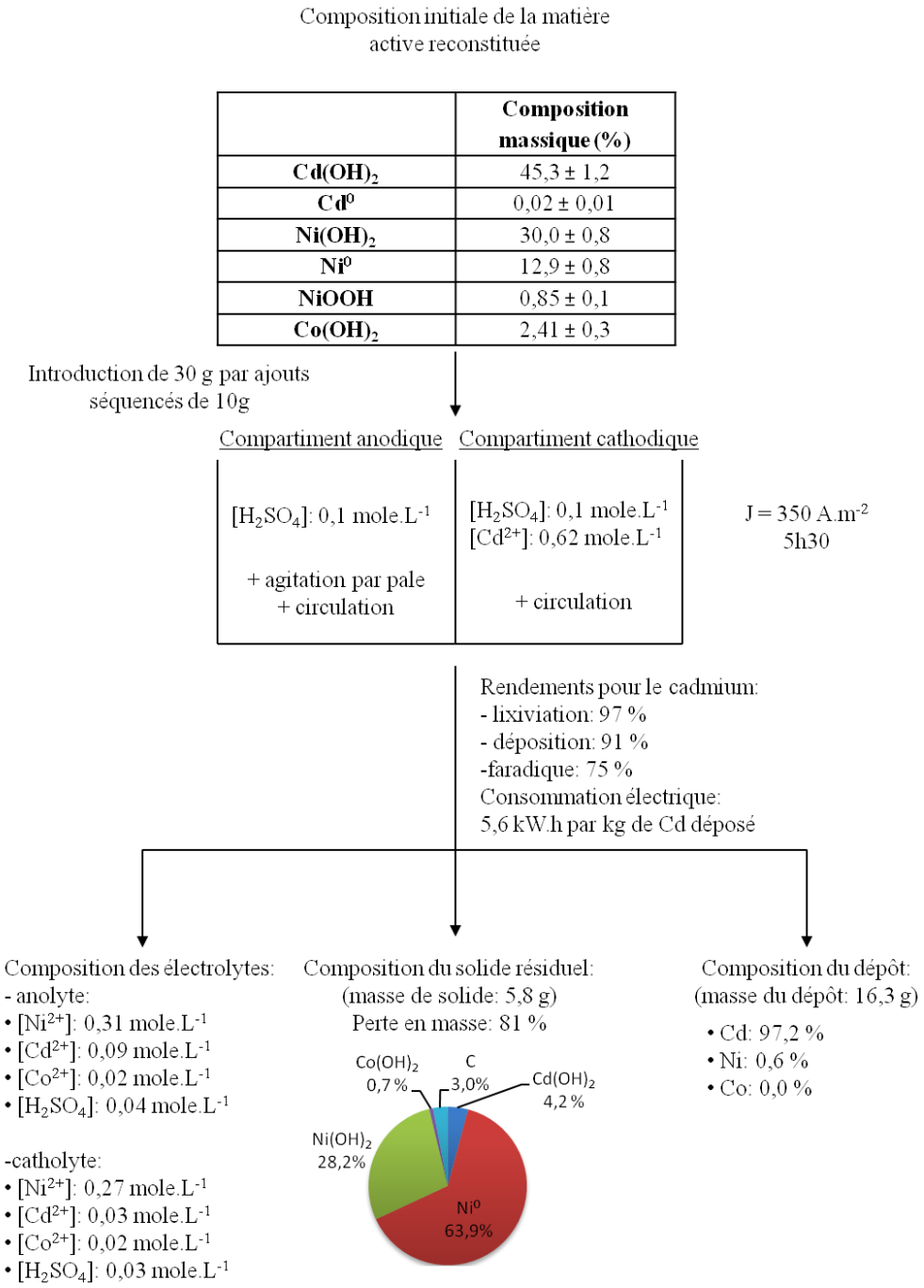


Figure 103 : synoptique récapitulatif du traitement de la matière active reconstituée par ajouts séquencés

3. *Réflexions sur les limites du traitement et le devenir des produits*

A ce stade de l'étude, nous nous sommes posé les questions suivantes :

- Quelles pourraient être les conditions opératoires permettant de traiter la plus grande masse possible de la MA sans avoir à démonter la cellule ?
- Que vont devenir les différents produits issus du traitement ?

Pour tenter de répondre à ces questions nous avons reproduit l'expérience précédente en augmentant la concentration en H^+ dans le compartiment cathodique pour éviter la précipitation d'hydroxydes métalliques dans le dépôt. Les résultats obtenus ont servi de base à des calculs permettant de déterminer la quantité de MA traitable avant démontage ainsi que la composition des produits.

Rappelons les objectifs à tenir. Nous devons obtenir :

- un solide résiduel ne contenant plus que du nickel métallique et du carbone
- des électrolytes riches en nickel et appauvris en cadmium pour pouvoir ensuite précipiter $Ni(OH)_2$ avec une pureté élevée.

a. Evolution des concentrations

- Résultats

L'évolution des concentrations des compartiments anodique et cathodique est présentée Figures 104 et 105.

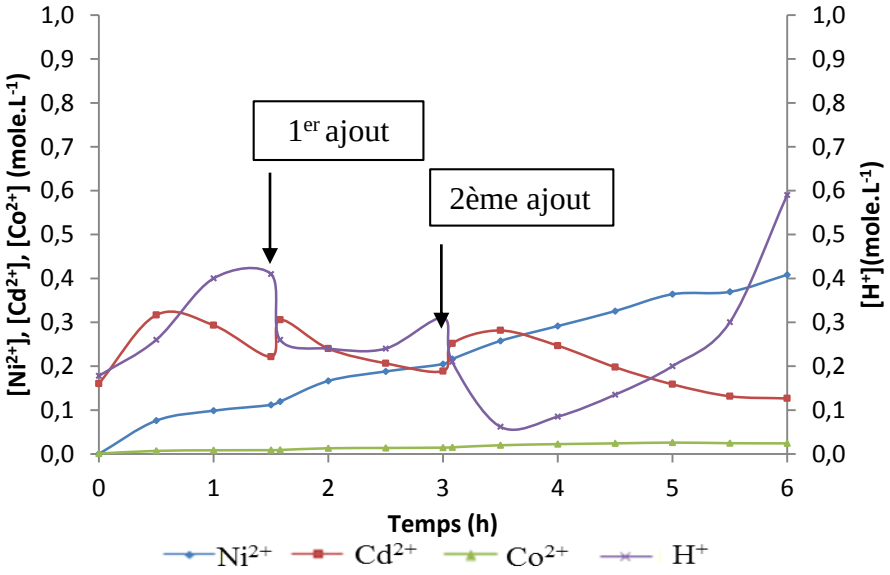


Figure 104 : évolution des concentrations dans le compartiment anodique

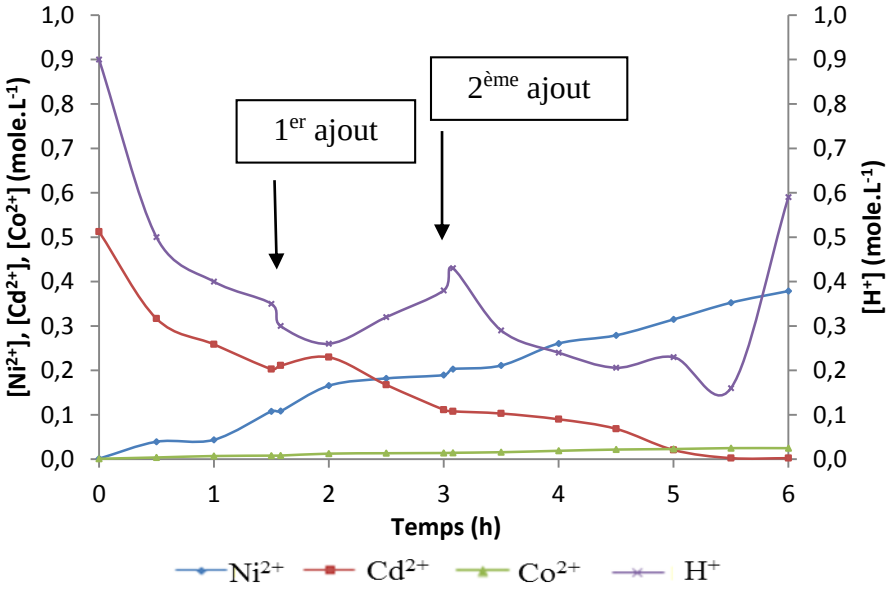


Figure 105 : évolution des concentrations dans le compartiment cathodique

L'évolution reste similaire à l'expérience précédente avec cependant une concentration plus élevée à t_0 pour Cd^{2+} dans le compartiment anodique car les H^+ du compartiment cathodique ont diffusé vers le compartiment anodique et provoqué une lixiviation chimique prématurée de $Cd(OH)_2$.

- Discussion

L'examen de ces courbes permet de faire les constats suivants :

1) Pour un intervalle de temps de 1h30 d'E/E correspondant au traitement de 10g :
- la concentration en Cd^{2+} dans le compartiment anodique est sensiblement la même et voisine de 0,2 $mole.L^{-1}$
- l'évolution des concentrations en Ni^{2+} et Co^{2+} est quasi linéaire, le traitement de 10 g de MA conduisant à des augmentations de concentrations de $9{,}2.10^{-2}$ $mole.L^{-1}$ pour Ni^{2+} et $7{,}7.10^{-3}$ pour Co^{2+}
2) Il semble nécessaire de prolonger l'E/E au-delà des 4 h 30 théoriquement requises pour que la concentration en Cd^{2+} soit la plus faible possible ($6{,}9.10^{-2}$ $mole.L^{-1}$ à 4 h 30 et $2{,}40.10^{-3}$ $mole.L^{-1}$)
3) Il est également nécessaire d'introduire du Cd^{2+} dans le compartiment cathodique à t_0 pour éviter une surconsommation des H^+ et une précipitation d'hydroxydes métalliques.

b. Bilan en fin d'expérience

- Résultats

Les différents rendements ainsi que les compositions des électrolytes, du solide résiduel et du dépôt sont présentés dans le Tableau XXXIII.

	Compartiment anodique					Compartiment cathodique		
	Ni	Cd	Co	C		Ni	Cd	Co
Rendement de lixiviation (%)	64	99,7	99	-	Taux de déposition (%)	-	89	-
Composition élémentaire solide résiduel (%)	93,8	1,7	0,1	3,1	Composition élémentaire dépôt (%)	0,9	96,2	0,04
	Perte en masse = 86 %					m = 18,4 g		
Composition anolyte ($g.L^{-1}$)	23,9	14,2	1,4	-	Composition catholyte ($g.L^{-1}$)	22,2	0,3	1,5
Composition anolyte ($mole.L^{-1}$)	0,408	0,127	0,024	-	Composition catholyte ($mole.L^{-1}$)	0,379	2.10^{-3}	0,025
					Rendement faradique du dépôt de cadmium (%)	69,6		
					Consommation électrique (kWh par kg de Cd déposé)	4,2		

Tableau XXXIII : rendements et composition des solides en fin d'expérience

On constate que la lixiviation du cadmium été très efficace (rendement de lixiviation : 99,7 %). La Figure 106 présente la composition du solide résiduel contenant 92,5 % de Ni^0.

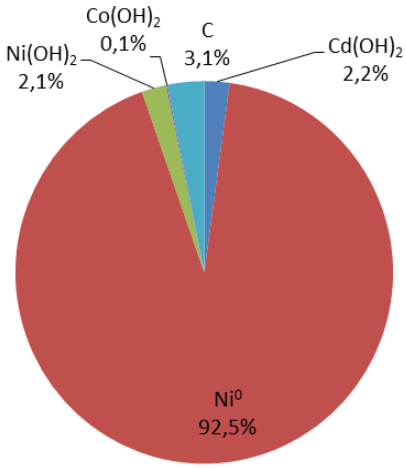


Figure 106 : composition du solide résiduel (% massique)

- Discussion

1) La masse de solide traité était de 3 fois 10 g. On peut estimer que la cellule d'E/E telle que nous l'avons conçue pourrait contenir environ 60 à 70 g de solide ayant la même densité que la MA. Au-delà, il y aurait risque de débordement. Ceci nous donne une limite quant au nombre d'ajouts de 10 g de MA : 40 ajouts de 10 g conduiraient à 54,4 g de résidu solide. Du point de vue du compartiment anodique, la limite serait donc d'environ 400 g de MA introduits par ajouts de 10 g toutes les 1,5 heures.
2) Le dépôt cathodique de Cd^0 ne croît pas de manière homogène mais on peut estimer son épaisseur moyenne à environ 5 mm (pour le traitement de 3 fois 10 g). Le compartiment cathodique a une épaisseur de 2 cm. Il serait donc impossible d'aller au-delà de 10 ajouts de 10 g (épaisseur de dépôt : 1,67 cm).

c. Projections

Nous allons donc considérer qu'il est possible de réaliser un nombre de 10 ajouts de 10 g de MA avant de devoir démonter la cellule. Les concentrations en Ni^{2+}, Cd^{2+} et Co^{2+} obtenues pour 1 h 30, 3 h et 4 h 30 (Figures 104 et 105) ont servi de base aux calculs des concentrations après les 10 ajouts.

Le synoptique de la Figure 107 recense les compositions estimées des solides et des électrolytes pour un traitement de 10 fois 10 g.

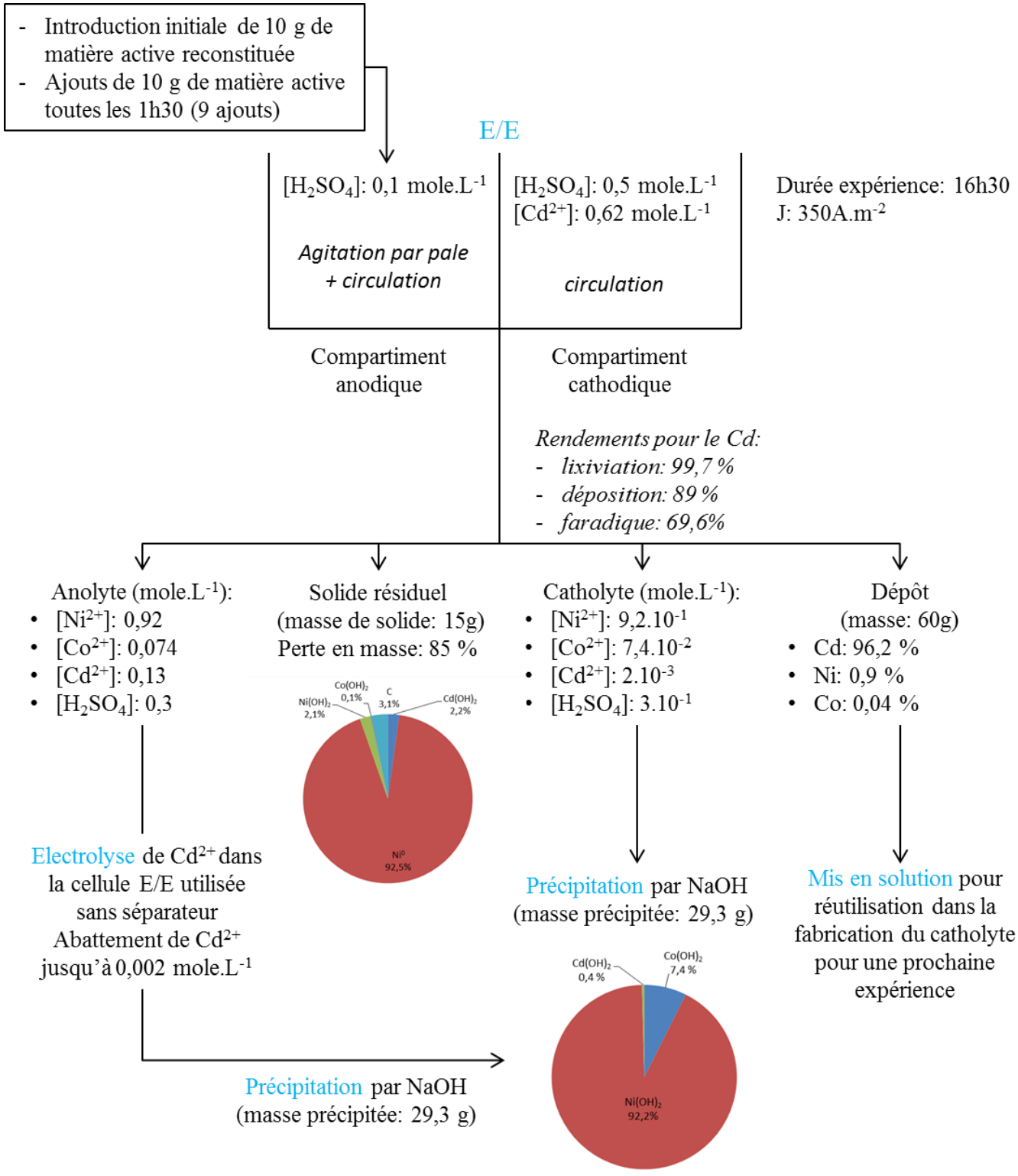


Figure 107 : synoptique de protocole opératoire proposé

La consommation électrique s'élèvera à 4,2 kW.h par kg de cadmium déposé. Dans la littérature, le procédé de Rudnik et al. [32] consomme au minimum 2 à 2,5 kW.h par kg. Leur procédé présente uniquement l'étape d'électrodéposition du cadmium. Il est difficile de comparer notre traitement à d'autres car ils ne contiennent pas l'étape d'électrolixiviation.

Nous avons également émis des hypothèses quant au devenir des produits issus du traitement par E/E :

1) Les électrolytes débarrassés du cadmium pourraient être traités par précipitation ce qui conduirait à un gâteau d'hydroxyde contenant 92 % de $Ni(OH)_2$ et environ 7,5 % de $Co(OH)_2$.

Si la teneur en cadmium est suffisamment faible (dans notre cas 0,3 %), l'hydroxyde de nickel $Ni(OH)_2$ sec peut se négocier jusqu'à 60 % du prix du nickel métallique. Le cobalt ne pose pas de problème particulier. En effet, le procédé hydrométallurgique d'ERAMET est adapté au traitement de la garniérite de Nouvelle-Calédonie, minerai riche en cobalt.

Dans ce procédé, le mélange d'hydroxydes métalliques pourrait être lixivié par HCl et Ni^{2+} et Co^{2+} séparés par Extraction Liquide/Liquide pour produire des chlorures métalliques.

2) Le solide résiduel composé de 92 % de Ni^0 pourrait être revendu à un prix inférieur à celui du nickel métallique pur.

3) Le dépôt de Cd^0 pourrait être solubilisé (dissolution anodique) pour réensemencer le compartiment cathodique pour un prochain traitement. Le cadmium métal restant pourrait être revendu pour la fabrication d'accumulateurs Ni-Cd utilisés dans les systèmes d'alarme et d'urgence, équipement médicaux et outillage sans fil qui ne sont pas interdits pas la réglementation européenne 2006/66/CE [4].

I. Bilan

Trois séparateurs ont été testés pour les expériences d'E/E: 2 toiles de filtre presse référencées PP236 et PP289 et une membrane cationique.

La toile PP236 est peu perméable au passage des ions métalliques et des protons. Nous l'avons démontré en étudiant la diffusion en présence ou non d'un courant électrique. Pour les cations Ni^{2+} et Co^{2+}, la constante de vitesse est de l'ordre de 1.10^{-6} $m.s^{-1}$ sans champ électrique et de 2.10^{-6} $m.s^{-1}$ avec l'application de l'alimentation électrique.

La membrane cationique facilite le passage des cations métalliques ce qui permet un taux de déposition d'environ 98 % du cadmium lixivié. Cependant les rendements de lixiviation obtenus sont plus faibles (Ni : 43,6 %, Cd : 94,3 %, Co : 94,4 %) qu'avec la toile PP236 (Ni : 52,0 %, Cd : 94,3 %, Co : 94,4%) car la matière active colmate la membrane.

Un traitement avec la toile PP289 pendant une durée de 5 heures a permis d'atteindre de très bons rendements de lixiviation de la matière active reconstituée (Cd : 98,9%, Ni : 53,5 % et Co :100%), un taux de dépôt de 82 % et un rendement faradique d'environ 73 %. La modélisation mathématique des flux au travers de cette toile montre que le coefficient de transfert de masse est approximativement égal à 8.10^{-6} $m.s^{-1}$ (avec application d'un champ électrique) ce qui est environ 4 fois supérieur au coefficient estimé pour la toile PP 236 en présence de courant, et 8 fois environ, sans courant. La toile PP289 présente donc les meilleures caractéristiques pour les expériences d'E/E.

Le catholyte choisi contient initialement des ions Cd^{2+} (0,62 $mole.L^{-1}$) et de l'acide sulfurique pour d'une part, laisser du temps aux cations Cd^{2+} électrogénérés de migrer vers le compartiment cathodique et d'autre part, éviter la précipitation d'hydroxydes métalliques.

Il a été montré par les calculs des nombres de transport qu'une trop forte concentration en H^+ nuit à la migration des cations Cd^{2+}. Afin d'empêcher une augmentation de la concentration en H^+ au cours du temps, l'introduction de la MA dans le compartiment anodique a été séquencée au cours du temps. Dans ces conditions, on obtient un taux de déposition de 91 %.

Les projections réalisées nous ont permis de montrer que tous les produits en fin d'expérience (électrolytes, solide résiduel et dépôt) sont potentiellement valorisables. Le solide résiduel riche en nickel pourrait être revenu en l'état. L'anolyte et le catholyte pourraient subir une électrolyse pour abattre le cadmium résiduel et permettre une récupération d'hydroxyde de nickel de grande

pureté. Le dépôt de cadmium pourrait être utilisé après oxydation afin d'ensemencer le compartiment cathodique et revendu pour la fabrication d'accumulateurs Ni-Cd pour des utilisations spécifiques.

Ces expériences ont permis de comprendre les phénomènes prenant place au sein de la cellule et d'appliquer ces conditions expérimentales à la Black Mass industrielle.

II. Application de l'E/E à la Black Mass industrielle

Nous avons appliqué les conditions opératoires définies avec la MA reconstituée à une Black Mass industrielle fournie par EuroDieuze Industrie.

La composition de la Black Mass industrielle est rappelée dans le Tableau XVI. Ce solide contient également des fibres provenant des séparateurs d'électrodes. Leur quantité n'a pu être estimée.

Eléments	Matière active industrielle (% massique)
C	2,6 ± 0,4
Cd	26,0 ± 1,8
Co	1,5 ± 0,1
Fe	3,4 ± 0,5
K	2,5 ± 0,2
Ni	36,8 ± 2,6

Tableau XVI : composition de la Black Mass industrielle non tamisée

Le cadmium, principalement sous la forme d'hydroxyde représente 36,1 % de la Black Mass. Le nickel est présent à 24,1 % sous forme d'hydroxyde, 16,6 % de métal et 5,5 % d'oxyhydroxyde. La quantité de cobalt présent uniquement sous la forme $Cd(OH)_2$ représente 2,4 % de la masse de la Black Mass.

A. Protocole opératoire

Le traitement de 30 grammes par ajouts séquencés de Black Mass industrielle a été réalisé. Le volume du compartiment cathodique a été augmenté à l'aide d'un élément supplémentaire d'un centimètre d'épaisseur. L'expérience a duré 6 heures. Les conditions opératoires étaient les suivantes :

- J = 350 $A.m^{-2}$, I =1,83 A,
- agitation par pale dans le compartiment anodique : 315 $trs.min^{-1}$
- circulation des fluides dans les deux compartiments : 0,9 $L.min^{-1}$
- anolyte: 156 mL d'acide sulfurique H_2SO_4 à 0,1 $mole.L^{-1}$

- catholyte : 195 mL d'un mélange [H_2SO_4] 0,1 mole.L^{-1} et [Cd^{2+}]=0,49 mole.L^{-1} (nCd^{2+} identique aux autres expériences)
- introduction de 10 g de Black Mass à t_{0h} et ajouts de 10 g à t_{1h30} et t_{3h00}

Le protocole de suivi des quantités de matière et de fin d'expérience (analyse des solides) reste le même.

B. Résultats et discussions

1. *Evolution des quantités de matière dans le compartiment anodique*

L'évolution des nombres de mole dans le compartiment anodique est présentée en Figure 108.

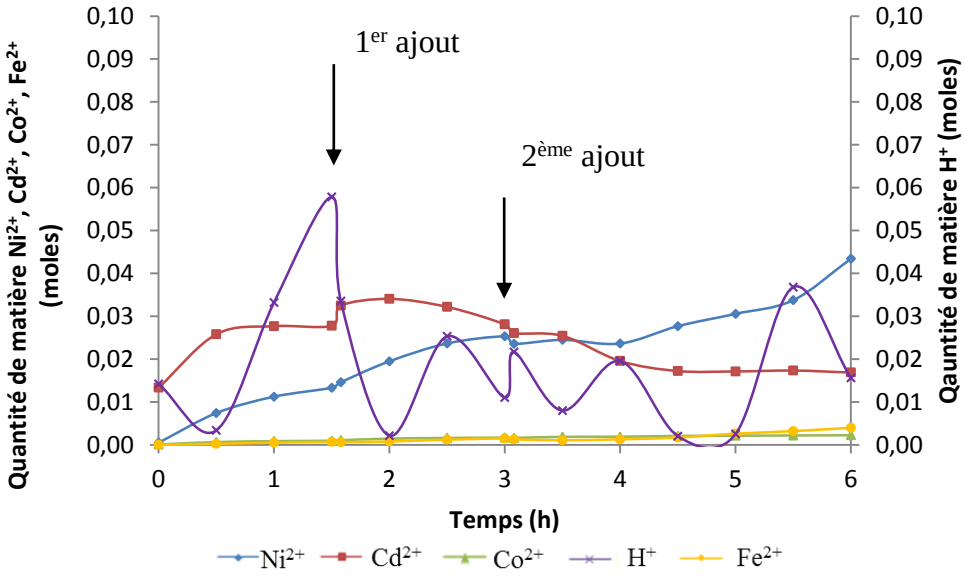


Figure 108 : évolution des quantités de matière dans le compartiment anodique

On observe une augmentation de la quantité de matière en cadmium durant la première demi-heure avant d'atteindre un palier jusqu'à 1 h30 d'expérience. Concernant les protons, leur nombre de mole diminue les 30 premières minutes parce qu'ils sont consommés par la lixiviation. Lorsque le cadmium atteint un palier, la quantité de protons commence à augmenter. Même si la lixiviation du nickel se poursuit durant cette période, les protons ne sont plus totalement

consommés par la lixiviation. On constate le même comportement après chaque ajout de Black Mass. Le nombre de mole de Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+} augmente tout au long du traitement.

2. *Evolution des quantités de matière dans le compartiment cathodique*

La Figure 109 présente l'évolution des quantités de matière dans le compartiment cathodique.

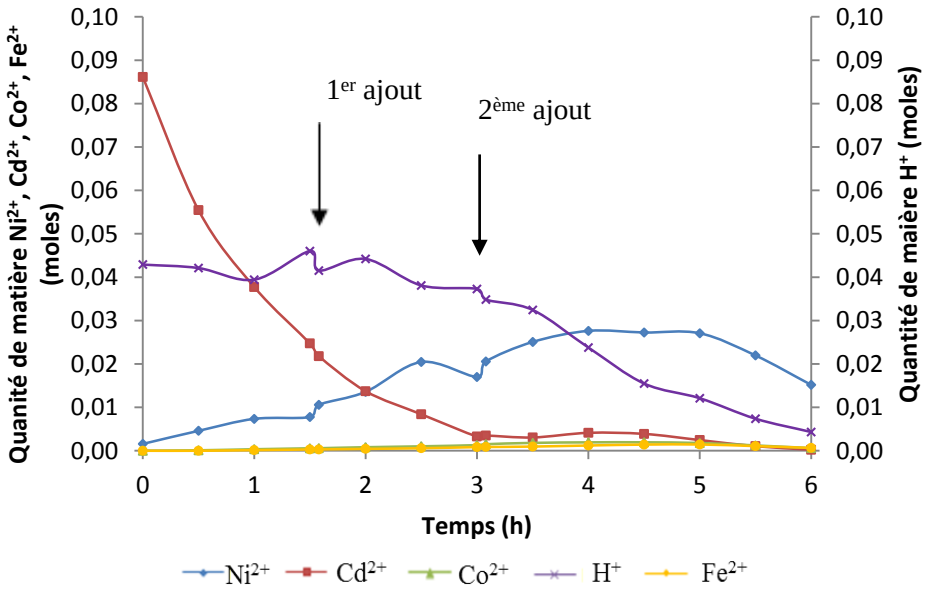


Figure 109 : évolution des quantités de matière dans le compartiment cathodique

Dans le compartiment cathodique, le nombre de mole de Cd^{2+} diminue. Jusqu'à 3h, la quantité de protons est relativement stable.

La quantité de Cd^{2+} continue à décroître, les cations Cd^{2+} se réduisant à la cathode.

La quantité de protons diminue de manière significative après le second ajout de matière active. En effet, la quantité de Cd^{2+} n'est plus suffisante dans le compartiment cathodique engendrant la réduction des H^+ à la cathode. Cette diminution induit la précipitation des hydroxydes métalliques

Le nombre de moles de Ni^{2+} croit tout au long de l'expérience. La quantité de cobalt et de fer augmente également.

3. *Bilan en fin d'expérience*

Les rendements et les compositions des solides en fin d'expérience sont donnés dans le Tableau XXXIV.

	Compartiment anodique						Compartiment cathodique			
	Ni	Cd	Co	Fe	C		Ni	Cd	Co	Fe
Rendement de lixiviation (%)	53,1	93,4	91,1	67,5		Taux de déposition (%)	-	76,4	-	-
Composition élémentaire solide résiduel (%)	81,3	8,3	0,5	3,2	2,9	Composition élémentaire dépôt (%)	9,2	84,3	0,8	0,6
Composition anolyte ($g.L^{-1}$)	21,2	15,8	1,1	1,8		Composition catholyte ($g.L^{-1}$)	6,2	0,2	0,3	0,3
Composition anolyte ($mole.L^{-1}$)	0,361	0,140	$1,9.10^{-2}$	$3,2.10^{-2}$		Composition catholyte ($mole.L^{-1}$)	0,105	2.10^{-3}	5.10^{-3}	5.10^{-3}
						Rendement faradique (%)	55,5			
						Consommation électrique (kW.h par kg de Cd déposé)	9,2			

Tableau XXXIV : rendements et composition des solides en fin d'expérience

Le rendement de lixiviation du cadmium atteint 93,4 % pour cette expérience. La perte en masse du solide est de 71,5 % avec une masse finale de 5,5g.

Le taux de déposition du cadmium s'élève à 76,4 %. Le dépôt obtenu est dendritique et n'est pas adhérent à la cathode. La circulation du catholyte augmente ce phénomène. Le cadmium métallique tombé au fond du compartiment peut alors être corrodé par les protons. Cela engendre une diminution du taux de déposition du cadmium mais également de son rendement faradique s'élevant seulement à 55,5 %.

Le dépôt obtenu contient des impuretés $Cd(OH)_2$ et Ni^0 comme le montre le diffractogramme de la Figure 110. La diminution de la quantité de protons dans le catholyte (pH =2,5) est favorable à la formation d'un précipité d'hydroxyde de cadmium, le pH étant plus élevé

à la surface de la cathode. Cette augmentation favorise également la déposition de nickel métal [32].

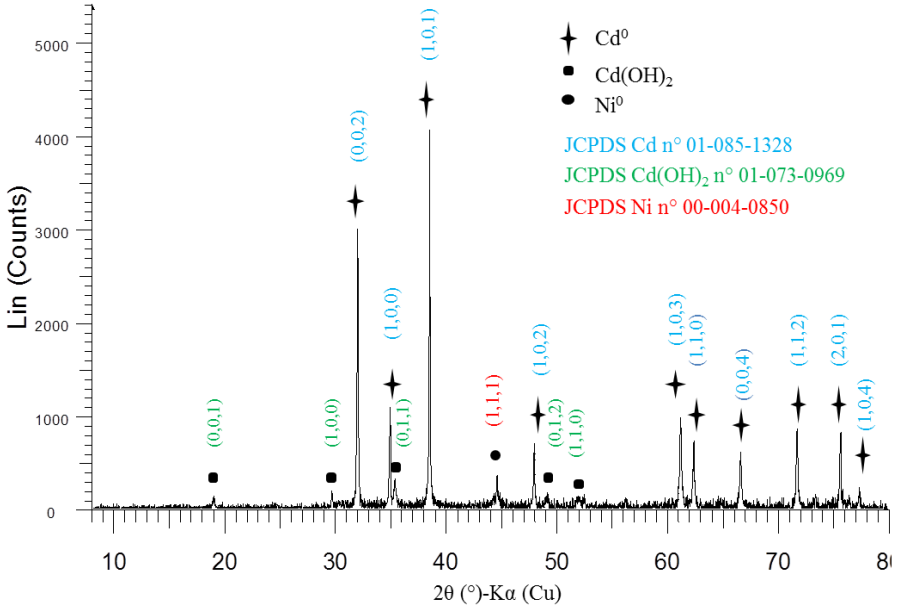


Figure 110 : diffractogramme du dépôt

Malgré la complexité de la Black Mass avec la présence de fer, les résultats obtenus pour cette première expérience sont encourageants.

III. Bilan

Nous avons réalisé d'une part, le traitement par électrolixiviation/électrodéposition de la matière active reconstituée issue du démantèlement manuel et d'autre part, le traitement de la Black Mass industrielle.

Les études ont d'abord été réalisées en cellule avec la même toile PP236. Cependant, en modélisant la diffusion et les flux des quantités de matière, on a constaté que cette toile ne permet pas le passage des ions.

Puis nous avons remplacé le séparateur par une membrane cationique. Celle-ci permet le passage des ions et nous obtenons un taux de déposition du cadmium de l'ordre de 98 %. Cependant, la membrane est colmatée par les particules de MA et les rendements de lixiviation atteignent seulement environ 82 % pour le cadmium, 44 % pour le nickel et 62 % pour le cobalt.

Nous avons alors utilisé une nouvelle toile de filtre presse PP289. Celle-ci ne présente aucun obstacle à la migration des cations métalliques. La modélisation des flux a permis de montrer que la cinétique de transport des cations Cd^{2+} au travers de ce séparateur est environ 4 fois plus élevée qu'à travers la toile PP236.

Par cette expérience, nous obtenons des rendements de lixiviation s'élevant à environ 45 % pour le nickel, 97 % pour le cadmium et 92 % pour le cobalt. 91 % du cadmium électrolixivié a été déposé avec un rendement faradique de l'ordre de 75%.

Ces conditions opératoires ont été appliquées à la Black Mass industrielle. Malgré la complexité de cette dernière, les résultats obtenus sont encourageants. En effet, le cadmium est lixivié à 93 % et le taux de déposition s'élève à plus de 76 %.

Conclusion

La réglementation de plus en plus stricte ainsi que les possibilités d'extraire des métaux à forte valeur ajoutée incite les industriels à se tourner vers la valorisation des déchets. Les procédés hydrométallurgiques ont l'avantage d'opérer à des températures proches de l'ambiante, mais sont souvent constitués d'un nombre d'étapes élevé.

L'objectif de ce travail de thèse était de mettre au point un nouveau protocole de récupération du nickel et du cadmium présents dans les accumulateurs Ni-Cd par voie électrochimique. Ce traitement est basé sur le couplage Electrolixiviation/Electrodéposition dans une cellule unitaire.

Des accumulateurs Ni-Cd fournis par la société EuroDieuze Industrie ont été démantelés manuellement pour récupérer et caractériser les matières actives de chaque électrode. Environ 50 % de la masse de l'accumulateur est composé d'acier (enveloppe et supports d'électrodes). Les teneurs massiques en cadmium (39 %) et en nickel (33 %) font des accumulateurs Ni-Cd des minerais potentiels qui font partie de ce qui est appelé la mine urbaine. La spéciation du cadmium et du nickel a été mise au point. Le nickel se trouve sous trois formes minéralogiques différentes : $Ni(OH)_2$, Ni^0 et NiOOH dont la répartition moyenne est de 59 %, 39 % et 2 %, respectivement (% molaires). Le cadmium quant à lui se trouve quasi-exclusivement sous la forme hydroxyde $Cd(OH)_2$ (99,9 %). L'analyse de l'échantillon de Black Mass mis à notre disposition par EuroDieuze Industrie a montré qu'elle contenait 36 % de $Cd(OH)_2$, 24 % de $Ni(OH)_2$, 16,5 % de Ni^0, 5,5 % de NiOOH, 2,5 % de $Co(OH)_2$ et 1 % de fer métallique.

Le comportement à la lixiviation de la matière active a été étudié et a montré que la cinétique de lixiviation de l'hydroxyde de cadmium est plus rapide que celles des hydroxydes de nickel et de cobalt. L'établissement d'un modèle mathématique a montré que la cinétique de lixiviation de $Cd(OH)_2$ est gouvernée par un transfert de masse des protons alors que celle de $Ni(OH)_2$ et $Co(OH)_2$ serait régie par la réaction chimique.

L'étude de l'électrodéposition du cadmium en présence ou non de nickel a permis de montrer que le cadmium se réduit préférentiellement au nickel en milieu acide. L'application d'une densité de courant de 350 $A.m^{-2}$ permet d'obtenir un dépôt non dendritique et adhérent.

L'étude de l'influence de la concentration en acide sulfurique sur l'électrodéposition a conduit au constat qu'une concentration élevée en protons (1,6 et 3,0 $mole.L^{-1}$) permettait d'obtenir

des rendements faradiques de déposition élevés compris entre 80 et 100 % tout au long de l'expérience.

Une étude d'Electrolixiviation/Electrodéposition, avec comme séparateur une membrane anionique, a permis de montrer que la vitesse d'électrolixiviation ne permettait pas une alimentation suffisamment rapide de cations Cd^{2+} dans le compartiment cathodique. L'électrolixiviation est donc l'étape limitante du procédé.

Puis, l'étude du traitement de la matière active par couplage Electrolixiviation/ Electrodéposition a été réalisée. Dans un premier temps, nous avons choisi de travailler avec la matière active d'accumulateurs démantelés au laboratoire. Nous avons étudié différents types de séparateurs : 2 toiles de filtre presse et une membrane cationique, optimisé la composition du catholyte et réalisé des ajouts séquencés de la matière active dans le compartiment anodique. Les phénomènes de transport au travers des toiles de filtre presse ont été modélisés. L'application d'une densité de courant de 350 $A.m^{-2}$ pendant 5 h 30 permet de lixivier la quasi-totalité du cadmium (97 %) et d'obtenir un dépôt d'une pureté supérieure à 97 % avec un rendement faradique de 75 %. Des réflexions sur le devenir des produits issus d'un tel traitement ont été menées et ont permis de montrer que les produits obtenus sont potentiellement valorisables mais cela reste à confirmer.

Le protocole de traitement a ensuite été appliqué à la Black Mass industrielle dont la matrice est plus complexe avec en particulier la présence de fer. L'Electrolixiviation/Electrodéposition appliquée à ce déchet durant six heures avec une densité de courant de 350 $A.m^{-2}$ a permis de lixivier 93 % du cadmium, avec un rendement faradique supérieur à 55 % et un taux de déposition de 76 % mais les premiers résultats sont encourageants.

Initié en 2005 avec les travaux de Pascaline Guillaume, le couplage Electrolixiviation/Electrodéposition a été appliqué ici à un déchet finalement très complexe. L'électrolixiviation concerne en effet trois métaux différents sous plusieurs formes minéralogiques (voire quatre avec le fer présent dans les échantillons industriels) et l'électroréduction se veut sélective dans un mélange cationique composé de Cd^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}. Malgré cela, les

résultats sont encourageants mais ils ont mis en évidence des problèmes qui constituent des perspectives à ce travail de thèse et qui concernent l'optimisation du design de la cellule :

- amélioration de l'agitation dans le compartiment anodique qui permettrait de supprimer la circulation de la pulpe à l'aide d'une pompe
- thermostatation de la cellule pour limiter l'évaporation des électrolytes due à l'effet Joule
- aménagement du compartiment cathodique pour rendre la cathode amovible. Ceci permettrait d'extraire régulièrement le dépôt sans démonter l'intégralité de la cellule afin de limiter la taille des dendrites.

Bibliographie

1. Caillon G., *Accumulateurs portables.* Techniques de l'ingénieur, 2001. **ref E2140**.
2. Linden, D. and T.B. Reddy, *Handbook of batteries*, ed. McGraw-Hill. Vol. Chapter 28. 2001.
3. Nogueira, C.A. and F. Margarido, *Chemical and physical characterization of electrode materials of spent sealed Ni-Cd batteries.* Waste Management, 2007. **27**(11): p. 1570-1579.
4. European Parliament. *Annex III, Part B, European Comission Directive 2006//66/EC on batteries and accumulators and waste batteries and accumulators*. 2006.
5. *Décret n° 2009-1139 du 22 septembre 2009 relatif à la mise sur le marché des piles et accumulateurs et à l'élimination des piles et accumulateurs usagés et modifiant le code de l'environnement (dispositions réglementaires)* Journal officiel de la République Française.
6. *Décret n° 2011-828 du 11 juillet 2011 portant diverses dispositions relatives à la prévention et à la gestion des déchets* Available from: http://www.legifrance.gouv.fr.
7. International Agency for Research on Cancer, *Cadmium and cadmium compounds.* 1993: p. 119-220.
8. *Décret n° 2012-617 du 2 mai 2012 relatif à la gestion des déchets de piles et accumulateurs et d'équipements électriques et électroniques* Available from: www.legifrance.gouv.fr.
9. *Arrêté du 9 novembre 2009 relatif au transit, au regroupement, au tri et au traitement des piles et accumulateurs usagés prévus à l'article R. 543-131* Chapitre II du titre IV du livre V de la partie réglementaire du code de l'environnement.
10. *Arrêté du 18 novembre 2009 relatif à la procédure d'enregistrement et de déclaration au registre national pour les piles et accumulateurs prévu à l'article R. 543-132*. Code de l'Environnement; Available from: http://www.legifrance.gouv.fr.
11. Rao, S.R., *Resource recovery and recycling from metallurgical wastes*. Waste management Series 7 ed2006.
12. International Cadmium Association *Cadmium, Working Towards a Sustainable Future*
13. Société chimique de France. *Nickel-97*. Available from: http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/donnees/metaux/ni/texni.htm.
14. Reck, B.K. and T.E. Graedel, *Challenges in Metal Recycling.* Science, 2012. **337**(6095): p. 690-695.
15. London Metal Exchange. [16 Septembre 2014]; Available from: http://www.lme.com/.
16. Agence de l'Environnement et de la Maitrise de l'Energie (ADEME), *Piles et accumulateurs*, C. Repères, Editor 2012.
17. Agence de l'Environnement et de la Maitrise de l'Energie (ADEME), *Piles et accumulateurs*, ed. C. Repères2011.
18. Melin Ake Lennart and Svensson Vide Herbert, *Brevet EP 0075978, Process for the recovery of metals from the scrap from nickel-cadmium electric storage batteries*, 1983.
19. INERIS. *Industrie des métaux non ferreux*. 2001; Available from: http://www.ineris.fr/ippc/sites/default/files/files/nfm_bref_1201_VF_0.pdf.
20. Huang, K., J. Li, and Z.M. Xu, *A Novel Process for Recovering Valuable Metals from Waste Nickel-Cadmium Batteries.* Environmental Science & Technology, 2009. **43**(23): p. 8974-8978.
21. Huang, K., J. Li, and Z.M. Xu, *Enhancement of the recycling of waste Ni-Cd and Ni-MH batteries by mechanical treatment.* Waste Management, 2011. **31**(6): p. 1292-1299.
22. Espinosa, D.C.R. and J.A.S. Tenorio, *Recycling of nickel-cadmium batteries - Thermogravimetric behavior of electrodes.* Journal of Power Sources, 2006. **160**(1): p. 744-751.
23. L. Rizet and P.E. Charpentier, *Métallurgie extractive - Hydrométallurgie.* Techniques de l'ingénieur, 2000. **ref M2235**.
24. Gharabaghi, M., M. Irannajad, and A.R. Azadmehr, *Leaching behavior of cadmium from hazardous waste.* Separation and Purification Technology, 2012. **86**: p. 9-18.
25. Pietrelli, L., et al., *Characterization and leaching of NiCd and NiMH spent batteries for the recovery of metals.* Waste Management, 2005. **25**(2): p. 221-226.

26. Nogueira, C.A. and F. Margarido, *Nickel-cadmium batteries: effect of electrode phase composition on acid leaching process.* Environmental Technology, 2012. **33**(3): p. 359-366.
27. Bartolozzi, M., et al., *Hydrometallurgical recovery process for nickel-cadmium spent batteries.* Journal of Power Sources, 1995. **55**(2): p. 247-250.
28. Yang, C.C., *Recovery of heavy metals from spent Ni-Cd batteries by a potentiostatic electrodeposition technique.* Journal of Power Sources, 2003. **115**(2): p. 352-359.
29. Freitas, M. and S.F. Rosalem, *Electrochemical recovery of cadmium from spent Ni-Cd batteries.* Journal of Power Sources, 2005. **139**(1-2): p. 366-370.
30. Freitas, M., T.R. Penha, and S. Sirtoli, *Chemical and electrochemical recycling of the negative electrodes from spent Ni-Cd batteries.* Journal of Power Sources, 2007. **163**(2): p. 1114-1119.
31. Agrawal, A., et al., *Solvent mediated interactions for the selective recovery of Cadmium from Ni-Cd battery waste.* Journal of Molecular Liquids, 2012. **173**: p. 77-84.
32. Rudnik, E. and M. Nikiel, *Hydrometallurgical recovery of cadmium and nickel from spent Ni-Cd batteries.* Hydrometallurgy, 2007. **89**(1-2): p. 61-71.
33. Reddy, B.R. and D.N. Priya, *Chloride leaching and solvent extraction of cadmium, cobalt and nickel from spent nickel-cadmium, batteries using Cyanex 923 and 272.* Journal of Power Sources, 2006. **161**(2): p. 1428-1434.
34. Fernandes, A., J.C. Alfonso, and A.J.B. Dutra, *Hydrometallurgical route to recover nickel, cobalt and cadmium from spent Ni-Cd batteries.* Journal of Power Sources, 2012. **220**: p. 286-291.
35. Nogueira, C.A. and F. Margarido, *Leaching behaviour of electrode materials of spent nickel-cadmium batteries in sulphuric acid media.* Hydrometallurgy, 2004. **72**(1-2): p. 111-118.
36. Jadhav, U.U. and H. Hocheng, *Removal of nickel and cadmium from battery waste by a chemical method using ferric sulphate.* Environmental Technology, 2014. **35**(10): p. 1263-1268.
37. Reddy, B.R., S.V. Rao, and D.N. Priya, *Selective separation and recovery of divalent Cd and Ni from sulphate solutions with mixtures of TOPS 99 and Cyanex 471 X.* Separation and Purification Technology, 2008. **59**(2): p. 214-220.
38. Provazi, K., et al., *Metal separation from mixed types of batteries using selective precipitation and liquid-liquid extraction techniques.* Waste Management, 2011. **31**(1): p. 59-64.
39. Babakhani, A., et al., *Selective separation of nickel and cadmium from sulfate solutions of spent nickel-cadmium batteries using mixtures of D2EHPA and Cyanex 302.* Journal of Power Sources, 2014. **247**: p. 127-133.
40. Nogueira, C.A., P.C. Oliveira, and F.M. Pedrosa, *Separation of Cadmium, Cobalt, and Nickel by Solvent Extraction using the Nickel Salts of the Extractants.* Solvent Extraction and Ion Exchange, 2009. **27**(2): p. 295-311.
41. Peng, B., et al., *Separation and Recovery of Cadmium from Acidic Leach Liquors of Spent Ni-Cd Batteries using Molten Paraffin Wax Solvent Extraction.* Separation Science and Technology, 2012. **47**(8): p. 1255-1261.
42. Lacerda, V.G., et al., *Separation of Cd and Ni from Ni-Cd batteries by an environmentally safe methodology employing aqueous two-phase systems.* Journal of Power Sources, 2009. **193**(2): p. 908-913.
43. Mauchauffee, S. and E. Meux, *Use of sodium decanoate for selective precipitation of metals contained in industrial wastewater.* Chemosphere, 2007. **69**(5): p. 763-768.
44. Mauchauffée, S., *Etude et caractérisation des carboxylates métalliques- Application à la séparation sélective*, 2007, Université Paul Verlaine-Metz.
45. Mayen-Mondragon, R., et al., *Electrochemical recovery of cadmium from simulated waste nickel-cadmium battery solutions.* Water Air and Soil Pollution, 2008. **194**(1-4): p. 45-55.
46. Sun, J. and T.J. O'Keefe, *An evaluation of steel scrap as a reducing agent in the galvanic stripping of iron from D2EHPA.* Minerals Engineering, 2002. **15**(3): p. 177-185.

47. Lupi, C. and D. Pilone, *Reductive stripping in vacuum of Fe(III) from D2EHPA.* Hydrometallurgy, 2000. **57**(3): p. 201-207.
48. Traina, G., L. Morselli, and G.P. Adorno, *Electrokinetic remediation of bottom ash from municipal solid waste incinerator.* Electrochimica Acta, 2007. **52**(10): p. 3380-3385.
49. Mulligan, C.N., R.N. Yong, and B.F. Gibbs, *Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation.* Engineering Geology, 2001. **60**(1-4): p. 193-207.
50. Nystrom, G.M., L.M. Ottosen, and A. Villumsen, *Test of experimental set-ups for electrodialytic removal of Cu, Zn, Pb and Cd from different contaminated harbour sediments.* Engineering Geology, 2005. **77**(3-4): p. 349-357.
51. Cox, C.D., M.A. Shoesmith, and M.M. Ghosh, *Electrokinetic remediation of mercury-contaminated soils using iodine/iodide lixiviant.* Environmental Science & Technology, 1996. **30**(6): p. 1933-1938.
52. Lee, H.Y., S.G. Kim, and J.K. Oh, *Electrochemical leaching of nickel from low-grade laterites.* Hydrometallurgy, 2005. **77**(3-4): p. 263-268.
53. Mohamed, A.M.O., *Remediation of heavy metal contaminated soils via integrated electrochemical processes.* Waste Management, 1996. **16**(8): p. 741-747.
54. Kumari, A. and K.A. Natarajan, *Electroleaching of polymetallic ocean nodules to recover copper, nickel and cobalt.* Minerals Engineering, 2001. **14**(8): p. 877-886.
55. Kumari, A. and K.A. Natarajan, *Electrochemical aspects of leaching of ocean nodules in the presence and absence of microorganisms.* International Journal of Mineral Processing, 2002. **66**(1-4): p. 29-47.
56. Kumari, A. and K.A. Natarajan, *Electrobioleaching of polymetallic ocean nodules.* Hydrometallurgy, 2001. **62**(2): p. 125-134.
57. Sabba, N. and D.E. Akretche, *Use of membranes in copper hydrometallurgy.* Desalination, 2006. **193**(1-3): p. 422-425.
58. Upadhyay, A.K., et al., *Leaching of platinum group metals (PGMs) from spent automotive catalyst using electro-generated chlorine in HCl solution.* Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2013. **88**(11): p. 1991-1999.
59. Kim, E.Y., et al., *Leaching kinetics of copper from waste printed circuit boards by electro-generated chlorine in HCl solution.* Hydrometallurgy, 2011. **107**(3-4): p. 124-132.
60. Lima, A.T., L.M. Ottosen, and A.B. Ribeiro, *Electroremediation of straw and co-combustion ash under acidic conditions.* Journal of Hazardous Materials, 2009. **161**(2-3): p. 1003-1009.
61. Lima, A.T., et al., *Experimental and modeling of the electrodialytic and dialytic treatment of a fly ash containing Cd, Cu and Pb.* Journal of Applied Electrochemistry, 2010. **40**(9): p. 1689-1697.
62. Lima, A.T., P.C. Rodrigues, and J.T. Mexia, *Heavy metal migration during electroremediation of fly ash from different wastes-Modelling.* Journal of Hazardous Materials, 2010. **175**(1-3): p. 366-371.
63. Fischer H., *Aspect of inhibition in electrodeposition of compact metals 1. Effects of electrochemical inhibition.* Electrodeposition Surface Treatment, 1972. **1**: p. 239-251.
64. Fischer H., *Aspect of inhibition in electrodeposition of compacts metals 2. Effects of morphological interface inhibition.* Electrodeposition and Surface Treatment, 1972. **1**: p. 319-337.
65. Pourbaix M., *Atlas d'équilibres électrochimiques à 25 °C*, ed. Gauthier-Villars & Cie 1963.
66. Amblard, J., et al., *Inhibition and nickel electrocrystallisation* Journal of Applied Electrochemistry, 1979. **9**(2): p. 233-242.
67. Fischer, H., *Elektrolytische Abscheidung und Elecktrokristallisation von Metallen,.* Springer, première édition, 1954.
68. Valles, E., R. Pollina, and E. Gomez, *Relation between the presence of inhibitors and deposit morphology in nickel deposition* Journal of Applied Electrochemistry, 1993. **23**(5): p. 508-515.

69. Njau, K.N. and L.J.J. Janssen, *Electrochemical reduction of nickel ions from dilute-solutions* Journal of Applied Electrochemistry, 1995. **25**(10): p. 982-986.
70. Yin, K.M. and B.T. Lin, *Effects of boric acid on the electrodeposition of iron, nickel and iron-nickel.* Surface & Coatings Technology, 1996. **78**(1-3): p. 205-210.
71. Huang, C.H., *Effect of surfactants on recovery of nickel from nickel-plating waste-water by electrowinning* Water Research, 1995. **29**(8): p. 1821-1826.
72. Ji, J., et al., *Surface pH measurements during nickel electrodeposition* Journal of Applied Electrochemistry, 1995. **25**(7): p. 642-650.
73. Epelboin, I., M. Joussellin, and R. Wiart, *Impedance measurements for nickel deposition sulfate and chloride electrolytes.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 1981. **119**(1): p. 61-71.
74. Epelboin, I. and R. Wiart, *Mechanism of the electrocrystallization of the nickel and cobalt in acidic solution.* Journal of Electrochemical Society, 1971. **118**(10): p. 1577-1582.
75. Chassaing, E., M. Joussellin, and R. Wiart, *The kinetics of nickel electrodeposition-inhibition by absorbed hydrogen and anions.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 1983. **157**(1): p. 75-88.
76. Montiel, T., O. Solorza, and H. Sanchez, *Study of cadmium electrochemical deposition in sulfate medium.* Journal of the Electrochemical Society, 2000. **147**(3): p. 1031-1037.
77. Medvedev, G.I. and N.A. Makrushin, *Electrodeposition of cadmium from a sulfate electrolyte in the presence of a fixative.* Russian Journal of Applied Chemistry, 2010. **83**(1): p. 62-64.
78. Sulaymon, A.H., A.O. Sharif, and T.K. Al-Shalchi, *Removal of cadmium from simulated wastewaters by electrodeposition on stainless steeel tubes bundle electrode.* Desalination and Water Treatment, 2011. **29**(1-3): p. 218-226.
79. Biswal, A., et al., *The effects of magnafloc and zinc on electrowinning of cadmium in sulfate solutions.* Hydrometallurgy, 2012. **117**: p. 13-17.
80. Safarzadeh, M.S. and D. Moradkhani, *The electrowinning of cadmium in the presence of zinc.* Hydrometallurgy, 2010. **105**(1-2): p. 168-171.
81. Elsherief, A.E., *Removal of cadmium from simulated wastewaters by electrodeposition on spiral wound steel electrode.* Electrochimica Acta, 2003. **48**(18): p. 2667-2673.
82. Dolati, A., A. Afshar, and H. Ghasemi, *A kinetic study on the electrodeposition of cadmium with the presence of organic agents in sulfate solutions.* Materials Chemistry and Physics, 2005. **94**(1): p. 23-28.
83. Scott, K. and E.M. Paton, *An analysis of metal recovery by electrodeposition from mixed-metal ion solution. 2. Electrodeposition of cadmium from process solutions.* Electrochimica Acta, 1993. **38**(15): p. 2191-2197.
84. Mohanty, U.S., et al., *Effect of Cd2+ on the electrodeposition of nickel from sulfate solutions. Part I: Current efficiency, surface morphology and crystal orientations.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 2002. **526**(1-2): p. 63-68.
85. Mohanty, U.S., et al., *Effect of Cd2+ on the electrodeposition of nickel from sulfate solutions. Part II: Polarisation behaviour.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 2004. **566**(1): p. 47-52.
86. Page, P.W., et al., *One-step recovery of nickel by an electrohydrometallurgical process* Journal of Applied Electrochemistry, 1992. **22**(9): p. 779-786.
87. Guillaume, P., et al., *Electroleaching and electrodeposition of zinc in a single-cell process for the treatment of solid waste.* Journal of Hazardous Materials, 2008. **152**(1): p. 85-92.
88. Guillaume, P., et al., *Investigation of optimal conditions for zinc electrowinning from aqueous sulfuric acid electrolytes.* Journal of Applied Electrochemistry, 2007. **37**(11): p. 1237-1243.
89. P. Guillaume, *Recherche d'un protocole de traitement de solides zincifères par voie électrochimique: couplage électrolixiviation/électrodéposition dans une cellule unitaire*, 2008, Université Paul-Verlaine de Metz.

90. Wirth E., Guitteny F., and Mathonat C., *Thermogravimétrie.* Techniques de l'ingénieur, 2014. **ref P1260**.
91. Huang, K., J. Li, and Z.M. Xu, *Characterization and recycling of cadmium from waste nickel-cadmium batteries.* Waste Management, 2010. **30**(11): p. 2292-2298.
92. Profumo, A., et al., *Sequential extraction procedure for speciation of inorganic cadmium in emissions and working areas.* Talanta, 1998. **47**(3): p. 605-612.
93. Ringbom, A., *Les complexes en chimie analytique.* Dunod Paris, 1967: p. 369.
94. Pan, J.Q., et al., *Synthesis, characterization and electrochemical performance of battery grade NiOOH.* Electrochemistry Communications, 2005. **7**(8): p. 857-862.
95. Sun, Y.Z., et al., *Study on preparation of NiOOH by a new catalytic electrolysis method.* Materials Research Bulletin, 2009. **44**(4): p. 943-946.
96. Rozario, A., R. Silva, and M. Freitas, *Recycling of nickel from NiOOH/Ni(OH)(2) electrodes of spent Ni-Cd batteries.* Journal of Power Sources, 2006. **158**(1): p. 754-759.
97. P.Pascal, *Nouveau traité de chimie minérale, tome XVII.* Masson & Cie, 1963.
98. Schecher, W.D. and D.C. McAvoy, *MINEQL+ A Chemical Equilibrium Modeling System Version 4.5; Environmental Research Software: Hallowell, Maine.* 2001.
99. P. Blanchard, *Alliages de nickel résistant à la corrosion humide,.* Techniques de l'ingénieur, 1996. **ref: M500**.
100. Société Eramet, *Métallurgie du nickel.* Techniques de l'ingénieur, 1996. **ref: M2250**.
101. Gharabaghi, M., M. Irannajad, and A.R. Azadmehr, *Leaching kinetics of nickel extraction from hazardous waste by sulphuric acid and optimization dissolution conditions.* Chemical Engineering Research & Design, 2013. **91**(2): p. 325-331.
102. Velgosova, O., et al., *Influence of H2SO4 and ferric iron on Cd bioleaching from spent Ni-Cd batteries.* Waste Management, 2013. **33**(2): p. 456-461.
103. Jackson, E., *Hydrometallurgical extraction and reclamation.* Ellis Horwood, 1986: p. 266.
104. Levenspiel O, *Chemical Reaction Engineering*. Wiley, New York, second ed1972.
105. Villermaux J., *Génie de la Réaction Chimique: conception et fonctionnement des réacteurs*. Tech et Doc, Lavoisier, second ed1993.
106. Coeuret F and Storck A, *Eléments de Génie électrochimique*. Tech et Doc, Lavoisier, second ed1993.
107. Bao, L. and A.V. Nguyen, *Developing a physically consistent model for gibbsite leaching kinetics.* Hydrometallurgy, 2010. **104**(1): p. 86-98.
108. Safari, V., et al., *A shrinking particle-shrinking core model for leaching of a zinc ore containing silica.* International Journal of Mineral Processing, 2009. **93**(1): p. 79-83.
109. A.Y. Hosny, T.J.O'Keefe, and W.J. James, *Hull cell techniques for evaluating zinc sulfate electrolytes.* Minerals Engineering, 1989. **2**(3): p. 415-423.
110. E. Chassaing, *Alliages électrodéposés.* Techniques de l'ingénieur, 2006. **ref: M1620**.
111. Sharma, I.G., et al., *Electrowinning of cobalt from sulphate solutions.* Hydrometallurgy, 2005. **80**(1-2): p. 132-138.
112. Buch A., Rakib M., and Stambouli M., *Transfert de matière-Cinétique du transfert de matière entre deux phases.* Techniques de l'ingénieur, 2008. **ref: j1075**.
113. Fischer, R., et al., *Elimination of heavy metals from leachates by membrane electrolysis.* Engineering in Life Sciences, 2004. **4**(5): p. 438-444.
114. Boucher, M., et al., *Recovery of spent acid by electrodialysis in the zinc hydrometallurgy industry: Performance study of different cation-exchange membranes.* Hydrometallurgy, 1997. **45**(1-2): p. 137-160.

115. Sistat, P., et al., *Electrodialysis of acid effluents containing metallic divalent salts: Recovery of acid with a cation-exchange membrane modified in situ.* Journal of Applied Electrochemistry, 1997. **27**(1): p. 65-70.
116. *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press ed1974-1975.
117. Bruce A. Mayer, *Ion exchange and solvent extraction, a serie of advances.* Taylor & Francis, 2010. **19**.

Index des Figures et des Tableaux

Index des Figures

Figure 1 : schéma d'un accumulateur cylindrique Ni-Cd [3] 9
Figure 2 : coupe d'un accumulateur Ni-Cd bouton [1] 9
Figure 3 : coupe d'un accumulateur parallélépipédique [2] 10
Figure 4 : consommation du cadmium entre 2005 et 2010 [12] 14
Figure 5 : consommation du nickel (2011) [13] 15
Figure 6 : estimation mondiale du taux de recyclage de 60 métaux 16
Figure 7 : sociétés de tri et de traitement des accumulateurs Ni-Cd[16] 18
Figure 8 : étapes d'un procédé hydrométallurgique 22
Figure 9 : procédé hydrométallurgique de récupération du cadmium proposé par Agrawal et *al.* [31] 28
Figure 10 : procédé hydrométallurgique mis au point par Bartolozzi et *al.*[27] 29
Figure 11 : schéma du procédé mis au point par Rudnik et *al.*[32] 30
Figure 12 : unité de broyage des piles et accumulateurs à Eurodieuze Industrie 31
Figure 13 : cellule d'électrolixiviation proposée par Sabba et *al.*[57] 35
Figure 14 : cellule expérimentale utilisée par A.K. Upadhyay et *al.*[58] 36
Figure 15 : cellules expérimentales d'électrodyalyse utilisées par A.T. Lima et *al.* [61] 37
Figure 16 : diagramme E-pH pour le système Ni-H_2O, 25 °C [65] 40
Figure 17 : diagramme de Fischer récapitulant les différents types de dépôts polycristallins [67] 41
Figure 18 : diagramme E-pH pour le système de Cd-H_2O, à 25°C [65] 43
Figure 19 : image MEB d'un dépôt de Cd obtenu en présence des 3 agents organiques[82] 48
Figure 20 : cellule expérimentale utilisée par Page et *al.*[86] 51
Figure 21 : procédé utilisé par Guillaume et *al.*[87] 52
Figure 22 : principe général du traitement par électrolixiviation/ électrodéposition 53
Figure 23 : schéma de la cellule expérimentale 55
Figure 24 : schéma détaillé d'un compartiment interne 56
Figure 25 : photographie d'un séparateur composé d'une toile et de son support en PVC .. 57
Figure 26 : photographie de la cellule avant serrage 58
Figure 27 : photographies de la cellule assemblée 59
Figure 28 : démantèlement d'un accumulateur Ni-Cd 63
Figure 29 : composition moyenne des accumulateurs (% massique) 64
Figure 30 : diffractogramme d'un support d'électrode 65
Figure 31 : images du support d'électrode obtenues par M.E.B. 66
Figure 32 : répartition granulométrique des particules contenues dans la matière active de l'électrode négative 68
Figure 33 : diffractogramme de la matière active de l'électrode négative 69
Figure 34: image M.E.B de la matière active négative et analyse EDS 70
Figure 35 : thermogramme de la matière active négative 71

Figure 36 : diffractogramme de la matière active de l'électrode négative après analyse thermogravimétrique 72
Figure 37 : spéciation du cadmium à partir d'un mélange synthétique $Cd(OH)_2$ - Cd^0 74
Figure 38: solubilisation sélective séquentielle de $Cd(OH)_2$ et Cd^0 75
Figure 39 : diffractogramme de la matière active de l'électrode négative avant et après lixiviation au tampon citrate 76
Figure 40 : répartition granulométrique des particules contenues dans la matière active de l'électrode positive 77
Figure 41 : diffractogramme de la matière active de l'électrode positive 78
Figure 42: image M.E.B. de la matière active positive et analyse EDS 79
Figure 43: thermogramme de la matière active de l'électrode positive 80
Figure 44 : diffractogramme de la matière active de l'électrode positive après analyse thermogravimétrique 80
Figure 45 : solubilisation séquentielle sélective de NiOOH-$Ni(OH)_2$ et Ni^0 83
Figure 46 : photographie de la Black Mass 85
Figure 47 : diffractogramme de la Black Mass d'accumulateurs Ni-Cd 86
Figure 48 : log $[M^{2+}]$ en fonction du pH en milieu aqueux à 25 °C 93
Figure 49 : évolution des rendements de lixiviation de la matière active reconstituée ($[H_2SO_4]$: 1 mol.L^{-1}) 95
Figure 50 : diffractogramme du solide résiduel 96
Figure 51 : évolution des rendements de lixiviation de la matière active reconstituée 97
Figure 52 : étapes successives de la lixiviation 98
Figure 53 : exemple de dissolution d'un solide monocomposant 104
Figure 54 : confrontation des résultats expérimentaux au modèle pour $[H^+]$ = 2 mole.L^{-1} 106
Figure 55 : confrontation des résultats expérimentaux au modèle pour $[H^+]$ = 0,5 mole.L^{-1} 106
Figure 56 : montage à 3 électrodes 108
Figure 57 : voltampérogramme de l'électrodéposition du cadmium en présence d'acide sulfurique 109
Figure 58 : voltampérogramme de l'électrodéposition du nickel en présence d'acide sulfurique 110
Figure 59 : voltampérogramme de l'électrodéposition du cadmium et du nickel en présence d'acide sulfurique 110
Figure 60 : représentation schématique de la cellule de Hull 112
Figure 61 : vue globale de la cathode après électrodéposition 113
Figure 62 : évolution des rendements faradiques de déposition du cadmium au cours du temps pour les différentes concentrations en H^+ 120
Figure 63 : morphologie des dépôts obtenus pour les trois expériences 121
Figure 64 : principe d'une membrane anionique 123
Figure 65 : principe de la cellule lors des études d'Electrolixiviation/Electrodéposition séparées 124

Figure 66 : photographie du montage de la cellule d'Electrolixiviation/Electrodéposition 125
Figure 67 : protocole d'analyse du compartiment anodique.....127
Figure 68 : évolution des quantités de matière dans le compartiment anodique 129
Figure 69 : évolution des quantités de matière dans le compartiment cathodique.....130
Figure 70 : évolutions des quantités de matière de Cd^{2+} électrolixiviée et électrodéposée..131
Figure 71 : évolution des rendements de lixiviation au cours du temps.....132
Figure 72 : tension de cellule et potentiels aux électrodes en fonction du temps (avec membrane anionique) 133
Figure 73 : électrolixiviation de 20 g de matière active reconstituée constituée d'hydroxydes métalliques (Cd, Ni, Co).....134
Figure 74 : principe de traitement de la matière active reconstituée par électrolixiviation/électrodéposition.....137
Figure 75 : évolution des quantités de matière dans le compartiment anodique 139
Figure 76 : évolution des quantités de matière dans le compartiment cathodique.....140
Figure 77 : photographies de la toile PP236 avant et après une expérience d'Electrolixiviation/Electrodéposition.....142
Figure 78 : diffractogramme du solide résiduel 143
Figure 79 : diffractogramme du dépôt de cadmium 144
Figure 80 : évolution des quantités de matière dans le compartiment anodique 149
Figure 81 : évolution des quantités de matière dans le compartiment cathodique.....149
Figure 82 : évolution des concentrations dans le compartiment anodique.....151
Figure 83 : évolution des concentrations dans le compartiment cathodique.....152
Figure 84 : image MEB de la toile PP236.....153
Figure 85 : variation du flux de transport des cations métalliques et de H^+ avec une toile PP236.....155
Figure 86 : évolution des quantités de matière dans le compartiment anodique 157
Figure 87 : évolution des quantités de matière dans le compartiment cathodique.....158
Figure 88 : évolution de la tension de cellule et des potentiels aux électrodes (CMX).....160
Figure 89 : photographie de la membrane cationique à la fin de l'expérience.....160
Figure 90 : évolution des quantités de matière dans le compartiment anodique (PP289)...162
Figure 91 : évolution des quantités de matière dans le compartiment cathodique (PP289)162
Figure 92 : variation du flux de transport avec la toile PP289 164
Figure 93 : image M.E.B de la toile PP289.....165
Figure 94 : diffractogramme du solide résiduel 166
Figure 95 : évolution des nombres de transport dans le compartiment anodique......169
Figure 96 : évolution des nombres de transport dans le compartiment cathodique.....169
Figure 97 : évolution des quantités de matière dans le compartiment anodique 171
Figure 98 : évolution des quantités de matière dans le compartiment cathodique.....172
Figure 99 : diffractogramme du solide résiduel 173
Figure 100 : composition du solide résiduel (% massique) 174
Figure 101 : évolution des nombres de transport dans le compartiment anodique.....174

Figure 102 : diffractogramme du dépôt 175
Figure 103 : synoptique récapitulatif du traitement de la matière active reconstituée par ajouts séquencés 176
Figure 104 : évolution des concentrations dans le compartiment anodique 178
Figure 105 : évolution des concentrations dans le compartiment cathodique 178
Figure 106 : composition du solide résiduel (% massique) 180
Figure 107 : synoptique de protocole opératoire proposé 182
Figure 108 : évolution des quantités de matière dans le compartiment anodique 187
Figure 109 : évolution des quantités de matière dans le compartiment cathodique 188
Figure 110 : diffractogramme du dépôt 190

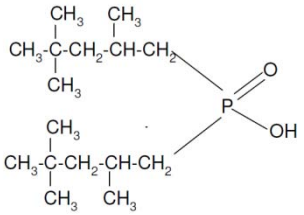
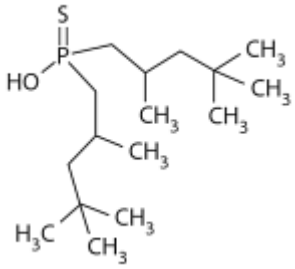
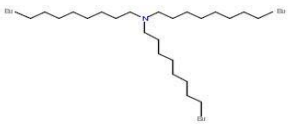
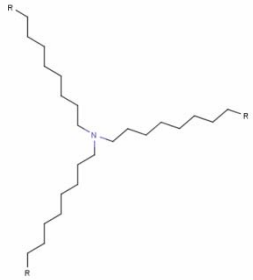
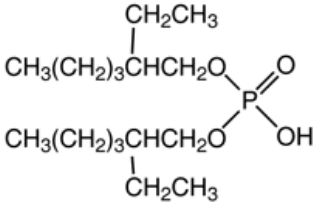
Index des Tableaux

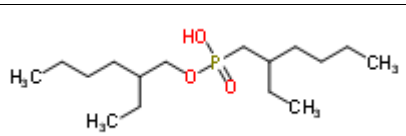
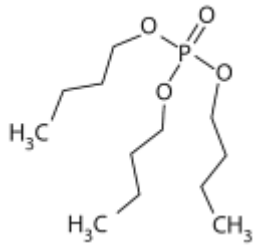
Tableau I : comparatif des principaux types d'accumulateurs 6
Tableau II: principaux avantages et inconvénients des accumulateurs Ni-Cd 7
Tableau III : répartition de la consommation mondiale du nickel dans les différents pays en 2011 (milliers de tonnes)[13] 15
Tableau IV : évolution des tonnages d'accumulateurs Ni-Cd mis sur le marché, collectés et traités en France depuis 2001 [16, 17] 19
Tableau V : tableau récapitulatif des travaux sur la lixiviation de la matière active d'accumulateurs Ni-Cd par différents auteurs 24
Tableau VI : compositions moyennes des lixiviats de broyats d'accumulateurs Ni-Cd 32
Tableau VII : avantages et inconvénients des méthodes hydrométallurgiques 32
Tableau VIII : tableau récapitulatif des travaux sur l'électrodéposition du cadmium réalisés par différents auteurs 45
Tableau IX : paramètres pour le dosage par S.A.A de chaque élément 62
Tableau X : distribution en masse des composants d'accumulateurs Ni-Cd dans la littérature (% massique) 64
Tableau XI : composition élémentaire (% massique) de la matière active négative 73
Tableau XII: spéciation du cadmium dans le matériau de l'électrode négative (% molaire) 76
Tableau XIII : composition élémentaire (% massique) de la matière active de l'électrode positive 81
Tableau XIV: spéciation du nickel dans la matière active positive (% molaire) 84
Tableau XV : composition des matières actives négative et positive (% massique) 84
Tableau XVI : composition élémentaire de la Black Mass industrielle tamisée 87
Tableau XVII : spéciation du cadmium et du nickel dans la Black Mass industrielle tamisée (% molaire) 88
Tableau XVIII : composition de la matière active reconstituée 91
Tableau XIX : durée des électrodépositions pour une épaisseur théorique de dépôt de 10 µm 115
Tableau XX : rendements faradiques de déposition du cadmium 115
Tableau XXI : composition des solutions d'électrodéposition en cellule sans séparateur 117
Tableau XXII : résultats obtenus en cellule pour $[H^+] = 0,2$; 1,6 et 3 $mol.L^{-1}$ 119
Tableau XXIII : composition du solide résiduel après 4 h d'électrolixiviation (% massique) 133
Tableau XXIV : spéciation du nickel, du cadmium et du cobalt dans la matière active reconstituée 141
Tableau XXV : composition de l'anolyte en fin d'expérience 143
Tableau XXVI : composition du catholyte en fin d'expérience 145

Tableau XXVII : répétabilité des résultats 146
Tableau XXVIII : rendements et composition des solides en fin d'expérience 150
Tableau XXIX : composition de l'anolyte et du catholyte en fin d'expérience de diffusion (toile PP236) 153
Tableau XXX : rendements et composition des solides et des électrolytes en fin d'expérience 159
Tableau XXXI : tableau d'avancement 168
Tableau XXXII : rendements et composition des solides en fin d'expérience 173
Tableau XXXIII : rendements et composition des solides en fin d'expérience 180
Tableau XXXIV : rendements et composition des solides en fin d'expérience 189

Annexe

<u>Annexe</u> : principaux extractants utilisés en milieu chlorure ou sulfate pour l'extraction Liquide-Liquide [117]

Extractants	Nom chimique	Formule chimique développée
Cyanex 272	Acide bis (2,4,4-triméthylpentyl) phosphonique	
Cyanex 302	Acide monothiophosphonique bis (2,4,4-trimethylpentyl)	
Alamine 304	N, N-didodecyldodecan-1-amine	
Alamine 336	Mélange de tri –octyl/ decyl amine	
D2EHPA, DEHPA	Acide di(2-ethyl-hexyl) phosphonique	

EHEHPA	Acide 2- ethylhexyl phosphonique mono-2-ethylhexyl ester	
TBP	Tri-n-butylphosphate	

Abstract

This thesis focuses on the development of a protocol for selective extraction of metals from spent Ni-Cd batteries. Conventionally, hydrometallurgical processes applied to this type of solids involve several steps, the main ones being the leaching and the metal recovery by electrolysis. The method used consists in coupling Electroleaching to Electrodeposition operation (denoted E/E) within the same cell. The technique is based on the leaching of the active material of Ni-Cd batteries by protons generated at the anode: the cations (Co^{2+}, Ni^{2+} and Cd^{2+}) released by leaching migrate to the cathode where the cadmium is selectively reduced. We studied the possibility of metals recovery, but also tried to understand the phenomena occurring in the cell during the E/E experiments. Initially, it was preferred to manually dismantle batteries due to the complexity of industrial waste crushed. The active matter of Ni-Cd has been characterized. Its average composition is as follows: $Cd(OH)_2$: 45.3%, Cd^0: 0.02%, $Ni(OH)_2$: 30.0%, Ni^0: 12.9%, NiOOH: 0.9%, $Co(OH)_2$: 2.4%. In view of these different mineralogical forms, this solid can be considered a model for the waste treatment. Before considering the E/E treatment, chemical leaching of the active matter by H_2SO_4 was first studied. Modelling of the tests carried out showed that the kinetics of $Cd(OH)_2$ dissolution is governed by mass transfer of protons and the dissolution of $Ni(OH)_2$ and $Co(OH)_2$ by the surface chemical reaction. Under these conditions of soft leaching, metal nickel is not oxidized and is found in the solid residue, with carbon. We had to demonstrate the cadmium electrowinning selectivity, for separation from Co^{2+} and Ni^{2+} species, with a current efficiency up to 99% at a current density of 350 $A.m^{-2}$. The kinetic study of the E/E showed that electroleaching is mainly governed by H^+ generation at the anode. Besides, the overall process is largerly controlled by cations transport from the anode to the cathode side: this transport phenomenon had also been modeled. The E/E applied to the electrode materials for 5 h 30 allows the leaching of 97% of the cadmium initially present. The residual solid is composed by 82% of nickel, mainly in the metallic form, 4% of cadmium, 0.5% of cobalt and 3% carbon. The deposition of cadmium is obtained with a purity greater than 97% and a current efficiency greater than 74% at a current density of 350 $A.m^{-2}$. The feasibility of the E/E coupling applied to the spent Ni-Cd batteries treatment has been demonstrated despite the complexity of the matrix. The first tests to apply this treatment to industrial samples ($Cd(OH)_2$: 36.1% $Ni(OH)_2$: 24.1% Ni^0: 16.6% NiOOH: 5.5% $Co(OH)_2$: 2.4% and Fe: 1% by weight) confirm the results obtained with the electrode material from the manual dismantling.

Résumé

Ce mémoire porte sur le développement d'un protocole d'extraction sélective de métaux présents dans les accumulateurs Ni-Cd en fin de vie. Classiquement, les procédés hydrométallurgiques appliqués à ce type de solides comportent de nombreuses étapes dont les principales sont la lixiviation et la récupération du métal par électrolyse. Le procédé utilisé permet le couplage des opérations d'Electrolixiviation et d'Electrodéposition (noté E/E) au sein d'une même cellule. La technique est basée sur la lixiviation de la matière active des accumulateurs Ni-Cd par les protons générés à l'anode, les cations lixiviés (Co^{2+}, Ni^{2+} et Cd^{2+}) migrent vers la cathode où le cadmium est sélectivement réduit. Nous avons étudié les possibilités de récupération des métaux, mais également tenté d'appréhender les phénomènes prenant place dans la cellule lors du couplage E/E. Dans un premier temps, nous avons choisi de démanteler manuellement des accumulateurs en raison de la complexité des broyats industriels. La matière active des accumulateurs Ni-Cd a été caractérisée. Sa composition moyenne est la suivante :$Cd(OH)_2$: 45,3 %, Cd^0 : 0,02 %, $Ni(OH)_2$: 30,0 %, Ni^0 :12,9 %, NiOOH : 0,9%, $Co(OH)_2$: 2,4 %. Au vu des différentes formes minéralogiques présentes, ce solide peut être considéré comme un déchet modèle pour ce traitement. Avant d'envisager le couplage E/E, la lixiviation chimique de la matière active par H_2SO_4 a d'abord été étudiée. La modélisation de cette opération a mis en évidence que la cinétique de dissolution de $Cd(OH)_2$ est gouvernée par le transfert de masse des protons, la dissolution de $Ni(OH)_2$ et $Co(OH)_2$ étant quant à elle régie par la réaction chimique de surface. Dans ces conditions de lixiviation douce, le nickel métallique n'est pas oxydé et se retrouve dans le résidu solide avec le carbone. Nous avons pu démontrer ensuite la sélectivité de l'électrodéposition vis-à-vis du Co^{2+} et du Ni^{2+} avec un rendement faradique d'environ 99 % à une densité de courant de 350 $A.m^{-2}$. L'étude cinétique de l'E/E a montré que l'électrolixiviation est l'étape limitante du procédé, phénomène qui a également été modélisé. L'E/E appliquée aux matériaux d'électrodes permet en 5 h 30 de lixivier 97 % du cadmium initialement présent. Le solide résiduel est composé à 82 % de nickel, principalement sous la forme métallique, 4 % de cadmium, 0,5 % de cobalt et 3 % de carbone. Le dépôt de cadmium est obtenu avec une pureté supérieure à 97 % et un rendement faradique de déposition supérieur à 74 % à une densité de courant de 350 $A.m^{-2}$. La faisabilité du couplage E/E appliqué au traitement d'accumulateurs Ni-Cd en fin de vie a été démontrée malgré la complexité de la matrice. Les premiers essais d'application de ce traitement à des échantillons industriels ($Cd(OH)_2$: 36,1 %, $Ni(OH)_2$: 24,1 %, Ni^0 : 16,6 %, NiOOH : 5,5 %, $Co(OH)_2$: 2,4 % et Fe :1% en masse) confirment les résultats obtenus avec les matériaux d'électrodes provenant du démantèlement manuel.