



HAL
open science

Conception, développement et mise au point d'un procédé hydrométallurgique de récupération du cobalt (II) issu de mines secondaires par précipitation

Neila Djoudi

► **To cite this version:**

Neila Djoudi. Conception, développement et mise au point d'un procédé hydrométallurgique de récupération du cobalt (II) issu de mines secondaires par précipitation. Génie des procédés. Université de Lorraine, 2021. Français. NNT: 2021LORR0010 . tel-03169825

HAL Id: tel-03169825

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-03169825>

Submitted on 15 Mar 2021

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>



Thèse

Présentée et soutenue publiquement pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université de Lorraine

Spécialité : « Génie des procédés, des produits et des molécules »

**Conception, développement et mise au point d'un procédé
hydrométallurgique de récupération du cobalt (II) issu de mines
secondaires par précipitation**

Neïla DJOUDI

29 janvier 2021

Composition du jury :

Alexandre CHAGNES	Professeur, Géoressources, Nancy	Président
Béatrice BISCANS	Directrice de recherche, LGC, Toulouse	Rapporteur
Daniel MEYER	Directeur de recherche, ICSM, Marcoule	Rapporteur
Fabien BURDET	Chef du département Hydrométallurgie, Eramet Research	Examineur
Marie Le Page MOSTEFA	Maître de conférences, LRGP, Nancy	Co-directrice de thèse
Hervé MUHR	Directeur de recherche, LRGP, Nancy	Directeur de thèse

Remerciements

Tout d'abord, je souhaiterais adresser mes sincères remerciements à **Béatrice Biscans**, **Daniel Meyer** et **Fabien Burdet** pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu porter à ce travail de thèse. Je remercie également **Alexandre Chagnes** d'avoir accepté de présider mon jury de thèse avec beaucoup de bienveillance. J'ai bénéficié lors de ma soutenance de thèse d'une discussion enrichissante, de commentaires pertinents et couvrant un large domaine d'expertise. Les différentes remarques ont permis d'enrichir ce manuscrit de thèse.

Je voudrais remercier tout particulièrement mes directeurs de thèse **Marie Le Page** et **Hervé Muhr**, pour leur suivi, disponibilité et soutien tout au long de ces trois années de thèse. Leur confiance ainsi que leur bienveillance m'ont poussée à donner le meilleur de moi-même et à aller davantage plus loin dans mes recherches. J'ai énormément appris de cette collaboration, ils m'ont fourni les conditions nécessaires à la bonne gestion de ma thèse.

Je remercie également les membres de mon comité de suivi : **Sophie Legeai**, **Yann Lebrech** et **Mohammed Bouroukba** qui m'ont accompagnée durant ces trois ans. Les différents échanges ont permis de porter un regard différent sur ma thèse, d'intégrer des propositions éclaircies, et d'envisager des pistes pertinentes afin de progresser dans mon travail.

Je remercie mes collègues du LRGP qui ont participé de près ou de loin dans cette thèse :

Steve, merci pour ta disponibilité, ton enthousiasme et pour ton aide précieuse en ICP.

Les doctorants que j'ai rencontrés qui sont devenus mes amis : **Assia**, on se connaît depuis 3 ans maintenant et en l'espace de quelques mois tu es devenue une amie proche, sur qui je peux compter et avec qui je garde d'excellents souvenirs à Nancy. **Karima**, je te remercie pour ton soutien, ta bonne humeur et tes bonnes blagues sarcastiques comme je les aime et ce depuis 2018. **Feriel** et **Nihad**, je vous ai connues lors de ma dernière année de thèse, mais nous sommes rapidement devenues amies, je vous remercie sincèrement pour votre générosité et votre soutien. **Omran**, nous sommes devenus rapidement de très bons amis, grâce à toi cette thèse s'est déroulée merveilleusement bien !

Enfin, je remercie de tout mon cœur mes parents, mon frère et ma meilleure amie, qui m'ont soutenue chaque jour de cette thèse. Sans vous, je ne serai certainement jamais arrivée jusqu'au bout, je vous aime !

Table des figures

Figure 1. 1. Réserves mondiales de cobalt dans le monde en 2019, [13]	9
Figure 1. 2 Production de cobalt dans le monde en 2019 (en tonnes), [13]	10
Figure 1. 3 Projection de l'offre et de la demande selon le scénario moyen, [32].....	14
Figure 1. 4 Batterie Li-ion en décharge, [56].....	19
Figure 2. 1 Influence de la température sur la solubilité	36
Figure 2. 2 Schéma de formation des embryons.....	40
Figure 2. 3 Variation de L'énergie libre en fonction du rayon du germe, [113].....	41
Figure 2. 4 Modèle classique du film appliqué à la cristallisation, [113]	46
Figure 2. 5 Variation des indices de sursaturation en fonction du pH de la solution	57
Figure 2. 6 Indice de sursaturation des sulfures métalliques.....	58
Figure 2. 7 Evolution de la concentration du précipité formé en fonction du pH.....	61
Figure 2. 8 Evolution de la concentration du précipité formé en fonction du pH.....	62
Figure 2. 9 Diagramme potentiel - pH du cuivre-eau à T= 25°C [147].....	62
Figure 2. 10 Evolution de la concentration du précipité formé en fonction du pH.....	64
Figure 2. 11 Proposition de schéma de procédé	65
Figure 3. 1 Dispositif expérimental selon le mode d'introduction des réactifs - voie 1	70
Figure 3. 2 Image au MEB de α -Co(OH) ₂	74
Figure 3. 3 Image au MEB de β -Co(OH) ₂	74
Figure 3. 4 Distribution de taille des particules α -Co(OH) ₂ et β -Co(OH) ₂	75
Figure 3. 5 Dispositif expérimental mis en jeu pour la précipitation de Co(OH) ₂ en réacteur fermé, en milieu oxygéné....	76
Figure 3. 6 Rendement en cobalt au cours du temps à différentes températures	77
Figure 3. 7 Oxydation de Co(OH) ₂ avec H ₂ O ₂	78
Figure 3. 8 Particules de Co(OH) ₂ oxydées obtenues après trois jours laissées à l'air libre	78
Figure 3. 9 Particules de Co(OH) ₂ à 70°C	79
Figure 3. 10 Représentation de la variation du pH en fonction du temps pour des températures supérieures à 40 °C	79
Figure 3. 11 Diagramme E-pH cobalt-eau à 20 °C, 40 °C, 60 °C et 80 °C, [169].....	80
Figure 3. 12 pH-corrélation en fonction du pH expérimental.....	81
Figure 3. 13 Evolution temporelle du pH à différentes températures	83
Figure 3. 14 Distribution de taille des particules β -Co(OH) ₂	83
Figure 3. 15 Evolution du diamètre de coupure d ₅₀ en fonction de la température	84
Figure 3. 16 Distribution de taille des particules en nombre à 25°C et 70°C	85
Figure 3. 17 Dispositif expérimental de précipitation de Co(OH) ₂ avec ensemencement β -Co(OH) ₂	86
Figure 3. 18 Image MEB de particules en agglomération	87
Figure 3. 19 Distribution de taille des particules avec et sans ensemencement	88
Figure 3. 20 Evolution temporelle de la granulométrie des particules Co(OH) ₂ avec 100 g.L ⁻¹ de germes.....	89
Figure 3. 21 Evolution du rendement en cobalt avec et sans ensemencement	89
Figure 3. 22 Rendement en cobalt avec/sans N ₂ à 50°C.....	91
Figure 3. 23 Distribution de taille des particules avec et sans azote.....	91
Figure 4. 1 Diagramme de précipitation des hydroxydes métalliques à 25 °C [161].....	97
Figure 4. 2 Variation du précipité formé en fonction du pH à 25 °C (simulation Visual Minteq 3.0).....	98
Figure 4. 3 Variation du précipité formé en fonction du pH à 70 °C (simulation Visual Minteq 3.0).....	98
Figure 4. 4 Dispositif expérimental mettant en jeu la précipitation de Co(OH) ₂ à pH 8,3.....	100
Figure 4. 5 Rendement de récupération du cobalt (II) à pH 8,3 avec /sans azote, en réacteur fermé	102
Figure 4. 6 Distribution de taille des particules avec/ sans ensemencement	103
Figure 4. 7 Rendements en cobalt avec et sans germes à pH 8,3.....	103
Figure 4. 8 Rendement en cobalt et en manganèse à différents pH	105
Figure 4. 9 Suivi de la précipitation du cobalt et du Mn en fonction du pH en régime discontinu	106
Figure 4. 10 Schéma explicatif de la précipitation locale de Mn(OH) ₂	106

Figure 4. 11	Récupération du cobalt et du manganèse à pH 8,3 en fonction du temps	107
Figure 4. 12	Suivi du taux de précipitation du manganèse dans un mélange cobalt-manganèse à différents pH avec/sans N ₂	108
Figure 4. 13	Illustration de la différence en rendement en cobalt à différentes concentrations en NaOH	109
Figure 4. 14	Récupération du cobalt dans des conditions de concentration en NaOH différentes	110
Figure 4. 15	Taux de précipitation du manganèse dans des conditions de concentration en NaOH différentes	110
Figure 4. 16	Diagramme E-pH de Co-Mn-H ₂ O à 25°C avec [Mn ²⁺] = 0,125 mol.L ⁻¹ et [Co ²⁺] = 0,131 mol.L ⁻¹	116
Figure 4. 17	Dispositif expérimental mis en jeu pour l'oxydation de Mn ²⁺ avec H ₂ O ₂	117
Figure 4. 18	Taux de précipitation du cobalt et du manganèse à différentes températures par précipitation oxydante à H ₂ O ₂	118
Figure 4. 19	Taux de précipitation en cobalt et manganèse en fonction du ratio H ₂ O ₂ /Mn	119
Figure 4. 20	Dispositif expérimental mis en jeu pour l'oxydation de Mn ²⁺ avec NaOCl	120
Figure 4. 21	Taux de précipitation en cobalt et manganèse à différents pH NaOCl	121
Figure 4. 22	Illustration de l'adsorption de Co ²⁺ sur MnO ₂ en fonction du pH du milieu	122
Figure 4. 23	Evolution du rendement en cobalt au cours du temps en fonction du pH	123
Figure 5. 1	Dispositif mis en place en régime continu, pH 12	129
Figure 5. 2	Rendement en cobalt avec et sans ensemencement à pH 12,3, en régime continu	131
Figure 5. 3	Distribution de taille des particules Co(OH) ₂ avec et sans ensemencement	132
Figure 5. 4	Distribution de taille des particules en nombre avec et sans germes	133
Figure 5. 5	Rendement en cobalt à différents pH en régime continu	134
Figure 5. 6	Distribution de taille des particules en volume à différents pH	135
Figure 5. 7	Distribution de taille des particules en nombre à différents pH	136
Figure 5. 8	Vitesses de nucléation et de croissance des particules à différents pH	136
Figure 5. 9	Distribution de taille des particules en volume avec et sans germes à pH 9	138
Figure 5. 10	Schéma du dispositif expérimental	147
Figure 5. 11	Rendement en cobalt pour 5 temps de passage pour un débit total de 22,6 L.h ⁻¹	150
Figure 5. 12	Evolution du polymorphe α-Co(OH) ₂ vers β-Co(OH) ₂ au premier temps de passage	150
Figure 5. 13	Distribution de taille des particules de β-Co(OH) ₂ en bas de colonne	151
Figure 5. 14	Rendement en cobalt pour 5 temps de passage	152
Figure 5. 15	Evolution de la précipitation de α-Co(OH) ₂ en fonction du temps	153
Figure 5. 16	Distribution de taille des particules de α-Co(OH) ₂ en bas de colonne pour un débit de 11 L.h ⁻¹	154
Figure 5. 17	Distribution de taille des particules de α-Co(OH) ₂ à mi-hauteur de la colonne pour un débit de 11 L.h ⁻¹ ..	154
Figure 5. 18	Distribution de taille des particules en milieu et en bas de colonne pour un débit de 22 L.h ⁻¹	155

Table des tableaux

Tableau 1. 1 Principaux minéraux de cobalt, [2]	7
Tableau 1. 2 Caractéristiques des électrodes positives des batteries Li-ion [47], [48].....	18
Tableau 1. 3 Technologies mises en œuvre par différentes entreprises internationales pour le recyclage des batteries	22
Tableau 1. 4 Comparaison des procédés pyrométallurgique et hydrométallurgique [40],[71].....	23
Tableau 1. 5 Paramètres de lixiviation et méthodes de récupération des métaux de batteries Li-ion	30
Tableau 2. 1 Concentration des métaux dans un lixiviat de batteries Li-ion [46]	51
Tableau 2. 2 Solubilité et produits de solubilité des différents précipités de cobalt [135], [136]	51
Tableau 2. 3 Produits de solubilité des sulfures métalliques à 25°C [136]	52
Tableau 2. 4 Produits de solubilité des carbonates métalliques à T=25°C, [135]	54
Tableau 2. 5 Produits de solubilité des hydroxydes métalliques à T=25°C, [135].....	55
Tableau 2. 6 Résultats simulations cobalt seul avec changement de la quantité de carbonate dans le milieu	61
Tableau 2. 7 Rendements des différents précipités en fonction du pH.....	63
Tableau 3. 1 Produits de solubilité des différentes formes de Co(OH)_2 , [113],[158].....	72
Tableau 4. 1 Résumé des différents extractants employés pour la séparation cobalt /manganèse	113
Tableau 4. 2 Résultats de simulations de l'oxydation du manganèse avec Visual Minteq 3.0.....	116
Tableau 5. 1 Conditions opératoires en milieu continu	129
Tableau 5. 2 Vitesses de nucléation et de croissance de Co(OH)_2 à différents pH	136
Tableau 5. 3 Expressions de Ar et Re_p en fonction des régimes d'écoulement	144
Tableau 5. 4 Expressions de n en fonction du régime d'écoulement	145
Tableau 5. 5 Caractéristiques de l'écoulement pour la précipitation de β - Co(OH)_2	149
Tableau 5. 6 Caractéristiques de l'écoulement pour la précipitation de α - Co(OH)_2	152

Table des matières

Table des figures	v
Table des tableaux.....	vii
Table des matières.....	ix
Nomenclature	xiii
Introduction.....	1
Chapitre 1. Le cobalt, un métal critique-les enjeux du recyclage.....	5
1.1 Le cobalt : métal critique.....	7
1.1.1 Généralités	7
1.1.2 Propriétés et utilisation.....	7
1.1.3 Ressources et production mondiale.....	8
1.1.3.1 Réserves en cobalt	8
1.1.3.2 Production mondiale.....	10
1.1.3.2.1 Production minière.....	10
1.1.3.2.2 Production de Cobalt raffiné.....	11
1.2 Criticité du cobalt.....	11
1.2.1 Analyse des différents scenarii de production de cobalt dans les années à venir	12
1.2.2 Les enjeux du recyclage	14
1.3 Les batteries.....	16
1.3.1 Stockage de l'énergie- les batteries Li-ion	16
1.3.1.1 Principe de fonctionnement	16
1.3.1.1.1 L'électrode négative	17
1.3.1.1.2 L'électrode positive	17
1.3.1.1.3 L'électrolyte.....	19
1.3.1.1.4 Charge et décharge électrique.....	19
1.3.2 Analyse du cycle de vie des batteries Li-ion	20
1.3.2.1 Procédé d'élaboration d'une poudre de type NMC.....	20
1.3.2.2 Production d'une batterie NMC.....	21
1.3.2.3 Utilisation et recyclage de la batterie	21
1.4 Les technologies mises en œuvre pour le traitement des batteries.....	22
1.4.1 La pyroméallurgie	22
1.4.2 L'hydroméallurgie	23
1.4.2.1 La lixiviation.....	24
1.4.2.2 La clarification.....	26
1.4.2.3 La purification	26
1.4.2.3.1 Extraction liquide / liquide	27
1.4.2.3.2 L'électrodéposition	28
1.4.2.3.3 Résines échangeuses d'ions	28
1.4.2.3.4 La précipitation	29
1.5 Résumé du chapitre	30
Chapitre 2. Procédé de précipitation de sels insolubles de cobalt (II).....	33
2.1 Description du procédé de précipitation	35
2.1.1 Généralités	35

2.1.1.1	Solubilité et sursaturation	35
2.1.1.1.1	<i>La solubilité</i>	35
2.1.1.1.2	<i>La sursaturation : force motrice de la précipitation</i>	36
2.1.1.2	Nucléation.....	38
2.1.1.2.1	<i>Le temps d'induction</i>	39
2.1.1.2.2	<i>Nucléation primaire</i>	39
2.1.1.2.3	<i>Nucléation secondaire</i>	43
2.1.1.3	La croissance	44
2.1.1.3.1	<i>Mécanismes de contrôle de la croissance</i>	45
2.1.1.3.1.2	Croissance réactionnelle	47
2.1.1.3.1.3	Equation globale	48
2.1.1.4	Phénomène d'agrégation et d'agglomération.....	48
2.1.1.5	Mûrissement d'Ostwald.....	49
2.1.2	Procédés industriels de précipitation du cobalt	49
2.2	Quel agent précipitant choisir ?.....	50
2.2.1	Comparaison des différents agents chimiques	50
2.2.1.1	Précipitation du sulfure de cobalt.....	51
2.2.1.2	Précipitation du carbonate de cobalt (II).....	53
2.2.1.3	Précipitation de l'hydroxyde de cobalt(II).....	54
2.2.2	Etude thermodynamique	55
2.2.2.1	Simulations avec Visual Minteq 3.0	55
2.2.2.2	Simulation de la précipitation du sulfure de cobalt (II)	57
2.2.2.3	Simulation de la précipitation du carbonate de cobalt (II)	59
2.2.2.4	Simulation de la précipitation de l'hydroxyde de cobalt (II)	62
2.2.3	Conclusion	64
2.3	Proposition de schéma de procédé.....	64
2.4	Résumé du chapitre	65
Chapitre 3.	<i>Précipitation de l'hydroxyde de cobalt (II) en réacteur fermé.....</i>	67
3.1	Influence du mode de mise en contact sur le polymorphisme.....	69
3.1.1	Mise en œuvre expérimentale	69
3.1.1.1	Réactifs et matériels utilisés.....	69
3.1.1.2	Mesures analytiques.....	70
3.1.1.3	Mode opératoire.....	71
3.1.2	Résultats expérimentaux	71
1.	β -Co(OH) ₂	71
2.	α -Co(OH) ₂	71
3.2	Influence de la température sur la précipitation de l'hydroxyde de cobalt(II).....	75
3.2.1	Mise en œuvre expérimentale	75
3.2.1.1	Réactifs et matériels utilisés.....	75
3.2.1.2	Protocole expérimental	75
3.2.2	Résultats expérimentaux	76
3.2.2.1	Influence de la température sur la précipitation de l'hydroxyde de cobalt (II)	76
3.2.2.2	Influence de la température sur le polymorphisme	82
3.2.2.3	Influence de la température sur la granulométrie.....	83
3.3	Influence de l'ensemencement sur la précipitation de l'hydroxyde de cobalt (II).....	86
3.3.1	Mise en œuvre expérimentale	86
3.3.1.1	Réactifs et matériels utilisés.....	86
3.3.1.2	Protocole expérimental	87
3.3.2	Résultats expérimentaux	87
3.4	Etude de l'oxydation de l'hydroxyde de cobalt (II) par précipitation sous atmosphère	
inerte.....	90
3.4.1	Mise en œuvre expérimentale	90
3.4.1.1	Réactifs et matériels utilisés.....	90
3.4.1.2	Protocole expérimental	90

3.4.2	Résultats expérimentaux	90
3.5	Résumé du chapitre	91
Chapitre 4. Etude de la précipitation de l'hydroxyde de cobalt (II) et de la séparation du cobalt / manganèse.....93		
4.1	Le marché du manganèse	95
4.2	Etude thermodynamique : simulations Visual Minteq 3.0 dans un lixiviat de batterie Li-ion.....	96
4.3	Etude de la précipitation de l'hydroxyde de cobalt (II) à pH 8,3	99
4.3.1	Mise en œuvre expérimentale	99
4.3.1.1	Solution de cobalt sans ensemencement en milieu anoxique et non-anoxique	100
o	<i>Cas 1 : Précipitation en milieu oxygéné</i>	<i>100</i>
o	<i>Cas 2 : Précipitation en milieu anoxique</i>	<i>100</i>
4.3.1.2	Ensemencement de la solution de cobalt (II)	101
4.3.2	Résultats expérimentaux	101
4.3.2.1	Influence de la présence et de l'absence d'oxygène dissous sur les rendements de récupération.....	101
4.3.2.2	Influence de l'ensemencement sur les rendements de récupération.....	102
4.4	Etude de la séparation cobalt /manganèse par précipitation	103
4.4.1	Essais de séparation du cobalt et du manganèse en régime discontinu	104
4.4.1.1	Mise en œuvre expérimentale	104
4.4.1.1.1	<i>Solution de cobalt et de manganèse seul</i>	<i>104</i>
4.4.1.1.2	<i>Mélange de cobalt et de manganèse</i>	<i>104</i>
4.4.1.2	Résultats.....	105
4.4.1.2.1	<i>Solution de cobalt et de manganèse seul</i>	<i>105</i>
4.4.1.2.2	<i>Mélange de cobalt et de manganèse</i>	<i>105</i>
4.4.1.2.2.1	Evolution du taux de précipitation au cours du temps d'un mélange cobalt/manganèse	107
4.4.1.2.2.2	Etude de l'effet de dilution sur la récupération du cobalt et du manganèse.....	109
4.5	Méthodes alternatives de séparation du cobalt et du manganèse	111
4.5.1	Extraction par solvant	111
4.5.1.1	Le Cyanex® 272.....	112
4.5.1.2	Le PC88A-(2-ethylhexyl phosphonic acid-mono-2-ethylhexyl ester)	112
4.5.1.3	Le D2EHPA (acide di (2-éthylhexyl) phosphorique)	113
4.5.2	Précipitation aux sulfures	114
4.5.3	Précipitation sélective à l'ammoniac/carbonate de manganèse Mn ₂ CO ₃	114
4.5.4	Précipitation oxydante du manganèse	114
4.5.4.1	Construction du diagramme E-pH Co-Mn-H ₂ O	115
4.5.4.2	Simulations de la précipitation oxydante du manganèse avec Visual Minteq 3.0	116
4.5.4.3	Expérimentations : séparation cobalt/manganèse par précipitation oxydante.....	117
4.5.4.3.1	<i>Précipitation oxydante du manganèse avec H₂O₂</i>	<i>117</i>
4.5.4.3.2	<i>Précipitation oxydante du manganèse avec NaOCl</i>	<i>119</i>
4.6	Résumé du chapitre	123
Chapitre 5. Etude de la précipitation de l'hydroxyde de cobalt (II) en réacteur continu et passage au réacteur à lit fluidisé.....125		
5.1	Etude de la précipitation de l'hydroxyde de cobalt (II) en réacteur continu	127
5.1.1	Mise en œuvre expérimentale	128
5.1.1.1	Matériels et réactifs utilisés	128
5.1.1.2	Protocole expérimental	129
5.1.1.3	Calcul de l'effet de dilution	129
5.1.2	Résultats expérimentaux	130
5.1.2.1	Précipitation de l'hydroxyde de cobalt (II) pour un rapport molaire n OH ⁻ /n Co ²⁺ = 2,1	130
5.1.2.1.1	<i>Influence sur le rendement en cobalt (II).....</i>	<i>130</i>
5.1.2.1.2	<i>Influence sur la granulométrie</i>	<i>131</i>

5.1.2.2	Précipitation de l'hydroxyde de cobalt (II) pour un rapport molaire $n \text{ OH}^- / n \text{ Co}^{2+} < 2$	134
5.1.2.3	Etude de la précipitation de l'hydroxyde de cobalt (II) à pH 9	137
5.2	Etude de la précipitation de l'hydroxyde de cobalt (II) en réacteur à lit fluidisé	138
5.2.1	Principe de la fluidisation et hydrodynamique	138
5.2.1.1	Vitesse minimale de fluidisation.....	140
5.2.1.2	Vitesse terminale de chute des particules	142
5.2.1.3	Dimensionnement du décanteur (partie haute du réacteur).....	145
5.2.2	Précipitation de l'hydroxyde de cobalt (II) en réacteur à lit fluidisé - Expérimentations.....	146
5.2.2.1	Mise en œuvre expérimentale	146
5.2.2.1.1	Matériel et réactifs utilisés	146
5.2.2.1.2	Protocole expérimental.....	148
5.2.3	Résultats	149
5.2.3.1	Cas 1 : Précipitation de β - $\text{Co}(\text{OH})_2$	149
5.2.3.2	Cas 2 : Précipitation de α - $\text{Co}(\text{OH})_2$	151
5.3	Résumé du chapitre	155
	<i>Conclusion générale et perspectives</i>	<i>157</i>
	<i>Annexes</i>	<i>163</i>
	Annexe I (chapitre 2)	164
	Annexe II (chapitre 3).....	167
	Passage d'une distribution en volume $g(L)$ à une distribution en nombre $n(L)$	167
	Bilan de population pour une fraction comprise entre L et $L+dL$	167
	Annexe III (chapitre 5)	169
	<i>Bibliographie</i>	<i>171</i>

Nomenclature

Symboles latins

$A_{\text{homogène}}$:	paramètre cinétique de nucléation homogène	-
a_{ion} et b_{ion} :	paramètres de Trusdell- Jones spécifiques aux ions	-
A :	surface du germe	$[m^2]$
a^* :	activité de l'espèce dans la solution saturée	$[mol.m^{-3}]$
A, B :	constantes de Debye-Hückel	-
a :	activité de l'espèce en solution sursaturée	$[mol.m^{-3}]$
A_c	surface des cristaux	$[m^2]$
a_i :	activité de l'espèce chimique i	$[mol.m^{-3}]$
Ar_p :	nombre d'Archimède des particules	-
$B_{\text{homogène}}$:	paramètre cinétique de nucléation homogène	-
C^* :	concentration du soluté à l'équilibre	$[mol.m^{-3}]$
C :	concentration du soluté en solution	$[mol.m^{-3}]$
C_0 :	concentration molaire de référence	$[mol.m^{-3}]$
C_c :	concentration massique des cristaux	$[kg.m^{-3}]$
C_i :	concentration à l'interface cristal-solution	$[mol.m^{-3}]$
C_x :	coefficient de traînée	-
$D_{\text{décanteur}}$:	diamètre du décanteur	$[m]$
$d_{4,3}$:	diamètre moyen en volume	$[m]$
d_{50} :	diamètre de coupure des particules	$[m]$
d_p, L :	taille caractéristique des particules	$[m]$
d_p^+ :	diamètre adimensionnel particulière	-
$f(\theta)$:	fonction de l'angle de mouillage entre la particule et la solution	-
\dot{F} :	flux massique de transfert	$[kg.s^{-1}]$
F_g :	force de pesanteur due au poids de la particule	$[N]$
F_t	flux molaire de transfert	$[mol.s^{-1}]$
G :	vitesse de croissance cristalline	$[m.s^{-1}]$
g :	accélération de la pesanteur	$[m.s^{-2}]$
$\Delta G_{\text{critique}}$:	énergie libre de formation d'un embryon critique	$[J]$
ΔG_i :	énergie libre de formation d'un germe i	$[J]$
ΔG_v :	énergie libre par unité de volume	$[J.m^{-3}]$
I :	force ionique	$[mol.L^{-1}]$
IS :	indice de sursaturation	-
k_b :	constante de Boltzmann	$[J. K^{-1}]$

k_d :	<i>coefficient de transfert global de matière</i>	$[m.s^{-1}]$
K_g :	<i>constante cinétique globale</i>	$[m^4.mol^{-1}.s^{-1}]$
K_{ps} :	<i>produit de solubilité</i>	-
k_r :	<i>constante cinétique d'intégration</i>	$[m.s^{-1}]$
\bar{L} :	<i>taille moyenne des particules</i>	$[m]$
M_c :	<i>masse molaire des cristaux exprimée</i>	$[kg.mol^{-1}]$
m_c :	<i>masse de la particule cristalline</i>	$[kg]$
m_i :	<i>masse totale de l'échantillon du produit précipité</i>	$[kg]$
n :	<i>ordre cinétique de croissance cristalline</i>	-
$n(L)$	<i>distribution de taille en nombre</i>	$[m^{-4}]$
PAI :	<i>produit d'activités ionique des espèces</i>	-
ΔP_f :	<i>perte de charge linéique</i>	$[Pa]$
Q :	<i>débit volumique</i>	$[m^3.s^{-1}]$
r :	<i>rayon du germe</i>	$[m]$
$r_{attrition}$:	<i>vitesse de nucléation secondaire d'attrition</i>	$[nbre.m^{-3}.s^{-1}]$
r_{crit} :	<i>rayon critique du germe</i>	$[m]$
Re_p :	<i>nombre de Reynolds des particules</i>	-
Re_{p-mf} :	<i>nombre de Reynolds des particules au minimum de fluidisation</i>	-
Re_{p-i} :	<i>nombre de Reynolds de chute des particules</i>	-
r_N :	<i>vitesse de nucléation primaire</i>	$[nbre.m^{-3}.s^{-1}]$
$r_{N, \text{hétérogène}}$:	<i>vitesse de nucléation primaire hétérogène</i>	$[nbre.m^{-3}.s^{-1}]$
$r_{N, \text{homogène}}$:	<i>vitesse de nucléation primaire homogène</i>	$[nbre.m^{-3}.s^{-1}]$
$r_{N, \text{max}}$:	<i>vitesse maximale de nucléation qu'il est possible d'atteindre</i>	$[nbre.m^{-3}.s^{-1}]$
$r_{\text{surfactive}}$:	<i>vitesse de nucléation secondaire surfacique</i>	$[nbre.m^{-3}.s^{-1}]$
s :	<i>sursaturation absolue</i>	-
S :	<i>sursaturation relative</i>	-
t :	<i>temps</i>	$[s]$
$t_{\text{induction}}$:	<i>temps d'induction</i>	$[s]$
$t_{\text{nucléation}}$:	<i>temps d'apparition des germes</i>	$[s]$
T :	<i>température</i>	$[K]$
$t_{\text{croissance}}$:	<i>temps de croissance</i>	$[s]$
T_x :	<i>force de trainée</i>	$[N]$
u_e :	<i>vitesse de chute relative en essaim</i>	$[m^{-3}.s^{-1}]$
u_t :	<i>vitesse terminale de chute des particules</i>	$[m^{-3}.s^{-1}]$
u_t^+ :	<i>vitesse adimensionnelle terminale de chute</i>	-
V :	<i>volume du germe</i>	$[m^3]$
Z :	<i>hauteur du lit</i>	$[m]$
z_i :	<i>charge de l'espèce i en solution</i>	-

Symboles grecs

α_s :	<i>fraction volumique du solide dans la dispersion</i>	-
β :	<i>rapport de sursaturation</i>	-
γ :	<i>tension superficielle entre la solution et le germe</i>	$[J.m^{-2}]$
γ_{gp} :	<i>énergie interfaciale entre le germe et la particule solide</i>	$[J.m^{-2}]$
γ_{gs} :	<i>énergie interfaciale entre le germe et la solution</i>	$[J.m^{-2}]$
γ_i :	<i>coefficient d'activité de l'espèce chimique i</i>	-
γ_{ps} :	<i>énergie interfaciale entre la particule solide et la solution</i>	$[J.m^{-2}]$
δ_a :	<i>épaisseur de la couche de diffusion</i>	$[m]$
ε :	<i>porosité du lit</i>	-
ε_{mf} :	<i>porosité au minimum de fluidisation</i>	-
θ	<i>angle de mouillage</i>	-
μ :	<i>potentiel chimique de l'espèce en solution</i>	$[J.mol^{-1}]$
μ^0 :	<i>potentiel chimique standard de l'espèce en solution</i>	$[J.mol^{-1}]$
$\mu_{saturée}$:	<i>potentiel chimique de l'espèce en solution à saturation</i>	$[J.mol^{-1}]$
$\mu_{sursaturée}$:	<i>potentiel chimique de l'espèce en solution sursaturée</i>	$[J.mol^{-1}]$
μ_f :	<i>viscosité dynamique du fluide</i>	$[Pa.s]$
\dot{v}_f	<i>vitesse du fluide en fut vide</i>	$[m.s^{-1}]$
\dot{v}_{f-mf} :	<i>vitesse minimale de fluidisation</i>	$[m.s^{-1}]$
ρ_c :	<i>masse volumique du cristal</i>	$[kg.m^{-3}]$
ρ_f :	<i>masse volumique du fluide</i>	$[kg.m^{-3}]$
ρ_s :	<i>masse volumique des particules solides</i>	$[kg.m^{-3}]$
τ :	<i>temps de passage du liquide</i>	$[s]$
ϕ_s :	<i>facteur de forme surfacique</i>	-
ϕ_v :	<i>facteur de forme volumique</i>	-
Φ_s :	<i>facteur de sphéricité</i>	-

Indices

c : cristal

f : fluide

i : espèce chimique « i »

N : nucléation

$crit$: critique

* : équilibre

s : surface, solide

t: total

Abréviations

<i>Cyanex 272</i>	: acide bis(2,4,4- trimethylpentyl) phosphinique
<i>Cyanex 301</i>	: acide organodithiophosphinique
<i>D2EHPA</i>	: acide di (2-éthylhexyl) phosphorique
<i>DEC</i>	: carbonate de diéthyle
<i>DMC</i>	: carbonate de diméthyle
<i>EC</i>	: carbonate d'éthylène
<i>EV</i>	: Electric vehicles
<i>HEV</i>	: Hybrid electric vehicles
<i>ICP-OES</i>	: Spectrophotométrie à émission optique à plasma à couplage inductif
<i>JRC</i>	: Joint Research Centre (centre commun de recherche du service scientifique de la commission européenne)
<i>LCI</i>	: Life Cycle Inventories
<i>LCO</i>	: LiCoO_2
<i>LipF₆</i>	: Hexfluoro phosphate de lithium
<i>LMO</i>	: LiMnO_2
<i>LNO</i>	: LiNiO_2
<i>MEB</i>	: Microscope électronique à balayage
<i>NCA</i>	: $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,5}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$
<i>NMC 111</i>	: $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}$
<i>PC</i>	: carbonate de propylène
<i>PC88-A</i>	: 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester
<i>pHEV</i>	: plug-in hybrid electric vehicle
<i>RDC</i>	: République Démocratique du Congo

Introduction

Introduction

De nombreuses technologies à haute valeur ajoutée contiennent un métal quasi-incontournable : le cobalt. De par ses propriétés uniques, le cobalt est utilisé dans un bon nombre d'applications industrielles telles que l'aéronautique, les superalliages et dans la désulfuration des hydrocarbures, qui est cruciale pour l'industrie des carburants propres. En l'espace de cinq ans, la consommation mondiale en cobalt a augmenté de près de 30 % et ce, principalement piloté par le domaine des batteries rechargeables. La croissance de l'industrie des batteries au lithium-ion nécessite un approvisionnement sûr en matières premières et une gestion appropriée de la fin de vie des batteries. Répondre à la demande croissante en cobalt sur le long terme nécessite d'identifier les risques d'approvisionnement associés à la production minière du cobalt et pouvoir estimer l'équilibre entre l'offre et la demande croissante en cobalt.

Le besoin de réduire son empreinte écologique stimule la croissance de la demande en véhicules électriques. Cependant, cette forte demande en véhicules électriques pourrait dépasser la capacité actuelle de production de cobalt. Lorsque le marché des véhicules électriques sera déployé, le cobalt fera face à des risques d'approvisionnement accrus, car les réserves en cobalt sont majoritairement localisées dans un seul pays, à savoir la République Démocratique du Congo (RDC). Ainsi, en raison d'importants risques d'approvisionnement combinés à une importance économique dans la transition énergétique, le cobalt est passé d'après la commission européenne de métal « stratégique » à métal « **critique** ». Il est plus que jamais nécessaire de développer de nouveaux procédés permettant de récupérer efficacement et durablement le cobalt. Le recyclage fonctionnel des batteries lithium-ion permettrait de répondre aux besoins économiques et environnementaux à la fois.

Le recyclage garantirait la disponibilité continue du cobalt pour les applications industrielles et permettrait la réduction de déchets. Favoriser l'économie circulaire permettrait d'être en phase avec le désir accru de la société de « décarboner », d'avoir recours à des procédés plus verts.

Dans cette thèse, la problématique de récupération du cobalt a été abordée tant sur le plan technique que sur le plan environnemental. Afin d'être en accord avec ces objectifs, nous nous sommes basés sur un lixiviat de batterie Li-ion (NMC 111) issu d'un procédé de dissolution innovant et plus respectueux de l'environnement. En effet, la dissolution complète des matériaux de la cathode de la batterie NMC nécessite le recours à des agents réducteurs, qui sont généralement nocifs et énergivores. Dans ce procédé, le cuivre a été utilisé comme alternative et a permis d'aboutir à la dissolution totale des matériaux de la cathode. Ainsi, nos travaux de recherche s'inscrivent dans la continuité de cette étude, et sont principalement axés sur la récupération du cobalt (II) par précipitation. Le lixiviat étudié est de composition complexe car il contient du cuivre, du nickel, du manganèse du cobalt et du lithium.

Le premier chapitre de la thèse traite la récupération du cobalt selon les aspects économiques et techniques. Le cobalt a été qualifié de métal « critique ». De ce fait, pouvoir estimer la disponibilité en cobalt dans les années à venir permet d'évaluer l'équilibre entre l'offre et la demande. Pour tenir compte

Introduction

de la grande incertitude entourant la production minière à long terme, différents scénarii de projection de l'offre minière ont été réalisés par le service scientifique de la commission européenne (JRC), afin de pouvoir estimer l'équilibre entre l'offre et la demande en cobalt. Sécuriser l'approvisionnement en cobalt nécessite de développer de nouvelles technologies permettant une récupération optimale du cobalt pour différents types de batteries Li-ion. Dans cette thèse, le cobalt est récupéré par voie hydrométallurgique en raison de nombreux avantages qu'offre ce procédé par rapport à la pyrométallurgie. En hydrométallurgie, plusieurs technologies sont mises en œuvre pour récupérer les métaux d'intérêt (extraction liquide/liquide, résines échangeuses d'ions...). Le recours au procédé de précipitation offre de nombreux avantages, notamment une récupération optimale des métaux d'intérêt ainsi qu'un meilleur respect de l'environnement. De ce fait, le procédé hydrométallurgique développé dans le cadre de cette thèse fait de la précipitation un procédé de récupération optimal du cobalt dans les batteries Li-ion.

Le second chapitre aborde en détail les procédés de précipitation, notamment les processus mis en jeu ainsi que les différents paramètres influençant la précipitation. Par la suite, une étude comparative des agents précipitants suivants a ainsi été réalisée : sulfure, carbonate et hydroxyde. Le choix de l'agent précipitant utilisé doit être basé sur des critères d'efficacité, d'impact environnemental et de coût. Pour compléter l'étude, une étude thermodynamique sur ces trois agents a été réalisée, en utilisant un logiciel de simulation des équilibres thermodynamiques Visual Minteq 3.0. Ce chapitre se conclut par le choix de la voie hydroxyde, qui semble la plus prometteuse et par la proposition d'un schéma de procédé.

Dans le troisième chapitre, plusieurs points sont abordés concernant la récupération totale de l'hydroxyde de cobalt (II) en régime discontinu. Expérimentalement, divers paramètres opératoires ont été variés afin de déterminer les conditions qui satisfont au mieux la récupération du cobalt, en termes de rendement, filtrabilité et sélectivité. Ainsi, les différentes expérimentations ont mis en évidence l'influence du mode de mise en contact des réactifs sur le polymorphe formé : α -Co(OH)₂ ou β -Co(OH)₂. D'autre part, le suivi de la cinétique de précipitation de l'hydroxyde de cobalt (II) permet d'identifier l'influence de la température sur la précipitation de Co(OH)₂ et d'identifier la température optimale répondant aux critères recherchés. D'autre part, il a été possible de déterminer les conditions de précipitation les plus favorables, en fonction des simulations et des résultats expérimentaux.

Le quatrième chapitre traite la séparation du cobalt et du manganèse. Des simulations basées sur les équilibres thermodynamiques ont été effectuées sur Visual Minteq 3.0 afin de déterminer les conditions de séparation du cobalt et du manganèse. Par la suite, des expérimentations ont été réalisées en faisant varier plusieurs paramètres opératoires afin de déterminer les conditions optimales de séparation du cobalt et du manganèse.

Introduction

Le cinquième chapitre aborde la problématique de récupération du cobalt (II) en régime continu puis en changeant d'échelle, afin de se rapprocher au mieux des conditions industrielles. L'étude est portée uniquement sur la récupération du cobalt et à son optimisation. Les conditions opératoires préalablement déterminées en régime discontinu, constituent un point de départ pour la précipitation en continu et pour le reste des travaux. En fonction des résultats obtenus, il sera alors possible d'optimiser le procédé en ayant recours à la précipitation en réacteur à forte densité de solide tel que le réacteur à lit fluidisé.

Chapitre 1. Le cobalt, un métal critique-les enjeux du recyclage

Table des matières du chapitre 1

Chapitre 1.	Le cobalt, un métal critique-les enjeux du recyclage	5
1.1	Le cobalt : métal critique	7
1.1.1	Généralités	7
1.1.2	Propriétés et utilisation	7
1.1.3	Ressources et production mondiale	8
1.1.3.1	Réserves en cobalt	8
1.1.3.2	Production mondiale	10
1.1.3.2.1	<i>Production minière</i>	10
1.1.3.2.2	<i>Production de Cobalt raffiné</i>	11
1.2	Criticité du cobalt	11
1.2.1	Analyse des différents scénarii de production de cobalt dans les années à venir	12
1.2.2	Les enjeux du recyclage	14
1.3	Les batteries	16
1.3.1	Stockage de l'énergie- les batteries Li-ion	16
1.3.1.1	Principe de fonctionnement	16
1.3.1.1.1	<i>L'électrode négative</i>	17
1.3.1.1.2	<i>L'électrode positive</i>	17
1.3.1.1.3	<i>L'électrolyte</i>	19
1.3.1.1.4	<i>Charge et décharge électrique</i>	19
1.3.2	Analyse du cycle de vie des batteries Li-ion	20
1.3.2.1	Procédé d'élaboration d'une poudre de type NMC	20
1.3.2.2	Production d'une batterie NMC	21
1.3.2.3	Utilisation et recyclage de la batterie	21
1.4	Les technologies mises en œuvre pour le traitement des batteries	22
1.4.1	La pyrométallurgie	22
1.4.2	L'hydrométallurgie	23
1.4.2.1	La lixiviation	24
1.4.2.2	La clarification	26
1.4.2.3	La purification	26
1.4.2.3.1	<i>Extraction liquide / liquide</i>	27
1.4.2.3.2	<i>L'électrodéposition</i>	28
1.4.2.3.3	<i>Résines échangeuses d'ions</i>	28
1.4.2.3.4	<i>La précipitation</i>	29
1.5	Résumé du chapitre	30

1.1 Le cobalt : métal critique

1.1.1 Généralités

Le cobalt est un métal de transition ferromagnétique, de symbole chimique **Co** et de structure électronique $[Ar] 4s^2 3d^7$. Il est présent en quantité relativement abondante sur la croûte terrestre, entre 20 et 30 ppm. Cette quantité est deux fois moins importante que le cuivre (60 à 62 ppm) [1]. Habituellement, le cobalt est associé à d'autres métaux : cuivre, nickel, manganèse et arsenic, il entre dans la composition de 70 espèces minérales. Il est retrouvé dans les minerais, principalement sous forme d'oxydes, de sulfures, de sulfo-arséniure de cobalt (cobaltite : $CoAsS$) ou comme produits d'oxydation tel que l'érythrite $Co_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$ ainsi que les arséniures (smaltite : $CoAs_2$). Les teneurs en cobalt sont généralement faibles dans ces gisements spécifiques 0,5 à 2,5 % de Co, mais peuvent être parfois enrichis par des processus géochimiques ou deviennent concentrés par l'érosion naturelle [2].

Minéral	Groupe	Formule	Teneur théorique en cobalt	Teneur effective en cobalt
Erythrite	arséniate	$Co_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$	29,5 %	29,5 %
Skuttérodite	arséniure	$(Co,Ni)As_{2-3}$	20,8 %	16 - 20 %
Smaltite	arséniure	$(Co,Fe,Ni)As_2$	23,2 %	23,2 %
Safflorite	arséniure	$(Co,Fe)As_2$	28,2 %	28,2 %
Sphérocobaltite	carbonate	$CoCO_3$	49,6 %	
Asbolane	oxyde	$(Ni,Co)_{2-x}Mn(O,OH)_4 \cdot nH_2O$	0,7 - 3,3 %	
Hétérogénite	oxy-hydroxyde	$CoOOH$	64,1 %	64,1 %
Cobaltite	sulfo-arséniure	$CoAsS$	35,5 %	29 - 35,3 %
Glaucodot	sulfo-arséniure	$(Co,Fe)AsS$	26,7 %	15 - 20 %
Cattiérite	sulfure	CoS_2	47,9 %	47,9 %
Siegenite	sulfure	$(Co,Ni)_3S_4$	20,8 %	20,8 %
Carrollite	sulfure	$Cu(Co,Ni)_2S_4$	38,7 %	27 - 42 %
Linnéite	sulfure	Co_3S_4	48,7 %	36 - 53 %

Tableau 1. 1 Principaux minéraux de cobalt, [2]

1.1.2 Propriétés et utilisation

L'utilisation du cobalt remonte à l'Antiquité, utilisé autrefois pour colorer les verres et les céramiques dans l'Égypte ancienne. Ce n'est qu'en 1745 que le chimiste suédois Georg Brandt, démontrera que ce métal est à l'origine de la couleur bleue obtenue par coloration du verre avec le minerai [3]. Il faudra attendre le XXe siècle pour étendre les applications du cobalt. En effet, en 1907, le brevet de Ellwood Haynes sur l'alliage cobalt-chrome, qu'il nomma Stellite [4], engendra l'utilisation croissante et diversifiée de ce métal et notamment dans l'industrie des céramiques et des émaux. Dur et brillant à température ambiante, de dureté et de densité moyennes [5], il s'oxyde à chaud en Co_3O_4 , puis se transforme en CoO au-delà de 900 °C [5]. Il réagit avec la plupart des acides pour former des sels bivalents ($CoSO_4$, $Co(NO_3)_2$, $CoCl_2$, etc.). Il forme aussi un certain nombre de sels organiques et inorganiques : sulfures, carbonates, halogénures, hydroxydes et toute une gamme de composés organiques et inorganiques, dont les applications industrielles sont variées. Les degrés d'oxydation du

cobalt les plus couramment rencontrés sont 0 (cobalt métal), +2 et mixte +2/+3 (comme dans Co_3O_4). Il a une valence de +1 dans quelques composés complexes, ainsi que des valences de -3 à +4.

Concernant ses isotopes, ^{59}Co est l'isotope naturel le plus stable, à lui s'ajoute 22 isotopes radioactifs synthétisés. L'isotope radioactif ^{60}Co est fréquemment utilisé comme source de rayons gamma, et plus précisément dans le domaine médical telle que la radiothérapie ou encore la stérilisation alimentaire. L'intérêt majeur de l'utilisation du cobalt réside dans ses propriétés physico-chimiques uniques, offrant une large gamme d'applications industrielles.

Quelques caractéristiques du cobalt et les applications associées sont présentées ci-dessous :

- Il est utilisé dans les batteries rechargeables, où il entre dans la composition des cathodes [6].
- Le point de fusion du cobalt est assez élevé : 1495°C [7], ce qui lui offre une résistance thermique dans une large gamme de températures [8]. Ainsi, il est utilisé dans la composition de superalliages destinés particulièrement à l'aérospatial et dans les turbines à gaz des centrales électriques [7],[8].
- Métal ferromagnétique, le cobalt possède le point de Curie le plus élevé des éléments connus, à 1121°C [6], ce qui lui confère des propriétés stratégiques et une large utilisation dans la production d'aimants permanents, principalement les aimants AlNiCo, Sm-Co et Nd-Fe-B, ainsi que dans les supports d'enregistrement magnétique.
- Le cobalt est stable dans l'eau et dans l'air à température ambiante [9]. De par cette propriété, il catalyse diverses réactions dans l'industrie chimique et pétrolière [9].
- Le cobalt est utilisé comme matrice de carbures cémentés [10] et outils diamantés employés pour la découpe et l'usinage.
- Le cobalt est aussi le métal des technologies de l'information. Il joue un rôle crucial dans les performances des mémoires magnétiques tels que les disques durs. Sa biocompatibilité lui permet d'être présent dans le domaine médical et notamment dans les implants dentaires et orthopédiques [11].
- D'un point de vue biologique, le cobalt entre dans la constitution de la vitamine B12 appelée cobalamine [12], nécessaire au fonctionnement du cerveau par la synthèse de neurotransmetteurs, du système nerveux au travers du maintien de la gaine de myéline et à l'hématopoïèse, la formation des cellules sanguines [2].

1.1.3 Ressources et production mondiale

1.1.3.1 Réserves en cobalt

Selon l'institut d'études géologiques des États-Unis [13], les réserves mondiales en cobalt connues à ce jour s'élèvent à environ 7 millions de tonnes. Près de la moitié est localisée dans la partie congolaise de la Copperbelt avec près de 3,6 Mt en RDC [13]. Concernant le reste des réserves mondiales en cobalt,

elles sont distribuées dans divers pays dans le monde : Australie, Cuba, Canada, Russie, Nouvelle-Calédonie, Brésil, Chine, etc.

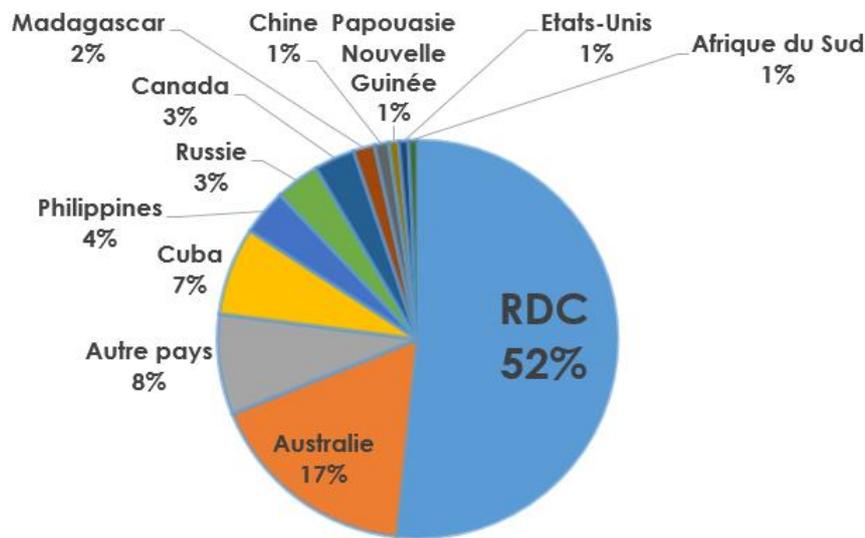


Figure 1. 1. Réserves mondiales de cobalt dans le monde en 2019, [13]

L'extraction du cobalt se fait à partir de quatre gisements connus à ce jour :

- Gisements stratiformes de cuivre en RDC et en Zambie, région de la « copperbelt » avec le cobalt comme sous-produit [14],
- Gisements magmatiques de cuivre-nickel sulfurés dans les roches mafiques et ultramafiques en Australie, au Canada, en Russie et aux Etats-Unis avec du cobalt platinoïdes subordonnés [2],
- Gisements latéritiques nickelifères en Australie et dans les pays insulaires voisins et Cuba à cobalt subordonné [15];
- Gisements hydrothermaux à cobalt [16].

D'un point de vue géologique, la « Copper Belt » fait référence à un contexte géologique particulier, puisque les métaux provenant des sédiments ont subi un processus d'enrichissement [13]. Ainsi, la concentration en cobalt dans ces minéraux est très élevée de l'ordre de 0,4 % à 0,8 %. A titre comparatif, cette concentration est 5 fois plus importante que celle retrouvée dans les minerais de nickel latéritique. Elle est encore plus basse dans les gisements de type magmatique, les teneurs en cobalt sont de l'ordre de 0,01 % à 0,1 % [16].

Deux types de gisements peuvent être ajoutés à cette liste :

- Les nodules et encroûtements océaniques, non exploitables dans les conditions actuelles. En effet, d'importantes ressources sous-marines en cobalt sont également présentes dans les nodules d'eau. Bien qu'il s'agisse actuellement de ressources hypothétiques, elles sont estimées à environ 120 millions de tonnes de cobalt [13]. Suite à divers phénomènes géologiques et géochimiques, les explorations scientifiques ont montré que les océans se seraient concentrés en métaux. Le cobalt a été identifié dans les nodules de manganèse ainsi que dans les encroûtements dans les fonds océaniques : océans Atlantique, Indien et Pacifique. De plus, des encroûtements ferromanganésifères particulièrement riche en cobalt ont été identifiés dans le centre de l'océan Pacifique [13].
- Le cobalt est récupéré à partir du traitement de « tailings » d'anciennes mines de cuivre [2].

1.1.3.2 Production mondiale

1.1.3.2.1 *Production minière*

La production mondiale en cobalt est estimée à 143.000 tonnes en 2019 [13]. La République Démocratique du Congo est le premier extracteur de cobalt au monde, avec une production estimée à plus de 100.000 tonnes en 2019. Entre 2006 et 2018, sa part est passée de 45 % à 65 %, pour des raisons géologiques et économiques [17]. Après la RDC, la production en cobalt est suivie par la Russie, avec une production de près de 6100 tonnes, puis l'Australie, avec une production de près de 5100 tonnes de cobalt. Les autres pays du monde cumulent une production de 5700 tonnes [13]. Les scientifiques qualifient la RDC de « scandale géologique » en raison de l'abondance de ses ressources minières, pétrolières et forestières. 70 % du cobalt mondial est fourni par la RDC, selon les estimations de l'Organisme de recherche « Bloomberg New Energy Finance, BNEF ». D'ici 2030, la demande mondiale pourrait être 47 fois plus importante que celle de 2016 [18].

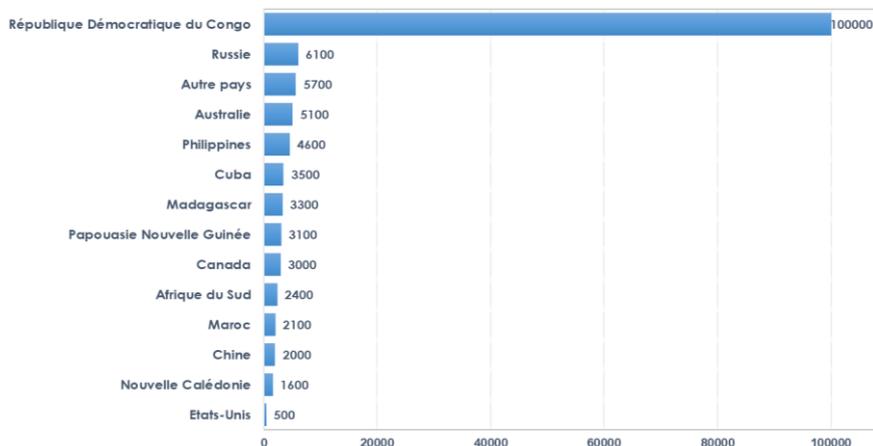


Figure 1. 2 Production de cobalt dans le monde en 2019 (en tonnes), [13]

Le cobalt est principalement extrait en tant que sous-produit, des gisements de cuivre et de nickel. En 2019, plus de 70 % du cobalt extrait provient des mines de cuivre [19], se situant dans la région de la «copperbelt », qui s'étend sur plus de 500 km le long de la frontière qui sépare la région de Katanga en RDC et la région de Luanshya de la Zambie [20] . La région de Katanga héberge à elle seule, les principaux gisements de cuivre et de cobalt : Mutanda, Kamoto et Tenke-Fungurume. Chacun contient près de 2 Mt de cobalt, ils représentent à eux seuls 70 % de la production mondiale[19]. Environ 28 % du cobalt est issu des mines de nickel-cuivre sulfurés et de nickel latéritique (Russie, Canada, Australie, Nouvelle-Calédonie, Cuba, etc.) et subsidiairement de mines de platinoïdes (Bushveld, Afrique du Sud). Le reste (2%) provient de la mine de Bou azzer au Maroc, avec 2100 tonnes de cobalt produit en 2019 [2].

1.1.3.2.2 Production de Cobalt raffiné

La Chine est le premier consommateur mondial de cobalt, plus de 80 % est utilisé dans l'industrie des batteries rechargeables. Elle est également le premier producteur mondial de cobalt raffiné dont la majeure partie de sa matière première provient de la RDC [13]. Quant à l'Union Européenne, elle compte environ 16% de la production mondiale avec 10,2 % sont produits en Finlande. En France les mattes de nickel-cobalt issues de la production minière néocalédonienne ont permis l'extraction de 119 tonnes de cobalt [2].

1.2 Criticité du cobalt

L'utilisation du cobalt entre dans de nombreuses technologies à haute valeur ajoutée et en vue du développement de la technologie de l'information et de la communication [21]. Il est sans conteste que la demande en cobalt sera de plus en plus importante dans les années à venir. Il est important de noter qu'un métal stratégique dépend de nombreux facteurs affectant la chaîne de production, dont l'acteur économique est entièrement dépendant [22]. En plus du niveau de rareté et de disponibilité géographique, la nature stratégique d'un métal varie dans le temps, en fonction des tensions géopolitiques qui peuvent exister dans les pays producteurs actuels. Notons que les fluctuations des prix des métaux sont liées à la bourse des métaux de Londres [23], qui est un facteur crucial pour la rentabilité des produits contenant ces métaux.

D'autre part, si un métal est confronté à d'importants risques d'approvisionnement, qui, combinés à une importance économique dans l'industrie, il sera qualifié de « critique » [24], [25]. Ainsi, la Commission européenne a classé le cobalt parmi les éléments critiques [26]. En effet, l'étude de la criticité des métaux de 2017 a été réalisée sur 61 matières premières, soit 78 métaux au total. En 2019, dans le cadre du Forum mondial des matériaux, le BRGM (Bureau de Recherches Géologiques et Minières), les cabinets McKinsey et CRU Consulting ont évalué le risque de pénurie de certains métaux, qui pourraient devenir

critiques pour la transition énergétique et le numérique mondial [27]. Plusieurs risques ont été identifiés pour le cobalt, en particulier la demande croissante en véhicules électriques qui pourrait dépasser la production actuelle. Lorsque ce marché sera déployé, le cobalt fera face à des risques d'approvisionnement accrus, car les réserves en cobalt sont majoritairement localisées dans un seul pays, à savoir la République Démocratique du Congo (RDC). D'après la Commission géologique des États-Unis, sur une production annuelle de 143 000 tonnes en cobalt en 2019, la RDC fournit près de 70 % de l'approvisionnement mondial. Les 2/3 de l'offre minière provenant de la RDC pourrait continuer d'augmenter [28]. En effet, d'après les analyses réalisées par le cabinet McKinsey, 75 % de l'offre minière mondiale en cobalt devrait provenir de la RDC [29].

A cela s'ajoute la situation politique difficile dans laquelle la RDC est plongée ainsi que la fragilité macroéconomique du pays. De plus, comme il a été précédemment mentionné, 95 % du cobalt est extrait sous forme de sous-produit, à l'exception des mines de Mukondo en RDC et Bou azzer au Maroc où le cobalt est extrait seul [2]. Ainsi, plusieurs projets d'expansions ne dépendront pas uniquement du marché du cobalt mais aussi du marché du nickel et du cuivre. D'ici 2025, 75 % du cobalt proviendra des mines de cuivre, contre 20% des mines de nickel. Dans le scénario de référence, les prix de ces deux métaux connaîtront une hausse dans les années à venir. Pour le cuivre, les prix estimés se situeront entre 6500 et 8100 USD/t d'ici 2022, tandis que pour le nickel, entre 14800 et 17100 USD/t d'ici 2022 [29].

Par ailleurs, il est nécessaire de rappeler que l'exploitation minière artisanale et le travail des enfants dans les mines congolaises font l'objet de situations humanitaires dramatiques [30]. Les conditions d'extraction minière constituent l'une des principales préoccupations des consommateurs de cobalt dans les secteurs de l'automobile et de l'électronique, à savoir la traçabilité du métal. A cela s'ajoute, le désir accru de la société de « décarboner » le secteur des véhicules de transport. Le besoin de réduire son empreinte écologique stimule la croissance de la demande en véhicules électriques [31]. Il est nécessaire de comprendre les risques qui entourent la disponibilité du cobalt dans les années à venir. Les conditions du marché sont le principal moteur des décisions de poursuivre le développement de projets d'exploration ou d'aller de l'avant avec des centres de production engagés et planifiés : les projets doivent répondre à des critères de coûts de production de plus en plus sévères afin d'obtenir des financements dédiés au Développement. Par conséquent, les estimations de la production future ne sont raisonnables que dans certaines conditions préalables de croissance de la demande et de hausse des prix.

1.2.1 Analyse des différents scénarii de production de cobalt dans les années à venir

Pour tenir compte de la grande incertitude entourant la production minière à long terme, différents scénarii de projection de l'offre minière ont été réalisés par le service scientifique de la commission européenne (JRC) en 2018, afin de pouvoir estimer l'équilibre entre l'offre et la demande en cobalt. Ces

analyses prédictives de production sont fondées sur un certain nombre d'hypothèses économiques : basse, moyenne et forte production minière [32].

Scénario 1 – production basse. La projection de l'offre minière a été estimée en partant du nombre d'années pour lesquelles les ressources connues à ce jour pourraient être utilisées pleinement. Tout en prenant en compte différents paramètres influençant ces estimations tels que : les dates de démarrages des projets, les capacités de production prévues et les profits relatifs aux capacités des mines, ont été calculés en supposant que chaque mine ait atteint sa pleine capacité au bout de la troisième année. Néanmoins certains projets pourraient ne pas suivre cette tendance, la mise en pratique de cette hypothèse repose sur la situation économique du projet. En effet, si la situation économique est moins difficile, alors les échéanciers fixés pour la mise en œuvre de la production seront raccourcis. Tout en prenant en compte la comparabilité entre l'offre et la demande, il a été supposé une récupération du cobalt de l'ordre de 83 %. De plus, de nombreuses exploitations minières n'ont pas alloué de ressources dans la base de données consultée et n'ont donc pas fait l'objet d'un examen plus approfondi. Il en résulte, une diminution indicative de la capacité des mines de 160 200 tonnes en 2017 à 125 000 tonnes de cobalt potentiellement récupérées en 2020. En 2030, environ 193 000 tonnes devraient être disponibles dans ce scénario.

Scénario 2 – Production élevée. Les projections de l'offre ont été calculées en supposant que les capacités actuellement disponibles incluront un volume de 53 700 tonnes jusqu'en 2030. En outre, la production résultante des mines et de différents projets d'exploration avancés sont ajoutés à différents horizons temporels, tel que décrit dans le scénario 1. Cela donne une indication de la quantité d'approvisionnement supplémentaire qui pourrait être disponible à court et à moyen terme. Là encore, un taux de récupération de 83 % est supposé. Ainsi, selon les différents projets et en partant d'une capacité d'environ 160 000 tonnes de cobalt potentiellement récupérées en 2017, il peut être prévu, 170 000 tonnes en 2020, 215 000 tonnes en 2025 et 237 000 tonnes en 2030 dans le cas du scénario « haut » (scénario 2).

Scénario 3 - Cas Intermédiaire. Les avancées technologiques sont prises en compte dans les opérations de raffinage, avec un taux de récupération moyen supposé de 90 % et utilisé pour ajuster la production minière estimée dans le scénario 1. Cette hypothèse permet d'augmenter le pourcentage de cobalt potentiellement disponible pour la consommation. Cependant, plusieurs facteurs peuvent influencer cette production, des pratiques contraires à l'éthique dans les pays producteurs de cobalt, ainsi que les risques géopolitiques et les arrêts de production imprévisibles peuvent créer un effet dissuasif sur l'offre. En tout état de cause, dans les scénarii « moyens », la capacité existante commence à être limitée à partir de 2020. Des capacités supplémentaires d'environ 11 000 tonnes seraient nécessaires pour répondre à la demande en 2024, puis à 175 500 tonnes au total en 2030.

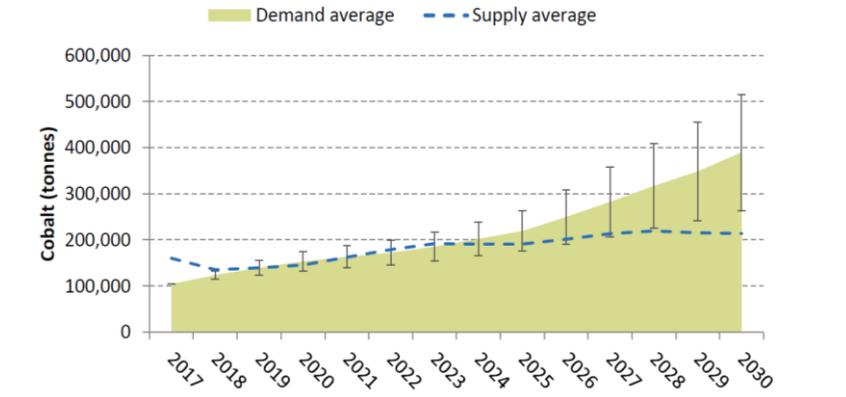


Figure 1. 3 Projection de l'offre et de la demande selon le scénario moyen, [32]

Les données disponibles indiquent également que l'offre en cobalt a affiché un excédent net d'environ 56 000 tonnes en 2017. La demande mondiale a été satisfaite par environ 65 % de la capacité des mines. En supposant que ces quantités supplémentaires sont produites chaque année et stockées en vue d'être utilisées au cours des années suivantes, dans l'évaluation des scénarii d'offre et de demande « moyenne », l'offre minière devrait permettre de satisfaire la demande dans une mesure raisonnable d'ici 2025. A la fin de 2025, un excédent cumulé de 33 200 tonnes peut être déduit. Dans ces conditions, la croissance exponentielle de la demande de cobalt pour les véhicules électriques n'est pas contrée par l'adoption de substituts ou l'optimisation de la composition des batteries. Néanmoins, les projets miniers en cours ne devraient pas aggraver l'offre excédentaire actuelle. Cependant une offre supplémentaire serait nécessaire pour satisfaire la demande en cobalt. Bien qu'il soit raisonnable de supposer que, dans une certaine mesure, les sociétés minières jouissent d'une certaine souplesse pour ajuster leur production grâce à des investissements dans des capacités plus élevées et à des stratégies de remplacement des réserves minérales, il est probable que cela se fera au détriment de prix plus élevés pour les utilisateurs en aval [32].

1.2.2 Les enjeux du recyclage

Compte tenu de l'importance du cobalt dans les technologies à haute valeur ajoutée, sa consommation sera incontestablement de plus en plus importante dans les années à venir. En effet, en l'espace de cinq ans, la consommation mondiale en cobalt a augmenté de près de 30 % et ce, principalement dans le domaine des batteries rechargeables [33]. En effet, l'industrie des batteries lithium-ion (Li-ion) connaît une croissance exponentielle depuis sa création à la fin du XXe siècle. Au fur et à mesure que les matériaux des batteries évoluent, les applications des batteries Li-ion sont de plus en plus variées. Les principaux domaines d'utilisations des batteries Li-ion concernent l'électronique portable grand public, véhicules électriques/hybrides... En effet, depuis 2010, les batteries Li-ion sont utilisées dans les véhicules hybrides et électriques en raison d'une plus grande densité de puissance et d'énergie [34], [35]. Environ 2,72 millions de batteries HEVs (Hybrid Electric Vehicles) / PHEVs (Plug-in Hybrid Electric

Vehicules) / EV (*Electric vehicles*) ont été vendues en 2015. Le marché actuel des batteries Li-ion dans l'industrie automobile a atteint plus de 5 milliards \$ [36]. En se basant sur la croissance mondiale des batteries Li-ion utilisées dans le secteur automobile depuis cinq ans, il est estimé que le marché mondial des véhicules électriques atteindra 125 millions de véhicules électriques d'ici 2030 [37]. Ainsi, il devient nécessaire de sécuriser l'approvisionnement en cobalt en s'orientant vers des solutions alternatives telles que le recyclage. Cette solution permettrait de réduire la consommation de métaux primaires, de sécuriser l'approvisionnement en matières premières et de réduire les déchets. En effet, Tesla et Umicore ont tiré avantage du retraitement des métaux recyclés dans les batteries, en affirmant que l'utilisation de matériaux cathodiques recyclés réduit de 70% la charge environnementale de la cathode. Enfin, le recyclage permet d'économiser de l'énergie car la production de métal à partir de matériaux recyclés est moins énergivore que le traitement du minerai [38].

Il existe à ce jour, une réglementation pour la collecte, le tri et le recyclage des piles et accumulateurs. La directive concernant le recyclage des batteries 2006/66/EC (The European Parliament and the Council of the European Union, 2006) a pour but :

- D'une part, de limiter les substances nocives rejetées dans l'environnement, essentiellement les métaux lourds ainsi que les différents métaux valorisables tels que le lithium, le cobalt, le nickel et le manganèse [39].
- D'autre part, de responsabiliser les différents acteurs économiques, du producteur au consommateur, aux besoins de recyclage en imposant un taux en fonction de la technologie.

Pour les batteries Li-ion, ce taux est estimé à 50% en masse moyenne des batteries [40]. Néanmoins, seulement 5-10 % des batteries Li-ion sont collectées chaque année [41], ce qui reste relativement bas et ne permet pas de récupérer efficacement le cobalt, malgré la croissance continue du développement et de la commercialisation des batteries Li-ion. D'après diverses études, il est estimé que, sur la totalité des technologies utilisant le cobalt, seulement 22 % de cobalt est recyclé de manière fonctionnelle et est utilisé par la suite comme matière première des différentes applications industrielles. Le recyclage non fonctionnel concerne 10 % de cobalt, où il perd de ses propriétés et n'est plus valorisable [42], et près de 68 % du cobalt est perdu [43]. De ce fait, il devient nécessaire de développer de nouvelles technologies permettant une récupération optimale du cobalt, tout en s'adaptant à la chaîne de recyclage. Selon l'entreprise Umicore, 30 000 tonnes de cobalt sont utilisées chaque année dans la conception de batteries, ce qui représente environ deux grandes mines ou 3-4 millions de véhicules électriques [44].

Diverses explications pourraient être attribuées à cette situation. Tout d'abord, les procédés de recyclage industrialisés sont limités et permettent de récupérer uniquement des matières premières secondaires, non réutilisables directement dans des batteries neuves [36]. De plus, le procédé de recyclage doit être

adapté aux diverses technologies de batteries Li-ion, et plus précisément à la chimie des électrodes afin de récupérer au mieux les métaux valorisables.

Enfin, il est important de tenir compte de plusieurs facteurs qui influencent le recyclage, notamment, la durée de vie moyenne des composants des véhicules électriques, estimée à environ 10 ans. Ainsi, un nombre important de véhicules ne sont pas encore en fin de leur vie. En effet, selon le rapport de l'Agence suédoise de protection de l'environnement (Naturvårdsverket), relatif aux méthodes de recyclage des batteries Li-ion par l'entreprise Stena [45], seulement une tonne de batteries lithium-ion provenant de véhicules entre dans le flux de déchets chaque année. La mise sur le marché des batteries augmente simultanément avec la hausse des ventes de véhicules électriques, mais dans la plupart des pays, les batteries n'ont pas encore atteint leur fin de vie. De plus, dans les circonstances actuelles d'absence de flux importants de déchets, combinée à la faiblesse des prix du lithium et des terres rares, l'infrastructure de recyclage de l'UE visant les véhicules électriques doit encore être adaptée à l'augmentation attendue des flux de batteries et à la récupération de batteries spécifiques.

1.3 Les batteries

1.3.1 Stockage de l'énergie- les batteries Li-ion

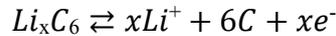
1.3.1.1 Principe de fonctionnement

Les batteries sont constituées de plusieurs accumulateurs (ou cellules) montés en série ou en parallèle, en fonction de la tension et des exigences de l'appareil. Les batteries Li-ion sont majoritaires sur le marché de l'électronique. Les principaux avantages de ces batteries reposent sur une énergie spécifique et volumique importantes (4 à 5 fois plus que les batteries Ni-MH), l'absence d'effet mémoire ainsi qu'une autodécharge assez faible en comparaison avec d'autres accumulateurs [40].

Ce système de stockage électrochimique convertit de manière réversible l'énergie chimique en énergie électrique au travers de réactions d'oxydo-réduction [46]. En effet, ces réactions vont faire intervenir deux couples oxydoréducteurs, chacun se trouvant au niveau d'une des électrodes, lui conférant ainsi un potentiel standard qui lui est propre ainsi qu'une capacité massique spécifique. Ces deux critères permettent de choisir les électrodes adéquates pour les batteries le but étant d'obtenir un générateur avec une force électromotrice la plus élevée. Pour ce faire, il faudra associer un réducteur dont le potentiel standard est le plus faible à un oxydant dont le potentiel est le plus élevé. Il est important de noter que le passage des électrons, ainsi que celui des ions est garanti par les matériaux constitutifs des électrodes. Elles doivent avoir une structure cristallographique ainsi qu'une structure électronique spécifiques. Ainsi, des matériaux mixtes répondant à des propriétés ioniques et électroniques ont été développés pour garantir le bon fonctionnement de ces batteries [47].

1.3.1.1.1 L'électrode négative

L'électrode négative a par définition, le potentiel le plus bas. Elle est constituée de différents matériaux. Les plus couramment employés sont le graphite ainsi que l'oxyde de titane lithié $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Le graphite permet l'intercalation des ions lithium entre ses feuillets selon la réaction suivante :



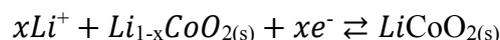
Lorsque la batterie se charge pour la première fois, un phénomène de lithiation a lieu. Le graphite va être complètement lithié, ce qui aura pour effet de générer des réactions de réduction des espèces présentes dans l'électrolyte, et ce à la surface de l'électrode. Les produits réduits vont précipiter à la surface de l'électrode et former une couche de passivation hétérogène appelée SEI pour « Solid Electrolyte Interface ». Cette couche, qui dispose d'une bonne conductivité ionique, permettra le bon échange des ions lithium entre le graphite et l'électrolyte [47].

1.3.1.1.2 L'électrode positive

Par définition, l'électrode présentant le potentiel le plus élevé est dite « positive ». Les matériaux qui la constituent, permettent l'intercalation et la désintercalation de lithium lors de la charge et la décharge électrique.

Ainsi le type dit lamellaire, est le mieux adapté car étant rigide (empilement de couches d'oxydes) et pourvu d'espaces, il permet de libérer et d'accueillir aisément les ions lithium. Généralement, ce sont les oxydes de métaux de transition lithiés qui sont utilisés, sous forme de LiMO_2 où M correspond au métal : Mn, Co ou Ni. Les matériaux les plus couramment employés sont LiCoO_2 (LCO), LiNiO_2 (LNO) ou encore LiMn_2O_4 (LMO). Il est à noter que le type de batterie Li-ion revient au matériau qui constitue l'électrode positive.

La réaction d'intercalation et de désintercalation du lithium, dans le cas d'une électrode positive LCO (LiCoO_2) est la suivante :



L'oxyde de cobalt, dont le potentiel de travail est élevé, atteignant les 3,6V [48], a été largement utilisé dans la constitution des électrodes positives. Néanmoins, leurs prix élevés, liés à l'utilisation du cobalt, ainsi que les problèmes de sécurité et de toxicité liés à son utilisation, ont ralenti son développement. La solution a été de remplacer le cobalt par du nickel ou du manganèse. L'oxyde de nickel lithié (LNO) est deux fois moins cher et offre une meilleure capacité spécifique : 220 Ah/kg pour le LiNiO_2 contre 180 Ah/kg pour le LiCoO_2 [49]. Cependant, l'utilisation d'oxyde de nickel présente un inconvénient assez important. En effet, les ions Ni^{2+} , se déplacent vers la structure lamellaire de l'électrode et occupent les sites dédiés à l'insertion et à la désinsertion du lithium, provoquant ainsi la distorsion de celle-ci, et perturbent le processus d'intercalation et de désintercalation des ions lithium. En ce qui concerne l'oxyde de manganèse lithié (LMO), hormis son faible coût, il présente une cyclabilité très

faible (300-700 cycles) contre (500-1000 cycles) pour LCO [46]. Cela revient à la dissolution de l'oxyde de manganèse dans l'électrolyte, entraînant la dismutation des ions Mn^{3+} en Mn^{4+} et Mn^{2+} . Il en résulte une durée de vie plus courte pour ce type d'électrode.

D'autres alternatives ont été trouvées afin de pallier aux problèmes liés aux différents matériaux, telles que l'emploi d'oxydes mixtes, qui semble être une bonne solution. En effet, substituer une partie du nickel par du cobalt (20 %) a réduit le phénomène de migration des ions Ni^{2+} vers la structure en couches de l'électrode. De plus, l'ajout de l'aluminium comme additif a pour effet d'inhiber la décomposition de l'oxyde de nickel (dépourvu de lithium inséré) en Ni et O_2 au-delà de $100^\circ C$, ce qui permet d'assurer une bonne stabilité de l'oxyde de nickel vis-à-vis de l'électrolyte. Cette électrode a la formule suivante : $LiNi_{(0.8)}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ (NCA) [50],[51]. Désormais, un autre alliage est utilisé dans la conception des batteries Li-ion. Les électrodes positives sont constituées de nickel, de cobalt et de manganèse (NMC), dont la formule est $Li_{1-x}Ni_{1-y-z}Mn_yCo_zO_2$. L'association de ces trois métaux offre un potentiel élevé d'environ 3,7V, une cyclabilité et une sécurité améliorées ainsi que des propriétés renforcées [52]. En effet, le nickel possède une densité d'énergie assez élevée, ainsi qu'une faible stabilité. Quant au manganèse, sa densité d'énergie est plutôt faible mais forme une structure dite spinelle qui permet de réduire la résistance interne. La combinaison de ces deux métaux permet d'accroître les propriétés des NMC [46], [53].

D'un point de vue économique, l'utilisation d'un oxyde mixte permet de réduire les coûts des matières premières, liés essentiellement au cobalt, en raison de la stœchiométrie qui est avantageuse. Actuellement, il existe plusieurs types de batteries NMC. La plus répandue est la NMC-111, qui contient à proportions égales 33% de Mn, Co et Ni, la formule chimique est la suivante : $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$. Concernant les autres types de NMC, la différence réside dans les teneurs en cobalt, avec de nouvelles générations contenant moins de cobalt. NMC-811 contiendrait seulement 10% de cobalt, contre 20% dans le NMC 622 (ou 33% dans le NMC 111).

Matériaux	Formule chimique	Densité d'énergie (Wh/kg)	Cycles	Tension (V)
LCO	$LiCoO_2$	150-200	500-1000	3,6
LMO	$LiMnO_2$	100-150	300-700	3,8
NCA	$LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$	200-260	500	3,6
NMC-111	$LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$	150-220	1000-2000	3,6-3,7

Tableau 1. 2 Caractéristiques des électrodes positives des batteries Li-ion [47], [48]

1.3.1.1.3 L'électrolyte

Afin d'assurer le transport des ions au sein de l'accumulateur, les électrodes sont plongées dans un électrolyte. Ce conducteur ionique peut être liquide ou sous forme de polymère. Les électrolytes liquides, les plus couramment employés dans les batteries Li-ion, sont composés de solvants organiques ou aqueux auxquels sont ajoutés des sels de lithium (LiClO_4 , LiBF_4 , LiCF_3SO_3 , ...) [52]. Généralement, les électrolytes liquides sont formés de plusieurs solvants (2 à 4) (EC, DMC, DEC et/ou PC) et de l'hexafluorophosphate de lithium (LiPF_6) [54]. Quant aux électrolytes à base de polymères, ils sont formés par incorporation des sels de lithium dans les matrices polymères, ce qui induit la formation de couches minces. L'utilisation de ce type d'électrolyte est moins avantageuse car elle présente une conductivité très faible par rapport aux électrolytes liquides. Cependant, étant moins réactive au lithium, elle présente une meilleure stabilité et lui permet donc de fonctionner à des températures allant jusqu'à 100°C .

1.3.1.1.4 Charge et décharge électrique

Lors de la décharge électrique, les ions lithium se désinsèrent de l'électrode négative dite « anode ». Les ions Li^+ diffusent par le biais de l'électrolyte jusqu'à l'électrode positive dite « cathode ». Parallèlement, les électrons sont libérés à l'anode, et circulent à travers le circuit externe de la batterie, se dirigeant ainsi vers la cathode. Ainsi, une réaction d'oxydation à l'anode et une réduction au niveau de la cathode ont lieu, ce qui conduit à la production de courant.

En revanche, lors de la charge électrique le phénomène inverse se produit. En effet, une énergie extérieure est fournie au système à travers un générateur de courant, les réactions inverses se produisent. L'énergie est stockée sous forme d'énergie chimique. Dans ces conditions, l'électrode négative devient la « cathode » et l'électrode positive devient « l'anode » [46], [55].

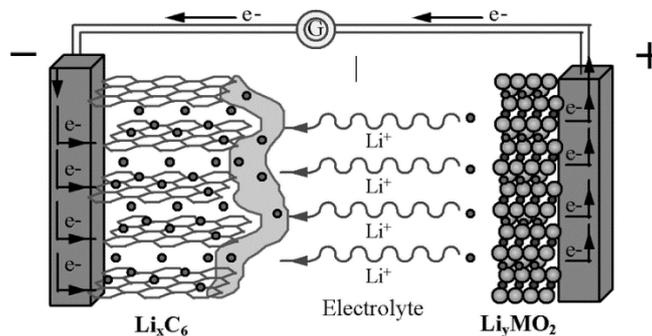


Figure 1. 4 Batterie Li-ion en décharge, [56]

1.3.2 Analyse du cycle de vie des batteries Li-ion

Les batteries Li-ion sont actuellement les plus performantes sur le marché de l'électronique et les plus adaptées aux différents besoins. Ces batteries qui jouissent d'une énergie spécifique très élevée ainsi que de bonnes caractéristiques thermiques, ont été utilisées par de nombreux fabricants de voitures électriques tel que Nissan Leaf, Chevy, Volt, BMW i3 [57]. Cependant, il est intéressant d'évaluer les impacts environnementaux ainsi que les performances énergétiques des batteries, de la chaîne de production et de consommation jusqu'à l'élimination en fin de vie. Cette analyse repose sur de nombreux critères d'évaluation à multi-échelle, qui intègre tous les éléments participant au cycle de vie [40].

L'analyse du cycle de vie a été réalisée par le Laboratoire National de l'Argonne (Argonne) en se basant sur le modèle GREET® (Gaz à effet de serre, émissions réglementées et consommation d'énergie dans les transports) [58]. Les données sont issues du LCI (Life Cycle Inventories) sont représentatives des pratiques actuelles. L'analyse intègre les différents facteurs clés qui influencent cette analyse ainsi que les matériaux qui composent les batteries. Les données énergétiques utilisées dans les différentes étapes du procédé de fabrication des matériaux cathodiques, sont issues d'une entreprise chinoise des plus importantes au monde dans la production de matériaux cathodiques [59]. Sur un plan énergétique et environnemental, pour 1 kWh de fabrication de batterie, la consommation totale en énergie s'élève à 1126 MJ avec une émission de 72,9 kg de CO₂-eq.

Afin de mieux comprendre la consommation énergétique, il convient de s'intéresser à la chaîne de fabrication d'une batterie Li-ion de type NMC, elle comprend plusieurs étapes :

1.3.2.1 Procédé d'élaboration d'une poudre de type NMC

Pour 1 kWh sur toute une chaîne de fabrication de batterie NMC, l'élaboration de la poudre NMC ainsi que la fabrication de la batterie représentent environ la moitié de la consommation énergétique totale, sans compter l'émission des gaz à effet de serre. Pour la préparation d'1 kg de batterie de type NMC-111, l'énergie totale consommée est de 231 MJ.

L'élaboration des précurseurs des électrodes est réalisée en deux étapes :

- Précipitation des différents sels métalliques : NiSO₄, MnSO₄, et CoSO₄ sous forme de mélange d'hydroxyde de métaux, en ajoutant de la soude NaOH ainsi que l'hydroxyde d'ammonium NH₄OH. Cette étape consomme 47 MJ de chaleur pour produire 1 kg de Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}(OH)₂
- Calcination de Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}(OH)₂ : elle consomme 52 MJ d'électricité pour produire 1 kg de poudre de NMC111.

De ce fait, pour seulement 1 kg de batterie produite, 43 % de l'énergie totale est consommée dans la co-précipitation et la calcination et près de 16 kg de CO₂-eq de gaz à effet de serre émis.

1.3.2.2 Production d'une batterie NMC

Elle englobe l'assemblage des cellules de la batterie ainsi que le conditionnement. Pour 1 kWh sur l'ensemble de la chaîne de fabrication de batterie NMC, la consommation s'élève à 19,2 % de l'énergie totale consommée (1126 MJ) et 19,0 % des émissions de GES. Cette étape doit s'effectuer dans un environnement dépourvu de toute humidité [60]. L'électricité sert principalement à alimenter 11 déshumidificateurs et quatre refroidisseurs industriels, et la vapeur est surtout utilisée pour la déshumidification et le séchage, tandis que la consommation d'électricité et de vapeur des autres équipements et procédés est négligeable. Comme il a été précisé précédemment, les données du LCI (Life Cycle Inventories) collectées à partir d'un important fabricant de batteries [58], la salle dite « déshumidifiée » consomme de 7 à 26 MJ d'électricité et de 56 à 71 MJ de vapeur pour produire 1 kWh de cellule, selon les conditions climatiques, et le processus de séchage des électrodes consomme de 56 à 71 MJ de vapeur par kWh de cellule produite. Il faut ajouter à la liste le besoin en électricité pour charger complètement la batterie, qui est estimé à 4 MJ/kWh. L'intensité énergétique estimée pour la production de cellules est de 170 MJ/kWh, dont 30 MJ d'électricité, et 140 MJ de vapeur [61]. Outre ces facteurs, le graphite synthétique est une source notable d'émissions de NO_x et SO_x. La seconde moitié de consommation d'énergie comprend l'ensemble des matériaux, y compris toutes les étapes de leur cycle de vie, de l'extraction à l'affinage, en passant par le traitement des granulats des batteries [45]. Les résultats de cette étude indiquent que le traitement du matériau a un impact légèrement supérieur à celui de l'extraction et du raffinage. Il est intéressant de noter que ces données peuvent varier en fonction de l'endroit où le processus a lieu.

1.3.2.3 Utilisation et recyclage de la batterie

Afin de réduire les émissions de gaz à effet de serre, le recyclage constitue un levier permettant de diminuer les dépendances énergétiques et de favoriser ainsi un mode de consommation plus respectueux de l'environnement. A titre d'exemple, l'entreprise LithoRec procède au recyclage de 35 % des NMC, 35 % des NCA et 30 % des LFP. Elle réduit ses émissions de GES d'environ 1 kg CO₂-eq/kg de batterie [45]. De plus, l'entreprise Umicore a réduit de 70 % ses émissions de CO₂ dans la fabrication de batteries de type LCO, en traitant des batteries en fin de vie [62]. En effet, le recyclage permet de faire des économies d'énergie, essentiellement sur les étapes de fabrication des poudres pour les électrodes et le conditionnement des batteries. De plus, différentes technologies sont mises à profit pour la récupération des métaux valorisables et leur réutilisation pour différentes applications industrielles [45].

1.4 Les technologies mises en œuvre pour le traitement des batteries

Les procédés de récupération des batteries reposent sur les bénéfices économiques tirés de ces opérations. La rentabilité du procédé de recyclage repose sur la récupération des métaux à haute valeur ajoutée : tels que le lithium, le cobalt, le nickel ou encore le manganèse [41]. Plusieurs entreprises en Amérique du Nord et en Europe recyclent les batteries en fin de vie. La majorité des batteries Li-ion proviennent de l'électronique grand public et des véhicules électriques/hybrides. Afin de garantir l'efficacité du procédé de recyclage des batteries, il est important d'assurer la bonne collecte ainsi que le tri des batteries. Les métaux sont récupérés à partir des batteries par voie pyrométallurgique ou hydrométallurgique.

Entreprise	Type de batterie traitée	Procédé de récupération	Métaux récupérés	Capacité annuelle de traitement
Umicore (Belgique) [63],[64],[65]	Li-ion, NiMH	Pyrométallurgique + Hydrométallurgique	CoCl ₂ récupéré Oxydation de CoCl ₂ en Co ₃ O ₄ → production LiCoO ₂ NiSO ₄ récupéré → Ni(OH) ₂	7000 tonnes
Retriev Technologies (USA) [63], [66]	Li-métal, Li-ion	Hydrométallurgique	Sels de cobalt, Li ₂ CO ₃	4500 tonnes
Glencore plc (former Xstrata) (Canada+ Norvège) [66]	Li-ion	Pyrométallurgique + Hydrométallurgique	Alliages de Ni,Co,Cu	7000 tonnes
Recupyl (France) [63], [67]	Li-ion	Hydrométallurgique	Précipitation oxydante → Co(OH) ₃ ou électrodéposition →Co Li ₃ PO ₄	110 tonnes

Tableau 1. 3 Technologies mises en œuvre par différentes entreprises internationales pour le recyclage des batteries

1.4.1 La pyrométallurgie

Les procédés pyrométallurgiques reposent sur un traitement des batteries à haute température, pouvant atteindre les 1400°C, où les cellules des batteries sont fondues, ce qui permet de récupérer les métaux lourds tels que le fer, le nickel, le cobalt ou encore le cuivre sous forme d'alliage [65]. Concernant le lithium et l'aluminium, ils ne sont pas récupérés car ils sont essentiellement concentrés dans les scories, où il n'est pas très intéressant d'un point de vue rentabilité énergétique et économique de le faire.

Toutefois les scories peuvent être utilisées en tant qu'additifs dans le béton [68]. L'avantage d'avoir recours à ce type de procédé, repose sur le traitement de grandes quantités sans nécessité de tri des batteries selon leur composition chimique. Seules les étapes de démantèlement et de broyages sont requises comme prétraitement. La pyrométallurgie ne permet pas de récupérer sélectivement les métaux valorisables, c'est pourquoi une étape hydrométallurgique est nécessaire. A titre d'exemple, le procédé Umicore est basé sur le traitement par voie hydrométallurgique de l'alliage cobalt, nickel, manganèse, cuivre et fer issu de l'étape de pyrométallurgie, le but étant de séparer le cobalt du nickel, de les récupérer sélectivement afin de les utiliser comme précurseurs d'électrodes de batterie [69]. Ainsi le cobalt est récupéré sous forme d'oxyde et le nickel sous forme de sel. Quant au lithium, la pyrométallurgie ne permet pas de le récupérer, il se retrouve dans des scories qui sont utilisées dans l'industrie du béton.

1.4.2 L'hydrométallurgie

Les procédés hydrométallurgiques sont les plus couramment employés en raison de leurs nombreux avantages en comparaison de la pyrométallurgie, tels que la facilité de mise en œuvre et la demande énergétique moindre car l'ensemble des opérations unitaires est effectué à température moins élevée. De plus, en fonction des voies de purifications choisies, il est possible d'obtenir un produit final de très haute pureté. D'un point de vue environnemental, les procédés hydrométallurgiques polluent peu l'atmosphère [70], mais génèrent des effluents liquides qu'il faut traiter et des boues qu'il faut stocker dans le cadre des réglementations en vigueur.

La comparaison des deux procédés de recyclage est résumée sur le tableau ci-dessous :

Paramètre	Pyrométallurgie	Hydrométallurgie
Températures	T >1200°C	25°C-250°C
Conditions requises avant le traitement	Traitement de grandes quantités sans trier les batteries	Nécessité de trier les batteries
Métaux récupérés	<ul style="list-style-type: none"> ○ Métaux d'intérêt : Ni, Co, Mn, Cu. ○ Al et Li perdus dans les scories 	<ul style="list-style-type: none"> ○ Métaux d'intérêt : Ni, Co, Mn, Cu. ○ Récupération de Al et sels de Li : Li₂CO₃, LiOH
Traitements en aval Résultats obtenus	<ul style="list-style-type: none"> ○ Traitement des gaz en sortie du four ○ Energivore ○ Pas de rentabilité pour les nouvelles technologies ○ Etape d'hydrométallurgie nécessaire pour purifier l'alliage 	<ul style="list-style-type: none"> ○ Traitement des effluents et des boues ○ Moins énergivore ○ Adapté à toutes les technologies ○ Meilleur rendement et pureté ○ Pollution moins importante

Tableau 1. 4 Comparaison des procédés pyrométallurgique et hydrométallurgique [40],[71]

Un procédé hydrométallurgique repose sur une succession d'opérations physiques et chimiques, en voies liquides, qui permettent la récupération d'un métal. Les étapes physiques concernent la mise en sécurité des batteries par déchargement électrique, puis viennent les étapes de prétraitements mécaniques tels que le **broyage**, la **séparation magnétique** ou encore des étapes de **tamisage** et de **flottation**. Cette opération permet de conserver la nature de l'espèce minérale et de trier les matériaux constituant les batteries. Quant aux opérations chimiques, la première étape, la **lixiviation**, consiste à mettre en solution les métaux d'intérêt par attaque acide ou basique, en milieu oxydant ou réducteur. Divers acides inorganiques tels que HCl, H₂SO₄ et HNO₃ [72] et acides organiques tels que l'acide citrique, l'acide malique, l'acide oxalique, etc. sont habituellement utilisés comme agent de lixiviation [73],[74]. Puis vient la seconde étape, la séparation liquide solide, permettant la clarification de la solution de lixiviation, par **centrifugation** ou **filtration**. Enfin, la dernière étape consiste à récupérer les métaux d'intérêt sous forme d'hydroxydes ou de sels métalliques. Les techniques utilisées pour préparer les produits finaux à partir du filtrat de lixiviation comprennent **l'extraction par solvant** [75],[76],[77] les **techniques électrochimiques** [78],[79] la **précipitation sélective** [80] ainsi la séparation par **résines échangeuse d'ions**.

1.4.2.1 La lixiviation

La lixiviation consiste à mettre en solution les métaux d'intérêt. Ce processus de nature hétérogène, fait intervenir un ensemble de réactions à l'interface entre le solide et le liquide, l'idée étant de pouvoir déterminer le type de lixiviation optimale en terme de consommation et de coût de réactifs, d'obtenir une concentration importante des éléments valorisables tout en minimisant la solubilisation des impuretés.

En fonction du métal à extraire et du solide à traiter, différentes solutions de lixiviation peuvent être employées. Le choix de la solution lixiviante est primordial, car la dissolution doit être la plus sélective possible, ainsi la solution doit dissoudre les éléments recherchés en étant la moins consommée par les éléments inintéressants. Les solutions lixiviantes les plus couramment utilisées sont les suivantes :

- **Les acides** - Utilisés pour dissoudre les oxydes métalliques, ils peuvent être organiques ou inorganiques. Les acides inorganiques présentent une performance satisfaisante lors de la lixiviation et atteignent une efficacité d'extraction des métaux supérieure à celle des acides organiques [81]. Ainsi, l'acide inorganique le plus couramment employé est l'acide sulfurique. En effet, de par sa faible corrosivité et de son coût relativement bas, il entre dans un bon nombre d'applications en hydrométallurgie. Contrairement à l'acide chlorhydrique, il ne dégage pas de gaz toxique à l'issue de l'opération d'électrolyse (Cl₂). Cependant, il peut réagir avec les carbonates, le fer ou la chaux ce qui représente une surconsommation de réactifs. Concernant le traitement des résidus de pyrite et dans la lixiviation de minerais d'étain, l'acide

chlorhydrique est le candidat idéal. Enfin, l'eau régale (mélange HCl et HNO₃) est utilisée pour lixivier les minerais de platine à l'état natif.

- **Les bases** : La soude est utilisée pour lixivier les métaux amphotères tels que l'aluminium, le zinc, le thorium ainsi que les métaux de transition (molybdène, vanadium, tungstène, chrome) sous un état d'oxydation élevée.
- **Les oxydants** : Le recours aux agents oxydants, tel que l'oxygène permet de transformer le composé métallique en une forme plus soluble ou plus facilement lixiviable.
- **Les réducteurs** : Afin de mettre en solution les différents métaux, le recours aux agents réducteurs est parfois nécessaire pour atteindre un maximum de dissolution. Plusieurs types d'agents sont employés : minéraux (tel que H₂O₂), organiques (acides citriques, malique, oxalique) et métalliques [82]. Une étude cinétique de la dissolution des batteries Li-ion met en évidence les aspects limitant de la dissolution en milieu acide [46]. La dissolution des métaux actifs de ces batteries n'est complète qu'en ayant recours à des agents réducteurs et dans des conditions assez dures. En effet, à titre d'exemple, en milieu sulfurique 2 mol.L⁻¹, à 60 °C, avec un ratio solide / liquide = 10% , avec H₂O₂ (6 %) comme réducteur, la dissolution est quasi complète : 95 % Co, 96 % de Li [75].
- **Les complexes** : Lorsque les réactions acido-basiques ne sont pas suffisantes, d'autres réactions telles que les réactions de complexation sont utilisées. Ainsi de nombreux milieux composés d'un ou de plusieurs complexants sont employés : le milieu ammoniacal employé pour extraire le cobalt, le nickel et aussi le cuivre. En milieu carbonate : l'uranium et le thorium donnent des complexes solubles [83].
- **Les milieux bactériens** : certaines réactions de lixiviation sont effectuées en présence de bactéries, c'est la **biolixiviation**. En effet, celles-ci sont adaptées aux minerais pauvres ou complexes. Présentant l'avantage d'être peu coûteuses, et de consommer faiblement les réactifs, elles sont employées dans l'hydrométallurgie du cuivre, du nickel et de l'uranium. Cependant ces réactions sont lentes et doivent se dérouler dans le domaine d'existence des bactéries [84].

La sélectivité d'un agent de lixiviation envers un minéral particulier est primordiale, car elle permet d'éviter de lixivier les impuretés. Ainsi, pour réaliser une lixiviation optimale, il est nécessaire de prendre en compte les paramètres suivants : le temps de contact qui ne doit pas être trop long afin de minimiser le taux d'impuretés solubilisées et la température de lixiviation. D'un point de vue cinétique, l'augmentation de température accélère le transfert de l'espèce solubilisée de l'interface solide-liquide vers la solution, ce qui a pour conséquence d'augmenter le rendement d'extraction du minéral. Néanmoins une solubilisation plus importante des impuretés peut avoir lieu. Enfin, la concentration de l'agent de lixiviation a un impact sur le rendement d'extraction du métal d'intérêt. En effet, une faible augmentation de la concentration fait croître significativement le rendement d'extraction du métal

désiré. Néanmoins, pour des raisons économiques et sélectives, la quantité de réactif utilisé est limitée afin d'éviter la mise en solution d'impuretés qu'il faudra ensuite séparer.

1.4.2.2 La clarification

Cette étape est réalisée à l'issue de la lixiviation. Certains produits ont été éliminés en raison de leur insolubilité dans la solution lixiviante. La clarification se révèle indispensable à la séparation des résidus de la solution de lixiviation, soit par décantation, centrifugation ou filtration, et ainsi permettre la séparation du solide résiduel non dissous de la solution lixiviante riche en métaux valorisables. Il est important que la séparation solide / liquide soit la plus complète possible afin que :

- Le minimum de résidu solide soit contenu dans la solution de lixiviation après séparation car celui-ci constitue une impureté potentiellement gênante pour la suite du procédé ;
- Le résidu contienne le minimum de solution de lixiviation. Si le contraire se produisait, le résidu serait pollué et une perte non négligeable de métal serait observée.

Il est important d'éliminer le résidu de la solution de lixiviation, dans le cadre du traitement des déchets, afin de ne plus les considérer comme des déchets ultimes d'une part et d'autre part pour les débarrasser de leurs substances polluantes. Néanmoins, les solutions de lixiviation et les métaux qu'elles contiennent sont considérées comme tels.

1.4.2.3 La purification

Les étapes de purification consistent à utiliser différentes techniques afin de récupérer les métaux d'intérêt sous forme d'hydroxydes ou de sels métalliques, le but étant de les réutiliser en tant que matière première dans une nouvelle chaîne de fabrication. Généralement, la lixiviation n'est pas assez sélective de l'élément recherché, d'autant plus que la solution clarifiée obtenue contient des composés solubles pouvant gêner l'élaboration du métal en terme de pureté. Il convient donc de purifier la solution clarifiée par extractions liquide/liquide, liquide/solide ou par précipitation sélective. Ces procédés sont basés sur le principe d'un partage, qui doit être aussi sélectif que possible des éléments entre la phase aqueuse et une autre phase en équilibre. Ainsi chaque constituant de la phase aqueuse se partage entre la solution et l'autre phase selon ses affinités, Par exemple un précipité d'hydroxyde se forme par accroissement du pH de la solution, ainsi une séparation est effectuée entre les éléments hydrosolubles et les éléments insolubles, formant le précipité. De même, un solvant non miscible à l'eau pourra permettre d'extraire certaines des espèces présentes dans la solution. Ainsi, plusieurs méthodes sont employées afin de récupérer le métal désiré. Concernant le cobalt, le problème majeur rencontré lors de sa récupération est la séparation du binaire cobalt/nickel. En effet, leurs propriétés thermodynamiques sont proches, leur séparation nécessite l'emploi de technologies spécifiques telles que l'oxydation sélective ou l'extraction liquide / liquide.

1.4.2.3.1 Extraction liquide / liquide

Ce procédé consiste à transférer l'espèce recherchée dans un solvant non miscible à l'eau. Deux phases se constitueront : la phase organique qui contient le composé extrait et la phase aqueuse. L'extraction par solvant est utilisée commercialement depuis 1968 pour la séparation du cobalt et du nickel à la raffinerie de Xstrata Nikkelverk en Norvège [85]. Depuis lors, l'extraction liquide/liquide est de plus en plus répandue dans le traitement du cobalt, soit en milieu chlorure, sulfate ou ammoniacal.

Dans les milieux chlorure : les amines tertiaires sont utilisées pour séparer le cobalt du nickel. Le cobalt est extrait sous forme de complexes de chlorures anioniques, ce qui nécessite des concentrations élevées de chlorure (> 200 g/L) [86], contrairement au nickel qui ne forme pas de complexes, et n'est donc pas extrait. Le cobalt est ainsi extrait de la phase aqueuse sélectivement avec un facteur de séparation >10 000 à une concentration optimale en chlorure [87].

Dans les milieux sulfatés : Pour séparer les impuretés métalliques provenant des solutions de sulfate de cobalt : zinc, manganèse et aussi calcium [88], le D2EHPA-(acide di (2-éthylhexyl) phosphorique) est utilisé par plusieurs producteurs. Malgré son facteur de séparation cobalt/nickel relativement faible (~10), le D2EHPA a également été utilisé dans plusieurs usines pour séparer le cobalt du nickel en milieu sulfate. La raffinerie de Rustenburg, en Afrique du Sud, exploite toujours ce procédé de séparation avant la cristallisation du sulfate de cobalt [88]. Par contre, le PC 88A-(2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester) commercialisé sous le numéro P507 en Chine [89], a remplacé le D2EHPA en 1978 comme extractant de choix dans la séparation du cobalt/nickel à partir d'une solution de sulfate, en raison de son facteur de séparation supérieur (~300). Le cobalt est extrait de la solution de sulfate de nickel en utilisant P507 par Jinchuan en Chine. Par la suite, le cobalt est récupéré sous forme de chlorure en utilisant de l'acide chlorhydrique.

Le Cyanex 272-(Acide bis (2,4,4-triméthylpentyl) phosphinique) est l'extractant le plus largement utilisé pour la séparation du cobalt / nickel [88]. Il présente en effet une très grande sélectivité permettant de traiter efficacement les solutions à haute teneur en sulfate de nickel et faible teneur en cobalt (facteur de séparation cobalt/nickel typique ~7000 [89]). Des recherches ont montré que la récupération quantitative du cobalt avec une co-extraction minimale de lithium a été réalisée en utilisant une concentration de Cyanex 272 de 1,5 M, un pH initial de 5 et un rapport $\frac{\text{phase organique}}{\text{phase aqueuse}} = 1,6$ en une seule étape. Par la suite, le reste du cobalt a été extrait à une concentration de Cyanex 272 de 0,5 M, un pH initial de 5,35 et un rapport O/A de 1 en une seule étape. Par ce procédé, la perte de cobalt et l'investissement en solvant peuvent être réduits au minimum [90]. Le Cyanex 301-(acide organodithiophosphinique), l'analogue soufré du Cyanex 272, présente une sélectivité élevée pour le nickel et le cobalt par rapport au manganèse, au calcium et au magnésium [91]. De plus, l'extraction du nickel et du cobalt peuvent être effectuées à un pH faible sans qu'il soit nécessaire d'utiliser de bases et les pertes organiques sont faibles.

Vale Inco a donc inclus l'utilisation de ce nouvel extractant dans son programme « Goro projet » de latérite pour l'extraction directe en vrac de nickel et de cobalt à partir d'une solution de lixiviation acide sous haute pression. Quelques défis liés à l'application industrielle du Cyanex 301 ont été signalés, comme dans le cas de l'instabilité des oxydants (chrome) et l'empoisonnement au cuivre.

Dans les milieux ammoniacaux : LIX 84I-(cétoxime) est un réactif chélatant capable d'extraire sélectivement le nickel du cobalt dans un milieu ammoniacal [92]. Le cobalt doit être présent comme complexe pentamine cobaltique pour être extrait de la phase organique. D'autre part, tout le cobalt divalent est extrait, et un traitement complexe impliquant une bande réductrice suivie d'une régénération de la phase organique est nécessaire pour éliminer le cobalt. Afin d'améliorer la pureté du produit à base de nickel, l'extraction par solvant ammoniacal a été mise en œuvre à l'usine de Yabulu dans le Queensland (Australie) en 1989. Un procédé similaire a également été mis en œuvre dans le cadre de la raffinerie de Cawse, en Australie-Occidentale [93].

1.4.2.3.2 L'électrodéposition

Cette technologie a été une voie prédominante pour la récupération du cobalt. A l'échelle industrielle, ce procédé est réalisé dans une solution aqueuse de chlorure ou de sulfate. Comme le potentiel de réduction du cobalt est bas par rapport au potentiel de l'hydrogène [94], la réaction de réduction de l'hydrogène est thermodynamiquement favorisée, essentiellement dans des conditions de pH acides. Cependant, en opérant dans des solutions de faible acidité, il est possible d'obtenir des rendements en cobalt proches de 100 %. Par contre, en présence de cuivre ou de manganèse, des risques de co-déposition de ces deux métaux peuvent avoir lieu, le cobalt récupéré est donc moins pur. En ce qui concerne les électrodes, dans les solutions de sulfate, les cathodes sont majoritairement en acier inoxydable, tandis que dans les solutions de chlorure, les dépôts de cobalt sont réalisés sur des cathodes en titane. L'anode utilisée est constituée de plomb allié à de l'antimoine (~6%) tandis que les anodes de type DSA (Dimensionnally Stable Anode) sont utilisées exclusivement dans les milieux chlorés. A titre d'exemple, la société Nikkelverk Chloride récupère 90% de cobalt en opérant à pH 1 et à 60°C [95]. Des recherches ont montré que l'électrolyse à potentiel constant (-0,9 V vs. SCE, pH 4, température ambiante) est particulièrement adapté au recyclage du cobalt sous forme de cobaltite dans la fabrication de nouvelles batteries [78] avec un rendement de 100%.

1.4.2.3.3 Résines échangeuses d'ions

Il s'agit d'une technique de séparation liquide / solide dans laquelle les ions présents dans une solution sont extraits par adsorption sur une résine, et remplacés par une quantité équivalente d'un autre ion de même charge électrique émis par le solide. Lorsque les ions échangés sont de charge positive, la résine sera dite « cationique » et « anionique » dans le cas contraire. D'après la littérature, dans le cas de solutions riches en métaux, les résines chélatantes sont meilleures que les résines échangeuses d'ions

cationiques, qui préfèrent les ions de charge élevée et de faible volume hydraté, tout en interagissant fortement avec les groupes fonctionnels des échangeurs [96]. A titre d'exemple, les résines chélatantes à groupe fonctionnel iminodiacétate peuvent être utilisées pour la récupération sélective du cuivre. Les résines dont les groupes fonctionnels sont iminodiacétate et bis-picolylamine, permettent d'obtenir une sélectivité élevée pour le nickel et le cobalt. Les résines chélatantes ayant le même groupe fonctionnel peuvent avoir des performances différentes sur la cinétique de charge, en raison des variations de structure, de densité du groupe fonctionnel et du degré de réticulation [97]. Des recherches ont montré qu'il était possible de récupérer le cobalt des batteries de téléphones portables par échange d'ions. En utilisant une résine chélatante à groupe fonctionnel amidoxime, à pH 5,5, une récupération maximale de Co(II) (~ 100 %) est possible en comparaison avec d'autres valeurs de pH, atteignant l'équilibre après 30 min [98]. En outre, des précautions doivent être prises en ce qui concerne la présence d'impuretés qui peuvent à terme saturer la résine au détriment de l'espèce à extraire.

1.4.2.3.4 La précipitation

La précipitation est utilisée pour récupérer le métal sous forme de sels insolubles. Elle est relativement aisée à mettre en œuvre à l'échelle industrielle [99]. Le principal défi est de séparer efficacement les éléments qui ont des structures électroniques proches et donc des propriétés similaires. Dans la littérature, la précipitation séparative des ions de métaux de transition a également fait l'objet d'études intensives par les méthodes habituelles. Généralement, l'équilibre peut être déplacé vers une réaction de précipitation par des variations de pH et / ou la présence de composés réactifs. Ainsi, il est démontré que le cobalt et le nickel peuvent être récupérés à partir de piles usagées par co-précipitation via l'utilisation de différents agents précipitants : carbonate, sulfure, oxalate, hydroxyde, etc. Outre la précipitation de sels insolubles, la précipitation oxydante fait appel à un agent oxydant afin d'oxyder le métal et former par la suite un oxy/hydroxyde métallique insoluble [53].

Généralement, dans les systèmes complexes, les procédés combinent la précipitation ainsi que l'extraction liquide / liquide. L'extraction par solvant va permettre de séparer les métaux, notamment le cobalt du nickel. Par la suite la précipitation servira à récupérer sélectivement les métaux en solution. Il est intéressant de noter que la précipitation oxydante peut séparer le cobalt du nickel efficacement. En effet, bien que les diagrammes E-pH soient très similaires [87], le nickel est beaucoup plus difficile à oxyder et le cobalt peut être oxydé de manière sélective en présence d'oxydants tels que : persulfate, chlore ou encore les hypochlorites [46]. La précipitation offre un large spectre d'application et permet de récupérer efficacement (> 99 %) les métaux présents en solution. Le tableau ci-dessous présente les paramètres de lixiviation ainsi que les méthodes de récupération des métaux des batteries Li-ion, notamment la précipitation, utilisée dans quelques études :

Référence	Matériaux de la cathode	Conditions de lixiviation	Méthode de séparation	Résultats
Zhang et al. (1998) [100]	LiCoO ₂	4M HCl, 80°C, 1h	Extraction par solvant : PC-88A + Précipitation Stripping du cobalt avec 2M H ₂ SO ₄	- Séparation Co/Ni - Précipitation : Li ₂ CO ₃ - Cristallisation : CoSO ₄ , 6H ₂ O
Chen et al. (2011) [75]	NMC	4 M H ₂ SO ₄ + 10% v/v H ₂ O ₂	Précipitation : Persulfate d'ammonium (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ , NaOH, oxalate d'ammonium (C ₂ H ₈ N ₂ O ₄) + Extraction par solvant PC-88A, stripping du cobalt 3 M H ₂ SO ₄	Précipitation : -MnO ₂ , Cu(OH) ₂ , -Séparation Co/Ni-Li -Précipitation du cobalt : CoC ₂ O ₄ (99%)
Joulié et al. (2015) [46]	NMC LiNi _{1/3} Mn _{1/3} Co _{1/3} O ₂	H ₂ SO ₄ + Cu (Agent réducteur) 30°C (t = 4h) H ₂ SO ₄ : 1mol/L Cu/NMC=0,9/2	Précipitation HClO ₃ , K ₂ S ₂ O ₈ ou NaOCl pour oxyder Mn,Co Dmg, carbonates, hydroxydes	-Mn ₂ O ₃ : 1 < pH < 3; 1 < E < 1,2V -Co(OH) ₃ : 3 < pH < 4; 1 < E < 1,2V -Ni(Dmg) ₂ puis Ni(OH) ₂ -CuO

Tableau 1. 5 Paramètres de lixiviation et méthodes de récupération des métaux de batteries Li-ion

1.5 Résumé du chapitre

Ce chapitre traite la problématique de récupération du cobalt sur le plan technique et économique. Dans la première partie, il a été défini les caractéristiques du cobalt ainsi que ses principales utilisations. De par ses propriétés uniques, le cobalt est utilisé dans un bon nombre d'applications industrielles tels que l'aéronautique, les superalliages, les matrices de carbures cémentés. Il est aussi utilisé dans la désulfuration des hydrocarbures, qui est cruciale pour la technologie des carburants propres, ainsi que l'élimination de l'oxyde nitreux pour réduire au minimum les émissions de gaz à effet de serre [101].

Son application la plus importante est liée à la composition des matériaux de batteries Li-ion, avec un marché en pleine émergence, et ce depuis 2010. En effet, l'utilisation des batteries rechargeables s'est diversifiée, en raison d'une plus grande densité de puissance et d'énergie [34], [35]. Désormais, les batteries Li-ion sont utilisées dans les véhicules hybrides et électriques. Le marché actuel des batteries Li-ion dans l'industrie automobile a atteint plus de 5 milliards \$. Il est attendu près de 125 millions de véhicules électriques d'ici 2030 [37]. De ce fait, la demande en cobalt va croître, et pourrait être au-delà de la production actuelle. À cela s'ajoutent différents problèmes liés à l'extraction du cobalt dans les mines congolaises. En effet, le cobalt est pour plus de la moitié extrait de la RDC, pays instable plongé dans des problèmes politiques et économiques majeurs. Ainsi, en raison d'importants risques d'approvisionnement combinés à une importance économique dans la transition énergétique, le cobalt est passé d'après la commission européenne [26] de métal stratégique à métal « **critique** ». De ce fait, différents scénarii de projection de l'offre minière ont été réalisés par service scientifique de la commission européenne (JRC) en 2018, afin de pouvoir estimer l'équilibre entre l'offre et la demande en cobalt [32]. Les résultats ont montré que les projets miniers en cours ne devraient pas aggraver l'offre excédentaire actuelle. Cependant une offre supplémentaire serait nécessaire pour satisfaire la demande future de cobalt, car en 2030, un déficit de près de 500 000 tonnes pourrait apparaître. Des solutions alternatives doivent être mises en place afin de pallier à ce problème. Le recyclage fonctionnel serait une solution efficace sur le long terme, à condition de récupérer efficacement les métaux des batteries. Actuellement, seulement 22 % du cobalt est recyclé, sur la totalité des applications utilisant ce métal. Seulement, 5-10 % des batteries sont recyclées, alors que la plus grande quantité de cobalt valorisable se situe dans les batteries [41]. Il devient nécessaire de développer de nouvelles technologies permettant une récupération optimale du cobalt pour différents types de batteries Li-ion, tout en s'adaptant à la chaîne de recyclage. Deux types de procédés permettent de récupérer le cobalt des batteries, la pyrométallurgie et l'hydrométallurgie. Les procédés hydrométallurgiques offrent de nombreux avantages d'un point de vue efficacité, environnement et économie d'énergie. Plusieurs technologies sont mises en place afin de récupérer les métaux d'intérêt, tels que l'extraction par solvant, les résines échangeuses d'ions ainsi que la précipitation. La précipitation offre de nombreux avantages, notamment une récupération optimale des métaux d'intérêt, une mise en œuvre industrielle aisée ainsi qu'un meilleur respect de l'environnement. De ce fait, le procédé hydrométallurgique développé dans le cadre de cette thèse fait de la précipitation un procédé de récupération optimal du cobalt dans les batteries Li-ion.

Chapitre 2. Procédé de précipitation de sels insolubles de cobalt (II)

Table des matières du chapitre 2

Chapitre 2.	Procédé de précipitation de sels insolubles de cobalt (II)	33
2.1	Description du procédé de précipitation	35
2.1.1	Généralités.....	35
2.1.1.1	Solubilité et sursaturation	35
2.1.1.1.1	<i>La solubilité</i>	35
2.1.1.1.2	<i>La sursaturation : force motrice de la précipitation</i>	36
2.1.1.2	Nucléation	38
2.1.1.2.1	<i>Le temps d'induction</i>	39
2.1.1.2.2	<i>Nucléation primaire</i>	39
2.1.1.2.3	<i>Nucléation secondaire</i>	43
2.1.1.3	La croissance	44
2.1.1.3.1	<i>Mécanismes de contrôle de la croissance</i>	45
2.1.1.3.1.2	Croissance réactionnelle.....	47
2.1.1.3.1.3	Equation globale.....	48
2.1.1.4	Phénomène d'agrégation et d'agglomération.....	48
2.1.1.5	Mûrissement d'Ostwald.....	49
2.1.2	Procédés industriels de précipitation du cobalt	49
2.2	Quel agent précipitant choisir ?	50
2.2.1	Comparaison des différents agents chimiques	50
2.2.1.1	Précipitation du sulfure de cobalt	51
2.2.1.2	Précipitation du carbonate de cobalt (II)	53
2.2.1.3	Précipitation de l'hydroxyde de cobalt(II).....	54
2.2.2	Etude thermodynamique	55
2.2.2.1	Simulations avec Visual Minteq 3.0.....	55
2.2.2.2	Simulation de la précipitation du sulfure de cobalt (II).....	57
2.2.2.3	Simulation de la précipitation du carbonate de cobalt (II)	59
2.2.2.4	Simulation de la précipitation de l'hydroxyde de cobalt (II).....	62
2.2.3	Conclusion.....	64
2.3	Proposition de schéma de procédé	64
2.4	Résumé du chapitre	65

2.1 Description du procédé de précipitation

2.1.1 Généralités

La précipitation est un procédé largement mis en œuvre à l'échelle industrielle, dans l'industrie chimique ou encore l'industrie pharmaceutique. En hydrométallurgie, la précipitation est utilisée dans l'élimination des métaux lourds présents dans les eaux usées, dans la récupération de métaux critiques issus des lixiviats de batteries [102] ou encore dans le traitement des effluents industriels de traitement de surface.

La précipitation est caractérisée par la formation d'une phase solide dispersée hétérogène solide appelée précipité, dans une phase continue liquide. Il peut être intéressant de qualifier la précipitation de cristallisation rapide [103], car elle intervient uniquement sous l'effet d'une sursaturation très importante, laissant le solide apparaître avec un temps d'induction inférieur à la seconde. La cristallisation et la précipitation présentent des mécanismes similaires mais elles diffèrent en termes d'objectifs et de procédure. En effet, la précipitation peut aboutir à la formation d'un solide amorphe, tandis que la cristallisation est menée avec un contrôle spécifique des variables thermodynamiques et cinétiques [104]. Les caractéristiques des particules sont des paramètres clés les propriétés d'usage qui leur sont recherchées. Ces caractéristiques telles que la taille, la structure cristalline et la morphologie sont affectées à la fois par la sursaturation, les conditions hydrodynamiques et l'environnement chimique lors de la précipitation.

Les principaux mécanismes qui interviennent dans un processus de précipitation sont la nucléation, la croissance cristalline, l'agglomération et le murissement d'Oswald.

2.1.1.1 Solubilité et sursaturation

2.1.1.1.1 *La solubilité*

Pour une pression et une température données, la concentration maximale de dissolution d'une espèce dans un solvant est définie comme étant sa solubilité. En effet, un équilibre thermodynamique se crée entre le solide en suspension et le soluté dissous dans le solvant. Certains paramètres sont à prendre en considération, notamment la température, dont la solubilité en dépend fortement. En effet, la solubilité d'une espèce est généralement fonction croissante de la température, comme il peut être observé sur la figure ci-dessous.

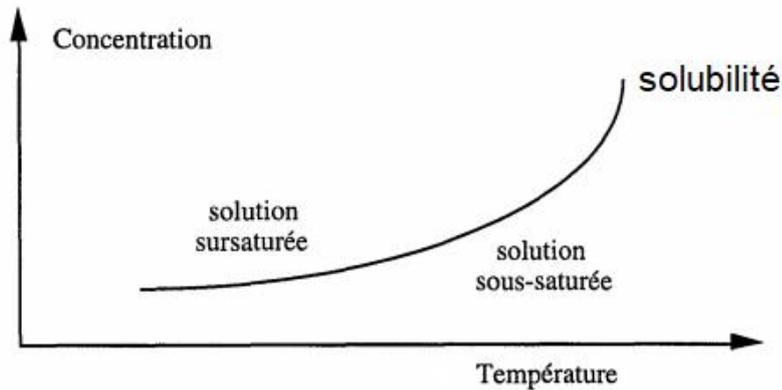


Figure 2. 1 Influence de la température sur la solubilité

Il apparaît sur la **Figure 2. 1** l'existence de trois domaines bien définis :

- Le domaine des solutions sous-saturées : lorsque la solubilité est supérieure à la concentration des solutions, le solide se dissoudra alors.
- Le domaine des solutions sursaturées : lorsque la solubilité est inférieure à la concentration des solutions, la solution va alors éliminer le soluté en excès en formant un solide.
- Le domaine des solutions en équilibre : c'est la frontière entre les solutions sous-saturées et sursaturées, la concentration des solutions en équilibre est la solubilité.

2.1.1.1.2 La sursaturation : force motrice de la précipitation

Une solution qui est en équilibre thermodynamique avec la phase solide de son soluté à une température donnée est une solution dite « saturée ». Par contre, une solution contenant plus de soluté qu'il n'est possible de dissoudre, est dite « sursaturée ». La sursaturation constitue la force motrice de la précipitation, où une différence de potentiel $\Delta\mu$ se crée spontanément dans les phases mères à l'état sursaturé $\mu_{sursaturée}$ et saturé $\mu_{saturée}$.

$$\Delta\mu = \mu_{sursaturée} - \mu_{saturée} \quad \text{Eq II. 1}$$

Le potentiel chimique μ est défini comme suit :

$$\mu = \mu^{\circ} + k_b T \ln(a) \quad \text{Eq II. 2}$$

En combinant les équations Eq II. 1 et Eq II. 2, l'expression de la force motrice de précipitation s'écrit de la manière suivante :

$$\Delta\mu = k_b T \ln\left(\frac{a}{a^*}\right) \quad \text{Eq II. 3}$$

Avec :

- a : activité de l'espèce en solution sursaturée
- a^* : activité de l'espèce à l'équilibre (saturation)
- μ° : potentiel chimique standard de l'espèce en solution [J.mol^{-1}]
- k_b : la constante de Boltzman [$1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J. K}^{-1}$]
- T : la température [K]

Il est possible de prédire la précipitation d'espèces chimiques en définissant plusieurs paramètres et notamment la sursaturation, qui peut être exprimée de différentes manières. La sursaturation absolue s est la plus communément utilisée, elle représente l'écart à la solubilité. Par contre, en ayant recours aux nombres adimensionnels tels que la sursaturation relative S et le rapport de sursaturation β . Il est alors possible d'établir des comparaisons entre différents systèmes.

- Dans le cas d'une molécule non dissociée

Sursaturation absolue: $s = a - a^*$ Eq II. 4

Rapport de sursaturation : $\beta = \frac{a}{a^*}$ Eq II. 5

Sursaturation relative : $S = \frac{s}{a^*} = \beta - 1$ Eq II. 6

Le composé dont la sursaturation est non nulle formera alors une phase solide afin de tendre vers l'équilibre thermodynamique.

- Dans le cas de systèmes non idéaux à plusieurs composantes

Une expression plus complexe de **la sursaturation** est nécessaire (Eq II. 11). Le recours à d'autres paramètres tel que l'indice de sursaturation (IS) est indispensable pour prédire une précipitation [105],[106],[107]. En effet, l'indice de sursaturation (Eq II. 11) est le rapport entre le produit d'activité ionique (PAI) des espèces qui vont réagir (Eq II. 9), pour former un précipité, et le produit de solubilité du précipité (K_{ps}) à l'équilibre (Eq II. 8) Prenons l'exemple de la réaction suivante :



Cet équilibre est décrit par le produit de solubilité (K_{ps}) exprimé par l'équation ci-dessous :

$$K_{ps}(T) = a_{M(aq,eq)}^{b+} a_{X(aq,eq)}^{c-n-} \quad \text{Eq II. 8}$$

Le produit d'activité ionique des espèces : $PAI = a_{M(aq)}^{b+} a_{X(aq)}^{c-n-}$ Eq II. 9

Le rapport de sursaturation devient alors : $\beta = \left(\frac{PAI}{K_{ps}}\right)^{\frac{1}{(b+c)}}$ Eq II. 10

L'indice de sursaturation pour le produit est: $IS = \ln\left(\frac{PAI}{K_{ps}}\right)$ Eq II. 11

L'indice de sursaturation est une grandeur utile pour déterminer une précipitation ou une dissolution. Ainsi, trois cas de figures peuvent se présenter.

Il est à noter que pour des solutions diluées, les activités ioniques peuvent être assimilées à leurs concentrations :

$$PAI = a_{M(aq)}^{b+} a_{X(aq)}^{c-n-} = [M_{(aq)}^{q+}]^b [X_{(aq)}^{n-}]^c \quad \text{Eq II. 12}$$

- 1- Si $[M_{(aq)}^{q+}]^b [X_{(aq)}^{n-}]^c = K_{ps}$, alors la solution est **saturée** ($PAI = K_{ps}$, donc $IS = 0$)

Lorsque le solide est en équilibre avec ses ions constituants, la concentration des ions ne peut être augmentée sans déplacer l'équilibre vers la formation du précipité (principe de Le Chatelier). Le solide ne peut être dissous davantage dans la solution, la solution est alors saturée.

- 2- Si $[M_{(aq)}^{q+}]^b [X_{(aq)}^{n-}]^c < K_{ps}$, alors la solution est **sous-saturée** ($IAP < K_{ps}$, donc $IS < 0$)

Lorsque le produit des concentrations des ions est inférieur au produit de solubilité K_{ps} , alors la solution est dite sous-saturée, il est alors possible de dissoudre le précipité afin d'augmenter la concentration des ions et ainsi atteindre l'équilibre.

- 3- Si $[M_{(aq)}^{q+}]^b [X_{(aq)}^{n-}]^c > K_{ps}$, alors la solution est **sursaturée** ($IAP > K_{ps}$, donc $IS > 0$)

Lorsque le produit des concentrations des ions est supérieur au produit de solubilité K_{ps} , alors la solution est dite sursaturée. C'est un état instable obtenu par différents procédés, notamment en faisant varier la température (chauffage ou refroidissement). La précipitation du solide est amorcée spontanément par un choc ou par la présence d'une impureté dans la solution sursaturée.

2.1.1.2 Nucléation

La nucléation fait référence à la formation de petits cristaux à l'issue de l'établissement de la sursaturation. Ces cristaux sont d'un point de vue thermodynamique stables et sont appelés germes cristallins ou nucléi. L'apparition de ces cristaux n'est pas immédiate, un temps dit d'induction est

nécessaire à cette étape. La nucléation constitue une étape primordiale en précipitation, car elle affecte directement et le nombre de cristaux formés et donc leur taille. Il existe deux formes de nucléation : primaire et secondaire. La nucléation primaire se produit lorsque les germes cristallins se forment spontanément dans une solution dépourvue de cristaux. A l'inverse, lors de la nucléation secondaire, les nucléi sont formés dans une solution qui contient initialement des cristaux, formés à partir de la nucléation primaire ou par ajout de germes [108].

2.1.1.2.1 *Le temps d'induction*

Il est à noter que la nucléation ne commence pas nécessairement après avoir atteint un état de sursaturation. Une période dite « temps d'induction » peut avoir lieu avant que les premiers nucléi n'apparaissent. Elle effect, il correspond à l'intervalle de temps établi entre la sursaturation et l'apparition des premiers nucléi. Plusieurs paramètres peuvent influencer le temps d'induction ; tels que les cinétiques de nucléation, de croissance mais de mélange aussi. Si l'on émet l'hypothèse selon laquelle l'effet de mélange est négligeable alors le temps d'induction devient la somme du temps de nucléation et du temps de croissance [109].

$$t_{induction} = t_{nucléation} + t_{croissance} \quad \text{Eq II. 13}$$

2.1.1.2.2 *Nucléation primaire*

La nucléation primaire se produit dans une solution sursaturée et indépendamment de cristaux de même nature s'ils sont présents. Les nucléi apparaissent une fois que la sursaturation a atteint une certaine valeur. La nucléation primaire est de type homogène lorsque le germe cristallin apparaît spontanément dans cette solution. Par contre, la nucléation sera hétérogène, lorsque le germe apparaît au contact d'une interface solide.

2.1.1.2.2.1 *Nucléation primaire homogène*

D'un point de vue cinétique, la nucléation homogène se produit à la suite d'une succession de réactions bimoléculaires, où un agrégat moléculaire appelé « embryon » se forme après chaque réaction (A_2 , A_3 ..) tel que présenté sur le schéma ci-dessous. La formation et la dissolution des embryons est assez rapide, jusqu'à ce que les embryons atteignent une taille critique (A_n), ce qui donne naissance aux nucléi.

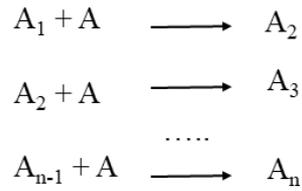


Figure 2. 2 Schéma de formation des embryons

La description la plus répandue du processus de nucléation homogène est probablement celle issue des travaux de Volmer et Weber [110] en 1926, et développée par Becker et Döring [111], communément appelée théorie de la nucléation classique (NTC). La formation du germe implique son augmentation de volume et de surface ce qui entraîne l'accroissement de deux énergies antagonistes. L'énergie de volume, provient de la sursaturation β apportée par la solution. Elle est favorable thermodynamiquement à la formation du germe. Tandis que l'énergie de surface est défavorable à ce processus, le germe va présenter une résistance et va tendre à minimiser son énergie de surface. Cette énergie est liée à l'interface polyphasique en création et à la tension de surface qui résulte [112]. De ce fait, l'énergie libre de formation d'un embryon est la somme de l'énergie de surface et de l'énergie de volume tel qu'il est présenté dans l'équation ci-dessous :

$$\Delta G_i = \Delta G_v V + \gamma A \quad \text{Eq II. 14}$$

Avec :

- ΔG_i : énergie libre de formation d'un germe i [J]
- A, V : surface [m^2] et volume [m^3] du germe
- γ : tension superficielle entre la solution et le germe [$J.m^{-2}$]
- ΔG_v : énergie libre par unité de volume [$J.m^{-3}$]

En d'autre terme, l'énergie libre de formation d'un embryon peut s'écrire de la manière suivante en considérant le germe de taille sphérique :

$$\Delta G_i = \underbrace{-k_b T \ln \beta}_{\text{Energie de volume}} + \underbrace{\gamma A}_{\text{Energie de Surface}} = \underbrace{-\frac{4}{3}\pi r^3}_{\text{Volume d'un germe}} \underbrace{\frac{1}{V}}_{\text{Volume d'une molécule}} k_b T \ln \beta + \underbrace{4\pi r^2}_{\text{Surface du germe}} \gamma \quad \text{Eq II. 15}$$

L'énergie de volume de signe négatif, est la différence d'enthalpie entre une molécule dissoute dans un liquide et la même molécule insérée dans un solide. Ce terme est favorable à la nucléation des cristaux et varie avec le volume des germes, avec une contribution globale proportionnelle à r^3 . Par contre, l'énergie de surface d'un solide dans un liquide, empêche la formation d'embryons, ce terme varie avec la surface des germes (dans le cas de noyaux sphériques $\approx r^2$). En effet, il peut être constaté sur la **Figure 2. 3**, la compétition de ces deux

énergies, qui augmentent graduellement en fonction du rayon du germe jusqu'à atteindre une taille critique. A l'équilibre, l'énergie libre de formation d'un germe atteint son maximum, et correspond à l'énergie libre critique ΔG_{crit} (Eq II. 18) pour laquelle le germe atteint un rayon maximal appelé rayon critique r_{crit} (Eq II. 17). Ainsi, un germe sera formé une fois la barrière énergétique ΔG_{crit} franchie.

En partant de l'expression de l'énergie maximale de formation du germe est la suivante :

$$d\left(\frac{\Delta G_i}{dr}\right) = 0 \quad \text{Eq II. 16}$$

Ainsi, le rayon critique d'un germe s'écrit de la manière suivante : (Équation de Gibbs-Thomson)

$$r_{crit} = \frac{2 V \gamma}{k_b T \ln \beta} \quad \text{Eq II. 17}$$

L'expression de l'énergie libre critique est la suivante :

$$\Delta G_{crit} = \frac{4}{3} \pi r_{crit}^2 \gamma \quad \text{Eq II. 18}$$

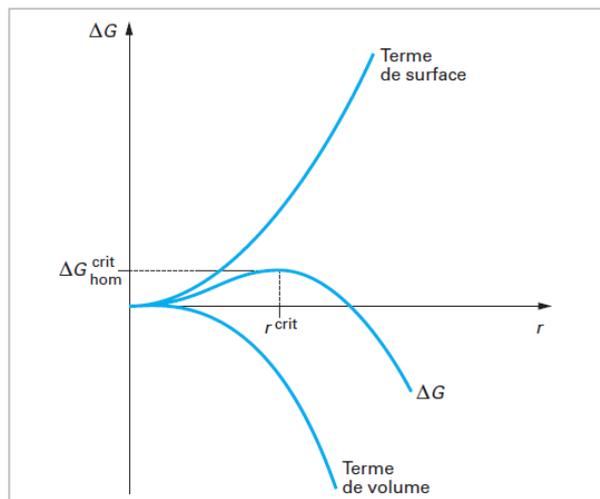


Figure 2. 3 Variation de L'énergie libre en fonction du rayon du germe, [113]

La tendance du germe à la croissance ou à la dissolution dépendra de son rayon, étant donné que la variation de l'énergie libre est fonction du rayon du germe (**Figure 2. 3**). En dessous du rayon critique, un ensemble de nucléi est thermodynamiquement instable et destiné à disparaître. Au-dessus de la taille critique, les nucléi sont stables et vont se transformer en cristaux. La NTC est basée sur l'hypothèse que les propriétés du matériau à l'échelle microscopique, comme la tension superficielle de la phase, sont identiques aux propriétés macroscopiques de ce matériau. Cette hypothèse est connue dans la littérature sous le nom d'"hypothèse de capillarité". Cependant, la théorie classique de la nucléation, qui a été initialement développée par Gibbs, n'est valable qu'à des valeurs modérées de sursaturation. Pour une sursaturation élevée, la théorie atomistique doit être considérée [114].

Il est intéressant de définir la vitesse à laquelle les embryons sont produits, elle correspond à la fréquence de nucléation. Elle peut être exprimée par une approche Boltzmann sous la forme de l'équation suivante :

$$r_{N,homogène} = r_{N,max} e^{\left(\frac{-\Delta G_{critique}}{k_b T}\right)} \quad Eq II. 19$$

Où :

- $\Gamma_{N,homogène}$: vitesse de nucléation primaire homogène [$m^{-3}.s^{-1}$]
- $\Gamma_{N,max}$: vitesse maximale de nucléation qu'il est possible d'atteindre [$\approx 10^{36}.m^{-3}.s^{-1}$]
- $\Delta G_{critique}$: énergie libre de formation d'un embryon critique [J]

2.1.1.2.2 Nucléation primaire hétérogène

La nucléation primaire hétérogène se produit à la surface des impuretés. Celles-ci peuvent exister dans n'importe quel système ou des additifs peuvent être ajoutés pour faciliter la nucléation hétérogène. Les impuretés qui favorisent la cristallisation sont appelées « catalyseurs ».

Selon différents travaux de recherche, la théorie classique de nucléation peut s'appliquer à la nucléation primaire hétérogène. Ainsi, la vitesse de nucléation primaire hétérogène est quasi-identique à celle utilisée pour la nucléation homogène [103]. La différence réside essentiellement sur la prise en compte de la tension de surface aux différentes interfaces, paramètre qui gouverne la nucléation hétérogène [115]. En effet, il y a trois interfaces à considérer lors de la nucléation hétérogène : l'interface entre la particule solide et la solution, l'interface entre la particule solide et le germe et l'interface germe-solution [116].

$$\Delta G^*_{hétérogène} = \Delta G^*_{homogène} f(\theta) \quad Eq II. 20$$

$f(\theta)$ est une fonction qui relie l'angle de mouillage, le germe et la particule solide (surface étrangère) :

$$f(\theta) = \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)}{4} \quad Eq II. 21$$

La vitesse de nucléation primaire hétérogène est exprimée dans l'équation ci-dessous :

$$r_{N, hétérogène} = A_{hétérogène} \exp\left(\frac{-B_{hétérogène}}{(\ln S)^2}\right) \quad Eq II. 22$$

Où :

$$A_{hétérogène} = A_{homogène} \sqrt{f(\theta)} \quad Eq II. 23$$

$$B_{hétérogène} = B_{homogène} f(\theta) \quad Eq II. 24$$

Il est à noter que les paramètres cinétiques $A_{homogène}$ et $B_{homogène}$ sont déterminés par voie expérimentale.

Ainsi, en fonction de l'angle de mouillage θ , et en se basant sur les équations ci-dessus (Eq II. 21, Eq II. 23, Eq II. 24) plusieurs cas sont identifiés :

- Si $\theta = 0^\circ$, alors le matériau sur lequel le nucléi cherche naître est de même nature chimique, donc $f(\theta) = 0$, la nucléation se produit facilement, sans pour autant avoir une sursaturation très importante. Il n'y a alors pas de nucléation primaire hétérogène mais une nucléation secondaire surfacique.
- Si $0^\circ < \theta < 180^\circ$, la solution mouille partiellement le solide. Dans ce cas $f(\theta) < 1$, il en résulte $\Delta G^*_{\text{hétérogène}} < \Delta G^*_{\text{homogène}}$, il peut être déduit que la surface étrangère joue le rôle de catalyseur dans le processus de nucléation. En effet, dans ces conditions la nucléation est favorisée et ce pour des sursaturations plus faibles.
- Si $\theta = 180^\circ$, il n'y a pas de mouillage, $f(\theta)=1$. Alors, $\Delta G^*_{\text{hétérogène}} = \Delta G^*_{\text{homogène}}$, la surface étrangère n'influence aucunement la nucléation.

L'équilibre mécanique du germe se développant sur la particule solide est exprimé par l'équation de Young-Dupree [117]. Cette équation fait intervenir les trois interfaces et permet, de ce fait, de déterminer l'angle de contact entre le germe cristallin et la particule solide :

$$\gamma_{ps} = \gamma_{gp} + \gamma_{gs} \cos(\theta) \quad \text{Eq II. 25}$$

Avec :

γ_{ps} : énergie interfaciale entre la particule solide et la solution [J.m^{-2}]

γ_{gp} : énergie interfaciale entre le germe et la particule solide [J.m^{-2}]

γ_{gs} : énergie interfaciale entre le germe et la solution [J.m^{-2}]

2.1.1.2.3 Nucléation secondaire

La nucléation secondaire se produit en présence de particules solides de même nature que le soluté. La surface du solide va jouer le rôle de catalyseur de la formation de nucléi. Ces particules solides peuvent être issues de la nucléation primaire ou ajoutées dans une solution tel que l'ensemencement. La nucléation secondaire est d'autant plus présente dans les suspensions dont la masse de cristaux présente par unité de volume de suspension est assez importante. Il existe deux types de nucléation secondaire.

- La nucléation secondaire surfacique

Lorsque la sursaturation est faible et que des particules sont chargées, il y a alors formation de nucléi. En effet, une interaction se crée entre le cristal et le solide donnant naissance aux nucléi.

- La nucléation secondaire de contact (attrition)

Elle se produit à la suite d'une collision entre un cristal en croissance et une surface de même nature que le cristal.

Au global, le mécanisme de nucléation englobe la nucléation primaire (homogène et hétérogène) et secondaire.

$$r_N = r_{\text{homogène}} + r_{\text{hétérogène}} + r_{\text{surfactive}} + r_{\text{attrition}} \quad \text{Eq II. 26}$$

La sursaturation va conditionner le type de nucléation. En effet, lorsque la sursaturation est élevée, la nucléation homogène sera prépondérante. Par contre, aux sursaturation les plus faibles, la nucléation secondaire sera le mécanisme principal de naissance des particules [118].

2.1.1.3 La croissance

La croissance des cristaux est un mécanisme important en précipitation. Le contrôle de la qualité et de la structure cristalline constitue un véritable challenge à relever. En effet, les valeurs élevées de sursaturation impliquées dans de tels processus conduisent à des situations complexes avec des mécanismes se produisant rapidement et simultanément.

Les germes cristallins issus du processus de nucléation, vont évoluer spontanément vers un état plus stable. Parallèlement, l'augmentation de la taille des germes aura pour effet de diminuer l'énergie libre. Par la suite, un dépôt régulier du soluté en excès se fera sur les faces du cristal. La croissance arrivera à son terme lorsque l'état d'équilibre sera atteint [119]. Tout en maintenant la solution sursaturée, les différents travaux de recherches ont montré que le processus de croissance se déroulait en trois étapes [120].

- 1) **L'étape de diffusion** : les monomères de construction, c'est-à-dire les ions, les atomes ou les molécules, sont transportés à la surface du cristal dans la plupart des cas par diffusion. Une fois qu'un monomère atteint la surface du cristal, il est capable de diffuser le long de celui-ci. Par la suite, il s'attache à une marche et diffuse le long de cette dernière. Cela forme la couche d'absorption.
- 2) **Intégration du soluté dans le réseau cristallin** : dans un deuxième temps, le monomère de construction est intégré dans les cristaux à l'endroit où l'attraction du monomère avec le cristal en formation est la plus forte, à une position permettant le plus grand nombre d'interactions entre eux. La croissance des cristaux est un processus dynamique avec une incorporation continue et le détachement d'unités de construction. De plus, d'autres composants, comme les

molécules de solvant ou les additifs, peuvent s'adsorber à la surface du cristal, modifiant ainsi l'énergie de surface locale du cristal. Ces deux faits se traduisent la plupart du temps par une croissance non idéale du cristal.

3) **Dissipation de la chaleur latente** : lors de l'intégration du soluté au réseau cristallin, de la chaleur est libérée, appelée « chaleur latente de cristallisation ». Ses conséquences ne sont pas des moindres sur la croissance. Une chaleur évacuée trop lentement par rapport à sa production, aura pour effet de limiter fortement le taux de croissance [121]. Cependant, cette étape n'est pas limitante, car d'un point de vue cinétique elle se produit assez rapidement, elle n'est donc pas prise en compte [122].

2.1.1.3.1 Mécanismes de contrôle de la croissance

Lorsque la vitesse d'intégration est faible par rapport à la vitesse de transfert, où l'intégration constitue l'étape limitante du processus, il sera question de « croissance réactionnelle ». Dans le cas contraire, nous parlerons de « croissance diffusionnelle », limitée par l'étape de diffusion.

De manière plus générale, il est utile d'exprimer la croissance d'un germe cristallin par l'évolution temporelle de sa taille caractéristique L , ce qui n'est autre que la vitesse globale de croissance G .

$$G = \frac{dL}{dt} \quad \text{Eq II. 27}$$

Où :

G : vitesse de croissance linéaire globale [$m.s^{-1}$]

L : taille caractéristique du cristal [m]

Afin de mieux comprendre les mécanismes qui entrent en jeu lors de la croissance, il est utile d'avoir recours au modèle classique du film, qui donne un aspect plus détaillé des mécanismes de croissance. Ainsi, le soluté présent en solution a une concentration notée C . Il existe une épaisseur, appelée couche limite de diffusion δ , où un gradient de concentration existe autour du cristal. Au niveau de l'interface cristal-solution, $C_i \leq C$, le soluté va dans un premier temps traverser cette couche par diffusion, puis y être intégré.

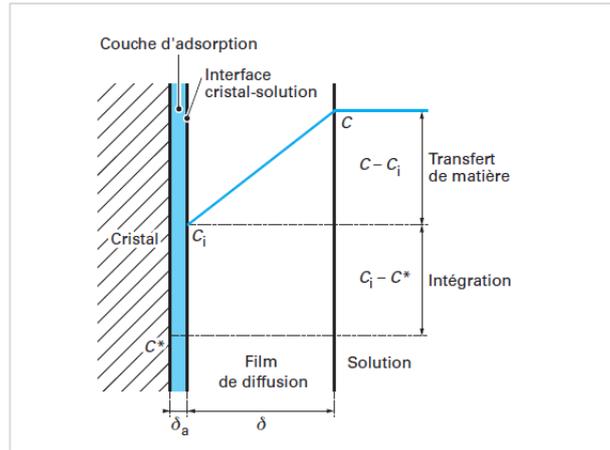


Figure 2. 4 Modèle classique du film appliqué à la cristallisation, [113]

Il est possible d'exprimer le flux de transfert externe de soluté F_t , en faisant intervenir à la fois la convection et la diffusion par le bilan matière suivant :

$$F_t = k_d(C - C_i)A_c \quad \text{Eq II. 28}$$

Avec :

- F_t : flux molaire de transfert [$mol.s^{-1}$]
- A_c : surface des cristaux [m^2]
- C : concentration en soluté dans la solution [$mol.m^{-3}$]
- C_i : concentration à l'interface cristal-solution [$mol.m^{-3}$]
- k_d : coefficient de transfert global de matière [$m.s^{-1}$]

Le coefficient k_d dépend essentiellement des conditions hydrodynamiques et de la taille cristalline. Il peut être calculé à partir de corrélations utilisées en transfert de matière.

2.1.1.3.1.1 Croissance diffusionnelle

La croissance est limitée par la diffusion, elle conduit à un cristal de nature différente du liquide qui l'environne, avec des faces incomplètes [121]. Il est alors indispensable de se rapprocher au mieux du mécanisme de croissance d'un cristal réel. En introduisant les facteurs de forme surfacique et volumique, le cristal est alors assimilé à une sphère de même volume. Il est alors possible de relier le flux massique de transfert \dot{F} à la vitesse globale de croissance G , en réalisant un bilan matière sur le cristal :

$$\dot{F} = F_t M_c = \frac{dm_c}{dt} = 3 \rho_c \phi_v L^2 G = 3 \rho_c A_c \frac{\phi_v}{\phi_s} G \quad \text{Eq II. 29}$$

Le régime de croissance est limité par la diffusion. Ainsi, $C_i \approx C^*$, la vitesse de croissance devient alors :

$$G = k_d \frac{M_c}{3\rho_c} \frac{\phi_s}{\phi_v} (C - C^*) \quad \text{Eq II. 30}$$

Où :

- Ĥ : flux massique de transfert [$kg.s^{-1}$]
- M_c : masse molaire des cristaux exprimée [$kg.mol^{-1}$]
- m_c : masse des cristaux [kg]
- ρ_c : masse volumique du cristal [$kg.m^{-3}$]
- ϕ_v : facteur de forme volumique
- ϕ_s : facteur de forme surfacique
- G : vitesse de croissance cristalline [$m.s^{-1}$]

2.1.1.3.1.2 Croissance réactionnelle

Si la croissance est contrôlée par l'étape d'intégration, alors les cristaux formés sont de type amorphe [121]. Il est à noter que, dans la plupart des cas, les différentes faces du cristal ont des énergies de surface différentes, ce qui conduit à des taux de croissance différents. En effet, les surfaces ayant le taux de croissance le plus rapide ont tendance à disparaître au profit des surfaces à croissance lente. Ces différences cinétiques ont une forte influence sur la morphologie finale du cristal [123]. De manière générale, la cinétique de croissance s'exprime en loi de puissance faisant intervenir la sursaturation. Ainsi, pour chaque face d'un cristal, la vitesse de croissance est exprimée de la manière suivante :

$$G = k_r S^n \quad \text{Eq II. 31}$$

Où :

- G : vitesse de croissance cristalline [$m.s^{-1}$]
- S : sursaturation relative
- k_r : constante cinétique d'intégration, dépend de la température (suit la loi d'Arrhenius) avec $10^{-12} < k_r < 10^{-4} m.s^{-1}$
- n : ordre cinétique de croissance cristalline, qui est fonction de la sursaturation et dépend du mécanisme de croissance. D'après le modèle de Burton, Cabrera et Franck [124], cet exposant est considéré constant dans une plage de sursaturation bien définie. Ainsi, pour des sursaturations faibles $n=2$, et $n=1$ pour des sursaturations élevées.

Il est à noter que le taux de croissance des surfaces des cristaux peut être modifié par la présence d'autres composants dans la solution, par exemple des molécules de solvant, des particules étrangères, des matériaux organiques et inorganiques, qui peuvent s'adsorber sur la surface du cristal et agir comme des agents d'empoisonnement de la surface. A titre d'exemple, les morphologies des particules d'oxyde de cobalt et de manganèse sont fortement affectées par la présence de polyalcool. En ajoutant du 1,2-

propanediol, il est alors possible de modifier la morphologie des particules d'oxalate de cobalt, de forme polyédrique. Il y aura alors formation de 1,3-propanediol pur qui sera de forme sphérique [125].

2.1.1.3.1.3 Equation globale

Une loi cinétique globale de croissance mettant en jeu les phénomènes de diffusion et d'intégration à la fois, permet d'exprimer les différentes vitesses de croissance des cristaux englobant les deux cinétiques [126] :

$$G = K_g (C - C^*)^n \quad \text{Eq II. 32}$$

Avec :

- G : vitesse de croissance linéaire globale [$m.s^{-1}$]
- K_g : constante cinétique globale [$m^4.mol^{-1}.s^{-1}$] si $n = 1$
- n : ordre de la cinétique
- C : concentration du soluté en solution [$mol.m^{-3}$]
- C^* : concentration à l'équilibre [$mol.m^{-3}$]

2.1.1.4 Phénomène d'agrégation et d'agglomération

L'agglomération désigne la formation d'une liaison chimique entre deux cristaux ou entre un cristal et un noyau. Ce mécanisme se distingue de l'agrégation par la nature de la liaison chimique impliquée. En effet, il sera question d'agrégation lorsque des forces intermédiaires entrent en jeu et ce en absence de sursaturation. Par contre, il sera question d'agglomération en présence de liaisons chimiques fortes permettant une cémentation. Etant donné que cette étude est portée sur la précipitation, l'agrégation ne sera pas développée dans ce qui suit.

L'agglomération se produit en plusieurs étapes :

- **L'agglomération primaire** pour des particules de taille supérieure au micron. Fait intervenir un ensemble de mécanismes,
- **L'agglomération secondaire** est principalement due au mouvement Brownien.

Dans le cas de la précipitation, la vitesse d'agglomération est fonction de plusieurs paramètres. Elle croît lorsque les cinétiques sont grandes, les concentrations des réactifs sont importantes, et avec l'agitation du milieu.

Concernant les agglomérats formés, leur forme est tributaire d'un certain nombre de paramètres physico-chimiques et hydrodynamiques, de sorte que, deux cas limites de morphologie des agglomérats existent :

- des agglomérats compacts,
- des agglomérats ramifiés.

La taille des agglomérats dépend de différents facteurs, notamment l'existence d'une sélectivité dans l'agglomération. En effet, les petites particules vont préférentiellement s'agglomérer entre elles [127]. Par ailleurs, des contraintes de cisaillement assez fortes peuvent provoquer une rupture des agglomérats. C'est pour cette raison, que l'échelle de Kolmogorov est utilisée car elle est considérée comme étant la taille limite des agglomérats [128], à quelques exceptions près. Enfin, la sédimentation des agglomérats réduit aussi leur participation au processus d'agglomération, ce qui limite donc leur taille.

2.1.1.5 Mûrissement d'Ostwald

Pour une dispersion de particules solides, l'énergie libre totale de Gibbs diminue avec la taille de l'interface liquide-solide. Un tel principe thermodynamique conduit à la dissolution des monomères des plus petits cristaux, en faveur des plus grands. Ce processus est connu sous le nom de mûrissement d'Ostwald [129]. Cela conduit à une redistribution des atomes ou des molécules, impliquant une désorption des atomes au contact de la surface des petites particules et une capture ultérieure par les grosses particules. Une telle redistribution se produit parce que les petites particules (ayant un petit rayon de courbure) ont un potentiel chimique (μ) plus élevé que les grandes particules, comme il est décrit dans l'équation de Kelvin [130] :

$$\mu_t = \mu_\infty \left(\frac{2\gamma\Omega}{rkT} \right) \quad \text{Eq II. 33}$$

Avec :

T est la température, γ est la tension superficielle, Ω est le volume atomique, r le rayon de la particule, et l'indice ∞ se réfère à une courbure plate. Le terme $2\gamma\Omega/kT$ est communément appelé la longueur du capillaire. Le transport de la matière entre les particules pendant la maturation d'Ostwald est de nature non convective et purement diffusive.

2.1.2 Procédés industriels de précipitation du cobalt

Sur le plan industriel et mondial, plusieurs groupes sont spécialisés dans le traitement des batteries usagées et leur valorisation, Tels que : Umicore, Recupyl Battery Solutions, Eramet et Toxco. Les métaux critiques et donc valorisables tels que le nickel et le cobalt sont souvent récupérés sous forme d'oxydes ou d'hydroxydes. A titre d'exemple, la société Recupyl produit de l'hydroxyde de cobalt (III) au moyen d'hypochlorite après régulation du pH à une valeur comprise entre 2,3 et 2,8 [131]. Il est à noter que la composition des lixiviats varie en raison de la diversité des matières premières, c'est pour cette raison que les procédés de récupération du cobalt diffèrent.

Le groupe Umicore a mis au point un procédé permettant de recycler les batteries et d'en fabriquer de nouvelles : Val'Eas Process. Ce procédé associe l'hydrométallurgie et la pyrométallurgie pour recycler des batteries de type Li-ion et de type Ni-MH. Les batteries sont d'abord collectées puis introduites dans la fonderie sans aucun prétraitement. Les matières organiques des batteries telles que les plastiques, solvants électrolytiques et électrodes de carbone sont brûlées. Ensuite, la lixiviation se fait par attaque sulfurique, puis elle est suivie de plusieurs étapes de clarification pour éliminer les solides non dissous. Enfin, la dernière étape consiste à récupérer les métaux d'intérêt. Il est à noter que la société Umicore est également un producteur de matériaux cathodiques pour les batteries lithium-ion, c'est-à-dire que le processus de recyclage vise à récupérer en boucle fermée le cobalt et le nickel sous forme de LiCoO_2 et de Ni(OH)_2 , selon le principe de l'économie circulaire. Ainsi, après plusieurs étapes de purification, le cobalt et le nickel sont récupérés ensemble sous formes de CoCl_2 et de NiSO_4 en solution. Par la suite, une étape de séparation par extraction liquide/liquide va permettre de séparer le cobalt du nickel en solution. Le nickel sera précipité sous forme de Ni(OH)_2 et utilisé comme matériau des batteries NiMH. Quant au cobalt, le CoCl_2 sera oxydé en Co_3O_4 et utilisé dans la production de LiCoO_2 . La récupération du cobalt et du nickel non seulement économise environ 70 % de l'énergie nécessaire à leur production primaire à partir de minerais sulfurés, mais aussi évite les importantes émissions de SO_2 résultant de cette production. Le lithium et l'aluminium de la fonderie sont actuellement acheminés vers les scories. Les gaz résiduels sont soumis à une température élevée pour éviter les émissions de substances organiques dangereuses. La société revendique un taux de récupération de 93 % pour les batteries Li-ion (métaux 69%, carbone 10%, plastiques 15%) [132], [133].

2.2 Quel agent précipitant choisir ?

2.2.1 Comparaison des différents agents chimiques

La précipitation est tributaire d'un bon nombre de facteurs notamment l'agent précipitant choisi. Ce dernier doit répondre à un certain nombre de critères sur le précipité formé : très peu soluble, aisément filtrable, sélectif et peu onéreux. C'est pourquoi, trois agents précipitants (S^{2-} , CO_3^{2-} , OH^-) ont été étudiés afin de choisir l'anion le plus adéquat pour récupérer efficacement le cobalt. Ce dernier doit pouvoir précipiter la quasi-totalité du cobalt en solution et être sélectif afin d'éviter toute co-précipitation avec un autre métal. En effet, la composition des lixiviats de batteries Li-ion ici étudiée est complexe car elle contient du cuivre, du nickel, du manganèse du cobalt et du lithium. En effet, les données utilisées concernant la composition des lixiviats, sont présentées sur le *Tableau 2. 1* [46]

Métal	Concentration ($mol.L^{-1}$)
Cobalt (II)	0,131
Nickel (II)	0,134
Cuivre (II)	0,259
Manganèse (II)	0,125
Lithium (I)	0,442

Tableau 2. 1 Concentration des métaux dans un lixiviat de batteries Li-ion [46]

L'étude comparative des trois agents précipitants sulfurés, carbonates et hydroxydes est présentée dans ce qui suit.

2.2.1.1 Précipitation du sulfure de cobalt

L'utilisation de sulfures comme agent de précipitation, permet de récupérer différents métaux, notamment le cobalt, sur une large gamme de pH. D'après les différents travaux réalisés sur les technologies de récupération des métaux [134], la précipitation du sulfure de cobalt est de loin la plus avantageuse, en comparaison avec la précipitation aux hydroxydes ou encore aux carbonates. En effet, la solubilité du sulfure de cobalt est d'une part la plus faible, ce qui permet d'envisager une excellente efficacité de récupération du cobalt.

Composé	Produit de solubilité K_{ps} (25°C)	Solubilité ($mol.L^{-1}$)
Sulfure de Cobalt (II)	$1,8.10^{-22}$	$1,3.10^{-11}$
Hydroxyde de Cobalt (II)	$5,92.10^{-15}$	$1,1.10^{-5}$
Carbonate de Cobalt (II)	1.10^{-10}	$1,0.10^{-5}$

Tableau 2. 2 Solubilité et produits de solubilité des différents précipités de cobalt [135], [136]

Les agents précipitants les plus couramment utilisés sont : l'hydrogénosulfure de sodium (NaHS), le sulfure de sodium (Na_2S), ou un mélange des deux.



a) Efficacité

De nombreux paramètres influencent l'efficacité de récupération des sulfures métalliques et notamment celle du cobalt en solution. En effet, la précipitation des sulfures métalliques dépend en grande partie de la spéciation du sulfure. Il conviendra de se placer dans la zone de pH optimale pour former le précipité souhaité. De plus, la spéciation des sulfures dépend aussi de la réaction de l'espèce sulfurée dominante

avec les ions métalliques pour former un précipité peu soluble. Le contrôle de la quantité de sulfure utilisée est tout aussi important pour une bonne efficacité, et plus particulièrement dans la précipitation des ions métalliques Co(II) et Ni(II). En effet, des études ont montré qu'une quantité équimolaire suffirait pour obtenir une précipitation quasi complète de 99,8 % pour le cobalt (II) et de 99,9 % pour le nickel (II)[137]. Il a été démontré, que les concentrations excessives en ions sulfures favoriseraient la formation de complexes solubles de polysulfures [138]. La précipitation d'un système mixte Cobalt-Nickel confirme ces résultats. En effet il a été constaté que, lorsqu'un excès de sulfure était utilisé, le taux de précipitation des sulfures métalliques diminuait, ce qui était attribuable à la formation de polysulfures aqueux, qui consommaient le sulfure aqueux et le rendait alors indisponible pour la précipitation [139]. De plus, le rapport des réactifs influence fortement les caractéristiques des précipités formés en termes de taille et de morphologie des particules. A concentration élevée en sulfure, il se forme une quantité importante de fines particules de sulfures métalliques amorphes. Un rapport molaire de sulfure par rapport au cobalt de 1,6:1 serait suffisant pour précipiter tout le cobalt en solution, dans des conditions acides : $3 < \text{pH} < 3,5$ et une plage de température comprise entre 50°C et 60°C [140].

b) Sélectivité

La précipitation du sulfure de cobalt présente de nombreux avantages. D'un point de vue thermodynamique, le sulfure peut précipiter sélectivement le métal [141].

La présence de différents métaux dans les lixiviats pourrait altérer la précipitation des sulfures de cobalt, ce qui limiterait le rendement et la qualité du précipité formé. C'est pour cette raison, qu'il est important de s'intéresser aux produits de solubilité des différents métaux présents en solution : le cuivre, le nickel et le manganèse afin de déterminer le précipité formé préférentiellement. Il est à noter que le sulfure de lithium n'est pas pris en considération, car il est soluble [142].

Composé	Formule	K_{ps} (25 °C)
Sulfure de cuivre (II)	CuS	8,9.10⁻³⁶
Sulfure de cobalt(II)	CoS	1,8.10⁻²²
Sulfure de nickel(II)	NiS	2,8.10⁻²¹
Sulfure de manganèse(II)	MnS	2,8.10⁻¹³

Tableau 2. 3 Produits de solubilité des sulfures métalliques à 25°C [136]

Il est constaté que le produit de solubilité du sulfure de cuivre est le plus faible. Les produits de solubilité du sulfure de nickel et du sulfure de cobalt sont assez proches, il sera donc difficile a priori de les séparer par précipitation. Le manganèse quant à lui précipite en dernier car c'est le plus soluble des quatre sulfures métalliques. Différents travaux de recherche ont montré que dans une gamme de pH croissants, le cuivre précipitait en premier à un pH proche de 1, tandis que le nickel et le cobalt précipitaient à des pH proches

de 3 [143]. Le manganèse quant à lui ne précipitait pas dans ces conditions, mais plutôt à des pH basiques, car la solubilité de MnS est plus importante que celle des autres.

c) Inconvénients

L'utilisation de sulfures présente de nombreux inconvénients en dépit de leur efficacité quant à la récupération des métaux. En présence de cuivre et de nickel, le sulfure de cobalt ne peut pas être formé de manière sélective. En effet, les cinétiques de précipitation des sulfures métalliques sont très élevées, ce qui ne permet pas la séparation du cobalt et du nickel, dont les propriétés thermodynamiques sont assez proches. La littérature a montré que la précipitation du sulfure de cobalt présente un temps d'induction très faible en raison de la présence des précipités de NiS, qui agissent comme des noyaux hétérogènes et faisant alors précipiter le cobalt selon un mécanisme de nucléation primaire hétérogène [139]. Ainsi, il est nécessaire de traiter la solution en amont par un décuivrage et une extraction liquide / liquide en vue d'éliminer le nickel.

De plus, les conditions de précipitation du cobalt sont assez désavantageuses dans l'industrie d'un point de vue environnemental et pour des aspects de sécurité. En effet, travailler dans des conditions acides génère de l'H₂S, toxique pour l'homme et l'environnement [144].

De plus, les sulfures résiduels en solution constituent une pollution secondaire, il sera donc nécessaire de les traiter en aval. Ces traitements supplémentaires présentent des coûts non négligeables, en plus du prix onéreux du sulfure de sodium $45 \pm 3\$$ kmol de Na₂S [145].

2.2.1.2 Précipitation du carbonate de cobalt (II)

L'ajout de carbonate permet de précipiter un bon nombre de métaux sous forme de carbonates métalliques d'après la réaction suivante :



Avec K_s : produit de solubilité du précipité MCO₃ (**Tableau 2. 4**)

En industrie, la précipitation des carbonates métalliques se fait dans une gamme de pH comprise entre 8 et 9, correspondant à la prédominance des ions hydrogénocarbonate HCO₃⁻. Se placer dans ces conditions empêche les métaux amphotères de se redissoudre.

a) Efficacité

L'utilisation de carbonate comme agent précipitant présente de nombreux avantages, notamment la production de précipités présentant une bonne cristallinité, si bien que leur

récupération par filtration ou par décantation est plus aisée [144]. Il sera alors possible de récupérer certains métaux en jouant sur le pH de la précipitation.

b) Sélectivité

Le **Tableau 2. 4** présente les produits de solubilité de chaque sel métallique présent en solution (**Tableau 2. 1**). Il peut être constaté que le produit de solubilité des différents métaux est assez proche, particulièrement pour le cobalt, le cuivre et le manganèse, où la co-précipitation de ces métaux sera inévitable. Dans ces conditions, la récupération sélective du cobalt en utilisant des carbonates sera quasi-impossible.

Composé	Formule	K_{ps} (25 °C)
Carbonate de manganèse(II)	MnCO ₃	2,24.10⁻¹¹
Carbonate de cuivre (II)	CuCO ₃	2,5.10⁻¹⁰
Carbonate de cobalt(II)	CoCO ₃	1,0.10⁻¹⁰
Carbonate de nickel(II)	NiCO ₃	1,42.10⁻⁷
Carbonate de lithium (I)	Li ₂ CO ₃	8,14 .10⁻⁴

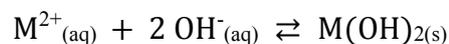
Tableau 2. 4 Produits de solubilité des carbonates métalliques à T=25°C, [135]

c) Inconvénients

L'utilisation des carbonates présente donc un inconvénient non négligeable : l'absence de sélectivité dans la précipitation du carbonate de cobalt (II). En effet, d'un point de vue thermodynamique, les produits de solubilité des métaux sont très proches ce qui ne permet pas de récupérer le cobalt seul. De plus, fonction du pH, il y peut avoir une compétition avec la précipitation de certains hydroxydes de métaux (ou oxydes).

2.2.1.3 Précipitation de l'hydroxyde de cobalt(II)

Considérée comme étant la méthode de précipitation la plus couramment employée, elle consiste à ajouter un des précipitants suivants : Ca(OH)₂ (la chaux éteinte), Mg(OH)₂ (hydroxyde de magnésium), NaOH (la soude) ou NH₄OH (l'ammoniaque). Cependant, la soude et la chaux éteinte sont les précipitants les plus couramment employés en raison de leur faible coût. La précipitation des métaux dans les effluents industriels sous forme d'hydroxydes métalliques se fait selon la réaction suivante :



a) Efficacité

L'utilisation de la chaux permet d'obtenir des boues d'hydroxydes plus compactes. Cependant, elle fait précipiter les sulfates (en formant CaSO_4), fluorures (en formant CaF_2) et phosphates (en formant $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), ce qui ne permet pas de récupérer le cobalt seul par séparation liquide / solide. Il peut aussi subsister de la chaux qui ne s'est pas dissoute. De plus, en raison de son pouvoir colmatant, certains industriels préfèrent se tourner vers l'hydroxyde de sodium plus coûteux afin de récupérer efficacement le cobalt sans entartrer et colmater les installations industrielles.

b) Sélectivité

Tout comme les précédents agents précipitants, il est nécessaire de s'intéresser à la solubilité des hydroxydes métalliques afin d'identifier les conditions de précipitations des différents métaux présents en solution. Il apparaît, que les hydroxydes métalliques ont des produits de solubilités relativement éloignés. Il semblerait donc possible de les séparer par variation du pH. Il est à noter que l'hydroxyde de lithium est très soluble dans l'eau, de ce fait il n'est pas pris en compte.

Composé	Formule	K_{ps} (25 °C)
Hydroxyde de cuivre (II)	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$4,8 \cdot 10^{-20}$
Hydroxyde de nickel(II)	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$5,48 \cdot 10^{-16}$
Hydroxyde de cobalt(II)	$\text{Co}(\text{OH})_2$	$5,92 \cdot 10^{-15}$
Hydroxyde de manganèse(II)	$\text{Mn}(\text{OH})_2$	$2 \cdot 10^{-13}$

Tableau 2. 5 Produits de solubilité des hydroxydes métalliques à $T=25^\circ\text{C}$, [135]

Il apparaît que l'hydroxyde de cuivre est le moins soluble des quatre précipités. Il se formera donc au pH le plus acide. Il est assez difficile de séparer les autres métaux car leur solubilité est assez proche, notamment pour le cobalt et le nickel dont les propriétés thermodynamiques sont similaires. Cependant, hormis le nickel, il est possible d'envisager leur séparation par précipitation.

2.2.2 Etude thermodynamique

2.2.2.1 Simulations avec Visual Minteq 3.0

Visual Minteq 3.0 est un logiciel de simulation des équilibres thermodynamiques, utilisé dans le calcul de la spéciation des métaux, des équilibres de solubilité et de sorption. L'avantage de l'utilisation de ce logiciel est le gain de temps, la précision des résultats et surtout la prédiction d'une réaction de dissolution ou de précipitation dans un milieu complexe, ce qui est fondamental dans ce contexte d'étude. La base de données thermodynamiques utilisée dans ce logiciel est *thermos.vdb* et *comp_2008.vdb* pour les espèces inorganiques. Les données d'entrée du modèle sont les concentrations totales des différents

composants en solution, présentées au **Tableau 2. 1**. Pour tous les calculs, le système étudié est à l'équilibre thermodynamique. Ainsi, les considérations cinétiques ne sont pas prises en compte dans les simulations. L'activité de l'espèce chimique a_i est calculée à partir de sa concentration en solution C (mol.L^{-1}), de son coefficient d'activité et de la concentration molaire de référence C_0 (1 mol.L^{-1}) :

$$a_i = \frac{C \gamma_i}{C_0} \quad \text{Eq II. 34}$$

Le coefficient d'activité de l'espèce est calculé à partir de lois dépendantes de la force ionique

$$I = \frac{1}{2} \sum_i^n C z_i^2 \quad \text{Eq II. 35}$$

Avec :

I : force ionique [mol.L^{-1}]

z_i : charge de l'espèce i en solution

Quatre cas de figure peuvent se présenter en fonction de la force ionique [146] :

- Equation de Debye-Hückel : lorsque $I < 10^{-2,3} \text{ mol.L}^{-1}$

$$\text{Log } \gamma_i = -Az_i^2 \sqrt{I} \quad \text{Eq II. 36}$$

- Equation étendue de Debye-Hückel : lorsque $I < 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

$$\text{Log } \gamma_i = -Az_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + Ba_{\text{ion}} \sqrt{I}} \right) \quad \text{Eq II. 37}$$

- Equation de Davies : lorsque $I < 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$

$$\text{Log } \gamma_i = -Az_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \right) - 0,3 I \quad \text{Eq II. 38}$$

- Equation de Truesdell-Jones (WATEQ Debye-Hückel): lorsque $I > 1 \text{ mol.L}^{-1}$

$$\text{Log } \gamma_i = -Az_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + b_{\text{ion}} + Ba_{\text{ion}} \sqrt{I}} \right) \quad \text{Eq II. 39}$$

Avec A et B constantes qui dépendent de la température, a_{ion} et b_{ion} sont les paramètres de Trsdell-Jones spécifiques aux ions présents en solution.

Par la suite, le logiciel résout le problème sous forme d'équations algébriques non linéaires pour calculer les équilibres thermodynamiques chimiques. Ainsi, Visual Minteq 3.0 évalue la dissolution ou la précipitation des phases solides en calculant l'indice de sursaturation.

2.2.2.2 Simulation de la précipitation du sulfure de cobalt (II)

Les résultats de la simulation relatifs à la précipitation des sulfures métalliques sont illustrés à la **Figure 2. 5**, représentant les indices de sursaturation en fonction du pH de la solution. Les concentrations des différents métaux sont présentées sur le **Tableau 2. 1**. Concernant la quantité de sulfure choisie, en s'appuyant sur divers travaux de recherche [140], un ratio molaire de 1,6/1 par rapport au cobalt suffirait à faire précipiter la totalité du cobalt dans des conditions acides et à une température comprise entre 50°C et 60°C. Ainsi une simulation a été réalisée à $T = 60^{\circ}\text{C}$ et avec $[\text{S}^{2-}] = 0,21 \text{ mol.L}^{-1}$. La **Figure 2. 5** représente l'évolution de l'indice de sursaturation en fonction du pH pour chaque métal.

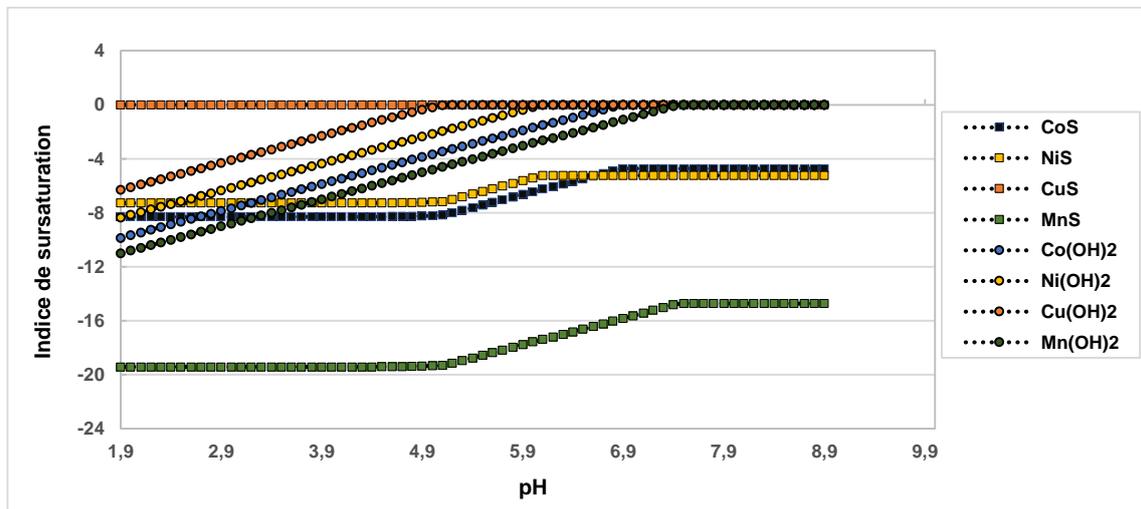


Figure 2. 5 Variation des indices de sursaturation en fonction du pH de la solution

L'indice de sursaturation de CuS est nul quel que soit le pH, contrairement aux autres métaux, dont l'indice de sursaturation est négatif. En effet, la faible solubilité du sulfure de cuivre, et la concentration assez élevée du cuivre le font précipiter en premier et consommer la quasi-totalité des sulfures présents en solution (80 % de précipitation de CuS), ce qui ne permet pas la formation de CoS. De plus, les indices de sursaturation du cobalt et du nickel sont confondus, ils ne peuvent donc pas être séparés dans ces conditions. Il apparaît aussi que les indices de sursaturation des hydroxydes métalliques augmentent avec le pH. En effet, à partir de pH 5, les hydroxydes de cuivre commencent à précipiter. De ce fait un produit mixte sulfure/hydroxyde de cuivre coexiste, d'où la nécessité de travailler à $\text{pH} < 5$ pour précipiter uniquement CuS. Concernant les autres métaux et notamment le cobalt, à partir de pH 7 l'hydroxyde de cobalt (II) précipite. Ainsi, la précipitation des sulfures de cobalt requiert un décuivrage

au préalable. De ce fait, une simulation a été réalisée dans des conditions identiques et sans cuivre. Il apparaît sur la **Figure 2. 6**, que les indices de sursaturation de CoS et NiS sont positifs. En effet, le nickel précipite en premier à 97 % et le cobalt à 62 % dans une gamme de pH acide. Il est important de contrôler les conditions de pH et d'acidité du milieu pour permettre d'une part d'obtenir un produit pur et d'autre part afin d'éviter la dissolution des sulfures métalliques. Tout comme les résultats de la simulation en présence de cuivre, les indices de sursaturation des hydroxydes de cobalt et de nickel sont croissants en fonction du pH. Il est donc important de travailler dans des conditions acides afin d'obtenir des produits les plus purs possibles, sans avoir un mélange sulfure/hydroxyde. En ce qui concerne le manganèse, l'indice de sursaturation du MnS est négatif dans cette gamme de pH. Le manganèse ne précipite pas dans ces conditions : il faudrait alors se placer des conditions de pH basiques.

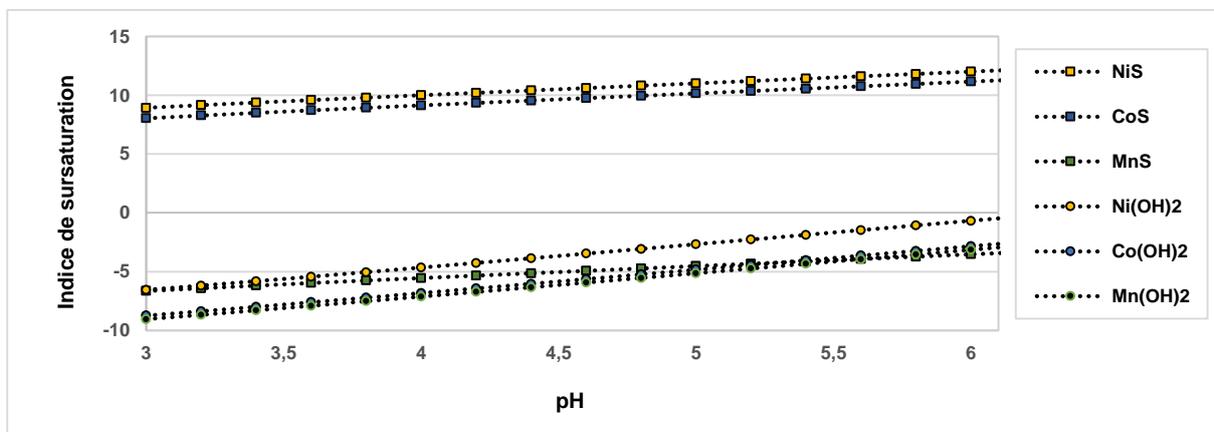


Figure 2. 6 Indice de sursaturation des sulfures métalliques

Ce qui est intéressant de constater est que l'indice de sursaturation de Mn(OH)₂ est confondu avec celui de MnS. Cela revient aux constantes de solubilité dont les valeurs sont quasi-identiques (**Tableau 2. 3**, **Tableau 2. 5**). Ces résultats sont en parfait accord avec la littérature [143] où le manganèse précipiterait à des pH basiques.

Les résultats détaillés de la précipitation des sulfures métalliques sont présentés en Annexe I.1.a

Une simulation supplémentaire sur Visual Minteq 3.0 a été réalisée, dans le but de déterminer la quantité optimale de sulfure nécessaire pour précipiter 99 % du cobalt dans une solution contenant uniquement du Cobalt (II). Pour une quantité de sulfure équimolaire, le cobalt précipite totalement. Cependant, ces conditions de précipitation sont assez désavantageuses en industrie car il est nécessaire de travailler à haute température (60°C) et dans une gamme de pH comprise entre 3 et 3,5, ce qui génère du sulfure d'hydrogène, toxique pour l'homme. Néanmoins, les résultats obtenus sont assez prometteurs : 99% de récupération du cobalt (II). (Annexe I.1.b)

2.2.2.3 Simulation de la précipitation du carbonate de cobalt (II)

La précipitation des carbonates métalliques a été étudiée par le biais de diverses simulations, afin d'identifier les conditions de précipitation de ces métaux et récupérer efficacement le cobalt (II). Il est à noter, que le lithium n'a pas été pris en compte dans les simulations, car il est très soluble en comparaison avec les autres métaux.

Pour permettre une récupération optimale des carbonates métalliques, il est important de contrôler le pH du milieu. En effet, il est nécessaire de se placer dans un milieu peu alcalin afin d'éviter la redissolution des carbonates métalliques à caractère amphotère [144]. Ainsi, des simulations ont été réalisées en faisant varier le *pH*, pour $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ en carbonates, soit un rapport molaire $[\text{CO}_3^{2-}]/[\text{Co}^{2+}] = 1,5$ (excès de 30 %).

Les résultats présentent les différentes formes de précipités formés pour chaque métal, ainsi que le pH atteint à l'équilibre thermodynamique. Les résultats montrent que dans ces conditions, tous les métaux présents en solutions précipitent, ce qui est assez attendu. En effet, les produits de solubilités des différents carbonates métalliques sont très proches, ils précipitent dans une même gamme de pH (**Tableau 2. 4**). Nous remarquons que l'évolution de la précipitation en carbonates est quasiment identique pour chaque métal. Il y a d'abord une précipitation des carbonates métalliques, puis une dissolution, qui est suivie par une précipitation des hydroxydes. Ces résultats sont cohérents, car en se basant sur la thermodynamique, les carbonates vont se dissoudre progressivement afin de permettre la précipitation des hydroxydes métalliques dont les produits de solubilités sont inférieurs aux produits de solubilités des carbonates métalliques (**Tableau 2. 5, Tableau 2. 4**) et donc moins solubles. La présence de carbonate de sodium va induire la précipitation des différents métaux, jusqu'à atteindre l'équilibre thermodynamique. En fonction du produit de solubilité de chaque métal, le *pH* atteint à l'équilibre thermodynamique sera différent ; plus le précipité formé sera insoluble et plus le *pH* atteint sera bas. Le cuivre étant le moins soluble, est le premier à précipiter. Les résultats des simulations ont montré que pour un rapport molaire $[\text{CO}_3^{2-}]/[\text{Co}^{2+}] = 1,5$, le cuivre consommait la quasi-totalité des carbonates, 74% de cuivre sous forme de CuCO_3 . La précipitation du carbonate de cuivre n'est pas totale car la quantité de carbonate ajoutée n'est pas suffisante. En effet, la quantité en carbonates ajoutée ne permet pas une précipitation totale de tous les métaux, elle va permettre uniquement la récupération du cobalt.

De ce fait, la précipitation totale du carbonate de cuivre nécessite $0,259 \text{ mol.L}^{-1}$ en carbonate. Or la quantité de carbonates présente en solution est de $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$, ce qui correspond à 77 % de la quantité nécessaire à la précipitation du carbonate de cuivre. Ainsi, le carbonate de cuivre consomme 74 % de carbonates à *pH* 4,8, il est accompagné de la précipitation du carbonate de nickel à hauteur de 2 % et du carbonate de cobalt à 0,7 % (Annexe I.2.a). Dans ces conditions, la récupération optimale du cobalt va essentiellement dépendre d'un apport important en carbonate de sodium. Cet apport va d'une part faire

précipiter une bonne partie du cobalt (II) mais va d'autre part engendrer la précipitation des autres métaux, d'autant plus que les solubilités des différents métaux sont extrêmement proches.

La précipitation des carbonates métalliques est accompagnée de la précipitation des hydroxydes métalliques. Il peut être constaté sur la **Figure 2. 7**, que le carbonate de cuivre se dissout progressivement, la dissolution est totale à *pH* 5,8. L'ajout de carbonate favorise et garantit la précipitation de CuCO_3 , à condition de ne pas dépasser un *pH* de 5,7. A partir du *pH* de 5,8, la thermodynamique sera plus en faveur de la précipitation de Cu(OH)_2 , la différence de potentiel étant plus grande, la stabilité thermodynamique sera en faveur de la formation de Cu(OH)_2 ; $K_{\text{ps(Cu(OH)}_2)}=4,8.10^{-20}$ (**Tableau 2. 5**), $K_{\text{ps(CuCO}_3)}=2,5.10^{-10}$ (**Tableau 2. 4**). De ce fait, le carbonate de cuivre va rapidement se dissoudre afin de précipiter sous sa forme la plus insoluble qui est l'hydroxyde de cuivre (II). Cette dissolution entraîne la précipitation des carbonates de nickel, de cobalt et de manganèse. En effet, à *pH* 6, le nickel a consommé $0,08 \text{ mol.L}^{-1}$ de CO_3^{2-} , ce qui correspond à une précipitation de 60 %, de même pour le cobalt. Quant au manganèse, il consomme $0,04 \text{ mol.L}^{-1}$ de CO_3^{2-} , soit une précipitation de 32 %.

Le même phénomène est observé pour les autres métaux, hormis le manganèse qui reste sous forme carbonate. Ainsi, pour le nickel, la dissolution du carbonate de nickel a lieu progressivement jusqu'à atteindre un *pH* de 6,5, à partir duquel la précipitation de l'hydroxyde de nickel(II) débute et atteint 100 % à *pH* ≈ 7 . Cette dissolution entraîne l'augmentation de la précipitation des carbonates de cobalt et de manganèse. En effet, à partir de *pH* 7,3 il y a co-précipitation de carbonate/hydroxyde de cobalt à hauteur de 71 % ($0,093 \text{ mol.L}^{-1}$ de CO_3^{2-} consommée) et 19 % respectivement, accompagné de la précipitation du carbonate de manganèse à 85 % ($0,106 \text{ mol.L}^{-1}$ de CO_3^{2-} consommée). Ainsi, l'emploi de carbonates n'est pas avantageux. La récupération totale du cobalt en présence de ces métaux sera effective lorsque la concentration en carbonates sera 5,3 fois plus importante que celle du cobalt. De plus, la précipitation du carbonate de cobalt n'est pas sélective, elle est accompagnée de la précipitation des autres métaux, où un mélange carbonates / hydroxydes métallique a lieu. Il en résulte un besoin de procéder à plusieurs opérations au préalable afin de récupérer le cobalt sélectivement et efficacement. En effet, un décuivrage de la solution, suivi d'une opération de séparation cobalt /nickel, et enfin une seconde opération de séparation cobalt/manganèse seront nécessaires afin d'obtenir une solution contenant uniquement le cobalt.

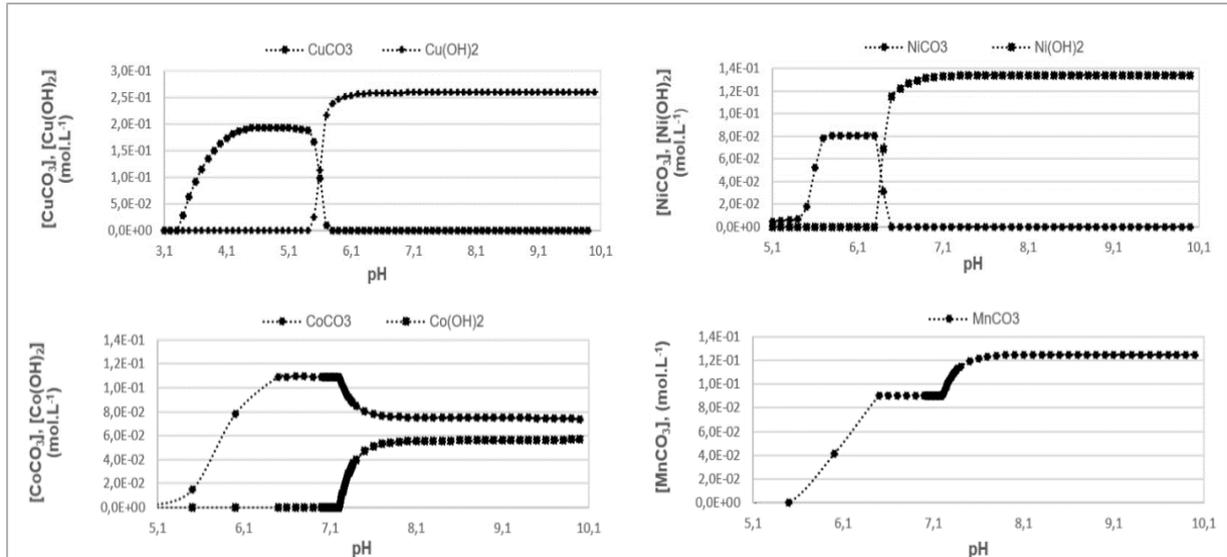


Figure 2. 7 Evolution de la concentration du précipité formé en fonction du pH

Dans ces conditions, une simulation a été réalisée en partant d'une solution contenant uniquement du cobalt. Pour une quantité équimolaire en carbonates, il apparaît sur le **Tableau 2. 6**, une précipitation quasi-totale du cobalt à 99 %. Cependant cette précipitation s'effectue à un pH de 8,6 ce qui engendre aussi la précipitation des hydroxydes de cobalt (II). De plus, l'effet le plus marqué est l'impact des carbonates sur le rendement en carbonate de cobalt (II) : plus le rapport molaire est important et plus le *pH* du milieu croît ce qui a pour effet de dissoudre une certaine quantité de CoCO_3 et par la même occasion la précipitation de Co(OH)_2 .

Rapport molaire $\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{Co}^{2+}]}$	$[\text{Co(OH)}_2]$ <i>mol.L⁻¹</i>	$[\text{CoCO}_3]$ <i>mol.L⁻¹</i>	pH
1	$1,03 \cdot 10^{-05}$	0,130	8,6
1,5	$3,10 \cdot 10^{-03}$	0,128	10,9
3	$4,22 \cdot 10^{-03}$	0,126	11,2

Tableau 2. 6 Résultats simulations cobalt seul avec changement de la quantité de carbonate dans le milieu

Ainsi la précipitation du carbonate de cobalt seul est assez concluante. Elle ne demande pas une température élevée (température ambiante) mais engendre la précipitation d'un produit mixte CoCO_3 et Co(OH)_2 . Cependant, pour un lixiviat de batterie, la voie carbonate ne semble pas avantageuse en présence de métaux autres que le cobalt. Un ensemble d'opérations de séparation est nécessaire au préalable pour récupérer le cobalt, ce qui représente un coût très important. De plus le produit obtenu n'est pas pur, c'est un mélange de carbonate et d'hydroxyde de cobalt. Ainsi, pour des raisons de sélectivité, de rendement et de pureté, la voie carbonate sera écartée dans cette étude.

2.2.2.4 Simulation de la précipitation de l'hydroxyde de cobalt (II)

a) Simulations dans un lixiviat

Diverses simulations concernant la précipitation des hydroxydes métalliques ont été réalisées afin de déterminer les conditions de précipitation des différents métaux.

Sur la figure ci-dessous, Il apparaît que seul l'oxyde de cuivre précipite à partir d'un pH 4 pour atteindre un rendement de précipitation de 99,5 % à un pH 6, ce qui est en parfait accord avec les données de la littérature [46].

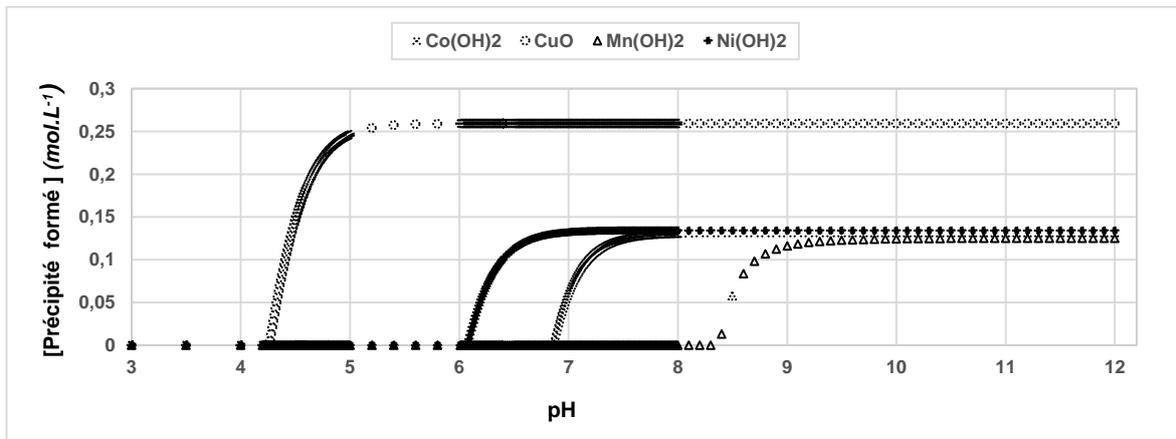


Figure 2. 8 Evolution de la concentration du précipité formé en fonction du pH

Selon différents travaux de recherche, l'hydroxyde de cuivre serait thermodynamiquement moins stable que l'oxyde de cuivre [147]. D'après les valeurs d'enthalpies libres : ΔG formation($\text{Cu}(\text{OH})_2$) = $-28610 \text{ cal.mol}^{-1}$ et ΔG formation (CuO) = $-30400 \text{ cal.mol}^{-1}$. Ainsi, la forme hydroxyde aura tendance à se transformer en sa forme la plus stable qui est l'oxyde de cuivre, comme on peut le constater sur le diagramme d'équilibre E-pH. Selon différentes recherches [46], l'oxyde de cuivre précipiterait dans une gamme de pH comprise entre 4 et 7, ce qui est en parfait accord avec les résultats obtenus.

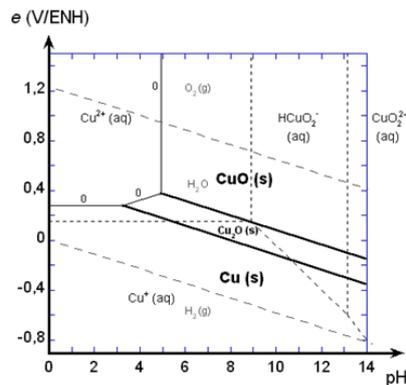


Figure 2. 9 Diagramme potentiel - pH du cuivre-eau à T= 25°C [147]

Quant à l'hydroxyde de nickel, il précipite avec un rendement de 99 % à pH 7, suivi par l'hydroxyde de cobalt, qui précipite à 99 % à pH 8. Cependant, pour avoir la totalité du cobalt sous forme de $\text{Co}(\text{OH})_2$, il faudrait se placer à un $\text{pH} > 8$, sans pour autant arriver au pH de précipitation du manganèse. En effet, l'hydroxyde de manganèse précipite à un pH 8,4, et un rendement de 99 % est atteint à pH 11. Afin de récupérer la totalité du cobalt sans le manganèse, il faudrait se placer à pH 8,3 tel qu'il est présenté sur le tableau ci-dessous.

pH	Cuivre (II)	Nickel (II)	Cobalt (II)	Manganèse (II)
6,0	99,95 %	0,00 %	0,00 %	0,00 %
7,0	100,00 %	98,34 %	46,44 %	0,00 %
8,3	100,00 %	99,99 %	99,87 %	0,00 %

Tableau 2. 7 Rendements des différents précipités en fonction du pH

Ainsi, la voie hydroxyde offre des perspectives bien meilleures que les autres voies. En effet, il est possible de récupérer sélectivement et efficacement le cobalt. Pour ce faire, un décuvrage est nécessaire, en faisant précipiter à pH 6, l'oxyde de cuivre CuO dont le rendement atteint serait de 99,95 %. Dans ces conditions, la quasi-totalité du cuivre est précipitée, alors que le cobalt, le manganèse et le nickel ne le sont pas. Ensuite, à partir de pH 7, l'hydroxyde de cobalt et l'hydroxyde de nickel précipitent tous deux, avec des rendements respectifs de 98,34 % et 46,44 %. Dans ce cas, pour récupérer sélectivement le cobalt, un procédé de séparation en amont est nécessaire, tel qu'une extraction liquide/liquide pour séparer le cobalt du nickel et récupérer sélectivement le cobalt.

b) Simulation avec le cobalt seul

Une seconde simulation a été réalisée en partant d'une solution contenant uniquement du cobalt, afin d'aller plus en détail sur les conditions de récupération du cobalt.

Sur la **Figure 2. 10**, il apparaît que la précipitation de l'hydroxyde de cobalt commence à un pH de 6,9. En comparant avec les résultats précédents, la présence de plusieurs métaux, modifie la cinétique de précipitation de l'hydroxyde de cobalt (II), passant d'un pH 7 à un pH 8. De plus, il peut être constaté que la concentration en cobalt diminue, elle est parallèlement suivie de l'augmentation de la concentration d'hydroxyde de cobalt, ce qui veut dire que le cobalt précipite. À un pH de 7,2, 50 % du cobalt (II) se trouve sous forme d'hydroxyde de cobalt. À un pH de 8, la précipitation atteint 99,8 %. La concentration résiduelle de cobalt est de 13 ppm et de $1,2 \cdot 10^{-3}$ ppm à pH 8 et pH 10 respectivement. Les résultats de la simulation permettent de déterminer les conditions de précipitation du cobalt nécessaires au développement du procédé hydrométallurgique de récupération du cobalt.

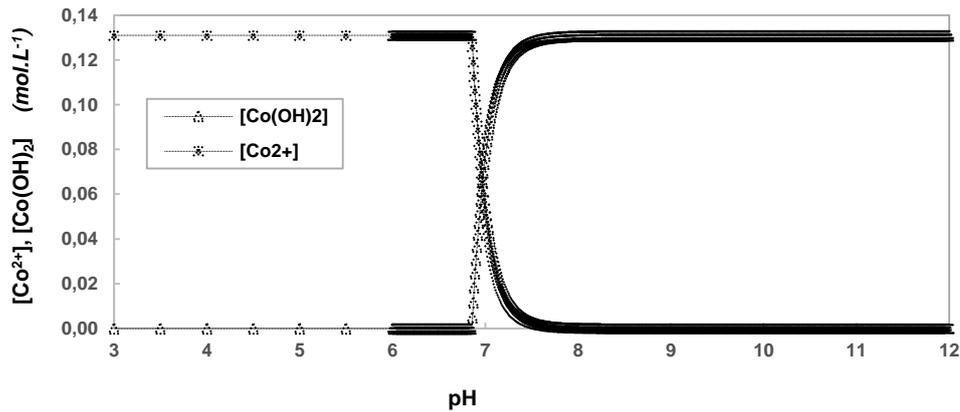


Figure 2. 10 Evolution de la concentration du précipité formé en fonction du pH

2.2.3 Conclusion

Suite à l'étude comparative des différents agents précipitants, portant sur l'aspect thermodynamique et en utilisant les données de la littérature, la voie hydroxydes semble être la plus prometteuse en termes d'efficacité, de respect de l'environnement et de coût. En dépit des différents avantages que peut présenter l'utilisation de sulfure, un inconvénient majeur est non négligeable : les conditions optimales de récupération de cobalt engendrent la formation de H₂S, toxique pour l'homme et l'environnement et les sulfures sont aussi assez onéreux. Ainsi, pour des raisons environnementales et économiques, cette voie est écartée. Ensuite, l'utilisation de carbonate présente l'avantage de précipiter efficacement les différents métaux en solutions mais avec un mélange de carbonate et d'hydroxyde de métaux. Le cobalt ne peut être récupéré sélectivement, c'est pour cela, que l'utilisation de carbonates n'est pas judicieuse dans le cadre de cette étude. Enfin, la voie hydroxyde semble la plus prometteuse, il est possible de récupérer efficacement et sélectivement les différents métaux en ayant un contrôle minutieux du pH. De plus, les simulations ont montré qu'il était possible de récupérer le cobalt avec un rendement supérieur à 99 %.

2.3 Proposition de schéma de procédé

Les résultats des simulations ont permis d'identifier les conditions de récupération du cobalt (II). Un schéma de procédé est proposé pour traiter un lixiviat de batterie Li-ion. Dans un premier lieu, il est nécessaire de procéder à un décuivrage en ajoutant de la soude, dans des conditions de pH < 6. Ensuite, le cobalt et le manganèse sont séparés du nickel et du lithium par une extraction liquide/liquide. A titre d'exemple, le Cyanex 272-(acide organophosphinique) est l'extractant le plus largement utilisé pour la séparation du cobalt et du nickel [88]. Il présente une très grande sélectivité permettant de traiter efficacement les solutions à haute teneur en sulfate de nickel et faible teneur en cobalt [89]. Des

recherches ont montré que la récupération quantitative du cobalt avec une co-extraction minimale de lithium a été réalisée en utilisant une concentration de Cyanex 272 de 1,5 M, un *pH* initial de 5 et un rapport O/A de 1,6 en une seule étape. Par la suite, le reste du cobalt a été extrait à une concentration de Cyanex 272 de 0,5 M, un *pH* initial de 5,35 et un rapport O/A de 1 en une seule étape. Par ce procédé, la perte de cobalt et l'investissement en solvant peuvent être réduits au minimum [90]. Par la suite, le cobalt est récupéré de manière sélective par l'ajout de soude à un *pH* compris entre 7 et 8. Ensuite, le manganèse est récupéré à un *pH* compris entre 8,5 et 11. Quant au nickel, il est précipité de la même manière à un *pH* compris entre 6 et 7. Le lithium est récupéré par l'ajout de carbonate de sodium comme cela a été mentionné dans la littérature [148], jusqu'à saturation et cristallisation du carbonate de lithium. Ce procédé permet de séparer les métaux de manière sélective par précipitation dans des conditions de *pH* contrôlées.

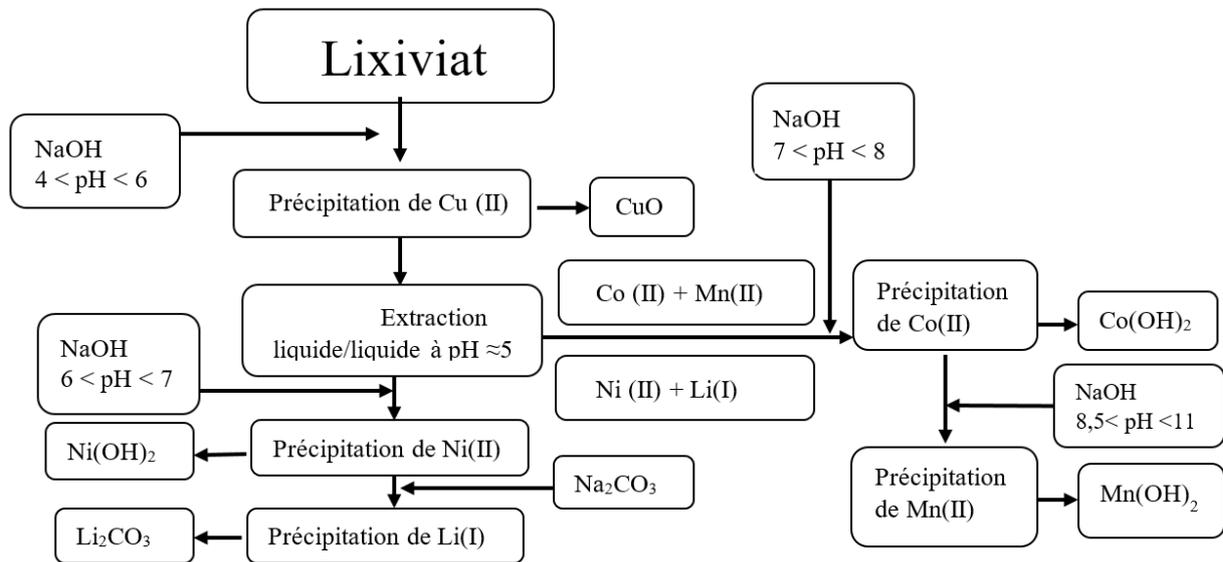


Figure 2. 11 Proposition de schéma de procédé

2.4 Résumé du chapitre

Ce chapitre traite en détail les procédés de précipitation, notamment les processus mis en jeu ainsi que les différents paramètres influençant la précipitation. Ce procédé présente l'avantage d'être facile à mettre en œuvre, de **séparer** les différents métaux, de maîtriser les propriétés physiques des métaux extraits, à condition que leurs propriétés chimiques ne soient pas trop proches et de **purifier** les métaux séparés. Le choix de l'agent précipitant utilisé doit être basé sur des critères d'efficacité, d'impact environnemental et de coût. Une étude comparative des agents précipitants suivants a ainsi été réalisée : sulfure, carbonate et hydroxyde. Par la suite, une étude thermodynamique sur ces trois agents a été réalisée, en utilisant un logiciel de simulations des équilibres thermodynamiques Visual Minteq 3.0.

Visual Minteq évalue la dissolution ou la précipitation des phases solides en calculant l'indice de sursaturation, ce qui est un point très important dans cette étude. Les différentes simulations ont permis de mettre en évidence les paramètres influençant la précipitation ainsi que les espèces formées. L'étude thermodynamique de la précipitation du cobalt (II) a montré que l'utilisation de sulfures est désavantageuse car elle engendre la formation de H₂S, toxique pour l'homme et l'environnement. De plus, les sulfures sont assez onéreux. Ainsi, pour des raisons environnementales et économiques, cette voie a été écartée. Concernant les carbonates, ils permettent de faire précipiter de manière efficace mais non sélective. De ce fait, le cobalt ne peut être récupéré sélectivement en présence d'autres métaux. L'utilisation des carbonates peut être intéressante dans le cadre d'un traitement de cobalt seul. Enfin, la voie hydroxyde semble la plus prometteuse, il est possible de récupérer efficacement et sélectivement le cobalt en ayant un contrôle minutieux du pH, à l'exception de la séparation Ni/Co qu'il faudra envisager par extraction liquide/ liquide. De plus, les simulations ont montré qu'il était possible de récupérer le cobalt sous forme d'hydroxyde avec des rendements supérieurs à 99,9 %.

Chapitre 3. Précipitation de l'hydroxyde de cobalt (II) en réacteur fermé

Table des matières du chapitre 3

Chapitre 3. Précipitation de l'hydroxyde de cobalt (II) en réacteur fermé.....	67
3.1 Influence du mode de mise en contact sur le polymorphisme	69
3.1.1 Mise en œuvre expérimentale	69
3.1.1.1 Réactifs et matériels utilisés	69
3.1.1.2 Mesures analytiques	70
3.1.1.3 Mode opératoire.....	71
3.1.2 Résultats expérimentaux	71
3.2 Influence de la température sur la précipitation de l'hydroxyde de cobalt(II) .	75
3.2.1 Mise en œuvre expérimentale	75
3.2.1.1 Réactifs et matériels utilisés	75
3.2.1.2 Protocole expérimental.....	75
3.2.2 Résultats expérimentaux	76
3.2.2.1 Influence de la température sur la précipitation de l'hydroxyde de cobalt (II)	76
3.2.2.2 Influence de la température sur le polymorphisme.....	82
3.2.2.3 Influence de la température sur la granulométrie	83
3.3 Influence de l'ensemencement sur la précipitation de l'hydroxyde de cobalt (II)	86
3.3.1 Mise en œuvre expérimentale	86
3.3.1.1 Réactifs et matériels utilisés	86
3.3.1.2 Protocole expérimental.....	87
3.3.2 Résultats expérimentaux	87
3.4 Etude de l'oxydation de l'hydroxyde de cobalt (II) par précipitation sous atmosphère inerte	90
3.4.1 Mise en œuvre expérimentale	90
3.4.1.1 Réactifs et matériels utilisés	90
3.4.1.2 Protocole expérimental.....	90
3.4.2 Résultats expérimentaux	90
3.5 Résumé du chapitre.....	91

En se basant sur l'étude des équilibres thermodynamiques effectuée (Chapitre 2, 2.2) et sur la littérature, le choix de l'agent précipitant s'est porté sur la voie hydroxyde. Cette voie offre des perspectives de récupération assez prometteuses. En effet, les simulations ont montré qu'il était alors possible de récupérer efficacement et sélectivement le cobalt, à plus de 99,9% et ce, en ayant un contrôle minutieux du pH. De ce fait, divers paramètres opératoires ont été étudiés en réacteur fermé et les résultats sont présentés dans ce chapitre, le but étant de déterminer les conditions qui satisfont au mieux la récupération du cobalt, en termes de rendement, de filtrabilité et de sélectivité.

3.1 Influence du mode de mise en contact sur le polymorphisme

3.1.1 Mise en œuvre expérimentale

3.1.1.1 Réactifs et matériels utilisés

La précipitation de l'hydroxyde de cobalt (II), s'effectue selon la réaction suivante :



Les réactifs utilisés sont les suivants :

- Solution de sulfate de cobalt (II) heptahydraté $CoSO_4 \cdot 7H_2O$, (99 % extra pur, Acros Organics), $0,131\ mol.L^{-1}$
- Solution d'hydroxyde de sodium NaOH, (99,3 %, VWR Chemicals), $1\ mol.L^{-1}$

Le dispositif expérimental mis en œuvre et présenté sur la **Figure 3. 1**, il est constitué des éléments suivants :

- Réacteur de 500 mL,
- pH-mètre (Mettler Toledo) et oxymètre (instruments HI 9146 HANNA),
- Papier filtre d'une porosité de 0,45 ou 0,22 μm ,
- Système de filtration Büchner.

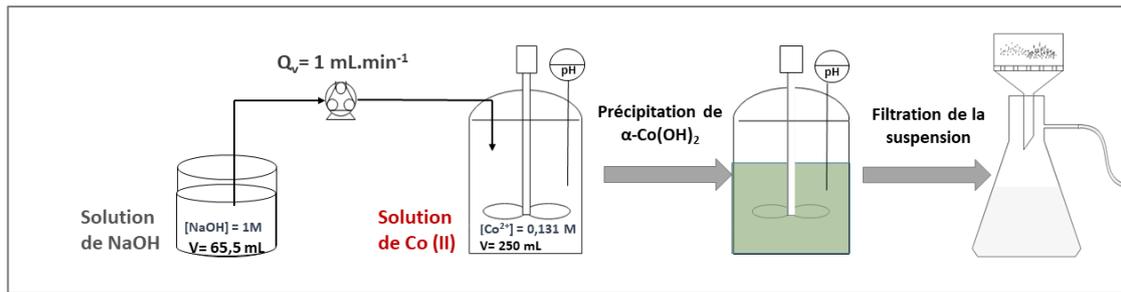


Figure 3. 1 Dispositif expérimental selon le mode d'introduction des réactifs - voie 1

3.1.1.2 Mesures analytiques

- **Analyse granulométrique**

L'analyse de la taille des particules est effectuée à l'aide d'un granulomètre laser, le Malvern Mastersizer 2000, permettant de déterminer ainsi la distribution granulométrique des particules. Cette technique utilise un faisceau laser qui traverse une cellule de mesure dans laquelle les particules sont préalablement dispersées dans un solvant. Ensuite, les particules diffractent la lumière selon un angle qui dépend de leur taille. En effet, plus la taille des particules est petite, plus l'angle de diffraction est important. Une série de détecteurs est utilisée pour mesurer l'angle correspondant à la taille calculée et l'incertitude de diffraction. Une fois qu'une quantité suffisante d'échantillon a traversé la cellule de mesure, il est alors possible de tracer une distribution de taille des particules [149].

- **ICP-OES (Spectrophotométrie à émission optique à plasma à couplage inductif)**

La spectrométrie à plasma à couplage inductif est une méthode physique d'analyse chimique qui permet de doser différents éléments présents en solution. Cette technique consiste à ioniser un échantillon grâce à un plasma d'argon généré et entretenu par un champ magnétique induit par une bobine et chauffé à une température de 6000 °K à 8000 °K. Le spectromètre analyse la lumière émise par les éléments contenus dans l'échantillon à analyser. La solution liquide à analyser est introduite à débit constant, dans un nébuliseur traversé par un courant d'argon où elle est transformée en aérosol et qui, par la suite, passe dans la chambre de nébulisation [150].

- **Microscope électronique à balayage**

La morphologie des particules et des agglomérats a été déterminée par microscopie électronique à balayage (MEB) JSM-6490 (JEOL). Cette technique repose sur la projection d'un faisceau électronique, qui balaie la surface de l'échantillon à analyser pour obtenir une cartographie. En effet, ces électrons vont interagir avec l'échantillon, et générer des électrons secondaires, qui sont dirigés vers le détecteur. Cette technique fournit des images avec un pouvoir séparateur et une grande profondeur de champ.

3.1.1.3 Mode opératoire

Pour obtenir une précipitation complète de $0,131 \text{ mol. L}^{-1}$ de Co^{2+} dans un volume de 250 mL , une quantité de $6,55 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ de NaOH est nécessaire, soit $65,5 \text{ mL}$ d'une solution de NaOH (1 M).

Deux approches expérimentales concernant le mode d'introduction de la soude ont été abordées.

- **Mode d'introduction des réactifs - voie 1**

Toutes les 10 minutes, un volume de 10 mL de NaOH (1 mol.L^{-1}) est introduit dans le milieu réactionnel contenant du cobalt (II) jusqu'à ce que la totalité de la soude soit versée ($65,5 \text{ mL}$), tel qu'il apparaît sur la **Figure 3. 1**. A la fin de l'expérimentation (60 minutes) la suspension est filtrée et le solide est lavé. Une partie de la phase solide est analysée avec le granulomètre laser et une seconde partie est utilisée pour les analyses MEB.

- **Mode d'introduction des réactifs - voie 2**

Tout le volume de soude est rapidement introduit dans la solution de cobalt. Ensuite, la procédure utilisée est identique à la précédente (voie 1).

3.1.2 Résultats expérimentaux

Les processus de précipitation de l'hydroxyde de cobalt à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ suivant les deux voies précédemment décrites ont donné lieu à la formation de deux précipités différents. En effet, les hydroxydes de Co(II) sont connus pour cristalliser sous deux formes polymorphiques : α et β [151].

1. $\beta\text{-Co(OH)}_2$

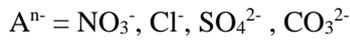
Le $\beta\text{-Co(OH)}_2$ de couleur rose est le polymorphe le plus stable, avec une structure semblable à la brucite [151],[152]. Les ions cobalt et hydroxydes sont coordonnés dans des sites octaédriques et forment des couches, neutres en charge, empilées les unes sur les autres. Cette forme cristallographique n'a pas d'espèces intercalées, contrairement à la forme $\alpha\text{-Co(OH)}_2$.

2. $\alpha\text{-Co(OH)}_2$

Le polymorphe bleu-vert $\alpha\text{-Co(OH)}_2$ présente une structure de type hydrotalcite [153]. Cette structure lamellaire ionique contient des anions inorganiques (par exemple, NO_3^- , CO_3^{2-} , Cl^- ...) et des molécules d'eau comprises dans des monocouches de Co(OH)_{2-x} qui sont chargées positivement. L'existence de ces anions entre les couches affecte la structure et la formation de la phase cristalline, en particulier

l'espacement entre les couches noté d [154]. La structure semblable à celle des hydroxydes à double lamellaire (HDL) lui confère un espacement interfeuillelet plus grand $> 0,7$ nm contre 0,46 nm pour β -Co(OH)₂ [155]. Il a été démontré que plus l'espacement d était important, plus l'activité électrochimique de α -Co(OH)₂ était élevée. Cependant, il est difficile d'obtenir α -Co(OH)₂ car il tend à être transformé en phase β en milieu alcalin.

La forme générale de α -Co(OH)₂ [156] est la suivante [Co(OH)_{2-x}(Aⁿ⁻)_x / n y.H₂O], où :



$$x = 0,1 - 0,2 \text{ et } y = 0,6 - 1,0$$

La transformation de α -Co(OH)₂ en β -Co(OH)₂ se produit par le biais d'un mécanisme de dissolution-précipitation [152],[157]. En effet, d'un point de vue thermodynamique, la forme la plus stable, β -Co(OH)₂, devrait apparaître en premier, car α -Co(OH)₂ est le plus soluble des deux comme le montre le

Tableau 3. 1

Forme de Co(OH) ₂	Produit de solubilité K_{ps} (Température ambiante)
α -Co(OH) ₂	$10^{-14,2}$
β -Co(OH) ₂	$10^{-15,7}$

Tableau 3. 1 Produits de solubilité des différentes formes de Co(OH)₂, [113],[158]

Pour rappel, le degré de sursaturation est de rapport entre l'activité d'une espèce en solution rapportée à son activité à l'équilibre. $\beta = \frac{a}{a^*}$ (Chapitre 2, Eq II.5)

Ainsi, en se basant sur les produits de solubilités des deux formes polymorphiques de Co(OH)₂ (**Tableau 3. 1**), le degré de sursaturation relatif au polymorphe α -Co(OH)₂ est moins important que celui de β -Co(OH)₂, étant donné que la solubilité de α -Co(OH)₂ est plus grande. Pour des raisons cinétiques, le polymorphe le moins stable se forme en premier. Ainsi l'hydroxyde de cobalt (II) précipite tout d'abord sous la forme α -Co(OH)₂ et il demeure dans cet état métastable tant qu'aucun germe de β -Co(OH)₂ n'apparaît en solution. À mesure que le polymorphe α -Co(OH)₂ se développe, la concentration de cobalt (II) en solution diminue jusqu'à ce que la solubilité de α -Co(OH)₂ soit atteinte. La solution est alors en équilibre avec α -Co(OH)₂, mais reste sursaturée par rapport à β -Co(OH)₂. Ainsi, dès que les particules de β -Co(OH)₂ se forment, leur croissance consomme le soluté. Par conséquent, la concentration du soluté devient inférieure à la solubilité de α -Co(OH)₂, ce qui entraîne la dissolution de α -Co(OH)₂ et sa transformation en β -Co(OH)₂ [113].

Certains paramètres peuvent influencer cette transition de phases, notamment la sursaturation, qui est le moteur de la précipitation. Contrôler le polymorphe formé revient à contrôler la sursaturation du milieu. Ainsi, les différentes expérimentations ont mis en évidence l'influence du mode de mise en contact des

réactifs sur le polymorphe formé. En effet, dans la première expérience menée (selon la voie 1), l'ajout progressif de soude a entraîné la formation du précipité bleu-vert α -Co(OH)₂, qui n'a pas été transformé directement en sa forme la plus stable « la forme alpha est restée intacte pendant trois mois ». La raison pourrait être relative à la barrière énergétique de transformation non franchie. En effet, le degré de sursaturation de β -Co(OH)₂, n'a peut-être pas permis d'atteindre un niveau supérieur ou égal à celui de l'énergie d'activation nécessaire pour former ce polymorphe [113]. De ce fait, Co(OH)₂ demeure sous la forme α -Co(OH)₂ tant que la sursaturation reste faible. A mesure que l'ajout de soude est réalisé, le pH du milieu croît progressivement, jusqu'à atteindre, à $t = 60$ minutes, un pH de 11,9. Théoriquement, ces conditions devraient être favorables à une transition de phases rapide. Néanmoins, la solide demeure sous forme α -Co(OH)₂ assez longtemps, la sursaturation n'étant pas suffisamment forte pour permettre cette transition. Diverses recherches ont montré que les conditions opératoires du milieu réactionnel, dont le pH, impactait la formation de chaque polymorphe. La synthèse de α -Co(OH)₂ est sensiblement liée à la variation du pH, des conditions peu alcalines étant favorables à sa formation. A cet effet, les bases faibles telles que l'urée, l'ammoniaque et l'hexaméthylènetétramine sont fréquemment utilisées pour sa synthèse [159]. Dans la seconde expérience (voie 2), la totalité de la soude a été directement ajoutée dans la solution de cobalt. Le pH du mélange est alors de 12, ce qui a induit la formation rapide de β -Co(OH)₂. En effet, sous l'effet d'une sursaturation élevée, le processus de transition de phases habituel décrit ci-dessus a eu lieu. Ainsi, l'évolution macroscopique du système, consiste en un premier temps à la formation du bleu α -Co(OH)₂, passant par du gris, elle est suivie par la formation d'une interface grise/rose très nette qui désigne la transformation en β -Co(OH)₂. Au bout d'une heure, la synthèse de β -Co(OH)₂ est complète. Plusieurs travaux de recherches, décrivent des processus de transformation de phases identiques [151],[152] et s'accordent à dire que la forme β -Co(OH)₂ est assurée par une sursaturation élevée en solution et même un excès en agent précipitant pourrait garantir cette forme préférentielle [160]. Il est à noter que la suspension passe progressivement au brun, car au contact de l'air, la suspension s'oxyde en oxyhydroxyde de cobalt CoOOH (ou Co(OH)₃) [161]. Par la suite, les précipités α -Co(OH)₂ et β -Co(OH)₂ obtenus sont placés à l'étuve et ont été séchés à 85 °C pendant 12 heures. Afin de soutenir la théorie selon laquelle α -Co(OH)₂ ne se transforme pas en β -Co(OH)₂, une analyse au MEB (microscope électronique à balayage) a été effectuée. Les résultats suggèrent fortement que les cristaux formés α -Co(OH)₂ ont une forme dite turbostratique, dont les feuillettes hydroxydes sont équidistants et désorientés, caractéristique de la forme α -Co(OH)₂ [162]. Les cristaux présentent une morphologie presque hexagonale avec des lamelles plutôt fines et uniformes (*Figure 3. 2*).

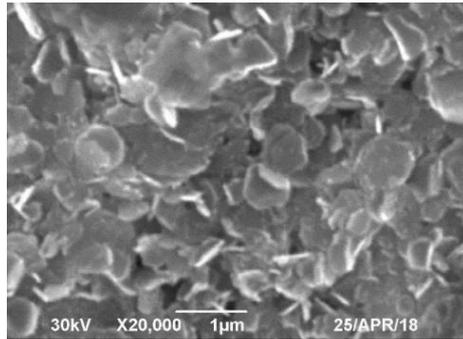


Figure 3. 2 Image au MEB de α -Co(OH)₂

Le polymorphe β -Co(OH)₂ présente une forme hexagonale pouvant être assimilée à une structure de type brucite (Figure 3. 3).

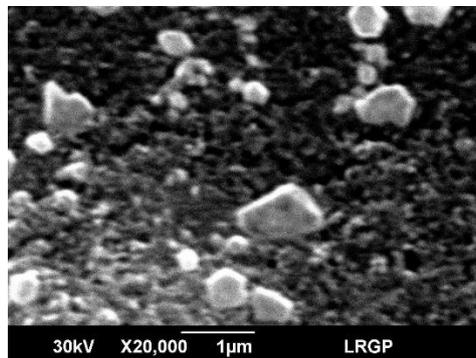


Figure 3. 3 Image au MEB de β -Co(OH)₂

En ce qui concerne la distribution de taille des particules, des analyses granulométriques de l'échantillon de α -Co(OH)₂ et de l'échantillon de β -Co(OH)₂ ont été effectuées (Figure 3. 4). Le diamètre médian des particules de α -Co(OH)₂ est de l'ordre de $10,6 \pm 0,2 \mu\text{m}$ et de $15 \pm 0,3 \mu\text{m}$ pour la forme β -Co(OH)₂. La « petite » taille (inférieure à $30 \mu\text{m}$) de ces particules solides rend la filtration assez difficile [163]. En effet, ce paramètre est important à considérer car la granulométrie du précipité est cruciale pour les étapes de filtration et de lavage. C'est pour cette raison que le diamètre moyen en volume des particules de α -Co(OH)₂ et de β -Co(OH)₂ a été calculé à partir de la distribution de taille des particules. Le diamètre moyen en volume $d_{4,3}$ (Diamètre moyen de De Brouckère) est utile pour déterminer quel polymorphe est le plus facile à filtrer. En effet, le diamètre moyen en volume est plus sensible à la présence de particules de grande taille dans la distribution granulométrique [164]. Plus le diamètre moyen en volume est important et plus la filtrabilité est facile. Il semble que le diamètre moyen en volume de β -Co(OH)₂, $d_{(4,3) \beta\text{-Co(OH)}_2} = 57 \pm 7 \mu\text{m}$ soit plus important que celui de α -Co(OH)₂ ; $d_{(4,3) \alpha\text{-Co(OH)}_2} = 31 \pm 1 \mu\text{m}$, ce qui pourrait expliquer la filtrabilité plus aisée de β -Co(OH)₂. En conclusion, le mode de mise en contact des réactifs est un paramètre essentiel influençant la qualité physique du précipité formé.

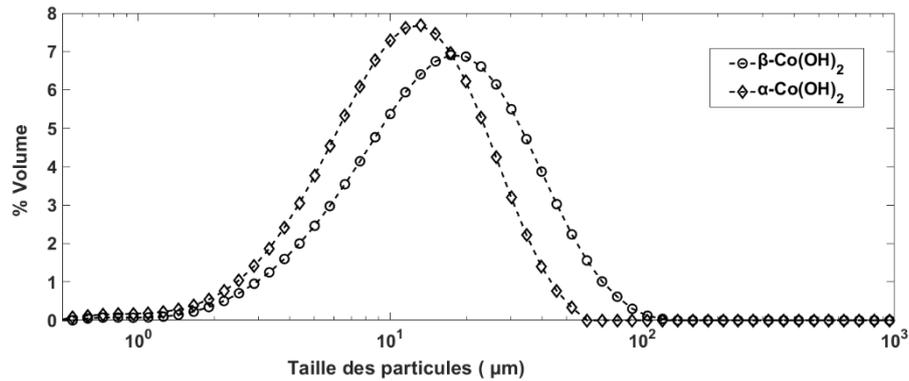


Figure 3. 4 Distribution de taille des particules α -Co(OH)₂ et β -Co(OH)₂

3.2 Influence de la température sur la précipitation de l'hydroxyde de cobalt(II)

3.2.1 Mise en œuvre expérimentale

3.2.1.1 Réactifs et matériels utilisés

Pour réaliser la précipitation de l'hydroxyde de cobalt, les mêmes réactifs sont utilisés (3.1.1.1) en ajoutant :

- Solution d'acide nitrique à 2% en volume (> 68 %, certifié AR pour analyse, Trace Metal, Fisher Scientific).

Le matériel mis en jeu pour constituer le dispositif expérimental illustré à la **Figure 3. 5**, est le suivant :

- Réacteur agité à double enveloppe de 1L,
- Thermocryostat (Julabo F32),
- pH-mètre Mettler Toledo (Five Easy F20),
- Système de filtration Büchner,
- Filtre de porosité 0,45 ou 0,22 µm.

3.2.1.2 Protocole expérimental

La précipitation de Co^{2+} ($3,28 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$, 250 mL) nécessite de la soude ($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 65,5 mL ; $6,55 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$). La solution de cobalt est chauffée au préalable afin que le mélange : cobalt + soude soit à la température désirée (25 °C ; 40 °C ; 50 °C ; 60 °C ; 70 °C). En se basant sur les capacités calorifiques spécifiques de la soude et de la solution aqueuse de sulfate de cobalt, la température de chaque solution a été calculée afin d'obtenir la température du mélange souhaitée. Puis la totalité de la soude est

introduite, selon la voie 2 préalablement définie, et la température est maintenue constante tout au long de l'expérience.

Toutes les 4 minutes, pendant une heure, le pH est mesuré et un échantillon de la solution est prélevé, filtré et dilué avec de l'eau acidifiée à 2 % (vol.) de HNO_3 afin de stabiliser l'échantillon avant les analyses ICP. Ces expériences permettent de déterminer la concentration en cobalt (II) dissous en fonction du temps et donc la cinétique de précipitation de l'hydroxyde de cobalt. Après la précipitation, le mélange est filtré et le solide est lavé puis conservé pour être analysé. En ce qui concerne les analyses granulométriques, les échantillons non encore séchés sont analysés à la fin de l'expérience dans la même journée.

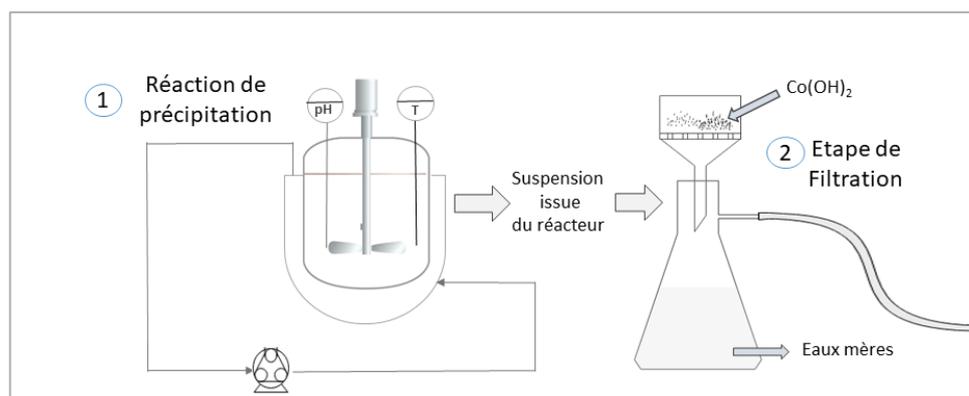


Figure 3. 5 Dispositif expérimental mis en jeu pour la précipitation de $\text{Co}(\text{OH})_2$ en réacteur fermé, en milieu oxygéné

3.2.2 Résultats expérimentaux

3.2.2.1 Influence de la température sur la précipitation de l'hydroxyde de cobalt (II)

La température de réaction est un paramètre important dans le procédé de précipitation car elle affecte directement la vitesse de la réaction et l'équilibre chimique. L'impact de la température sur la récupération du cobalt a été étudié à 25 °C, 40 °C, 50 °C, 60 °C et 70 °C, dont l'influence sur le rendement est présenté à la **Figure 3. 6**. Il apparaît que la température optimale de récupération du cobalt est de 25 °C. En effet, à cette température, au bout de 28 minutes, 99,98 % \pm 0,04 du cobalt est sous forme de $\text{Co}(\text{OH})_2$. En comparaison, à 70 °C, en seulement 4 minutes, 99,8 % \pm 0,04 du cobalt a précipité. De plus, une légère diminution du rendement en cobalt peut être constatée au cours du temps. Cela pourrait s'expliquer par l'oxydation du $\text{Co}(\text{OH})_2$ avec l'oxygène de l'air. Lorsque la sursaturation, qui est la force motrice de la précipitation, est suffisamment élevée, le cobalt précipite sous forme de $\text{Co}(\text{OH})_2$. Comme il apparaît sur la **Figure 3. 6**, la quasi-totalité du cobalt, 99,8 % \pm 0,04 a précipité sous forme de $\text{Co}(\text{OH})_2$ en quelques minutes. Il est utile de rappeler que $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$ tend à se transformer

vers la forme polymorphique thermodynamiquement la plus stable : β -Co(OH)₂. Sur la **Figure 3. 6** la précipitation du cobalt est stabilisée de 16 à 30 minutes, en raison de la probable dissolution de α -Co(OH)₂ et sa précipitation sous la forme β -Co(OH)₂. À mesure que le polymorphe α -Co(OH)₂ se développe, la concentration de cobalt en solution diminue jusqu'à atteindre la solubilité de α -Co(OH)₂. Les particules de β -Co(OH)₂ se forment progressivement et leur croissance consomme le soluté. Par conséquent, la concentration du soluté devient inférieure à la solubilité de α -Co(OH)₂, ce qui entraîne la dissolution de α -Co(OH)₂ et sa transformation en β -Co(OH)₂ [165]. Lorsque ce processus de transformation se produit, la concentration reste assez constante, ce qui peut être lié à la croissance de la phase thermodynamiquement stable β -Co(OH)₂, compensée par la dissolution de la phase la moins stable α -Co(OH)₂. Néanmoins, ce plateau est absent à des températures plus élevées, ce qui signifie que α -Co(OH)₂ apparaît et disparaît très rapidement. En effet, sa transformation en β -Co(OH)₂ se fait en moins de 8 minutes. Ainsi, la température accélère le processus de transformation de phases.

À partir de 36 minutes, la concentration en cobalt diminue lentement à 25°C. Cela s'explique par l'oxydation progressive du Co(OH)₂ en oxyhydroxyde de cobalt de formule CoOOH ou Co(OH)₃, qui est en accord avec les résultats de différentes recherches [160], [166]. En effet, aux températures élevées, l'oxydation se produit plus rapidement, en moins de 8 minutes et de manière plus importante. L'augmentation de la température a pour effet de diminuer la sursaturation, de par l'augmentation des produits de solubilités et donc, de favoriser la dissolution progressive des particules de Co(OH)₂. Des travaux antérieurs ont montré que l'oxydation se produit aussi par un mécanisme de dissolution-précipitation [167],[168]. La quantité de cobalt en solution va ainsi augmenter avec la température, le rendement en cobalt (II) va donc faiblement diminuer.

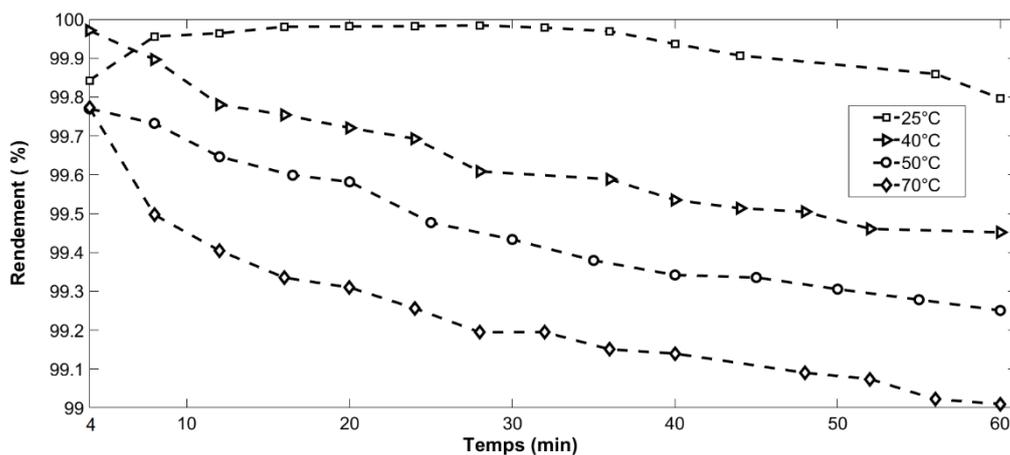


Figure 3. 6 Rendement en cobalt au cours du temps à différentes températures

De plus, afin de mettre en évidence l'oxydation de l'hydroxyde de cobalt, 1mL de H₂O₂ 30 % (w/v) a été ajouté dans une suspension d'hydroxyde de cobalt. En effet, le peroxyde d'hydrogène oxydera le Co(OH)₂ formé, ce qui permettra de comparer le précipité formé avec des précipités obtenus dans des conditions différentes. La **Figure 3. 7** représente le précipité oxydé par H₂O₂.

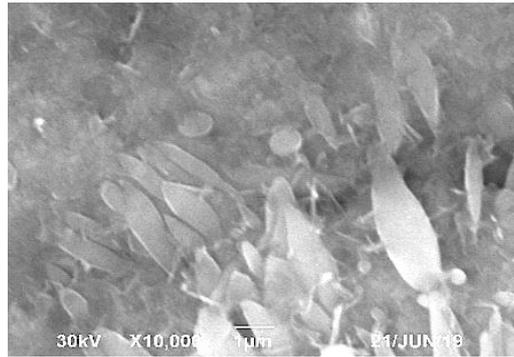


Figure 3. 7 Oxydation de Co(OH)_2 avec H_2O_2

La **Figure 3. 8** représente les particules de Co(OH)_2 oxydées obtenues à 25°C , la suspension a été laissée à l'air libre pendant trois jours.

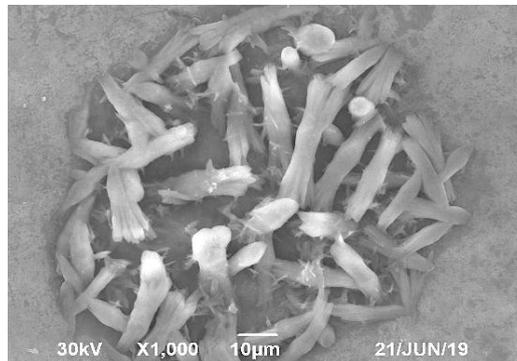


Figure 3. 8 Particules de Co(OH)_2 oxydées obtenues après trois jours laissées à l'air libre

La **Figure 3. 9** représente des particules de Co(OH)_2 obtenues à 70°C à $t = 60$ minutes. Après l'ajout de l'oxydant (H_2O_2), la couleur du précipité d'hydroxyde de cobalt passe rapidement du rose au brun, la même observation est faite pour le Co(OH)_2 à 70°C (**Figure 3. 9**) tout comme les précipités laissés à l'air libre (**Figure 3. 8**) Diverses études ont montré que ce changement de couleur était lié à l'oxydation de Co(OH)_2 en CoOOH [167],[160]. Cependant, l'oxydation est plus lente pour les précipités oxydés à l'air libre, qui se rapprochent de la forme obtenue avec H_2O_2 , ces résultats étant en bon accord avec les des travaux de recherche antérieurs [160].

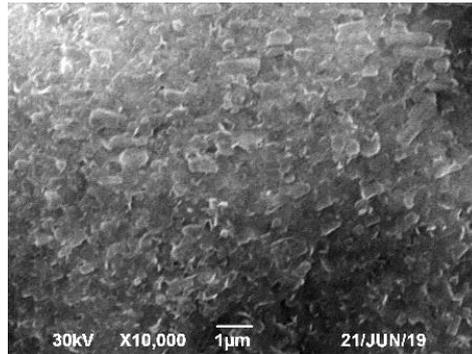


Figure 3. 9 Particules de Co(OH)_2 à 70°C

La **Figure 3. 10** représente l'évolution temporelle du pH à différentes températures. La représentation graphique a été réalisée à partir d'une interpolation cubique des résultats expérimentaux basée sur la triangulation. En effet, l'évolution du pH a été représentée au cours du temps pour chaque température sous forme d'échelle de couleur allant de 7,7 à 10 avec des couleurs froides aux pH faibles et des couleurs chaudes aux pH élevés. Ainsi, les résultats expérimentaux montrent que l'augmentation de la température engendre une diminution du pH au cours du temps plus rapide. Il apparaît sur le graphique que, quelle que soit la température du milieu réactionnel, le pH augmente dans la solution dans un premier temps ($t < 5$ minutes), puis décroît et atteint une valeur stable. L'influence la plus significative a été observée entre 50 et 70°C , où la précipitation du cobalt était plus sensible aux changements de température. En effet, plus la température de la solution de cobalt est élevée, plus le pH est faible. Comme on peut l'observer à $t = 60$ minutes, le pH est de $8,5 \pm 0,3$ à 40°C et de $7,6 \pm 0,1$ à 70°C .

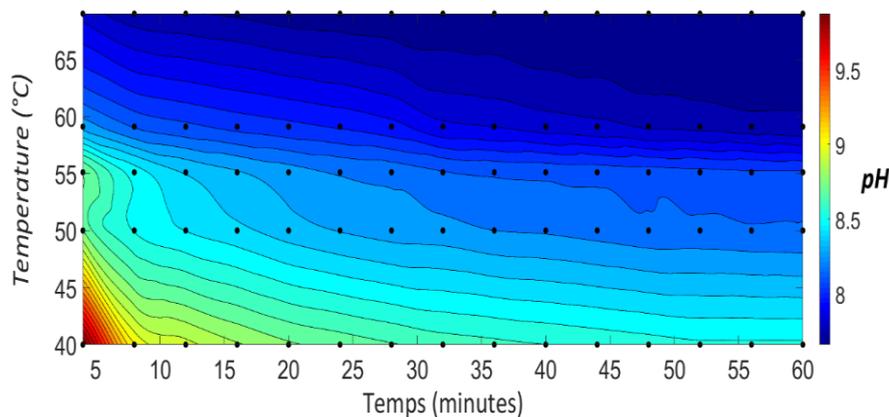


Figure 3. 10 Représentation de la variation du pH en fonction du temps pour des températures supérieures à 40°C

Ceci s'explique par l'influence de la température sur la stabilité thermodynamique de l'hydroxyde de cobalt (II). En effet, l'augmentation de la température engendre la réduction du domaine de stabilité de l'hydroxyde de cobalt (II) (**Figure 3. 11**). L'hydroxyde de cobalt aura tendance à basculer plus rapidement vers une forme oxydée plus stable. Plus la température sera élevée, et plus le domaine sera

réduit, le cobalt restera sous forme de $\text{Co}(\text{OH})_2$ bien plus longtemps à 25 °C qu'à 80 °C, comme il peut être constaté sur le digramme E-pH ci-dessous (*Figure 3. 11*).

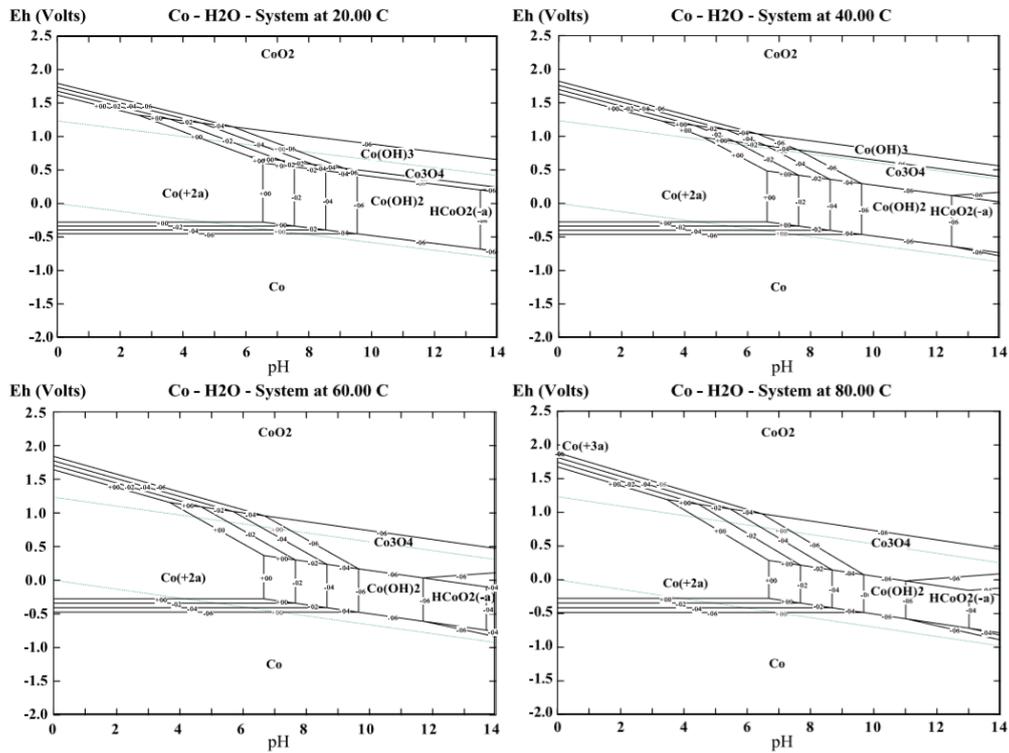


Figure 3. 11 Diagramme E-pH cobalt-eau à 20 °C, 40 °C, 60 °C et 80 °C, [169]

D'après des travaux de recherche, cette oxydation s'accompagne d'une diffusion de protons [167], ce qui se traduit par une diminution du pH de la solution, elle sera d'autant plus favorisée aux températures élevées.

Ainsi, le suivi temporel des différentes expérimentations a permis de comparer l'évolution du pH et de développer une corrélation impliquant le temps, la température ainsi que le pH.

L'élaboration du modèle de régression a été effectuée par différentes combinaisons mathématiques avec leurs erreurs associées. L'optimisation s'est basée sur une minimisation de la différence relative maximale entre le modèle et les données expérimentales. Les constantes : *a*, *b*, *c*, *d* ont été déterminées à l'aide d'un algorithme génétique et les résultats ont été affinés à l'aide d'un algorithme de résolution (optimiseur) pour les problèmes non linéaires, le GRG (Generalized Reduced Gradient). L'expression suivante s'est avérée la mieux adaptée, avec une erreur de 3,5 % entre les résultats expérimentaux et le modèle mathématique.

La corrélation est la suivante :

$$pH = (-a \log(T) + b) \text{ temps}^{-c} + \left(\frac{T+1}{T}\right)^{-d} \quad \text{Eq III. 2}$$

Avec : $a = -2,828$

$b = 20,487$

$c = 0,034$

$d = 1,030$

La **Figure 3. 12** permet de comparer les résultats expérimentaux obtenus avec le modèle établi.

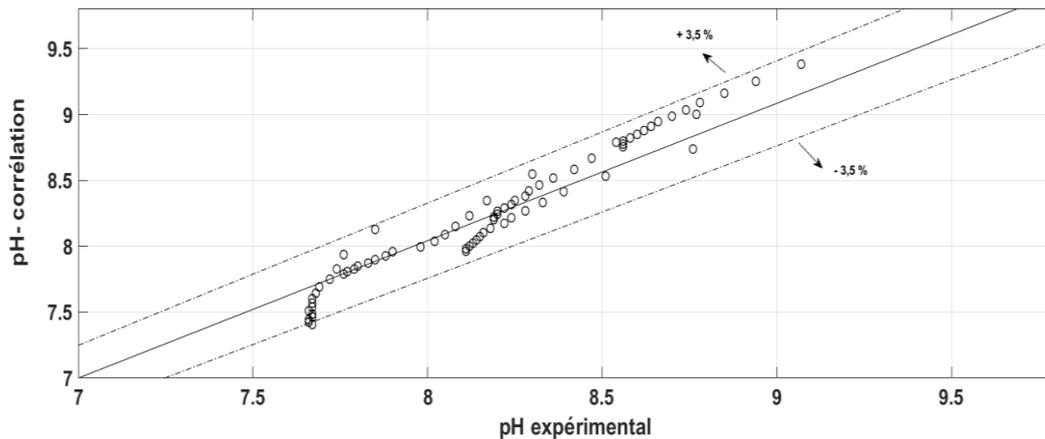


Figure 3. 12 pH-corrélation en fonction du pH expérimental

Aussi, l'oxydation est favorisée par certains paramètres, notamment le pH initial de la solution. En effet, des études ont montré que le pH initial de la solution en cobalt influençait la forme finale du cobalt produit. L'évolution temporelle du pH à différentes températures (**Figure 3. 10**) a montré que lorsque la température de la solution en cobalt était supérieure à 25 °C, le $pH_{initial}$ était plus faible. En effet, la solution de cobalt étant préalablement chauffée, le pH passe de $7,5 \pm 0,1$ à 26 °C à $5,9 \pm 0,3$ à 75 °C. Des travaux de recherche ont montré que le passage d'un pH initial en solution de cobalt de 8 à 6, modifiait radicalement la morphologie des cristaux obtenus. Les conditions acides favorisaient l'oxydation de $Co(OH)_2$, et de manière plus importante et rapide aux environs de pH 5. Les conditions neutres à légèrement basiques favorisaient la formation d'un mélange de $Co(OH)_2$ et de sa forme oxydée au cours du temps [168]. Par conséquent, augmenter la température impacte d'une part les conditions initiales de précipitation et aussi la nature du produit final obtenu. En effet, la précipitation de l'hydroxyde de cobalt (II) aux températures élevées, fait baisser le pH initial de la solution de cobalt (II) d'une part et réduit le domaine de stabilité thermodynamique d'autre part. Ces deux facteurs, ont pour effet de favoriser l'oxydation de $Co(OH)_2$ au cours du temps et de manière plus importante lorsque la température augmente. De ce fait, il sera donc plus intéressant de travailler à température ambiante, afin d'obtenir un taux de précipitation supérieur à 99,9 % en quelques minutes et qui sera suivi d'une filtration rapide, pour éviter l'oxydation et une baisse de rendement.

3.2.2.2 Influence de la température sur le polymorphisme

Le suivi temporel de la concentration en cobalt à différentes températures a permis de mettre en évidence l'effet de la température sur la transition de phases polymorphiques. Le suivi temporel du pH au cours du temps (**Figure 3. 13**) appuie cette hypothèse. Il apparait sur le graphique que, quelle que soit la température du milieu réactionnel, le pH augmente dans la solution dans un premier temps, puis décroît et atteint une valeur stable. La précipitation de l'hydroxyde de cobalt (II) est rapide et l'augmentation de la température favorise ce procédé. En effet, il apparait clairement que la décroissance du pH est beaucoup plus lente à 25 °C. La stabilisation du pH se fait au bout de 30 minutes, $\text{pH} = 9,2 \pm 0,2$. Par contre, à partir de 50 °C, la décroissance du pH se fait très rapidement et se stabilise en moins de 4 minutes. Si l'on compare, avec l'évolution de la concentration en cobalt au cours du temps à 25°C (**Figure 3. 6**), un plateau de concentrations se forme entre 16 et 30 minutes, comme il a été expliqué précédemment, la transformation de $\alpha\text{-Co(OH)}_2$ en $\beta\text{-Co(OH)}_2$ a lieu dans cet intervalle de temps. D'autre part, la décroissance du pH dans cet intervalle indique que l'oxydation de Co(OH)_2 débute en même temps que la transformation polymorphique. L'oxydation étant lente, la perte en rendement n'est significative qu'à partir de 36 minutes. Dans ces conditions, les ions hydroxydes sont consommés progressivement, d'où une décroissance lente du pH à 25 °C. Par contre, à partir de 40 °C, il apparait que le plateau de concentrations est inexistant, le rendement décroît rapidement en fonction de la température du milieu, -1% de rendement en cobalt en moins d'une heure à 70°C (**Figure 3. 6**). En parallèle, le pH diminue à partir de 4 minutes puis se stabilise, en fonction de la température du milieu. En effet, plus la température augmente, plus le pH décroît pour atteindre une valeur stable, $\text{pH} = 9,2 \pm 0,2$ à 25 °C contre $\text{pH} = 7,7 \pm 0,2$ à 70 °C (**Figure 3. 12**). Cela veut dire que, d'une part, $\alpha\text{-Co(OH)}_2$ apparait et disparaît très rapidement et se transforme en $\beta\text{-Co(OH)}_2$ en moins de 4 minutes, où plus de 99,9 % de cobalt est sous forme de $\beta\text{-Co(OH)}_2$ à 8 minutes (**Figure 3. 6**). La vitesse de transformation de phases a augmenté de 71 % en augmentant la température du milieu réactionnel de 15 °C (passage de 25°C à 40 °C). D'autre part, cette augmentation engendre l'accélération de la réaction d'oxydation de Co(OH)_2 . Il se pourrait que la vitesse de diffusion des protons associée à l'oxydation de Co(OH)_2 soit augmentée, d'où des pH plus acides aux températures élevées. Par conséquent, à partir de 50 °C, la transformation polymorphique est accélérée et accompagnée de l'oxydation de Co(OH)_2 .

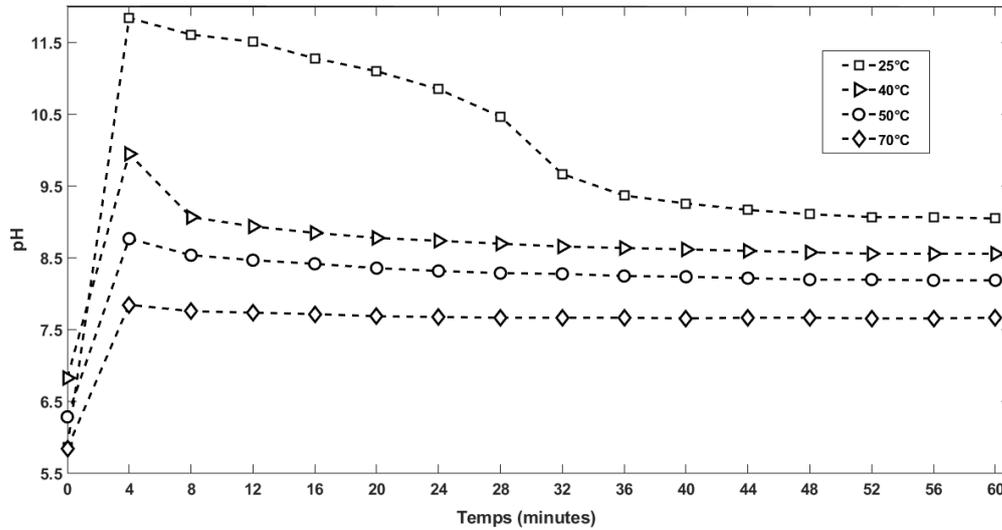


Figure 3. 13 Evolution temporelle du pH à différentes températures

3.2.2.3 Influence de la température sur la granulométrie

Des prélèvements ont été immédiatement réalisés après les expérimentations et analysés pendant la journée. Cette procédure a été employée afin d'éviter le mûrissement de l'Ostwald, car il se produit lorsque la sursaturation devient faible. Les petites particules se dissolvent, pour nourrir les plus grandes particules par croissance cristalline ou renforcer la cohésion des agglomérats déjà formés.

Les résultats montrent que la température influence la distribution de taille des particules. En effet, en augmentant la température, on obtient des particules de $\beta\text{-Co(OH)}_2$ de plus petite taille, comme le montre la *Figure 3. 14*.

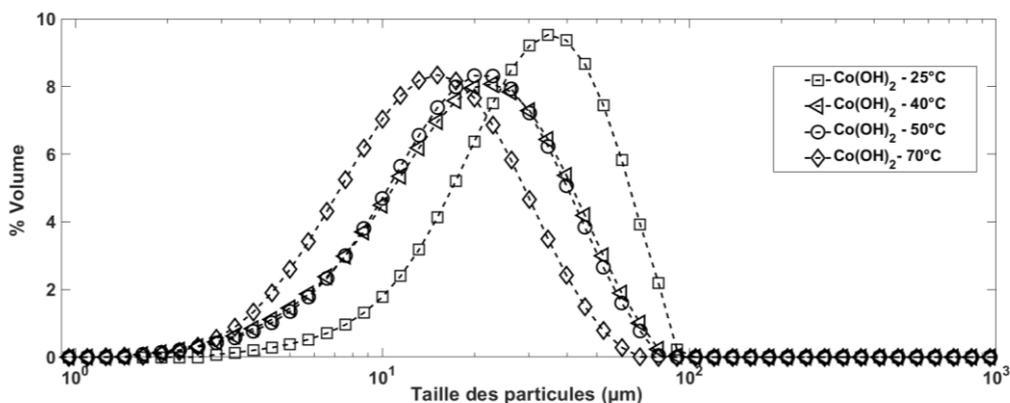


Figure 3. 14 Distribution de taille des particules $\beta\text{-Co(OH)}_2$

En effet, à 25 °C, le diamètre médian d_{50} des particules de Co(OH)_2 est d'environ 30 µm, comme le montre la *Figure 3. 15*. En comparaison, ce diamètre diminue de 55 % à 70 °C, car $d_{50} \approx 13$ µm.

Cependant, cette diminution varie très peu entre 40 °C et 70 °C, avec un diamètre de coupure de particules d'environ 16 µm.

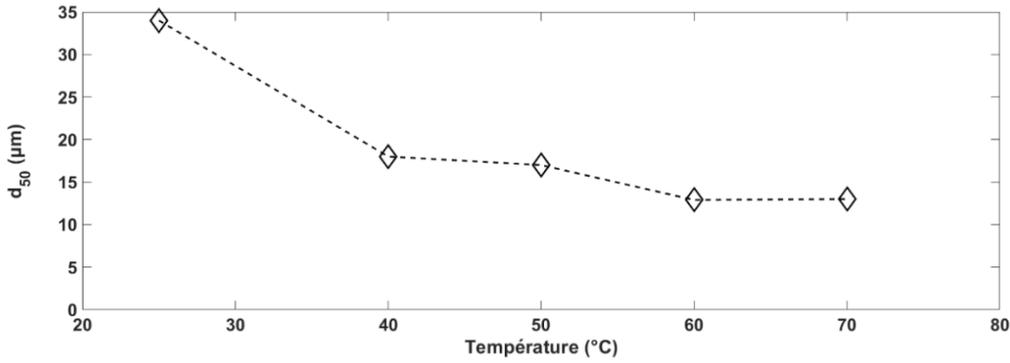


Figure 3. 15 Evolution du diamètre de coupure d_{50} en fonction de la température

La diminution de la taille des particules dépend donc sensiblement de l'accroissement de la température. Il se pourrait donc que ces conditions ne favorisent pas le phénomène d'agglomération. Afin de mettre en évidence ce phénomène, la distribution de taille en nombre à 25 °C et à 70 °C est représentée sur la **Figure 3. 16**. Le basculement de la distribution de taille en volume $g(L)$ (**Figure 3. 14**) vers une distribution de taille en nombre $n(L)$ se fait en ayant recours à une constante. En partant de l'expression de la concentration massique des cristaux C_c présents en suspension, il est possible alors de déterminer cette constante qui permet de relier les distributions granulométriques.

$$C_c = \varphi_v \rho_c \int_0^{\infty} \bar{L}^3 n(L) dL \Leftrightarrow \frac{1}{\int_0^{\infty} L^3 n(L) dL} = \frac{\Phi_v \rho_c}{C_c} \quad \text{Eq III. 3}$$

Sachant que pour un volume de suspension donné on a :

$$dm = V \varphi_v \rho_c \bar{L}^3 dN = V \Phi_v \rho_c \bar{L}^3 n(L) dL \quad \text{Eq III. 4}$$

On obtient
$$m_t = V \varphi_v \rho_c \int_0^{\infty} \bar{L}^3 n(L) dL \quad \text{Eq III. 5}$$

Ainsi :
$$g(L) = \frac{dm}{dL} \frac{1}{m_t} = \frac{V \varphi_v \rho_c L^3 n(L) dL}{V \varphi_v \rho_c \int_0^{\infty} L^3 n(L) dL} \left(\frac{1}{dL} \right) = \frac{\bar{L}^3 n(L)}{\int_0^{\infty} \bar{L}^3 n(L) dL} \quad \text{Eq III. 6}$$

En combinant *Eq III.3* dans *Eq III.6*, on obtient l'expression de $g(L)$:

$$g(L) = \bar{L}^3 \frac{\varphi_v \rho_c}{C_c} n(L) \quad \text{Eq III. 7}$$

Et donc :
$$n(L) = g(L) \frac{C_c}{\varphi_v \rho_c \bar{L}^3} \quad \text{Eq III. 8}$$

Avec :

ϕ_v : facteur de forme volumique avec : $\phi_v = \frac{m_c}{\rho_c n \bar{L}^3}$

$n(L)$: distribution de taille en nombre [m^{-4}]

- C_c : concentration massique des cristaux [$kg.m^{-3}$]
 m_c : masse de la particule cristalline [kg]
 ρ_c : masse volumique de la particule cristalline [$kg.m^{-3}$]
 \bar{L} : taille moyenne des particules [μm]
 m_t : masse totale de l'échantillon du produit précipité [kg]

Le détail du calcul est présenté à l'annexe II.

La **Figure 3. 16** montre la distribution de taille en nombre à 25 °C et à 70 °C. Le nombre de fines particules est nettement plus important à 70 °C qu'à 25 °C ce qui a un impact sur la filtrabilité du précipité à 70 °C, avec une filtration difficile, une forte augmentation des pertes de charges et un temps de filtration important. Il faut rappeler que la solubilité de $Co(OH)_2$ croît en fonction de la température, ainsi que les cinétiques de réactions. Ainsi, la sursaturation diminue plus rapidement au cours du temps à 70 °C qu'à 25 °C, ce qui défavorise l'agglomération des particules. D'autre part, une augmentation de la température favorise l'oxydation des particules de $Co(OH)_2$. Le mécanisme d'oxydation a lieu en deux étapes, une dissolution puis une précipitation. Les particules d'hydroxyde de cobalt (II) se dissolvent puis précipitent sous forme de particules de taille plus petite. Ainsi, ces conditions sont défavorables tant d'un point de vue cinétique que granulométrique.

Il sera donc recommandé de travailler à des températures proches de la température ambiante, afin de limiter l'oxydation, conserver un très bon rendement en cobalt (II) et de contrôler la granulométrie, qui est un paramètre fondamental pour les étapes de filtration et de lavage.

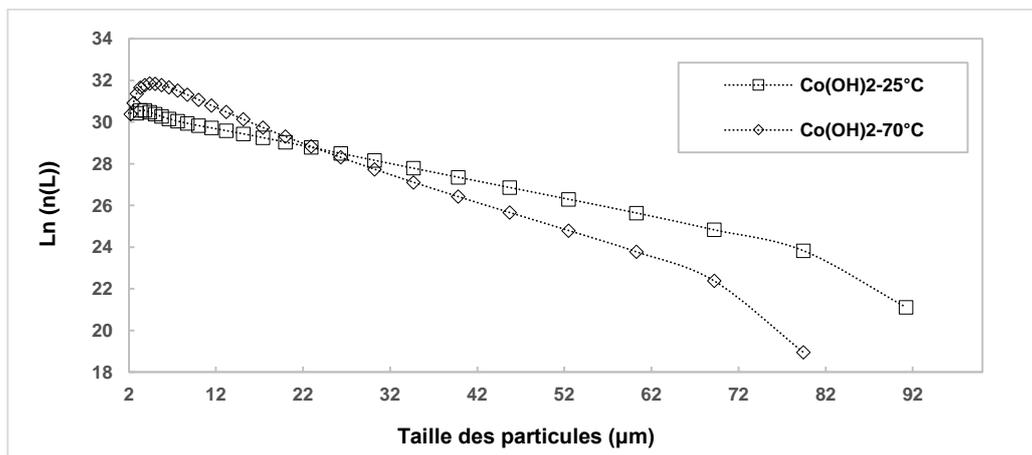


Figure 3. 16 Distribution de taille des particules en nombre à 25°C et 70°C

3.3 Influence de l'ensemencement sur la précipitation de l'hydroxyde de cobalt (II)

L'ensemencement de la solution de cobalt (II) avec des germes cristallins permet d'optimiser le processus de précipitation, en favorisant la croissance cristalline, l'agglomération et en limitant éventuellement la nucléation. Pour cette raison, des teneurs en solides de 50 g.L^{-1} puis de 100 g.L^{-1} ont été testées en ajoutant des germes de $\beta\text{-Co(OH)}_2$ issus du commerce.

3.3.1 Mise en œuvre expérimentale

3.3.1.1 Réactifs et matériels utilisés

Pour réaliser la précipitation de l'hydroxyde de cobalt, les mêmes réactifs sont utilisés que précédemment, (3.2.1.1) en ajoutant le réactif suivant :

- Germes cristallins $\beta\text{-Co(OH)}_2$, (95 %, Aldrich chemistry)

Le matériel utilisé et présenté sur la **Figure 3. 17** est le suivant :

- Réacteur agité à double enveloppe de 1L,
- Thermocryostat (Julabo F32),
- Moteur d'agitation (IKA Eurostar 60 control),
- pH-mètre Mettler Toledo (Five Easy F20),
- Système de filtration Büchner,
- Filtre de porosité 0,45 ou 0,22 μm .

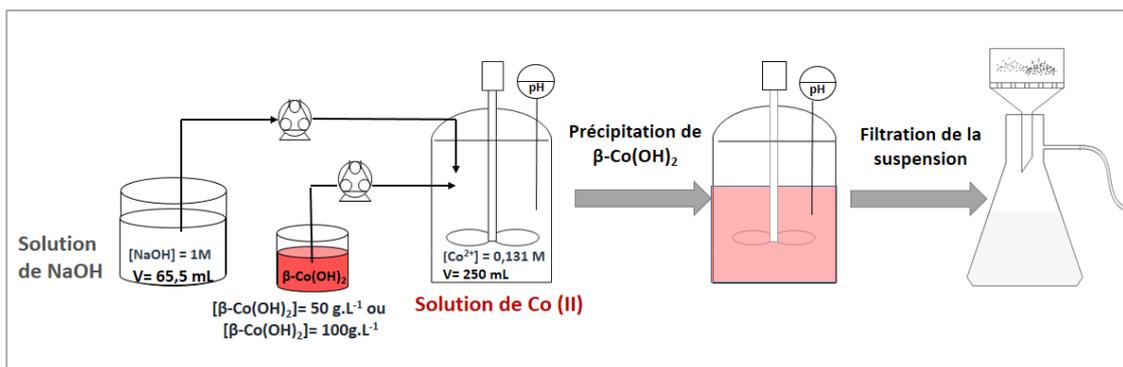


Figure 3. 17 Dispositif expérimental de précipitation de Co(OH)_2 avec ensemencement $\beta\text{-Co(OH)}_2$

3.3.1.2 Protocole expérimental

Le mode opératoire consiste à ajouter les germes dans 250 mL de solution de cobalt (II) à 0,131 mol. L⁻¹. Différentes teneurs en solide : 50 g.L⁻¹ puis 100 g.L⁻¹ sont ajoutées afin de mettre en avant l'influence de la concentration des germes sur la précipitation du cobalt (II). L'ensemencement a été étudié à 25 °C, avec le même protocole de précipitation de l'hydroxyde de cobalt (II)-voie 2, sauf que les germes cristallins de β-Co(OH)₂ sont ajoutés dans la solution de cobalt avant l'introduction de NaOH. La solution est homogénéisée à l'aide d'un moteur d'agitation à axe central avec une plage de vitesse allant de 0 à 1000 tr/min. La vitesse d'homogénéisation au sein du réacteur est réglée à 450 rpm lorsque la soude (1M) est ajoutée.

La quantité de soude ajoutée est équimolaire à la quantité de cobalt selon la réaction de précipitation du cobalt (II) suivante :



Pour le suivi cinétique de la précipitation du cobalt (II), le pH est mesuré toutes les 4 minutes, pendant une heure. Un échantillon de la suspension est prélevé, filtré est dilué avec de l'eau acidifiée à 2 % (vol.) de HNO₃ afin de stabiliser l'échantillon avant les analyses ICP. Ces expériences permettent de déterminer la concentration en cobalt dissous en fonction du temps. Pour le suivi granulométrique, chaque 10 minutes un échantillon est prélevé et analysé au granulomètre laser. La quantité de cobalt (II) qui précipite est de 3 g en présence de 10 g de β-Co(OH)₂, le suivi granulométrique sera bien celui des cristaux formés et non celui des germes.

3.3.2 Résultats expérimentaux

L'ensemencement de la solution de cobalt (II) avec des germes devrait conduire à leur croissance et limiter la nucléation, comme le montre la **Figure 3. 18**.

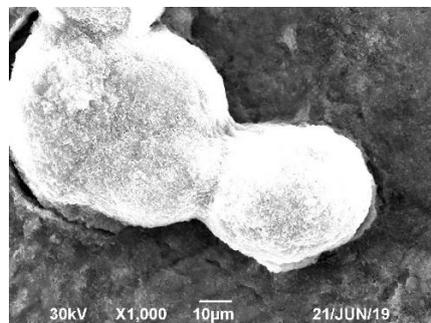


Figure 3. 18 Image MEB de particules en agglomération

Lorsque la solution de cobalt n'est pasensemencée, le diamètre médian se situe autour de 28 µm (**Figure 3. 19**). Il est à noter que le diamètre médian de la semence est de 60 µm. Les concentrations croissantes

en germes permettent d'identifier leur effet sur les particules de Co(OH)_2 et de déterminer la quantité optimale en semence afin de répondre aux mieux aux critères imposés. Ainsi, en ajoutant 50 g.L^{-1} puis 100 g.L^{-1} et en réalisant l'analyse granulométrique à $t = 60$ minutes, le diamètre médian est passé de $28 \pm 2,3 \text{ }\mu\text{m}$ à $29 \pm 2,2 \text{ }\mu\text{m}$ en ajoutant 50 g.L^{-1} puis $35 \pm 3,2 \text{ }\mu\text{m}$ en ajoutant 100 g.L^{-1} de Co(OH)_2 .

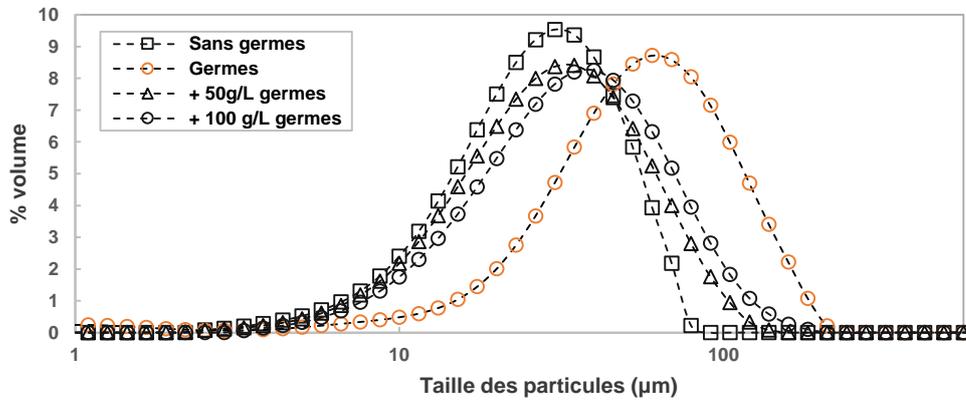


Figure 3. 19 Distribution de taille des particules avec et sans ensemencement

L'ajout de germes est significatif à partir de 100 g.L^{-1} , où la taille des particules augmente de 21 %. Cette augmentation de taille traduit une croissance cristalline et une agglomération favorisées, comme le montre la **Figure 3. 20**. Le choix de cette concentration repose sur des pratiques industrielles, où les charges solides sont souvent comprises entre 100 g.L^{-1} et 300 g.L^{-1} . Au-delà de cette concentration, des problèmes techniques seront à considérer (agitation, pompage de la suspension...). En termes de filtrabilité, comme attendu, ensemercer facilite la filtration du précipité. Ces résultats sont assez prometteurs, car la filtrabilité est bien meilleure en ajoutant des germes à 100 g.L^{-1} . En effet, le diamètre moyen en volume $d_{4,3}$ est un bon indice de filtrabilité, car il est influencé par la présence de particules dont les tailles sont les plus élevées (pour les germes) qui vont constituer la majeure partie du volume. Ainsi, le $d_{4,3}$ passe de $31 \pm 2,1 \text{ }\mu\text{m}$ à $42 \pm 2,5 \text{ }\mu\text{m}$ en ajoutant 100 g.L^{-1} , soit une augmentation de près de 35 %. En termes de stabilité granulométrique, le suivi temporel de la taille des particules en ensemençant 100 g.L^{-1} offre des résultats satisfaisants. En effet, le diamètre médian des particules de Co(OH)_2 est de $34 \pm 3,5 \text{ }\mu\text{m}$ à $t = 10$ minutes et de $35 \pm 1,1 \text{ }\mu\text{m}$ à $t = 240$ minutes. Ainsi, la croissance est assez lente, les particules restent stables dans le temps, n'altérant pas la qualité du produit final obtenu. Cette étude corrobore les résultats des expérimentations précédentes, où l'ensemencement maintenait une sursaturation constante au cours du temps, ce qui a pour effet de garantir la non dissolution des particules au cours du temps, évitant ainsi le phénomène d'oxydation.

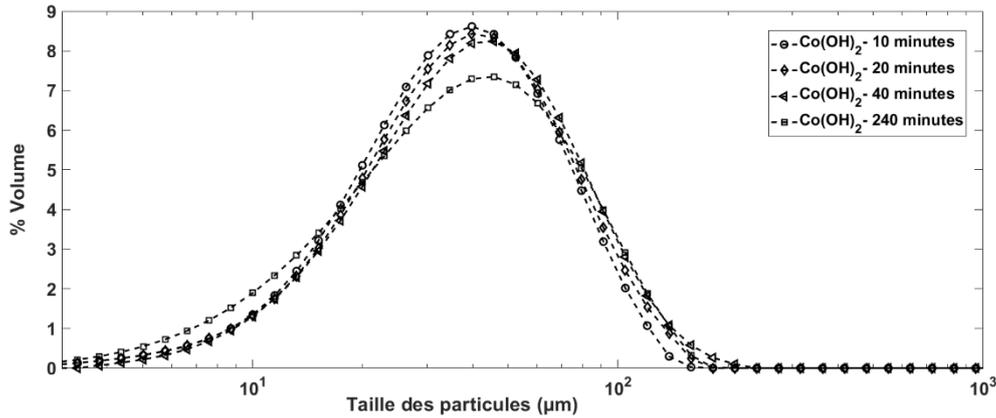


Figure 3. 20 Evolution temporelle de la granulométrie des particules Co(OH)_2 avec 100 g.L^{-1} de germes

Il est à noter que l'influence la plus importante de l'ensemencement a été observée sur le rendement de récupération du cobalt. En effet, l'ensemencement de Co(OH)_2 garantit une précipitation quasi totale et durable dans le temps, comme le montre la **Figure 3. 21**. Ensemencer a pour effet de garantir une sursaturation assez faible et de promouvoir la croissance. Le pH atteint à 60 minutes est de $11,3 \pm 0,1$ est constant au cours du temps, ce qui limite l'oxydation et ralentit la dissolution partielle des particules. En l'absence de germes, le rendement diminue de manière plus importante. La dissolution des particules est favorisée, elles précipitent par la suite sous forme oxydée. La comparaison des pH est un bon indicatif, car comme expliqué précédemment, l'oxydation se fait par diffusion de proton. En ajoutant des germes, le pH atteint à 60 minutes est de $11,3 \pm 0,1$ contre $9,3 \pm 0,1$ sans ensemencer. Toutefois, il sera nécessaire de contrôler le débit d'ajout de soude afin de ne pas dépasser le pH de précipitation du manganèse dans les lixiviats de batteries.

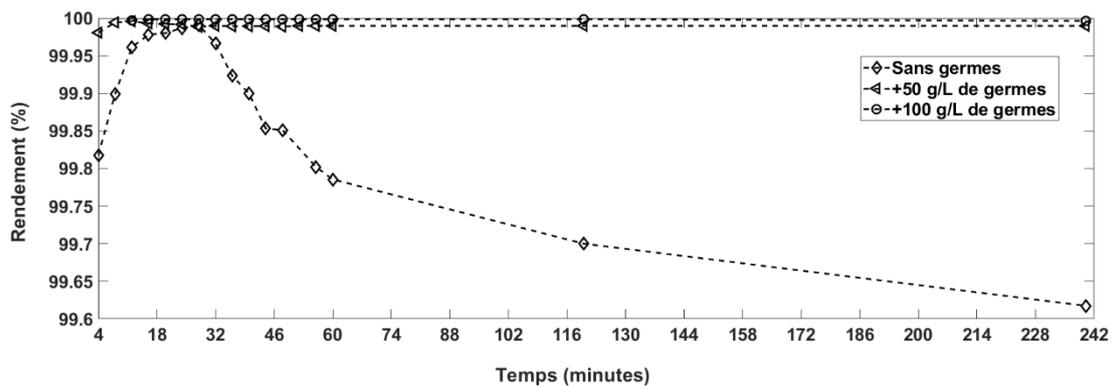


Figure 3. 21 Evolution du rendement en cobalt avec et sans ensemencement

Ainsi, l'ensemencement est favorable à une bonne précipitation de Co(OH)_2 , filtrable plus facilement et moins oxydable que sans germes. Le rendement de précipitation atteint quasi 100 % et reste stable dans le temps lié à l'absence d'oxydation.

3.4 Etude de l'oxydation de l'hydroxyde de cobalt (II) par précipitation sous atmosphère inerte

3.4.1 Mise en œuvre expérimentale

3.4.1.1 Réactifs et matériels utilisés

Les matériels et les réactifs utilisés sont identiques aux précédents (3.2.1.1) en ajoutant :

- Bouteille de N₂.

3.4.1.2 Protocole expérimental

La précipitation de l'hydroxyde de cobalt (II) a été réalisée sous atmosphère inerte, en milieu anoxique, afin de confirmer l'hypothèse selon laquelle l'hydroxyde de cobalt (II) β -Co(OH)₂ s'oxyde au cours du temps.

Un barbotage d'azote est effectué dans la solution de cobalt (32,75 mmol ; 0,131 mol.L⁻¹, 250 mL) pendant 20 minutes et dans la solution de soude à (65,5 mmol ; 1 mol.L⁻¹, 65,5 mL), ainsi que dans la solution d'acide nitrique (2 % en volume) utilisée pour préparer les échantillons qui seront analysés en ICP. Par la suite, les solutions de cobalt et de soude sont introduites dans un réacteur à double enveloppe selon la voie 2, sous N₂ pendant 15 minutes. La température est maintenue constante grâce au thermocryostat. La totalité de soude (65,5 mL) est ajoutée en une seule fois dans la solution de cobalt (II). La température du milieu est réglée à 50°C, car suite aux expérimentations précédentes (**Figure 3. 6**) l'effet le plus marqué de l'oxydation était aux températures élevées. Chaque 4 minutes, le pH est relevé et un échantillon de la suspension est prélevé puis filtré et dilué dans l'eau acidifiée à 2%, pour des analyses ultérieures en ICP. A t = 60 minutes, un échantillon est prélevé et analysé au granulomètre laser.

3.4.2 Résultats expérimentaux

L'expérience de précipitation de Co(OH)₂ à 50°C a été réalisée sous atmosphère inerte et comparé à la même expérience réalisée en milieu oxygéné. Les résultats montrent que la récupération du cobalt était presque stable pendant 60 minutes (**Figure 3. 22**). Notons que la faible diminution de rendement en cobalt, inférieure à 0,2 %, pourrait être liée aux incertitudes de mesure. Au contraire, en présence d'oxygène, le rendement de récupération passe de 99,7% ± 0,040 % à 99,2 % ± 0,040 en 60 minutes et continue de diminuer (**Figure 3. 6**). Ces résultats confirment que l'oxydation de l'hydroxyde de cobalt se produit au cours du temps.

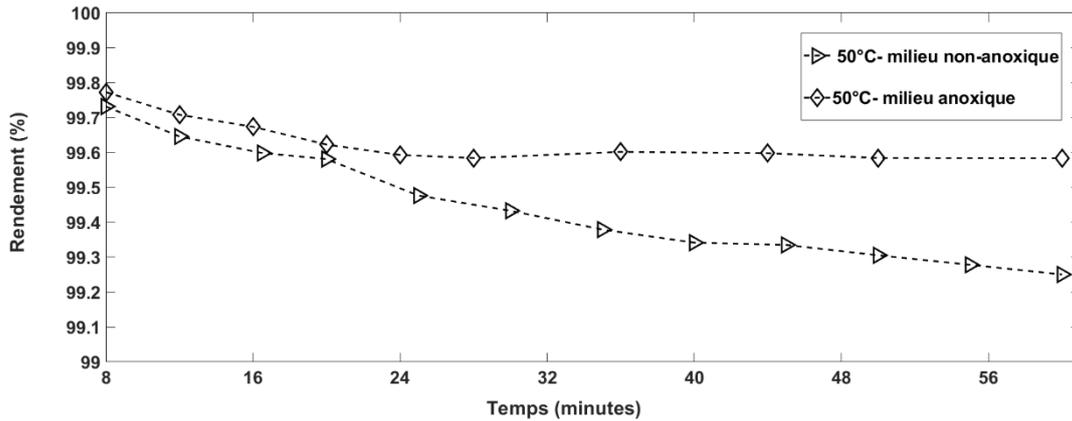


Figure 3. 22 Rendement en cobalt avec/sans N₂ à 50°C

D'un point de vue granulométrique, le diamètre médian des particules de Co(OH)₂ ne varie pas significativement, $d_{50} = 18 \mu\text{m}$ sans azote et $d_{50} = 19 \mu\text{m}$ avec azote (Figure 3. 23). La distribution de taille des particules est quasiment la même, en milieu oxygéné ou en milieu anoxique. L'oxydation se produit par dissolution partielle des particules de Co(OH)₂ qui, par la suite, précipitent sous forme oxydée CoOOH. L'oxydation des particules de Co(OH)₂ n'est pas significative à 60 minutes, il en résulte un effet non visible sur la granulométrie, si ce n'est peut-être un peu plus de fines en milieu non anoxiques, liées peut-être au particules de CoOOH précipitées.

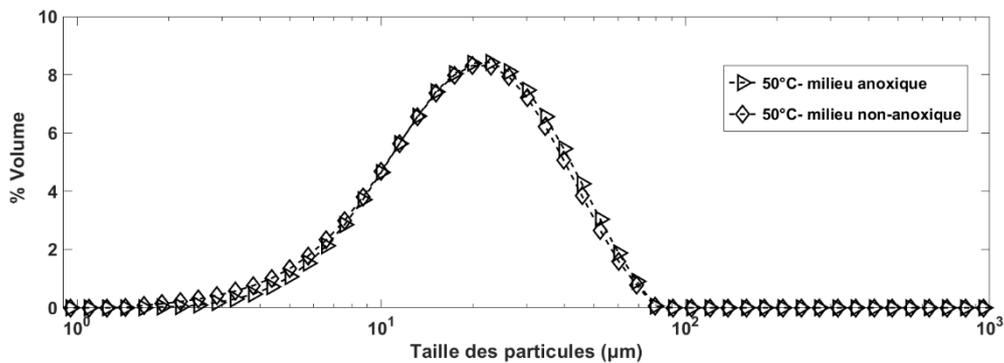


Figure 3. 23 Distribution de taille des particules avec et sans azote

L'ensemencement n'a pas été étudié dans ces conditions étant donné la récupération totale du cobalt en présence de germes en milieu aérobie.

3.5 Résumé du chapitre

Dans ce chapitre, plusieurs points ont été abordés concernant la récupération de l'hydroxyde de cobalt (II). Il a été possible de déterminer les conditions de précipitation les plus favorables, en fonction des simulations et des résultats expérimentaux. L'augmentation de la température accélère la transition de

phase de $\alpha\text{-Co(OH)}_2$ en $\beta\text{-Co(OH)}_2$ et la récupération du cobalt est optimale à 25 °C avec un rendement proche de 100%. Les résultats expérimentaux montrent que l'augmentation de la température entraîne une diminution plus rapide du pH au cours du temps, ce qui pourrait s'expliquer par l'oxydation de l'hydroxyde de Co(II). En effet, selon diverses études de recherche, l'oxydation de l'hydroxyde de cobalt (II) s'accompagne d'une diffusion de protons, ce qui correspond à une diminution du pH. Par conséquent, la baisse rapide du pH à haute température est liée à l'accélération de la réaction d'oxydation. Des expériences menées à 50 °C ont confirmé cette observation. Plusieurs simulations de précipitation d'hydroxydes métalliques contenus dans des lixiviats de batteries montrent qu'il faut faire attention à la température choisie, car à haute température, l'hydroxyde de manganèse précipite à des niveaux de pH proches de la précipitation de Co(OH)_2 . Afin d'éviter la coprécipitation du manganèse et selon les résultats des simulations, il est conseillé de travailler à des températures proches de la température ambiante. En outre, cette température est en parfait accord avec les meilleurs rendements de précipitation du cobalt et avec les résultats de la distribution granulométrique, favorable à une meilleure filtrabilité. Notons qu'opérer à température ambiante permet de proposer un procédé peu énergivore, sans risques thermiques et dont les coûts de mise en œuvre et de fonctionnement sont plus faibles. De plus, travailler à 40 °C ou plus, générerait la formation de particules d'un diamètre médian d'environ 17 μm contre 34 μm à 25°C. Par conséquent, travailler à basse température permet de valider tous les critères recherchés : sélectivité, rendement et filtrabilité. En effet, à 25°C, la récupération du cobalt est de presque 100 %, la taille des particules est plus importante et les résultats des simulations montrent que travailler à une température supérieure à 40 °C génère une précipitation précoce de l'hydroxyde de Mn (II), très proche de celle de l'hydroxyde de Co (II). Dans le chapitre suivant, l'étude sera portée essentiellement sur la séparation cobalt/manganèse. En effet, dans le schéma de procédé proposé, le cobalt et le manganèse sont séparés sélectivement du nickel et du lithium par extraction liquide/liquide. De ce fait, il est important d'étudier la séparation du cobalt et du manganèse, afin de récupérer efficacement le cobalt. Ainsi, des expérimentations seront donc réalisées afin de confirmer les résultats obtenus avec les simulations réalisées sous Visual Minteq 3.0. Par la suite, divers paramètres opératoires seront étudiés afin de proposer des conditions optimales à la récupération sélective du cobalt.

Chapitre 4. Etude de la précipitation de l'hydroxyde de cobalt (II) et de la séparation du cobalt / manganèse

Table des matières du chapitre 4

Chapitre 4. Etude de la précipitation de l'hydroxyde de cobalt (II) et de la séparation du cobalt / manganèse.....		93
4.1	Le marché du manganèse	95
4.2	Etude thermodynamique : simulations Visual Minteq 3.0 dans un lixiviat de batterie Li-ion	96
4.3	Etude de la précipitation de l'hydroxyde de cobalt (II) à pH 8,3.....	99
4.3.1	Mise en œuvre expérimentale	99
4.3.1.1	Solution de cobalt sans ensemencement en milieu anoxique et non-anoxique.....	100
o	Cas 1 : Précipitation en milieu oxygéné.....	100
o	Cas 2 : Précipitation en milieu anoxique	100
4.3.1.2	Ensemencement de la solution de cobalt (II).....	101
4.3.2	Résultats expérimentaux	101
4.3.2.1	Influence de la présence et de l'absence d'oxygène dissous sur les rendements de récupération.....	101
4.3.2.2	Influence de l'ensemencement sur les rendements de récupération	102
4.4	Etude de la séparation cobalt /manganèse par précipitation	103
4.4.1	Essais de séparation du cobalt et du manganèse en régime discontinu	104
4.4.1.1	Mise en œuvre expérimentale.....	104
4.4.1.1.1	Solution de cobalt et de manganèse seul	104
4.4.1.1.2	Mélange de cobalt et de manganèse	104
4.4.1.2	Résultats	105
4.4.1.2.1	Solution de cobalt et de manganèse seul	105
4.4.1.2.2	Mélange de cobalt et de manganèse	105
4.4.1.2.2.1	Evolution du taux de précipitation au cours du temps d'un mélange cobalt/manganèse	107
4.4.1.2.2.2	Etude de l'effet de dilution sur la récupération du cobalt et du manganèse.....	109
4.5	Méthodes alternatives de séparation du cobalt et du manganèse	111
4.5.1	Extraction par solvant	111
4.5.1.1	Le Cyanex® 272.....	112
4.5.1.2	Le PC88A-(2-ethylhexyl phosphonic acid-mono-2-ethylhexyl ester)	112
4.5.1.3	Le D2EHPA (acide di (2-éthylhexyl) phosphorique).....	113
4.5.2	Précipitation aux sulfures	114
4.5.3	Précipitation sélective à l'ammoniac/carbonate de manganèse Mn_2CO_3	114
4.5.4	Précipitation oxydante du manganèse	114
4.5.4.1	Construction du diagramme E-pH Co-Mn- H_2O	115
4.5.4.2	Simulations de la précipitation oxydante du manganèse avec Visual Minteq 3.0.....	116
4.5.4.3	Expérimentations : séparation cobalt/manganèse par précipitation oxydante.....	117
4.5.4.3.1	Précipitation oxydante du manganèse avec H_2O_2	117
4.5.4.3.2	Précipitation oxydante du manganèse avec $NaOCl$	119
4.6	Résumé du chapitre.....	123

La composition d'un lixiviat de batterie Li-ion demeure complexe et nécessite de développer de nouveaux procédés de recyclage afin de répondre au mieux aux besoins industriels. Le lixiviat ici étudié, est issu des travaux de thèse portant sur le développement d'un procédé, plus respectueux de l'environnement et permettant la dissolution de matériaux de l'électrode positive d'une batterie NMC [46]. Le lixiviat contient du cuivre, du cobalt, du nickel, du manganèse et du lithium. La séparation de ces métaux demeure un challenge à relever en termes de coût, de respect de l'environnement et d'efficacité. En se basant sur les travaux issus de la littérature et sur l'étude thermodynamique effectuée avec le logiciel Visual Minteq, un schéma du procédé a été proposé au Chapitre 2. Le procédé envisagé repose sur une succession d'opérations unitaires permettant d'aboutir à une récupération sélective et optimale du cobalt. Le cuivre est préalablement séparé des autres métaux par précipitation aux hydroxydes à $4 < \text{pH} < 6$. Par la suite, la séparation du cobalt et du nickel est réalisée par extraction liquide/liquide. En employant du Cyanex ® 272, il est alors possible de séparer d'une part le lithium et le nickel et d'autre part le cobalt et le manganèse. Le rendement de récupération du cobalt et son degré de pureté reposent sur l'efficacité de séparation avec le manganèse. De ce fait, l'étude présente porte sur la séparation de ces deux métaux. Des simulations basées sur les équilibres thermodynamiques ont été effectuées sur Visual Minteq 3.0 afin de déterminer les conditions de séparation du cobalt et du manganèse. Par la suite, des expérimentations ont été réalisées en faisant varier plusieurs paramètres opératoires afin de déterminer les conditions optimales de séparation du cobalt et du manganèse.

Hormis les caractères économiques et stratégiques de la récupération du cobalt, la valorisation du manganèse présente un intérêt important. En effet, il est utile de rappeler que le marché des batteries lithium-ion connaît la plus forte croissance dans l'industrie des batteries [170]. Cette technologie repose sur l'emploi de métaux stratégiques tel que le manganèse, qui est présent dans plusieurs types de cathodes : LCO, LMO et plus récemment les cathodes à oxydes mixtes NMC. Il en résulte un besoin croissant de développer des procédés permettant un recyclage efficace dit « en boucle fermée » afin de récupérer les métaux d'intérêt et de les introduire dans une nouvelle chaîne de production.

4.1 Le marché du manganèse

Le manganèse est largement utilisé en métallurgie et dans l'industrie chimique, médicale et alimentaire. Les réserves mondiales en manganèse sont principalement situées en Afrique du Sud, au Gabon, au Brésil et en Australie, qui ensemble, fournissent plus de 90 % de la consommation mondiale [171],[172]. Les principales applications du manganèse portent sur la fabrication d'acier et d'alliages métalliques [173], dans lesquels le manganèse améliore la résistance et les propriétés des alliages métalliques. Par

conséquent, la majeure partie du manganèse consommé est utilisé dans l'acier comme élément d'alliage. Après l'acier, le deuxième marché le plus important pour le manganèse est celui des batteries primaires et rechargeables au lithium-ion. Il est intéressant de noter que, le prix du minerai métallurgique de manganèse a augmenté d'environ 50 % entre 2017 à 2018. Le marché des batteries Li-ion étant en plein essor, le matériau de la cathode de la batterie Li-ion est une sorte de "minerai de manganèse" qui ne doit pas être ignoré. Prenons l'exemple de la cathode en LiNiMnCoO_2 qui présente une teneur en manganèse de 5,86 % en poids [174], tandis que la cathode de la NMC 111 en contient 33 %, d'autant plus que le manganèse n'a pas de substitut satisfaisant dans ses principales applications [175]. Le marché mondial du dioxyde de manganèse électrolytique a été évalué à 1,25 milliard de dollars en 2018 et devrait atteindre un taux de croissance annuel moyen de 7,0 % au cours de la période prévisionnelle de 2019 à 2025 [176]. La forte demande de batteries telles que les batteries zinc-carbone, alcalines et Lithium-ion provenant de divers secteurs d'utilisation comme l'électricité et l'automobile, devrait être le moteur de cette croissance.

La batterie au dioxyde de manganèse lithié LiMn_2O_4 (LMO) est l'un des développements les plus importants que le marché du dioxyde de manganèse électrolytique (EMD) ait connu. Il est à noter que le manganèse électrolytique est produit et purifié par électrolyse d'une solution riche en manganèse. Celle-ci est obtenue en dissolvant du carbonate de manganèse ou de l'oxyde de manganèse calciné [171]. Il existe deux formes principales de manganèse électrolytique : le manganèse métal électrolytique (EMM) et le dioxyde de manganèse électrolytique (EMD), qui entre dans les matières premières de la fabrication des batteries LMO [177]. Cette dernière contient un mélange de 61 % de manganèse, 4 % de lithium et 35 % d'oxygène en poids [178], et offre plusieurs avantages tels qu'une puissance élevée, une stabilité thermique et une sécurité accrue, ce qui augmente sa demande parmi les fabricants de véhicules électriques. Néanmoins, hormis son faible coût, LMO présente une cyclabilité très faible comprise entre 300 et 700 cycles contre 1000 à 2000 cycles pour NMC [46], ce qui rend les batteries Li-ion d'oxydes mixtes les plus attractives du marché. C'est pour cela que la plupart des batteries au Li-manganèse sont mélangées à de l'oxyde de nickel-manganèse-cobalt (NMC) afin d'augmenter sa densité d'énergie et de prolonger sa durée de vie. Le mélange LMO-NMC a été utilisé par de nombreux fabricants de véhicules électriques notamment la Nissan Leaf, la Chevy Volt et la BMW i3 [179]. Ainsi, l'industrie des batteries devrait être le segment du marché du manganèse qui connaîtra la plus forte croissance. De ce fait, la récupération du manganèse est d'autant plus importante que la demande en batterie est croissante.

4.2 Etude thermodynamique : simulations Visual Minteq 3.0 dans un lixiviat de batterie Li-ion

Dans cette étude, des simulations sur la précipitation des hydroxydes métalliques ont été réalisées à différentes températures : 25 °C, 40 °C, 50 °C, 60 °C et 70 °C. Le but de ces simulations consiste à déterminer la température optimale permettant une récupération totale et sélective du cobalt. Les calculs

thermodynamiques ont été établis en se basant sur la concentration des métaux (**Tableau 2. 1**). En fonction de la température du milieu et de la sursaturation, Visual Minteq calcule les concentrations des précipités formés en fonction du pH. En se basant sur les produits de solubilité des différents hydroxydes métalliques à 25 °C, présenté à la **Figure 4. 1** et sur les concentrations des métaux, l'hydroxyde de cuivre est le plus insoluble et précipite aux pH les plus faibles. Il est suivi de la précipitation des hydroxydes de nickel (II), de cobalt (II) et de manganèse (II). Les résultats des simulations de la précipitation des hydroxydes métalliques à 25°C et à 70°C sont présentés sur la **Figure 4. 2** et sur la **Figure 4. 3** respectivement. A température ambiante, 25 °C, l'hydroxyde de nickel (II) débute sa précipitation à pH 6, suivi de l'hydroxyde de cobalt (II) à pH 7 et de l'hydroxyde de manganèse (II) à pH 8,4. Ces résultats sont accord avec le diagramme de précipitation des. Ce diagramme permet de déterminer le pH de précipitation de chaque métal en fonction de la concentration de l'agent précipitant. Les résultats obtenus avec Visual Minteq dans ces conditions, sont en accord avec le pH de précipitation des métaux présents en solution. Il est utile de noter que l'hydroxyde de cuivre (II) débute sa précipitation à partir de pH 4, tel que le prédit le diagramme de précipitation. Néanmoins, comme détaillé au chapitre 2, l'hydroxyde de cuivre est très insoluble et il tend à se transformer en sa forme thermodynamiquement la plus stable, qui est l'oxyde de cuivre. Les résultats des simulations avec Visual Minteq présentent la précipitation des formes thermodynamiques les plus stables pour chaque métal.

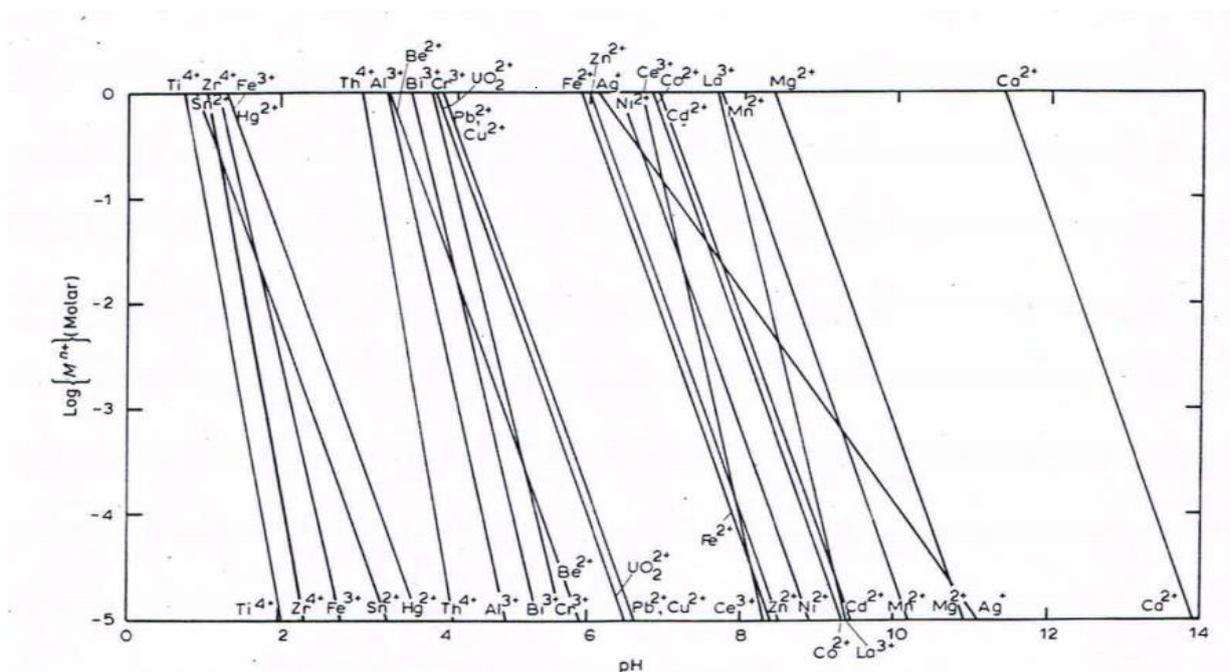


Figure 4. 1 Diagramme de précipitation des hydroxydes métalliques à 25 °C [161]

Les **Figure 4. 2** et **Figure 4. 3** montrent que l'augmentation de la température affecte la précipitation de l'oxyde de cuivre. En effet, à 70 °C, l'oxyde de cuivre précipite à partir d'un pH de 3,4 contre 4,2 à 25 °C, et atteint un taux de précipitation maximum de 99 % à pH 6, ce qui est en parfait accord avec les résultats de la littérature [180].

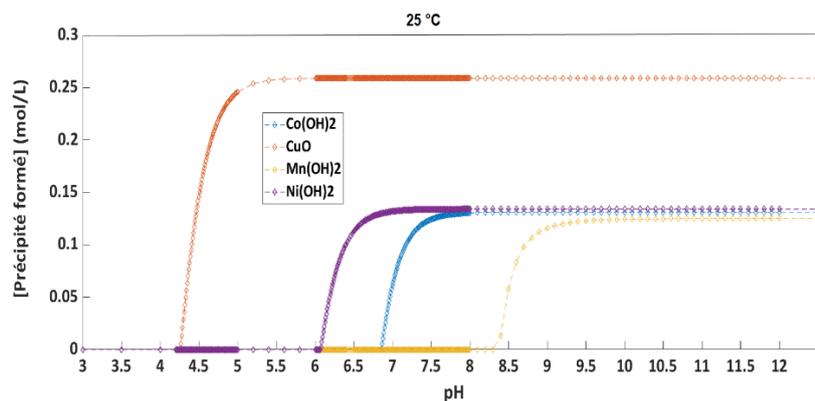


Figure 4. 2 Variation du précipité formé en fonction du pH à 25 °C (simulation Visual Minteq 3.0)

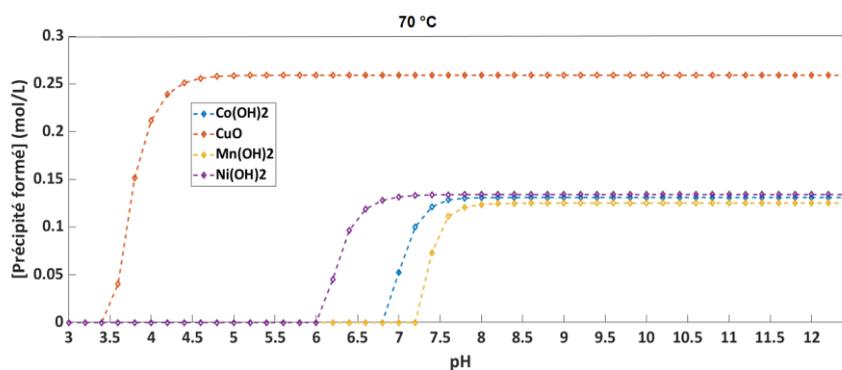


Figure 4. 3 Variation du précipité formé en fonction du pH à 70 °C (simulation Visual Minteq 3.0)

Quant à l'hydroxyde de nickel, il précipite à 99 % à pH 7, suivi de Co(OH)_2 , qui précipite à 99 % à pH 8. La température n'affecte pas de façon significative le pH minimal de formation de Ni(OH)_2 ni celui de Co(OH)_2 . En effet, à une température égale ou supérieure à 25 °C, le cobalt (II) et le nickel (II) commencent à précipiter respectivement à pH 6 et pH 7 quelle que soit la température de la solution. Le manganèse (II), comme le prévoit le diagramme de précipitations (*Figure 4. 1*), précipite à un pH plus élevé que les métaux précédents. Néanmoins, l'influence de la température est particulièrement importante pour cet ion métallique. En effet, l'hydroxyde de manganèse Mn(OH)_2 commence à se former à un pH de 8,4 à 25 °C, contre 7,4 à 70 °C, ce qui est très proche de la précipitation de Co(OH)_2 , et atteint une précipitation maximale de 99 % à un pH de 10 à des températures supérieures à 25 °C. Ces résultats permettent d'identifier l'intervalle de température optimal pour récupérer le cobalt efficacement, sans engendrer la précipitation de l'hydroxyde de manganèse.

Ainsi aux températures comprises entre 25 °C et 40 °C, le pH du début de précipitation de Mn(OH)_2 est notablement plus élevé, pH=8,4 que celui de Co(OH)_2 , pH=7 ce qui permettrait de récupérer le cobalt sélectivement. Au contraire, aux températures supérieures à 40°C, Mn(OH)_2 précipite à un pH proche de celui de formation de Co(OH)_2 , rendant la récupération du cobalt seul quasi impossible par précipitation. Ainsi, les expérimentations suivantes prennent en considération la température du milieu

afin de ne pas dépasser le pH du début de précipitation de l'hydroxyde de manganèse qui est de 8,4. Ces résultats serviront de base pour l'étude de la séparation cobalt/manganèse.

Il est à noter que le procédé envisagé pour récupérer le cobalt dans un lixiviat de batteries consiste à précipiter le cuivre aux pH inférieurs à 6 puis de procéder à une extraction liquide/liquide afin de séparer d'un côté le cobalt et le manganèse et d'un autre côté le nickel et le lithium. De ce fait, il est primordial de bien choisir les conditions opératoires afin d'éviter toute précipitation du manganèse avec le cobalt.

4.3 Etude de la précipitation de l'hydroxyde de cobalt (II) à pH 8,3

Les diverses simulations (**Figure 4. 2**, **Figure 4. 3**) ont montré qu'il était primordial de ne pas dépasser le pH du début de précipitation de $Mn(OH)_2$ soit 8,4. Cette approche permet d'étudier le rendement de récupération en cobalt (II) dans ces conditions, ce qui servira de base dans les prochaines expérimentations en présence de manganèse (II). Ainsi des expérimentations ont été conduites en faisant varier plusieurs paramètres opératoires tels que la présence ou non d'oxygène dans le milieu. Par la suite, la solution de cobalt (II) a étéensemencée afin d'évaluer l'influence d'ajout de germes dans ces conditions.

La réaction mise en œuvre est la suivante :



La précipitation de l'hydroxyde de cobalt (II) a été réalisée sous azote, en milieu anoxique, afin de confirmer l'hypothèse selon laquelle l'hydroxyde de cobalt (II) $\beta-Co(OH)_2$ s'oxyde au cours du temps (chapitre 3, partie 3.3).

4.3.1 Mise en œuvre expérimentale

Pour réaliser la précipitation de l'hydroxyde de cobalt, les réactifs suivants sont utilisés :

- Solution d'hydroxyde de sodium NaOH, (99,3 %, VWR Chemicals), $1\ mol.L^{-1}$
- Solution de sulfate de cobalt (II) heptahydraté $CoSO_4 \cdot 7H_2O$, (99% extra pur, Acros Organics), $0,131\ mol.L^{-1}$
- Solution d'acide nitrique à 2% en volume (> 68 %, certifié AR pour analyse, Fisher Chemical).

Le matériel utilisé pour constituer le dispositif expérimental illustré à la **Figure 4. 4**, est le suivant :

- Réacteur agité à double enveloppe de 1L,
- Thermocryostat (Julabo F32),
- pH-mètre Mettler Toledo (Five Easy F20),
- Système de filtration Büchner,
- Filtre de porosité 0,45 ou 0,22 μm ,

- Moteur d'agitation (IKA Eurostar 60 control).

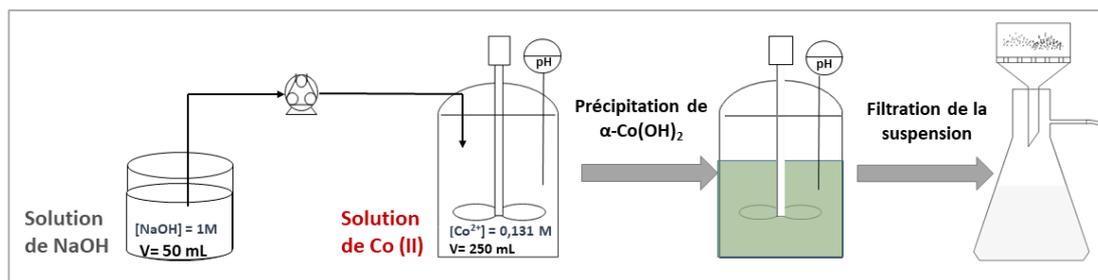


Figure 4. 4 Dispositif expérimental mettant en jeu la précipitation de $\text{Co}(\text{OH})_2$ à pH 8,3

Les protocoles expérimentaux sont détaillés dans les paragraphes suivants.

4.3.1.1 Solution de cobalt sans ensemencement en milieu anoxique et non-anoxique

○ Cas 1 : Précipitation en milieu oxygéné

La précipitation de Co^{2+} ($0,131 \text{ mol. L}^{-1}$, 250 mL) nécessite de la soude à (1 mol. L^{-1}). Elle est introduite progressivement dans le réacteur qui contient la solution de cobalt, afin d'atteindre le pH de $8,3 \pm 0,1$. La température du milieu est fixée à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ car comme il a été montré précédemment, il est nécessaire de travailler dans des conditions de température proche de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ afin d'éviter la précipitation de l'hydroxyde de manganèse aux pH proches de ceux relatifs à la formation de $\text{Co}(\text{OH})_2$. Se placer à pH 8,3, implique un ajout progressif de soude. A cet effet, une pompe péristaltique est employée, avec un débit de 8 mL/min . Le pH de 8,3 est atteint après l'ajout de 76% de NaOH, soit 50 mL (1 mol. L^{-1}) au lieu de 65,5 mL selon Eq IV.1 aux conditions équimolaires. Il apparaît donc que le solide formé correspond à une forme $\text{Co}(\text{OH})_{1,5}$ ou $\text{Co}_2(\text{OH})_3$. Pour le suivi cinétique de la précipitation du cobalt (II), le pH est mesuré toutes les quatre minutes, pendant une heure. Un échantillon de la solution est prélevé, filtré et dilué avec de l'acide nitrique à 2 % (masse) afin de stabiliser l'échantillon avant les analyses ICP. Ces expériences permettent de déterminer la concentration en cobalt en fonction du temps. Pour le suivi granulométrique, un échantillon est prélevé toutes les 10 minutes, puis est analysé au granulomètre laser.

○ Cas 2 : Précipitation en milieu anoxique

Un barbotage d'azote est réalisé dans la solution de cobalt ($32,75 \text{ mmol}$; $0,131 \text{ mol. L}^{-1}$, 250 mL) pendant 20 minutes et dans la solution de soude ($65,5 \text{ mmol}$; 1 mol. L^{-1} , 65,5 mL), ainsi que dans la solution d'acide nitrique à 2% (vol.), utilisée pour préparer les échantillons qui seront analysés en ICP. Par la

suite, les solutions de cobalt et de soude sont introduites dans un réacteur à double enveloppe, sous N_2 pendant 15 minutes. Pour le suivi cinétique de la précipitation du cobalt (II), le pH est mesuré toutes les quatre minutes, pendant une heure. Un échantillon de la solution est prélevé, filtré et dilué avec de l'acide nitrique à 2 % (masse) afin de stabiliser l'échantillon avant les analyses ICP. Ces expériences permettent de déterminer la concentration en cobalt en fonction du temps. Pour le suivi granulométrique, un échantillon est prélevé toutes les 10 minutes, puis est analysé au granulomètre laser. Il est à noter que là encore, seulement 76 % de la totalité de la soude est introduite dans le milieu réactionnel afin d'atteindre un pH de 8,3. Ainsi, il est possible que le précipité formé corresponde à une forme $Co(OH)_{1,5}$ ou $Co_2(OH)_3$.

4.3.1.2 Ensemencement de la solution de cobalt (II)

La procédure consiste à ajouter des germes de $\beta-Co(OH)_2$ dans 250 mL de solution de cobalt (II) à 0,131 mol. L^{-1} à différentes teneurs en solide (50 g. L^{-1} puis 100 g. L^{-1}) afin de mettre en avant l'influence de la concentration des germes sur la précipitation de l'hydroxyde de cobalt (II). L'ensemencement a été étudié à 25 °C, avec le même protocole décrit au paragraphe 4.3.1.1, en ajoutant les germes cristallins de $\beta-Co(OH)_2$ à la solution de cobalt avant l'introduction de NaOH. La solution est homogénéisée à l'aide d'un moteur d'agitation à axe central avec une plage de vitesse allant de 0 à 1000 $tr.min^{-1}$. Pour le suivi cinétique de la précipitation du cobalt (II), toutes les 4 minutes, pendant une heure, le pH est mesuré. Un échantillon de la solution est prélevé, filtré et dilué avec de l'acide nitrique à 2 % afin de stabiliser l'échantillon avant les analyses ICP.

4.3.2 Résultats expérimentaux

4.3.2.1 Influence de la présence et de l'absence d'oxygène dissous sur les rendements de récupération

Le contrôle du pH a pour but d'éviter une co-précipitation $Co(OH)_2$ et $Mn(OH)_2$. Les particules formées à pH = 8,3 sont de type $\alpha-Co(OH)_2$. En effet, cela revient au rapport molaire OH^-/Co^{2+} qui est de 1,6. Il est utile de rappeler que $\alpha-Co(OH)_2$ se forme en premier pour des raisons cinétiques et peut rester dans cet état métastable tant qu'aucun germe de $\beta-Co(OH)_2$ n'apparaît en solution. Cette transformation sera d'autant plus longue que les conditions d'équimolarité ne sont pas satisfaites. Ces résultats concordent avec des résultats de recherche portant sur l'influence du rapport molaire soude/cobalt sur le produit final obtenu [181]. En effet, il a été montré qu'un rapport molaire soude/cobalt inférieur à 2, ralentissait considérablement l'apparition de $\beta-Co(OH)_2$, tandis qu'un rapport supérieur ou égal à 2 donnait lieu à l'apparition rapide de $\beta-Co(OH)_2$. En milieu anoxique et non anoxique, les résultats sont quasiment identiques (Figure 4. 5) et la récupération du cobalt est de 94 %, sous forme de $\alpha-Co(OH)_2$.

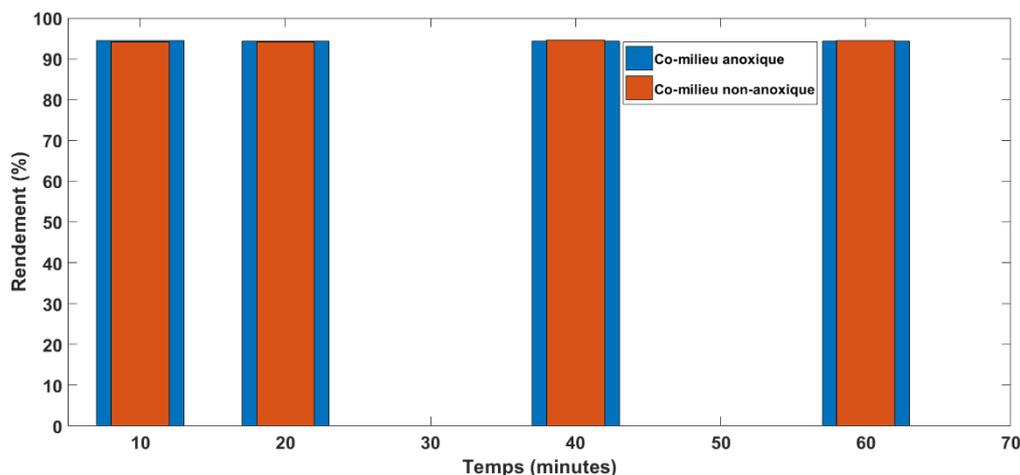


Figure 4. 5 Rendement de récupération du cobalt (II) à pH 8,3 avec /sans azote, en réacteur fermé

Par contre, il est intéressant de préciser que le maintien du pH à 8,3 permet de contrôler la sursaturation, qui reste assez faible, ne permettant pas la transition polymorphique vers la forme β -Co(OH)₂. Dans ces conditions, il ne peut y avoir de dissolution des particules de β -Co(OH)₂ et donc l'oxydation est ralentie. Cependant, des recherches ont montré que l'oxydation de α -Co(OH)₂ était différente de celle de β -Co(OH)₂ [181]. En effet, dans nos conditions de travail, le rapport molaire OH⁻/Co²⁺ est de 1,6, la transformation de α -en β -Co(OH)₂ est lente, de sorte que α -Co(OH)₂ reste plus longtemps en solution. L'oxydation qui s'ensuit commence à partir de α -Co(OH)₂, conduisant à la formation de [Co^{II}_{1-x} Co^{III}_x (OH)₂](SO₄²⁻)_x · nH₂O, un intermédiaire dans le processus d'oxydation. Lorsque le rapport molaire OH⁻/Co²⁺ est supérieur à 2, la transition polymorphique vers la forme β -Co(OH)₂ est rapide : la réaction d'oxydation commence avec β -Co(OH)₂ comme précurseur, et CoOOH est le produit d'oxydation [181]. Il semblerait alors possible d'envisager une séparation du manganèse par précipitation, tel que le prédisait les différentes simulations réalisées avec Visual Minteq 3.0. Réduire la quantité de soude utilisée présente un aspect économique assez intéressant, en diminuant les coûts. Néanmoins la quantité de cobalt récupérée n'est pas totale, autour de 94 % comme le montre la **Figure 4. 5**. Des expérimentations en présence de manganèse seront nécessaires afin de valider tous ces résultats.

4.3.2.2 Influence de l'ensemencement sur les rendements de récupération

Le suivi granulométrique des particules présenté à la **Figure 4. 6** a montré que le diamètre médian est d'environ 56 $\mu\text{m} \pm 2$. L'ajout de germes n'engendre pas la croissance des particules, avec un diamètre médian de 56 $\mu\text{m} \pm 4$ en ajoutant 50 g.L⁻¹ et 57 $\mu\text{m} \pm 4$ en ajoutant 100 g.L⁻¹ de germes. Ceci peut être expliqué par la nature des germes ajoutés. Les conditions de précipitation sont favorables à la formation de α -Co(OH)₂ et l'ajout de β -Co(OH)₂ ne permet pas une croissance des particules déjà formées ni même une nucléation secondaire, car les polymorphes formés ne sont pas de même nature.

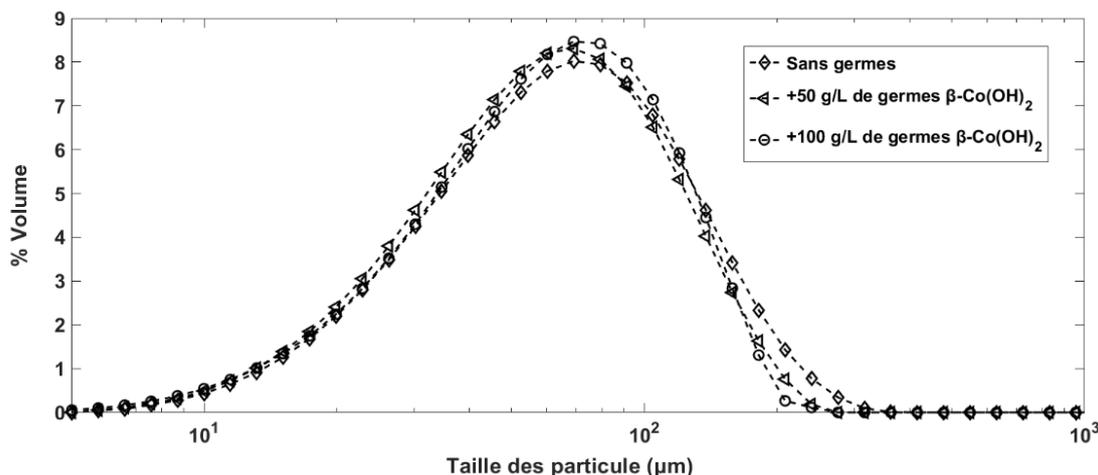


Figure 4. 6 Distribution de taille des particules avec/sans ensemencement

Etant donné que les germes se semblent pas induire d'effets sur la nucléation et la croissance des particules de Co(OH)_2 , leur présence ne peut avoir un effet sur le rendement en cobalt. En effet, 94 % de cobalt est sous forme de Co(OH)_2 avec et sans germes (Figure 4. 7).

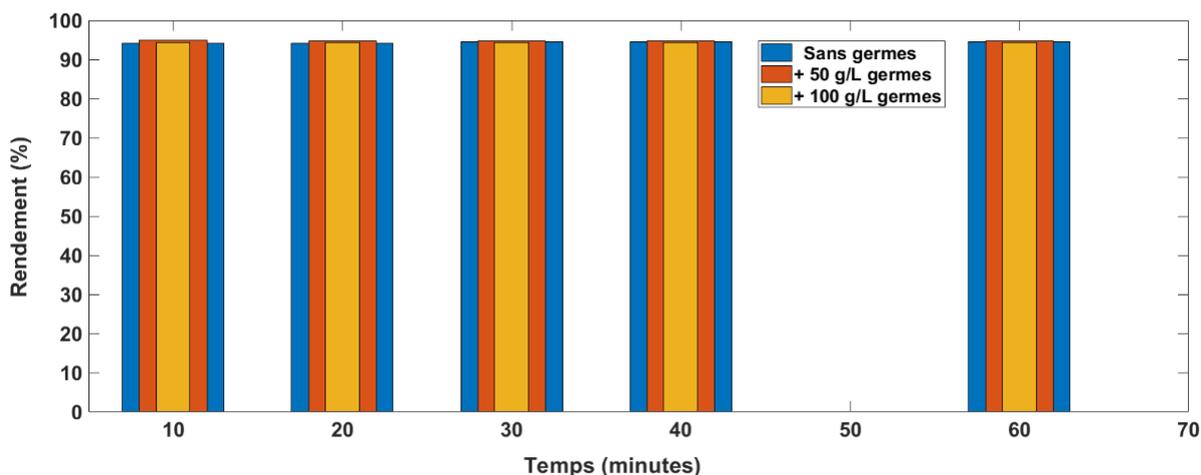


Figure 4. 7 Rendements en cobalt avec et sans germes à pH 8,3

4.4 Etude de la séparation cobalt /manganèse par précipitation

D'après les calculs effectués sous Visual Minteq 3.0, il apparaît que la séparation cobalt/manganèse repose sur le contrôle minutieux du pH. En effet, les résultats des simulations (Figure 4. 2, Figure 4. 3) ont montré qu'il était nécessaire de se placer à $\text{pH} < 8,4$ et dans des conditions de température bien spécifiques. En effet, l'hydroxyde de manganèse Mn(OH)_2 commence à précipiter à un pH de 8,4 à 25 °C, contre 7,4 à 70 °C, ce qui est très proche du pH de début de précipitation de Co(OH)_2 , et atteint une précipitation maximale de 99 % à un pH de 10 à des températures supérieures à 25 °C. Travailler à des températures élevées ne permet pas une récupération optimale du cobalt, car :

- l'oxydation de $\text{Co}(\text{OH})_2$ est alors bien plus rapide,
- la taille des particules obtenues est bien plus faible, ce qui rend la filtration assez difficile.

Ainsi, travailler à température ambiante semble être la solution la plus adaptée pour envisager la séparation des deux métaux. Dans un premier temps, la précipitation de ces deux éléments a été étudiée de manière individuelle en fonction du pH afin de pouvoir identifier la gamme de pH dans laquelle les deux hydroxydes métalliques précipitent simultanément et pouvoir la comparer avec les résultats issus des simulations. Par la suite, leur séparation a été étudiée dans plusieurs conditions expérimentales.

4.4.1 Essais de séparation du cobalt et du manganèse en régime discontinu

Afin de permettre une séparation optimale de ces ions métalliques, il est indispensable d'étudier la précipitation de l'hydroxyde de cobalt et de l'hydroxyde de manganèse seuls, séparément. En effet, les résultats obtenus permettront de déterminer les conditions de pH, de température, de temps de réaction nécessaires à une récupération totale et sélective du cobalt.

4.4.1.1 Mise en œuvre expérimentale

Le matériel et les réactifs utilisés pour l'étude de la séparation cobalt/manganèse restent identiques à 4.3.1, en ajoutant le réactif suivant :

- Solution de sulfate de manganèse (II), monohydraté $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, (99% extra pur, Acros Organics), $0,125 \text{ mol.L}^{-1}$

4.4.1.1.1 *Solution de cobalt et de manganèse seul*

La précipitation de $\text{Co}(\text{OH})_2$ à partir d'une solution contenant du Co^{2+} ($0,131 \text{ mol.L}^{-1}$, 250 mL) a lieu par introduction progressive de soude (1 mol.L^{-1}) de manière à atteindre un pH bien spécifique compris entre 7 et 11,5. Pour chaque pH atteint, la solution est prélevée, filtrée et diluée avec de l'acide nitrique à 2 % (vol.) afin de stabiliser l'échantillon avant les analyses ICP. Pour le manganèse ($0,125 \text{ mol.L}^{-1}$, 250 mL), le protocole expérimental reste le même et les pH atteints sont identiques afin de pouvoir comparer les deux campagnes d'expériences.

4.4.1.1.2 *Mélange de cobalt et de manganèse*

La solution de cobalt Co^{2+} ($0,131 \text{ mol.L}^{-1}$, 250 mL) et la solution de manganèse Mn^{2+} ($0,125 \text{ mol.L}^{-1}$, 250 mL) sont introduites dans le réacteur parfaitement agité à double enveloppe, dont la température est fixée à 25 °C. L'ajout de soude (1 mol.L^{-1}) se fait progressivement par l'emploi d'une pompe péristaltique.

Pour chaque pH atteint, un échantillon de la solution est prélevé, filtré et dilué (HNO_3 à 2 % en volume) afin de stabiliser l'échantillon avant les analyses ICP.

4.4.1.2 Résultats

4.4.1.2.1 *Solution de cobalt et de manganèse seul*

Le suivi de la concentration en cobalt dissous et en manganèse en solution (**Figure 4. 8**) montre que lorsque le pH atteint la valeur de $8,34 \pm 0,1$, l'hydroxyde de manganèse précipite à hauteur de 3 % contre 92 % pour l'hydroxyde de cobalt. Ces résultats sont en parfait accord avec les résultats obtenus par les simulations avec Visual Minteq 3.0 (4.2). En effet, d'après les simulations, la précipitation de $\text{Mn}(\text{OH})_2$ débute à $\text{pH} = 8,4$ et le rendement atteint près de 99 % à $\text{pH} = 10$.

Dans le cas actuel, 3 % de manganèse est sous forme de $\text{Mn}(\text{OH})_2$ à $\text{pH} = 8,3 \pm 0,1$ et 99 % à $\text{pH} = 10 \pm 0,1$, ce qui est prometteur.

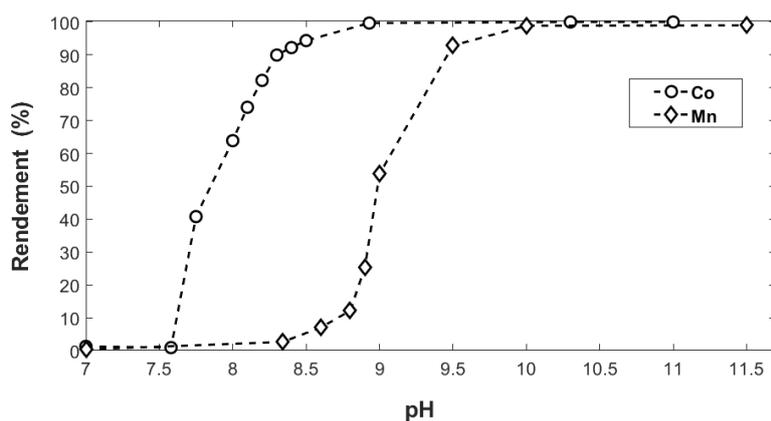


Figure 4. 8 Rendement en cobalt et en manganèse à différents pH

Il est donc nécessaire d'étudier la précipitation de $\text{Co}(\text{OH})_2$ et $\text{Mn}(\text{OH})_2$ dans un mélange cobalt Co^{2+} et manganèse Mn^{2+} en régime discontinu et dans différentes conditions opératoires.

4.4.1.2.2 *Mélange de cobalt et de manganèse*

Le mélange cobalt / manganèse a été étudié à 25 °C en milieu oxygéné. Le suivi de la concentration en cobalt Co^{2+} et en manganèse Mn^{2+} a été réalisé à différents pH, ce qui a permis de comparer l'influence du manganèse sur le taux de précipitation de l'hydroxyde de cobalt. Il apparaît sur la **Figure 4. 9** que l'hydroxyde de manganèse précipite à hauteur de 4 % à partir d'un pH de $7,6 \pm 0,1$ ainsi que l'hydroxyde de cobalt (12 %). Notons que le taux de précipitation correspond au rapport molaire d'hydroxyde métallique précipité, rapporté à la quantité d'ion métallique initialement introduite. Cette notion diffère

quelque peu de celle du rendement de récupération qui traduit la capacité du procédé à séparer Co^{2+} et Mn^{2+} par précipitation.

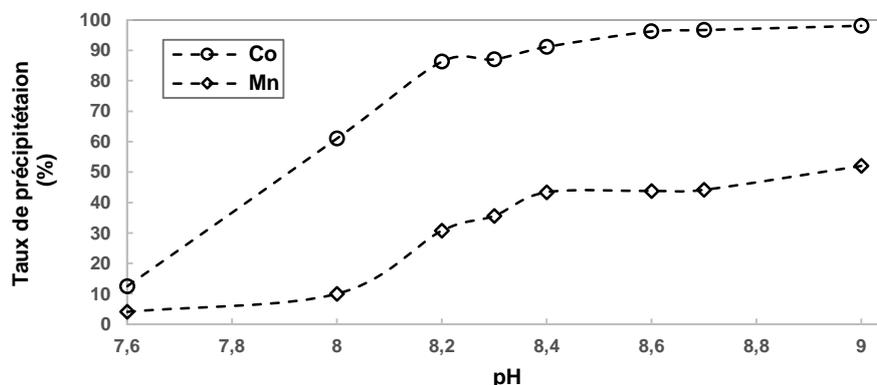


Figure 4. 9 Suivi de la précipitation du cobalt et du Mn en fonction du pH en régime discontinu

En comparant ces résultats expérimentaux à ceux issus des simulations, la formation de $\text{Mn}(\text{OH})_2$ devrait, thermodynamiquement, débiter à pH 8,4, ce qui a été effectivement vérifié lors du suivi expérimental de la précipitation de l'hydroxyde de manganèse seul. Il est possible que, localement dans le réacteur, au lieu d'introduction de la soude, le pH soit très élevé, ce qui entraîne la formation d'hydroxyde de manganèse, malgré l'homogénéisation du pH dans l'ensemble du réacteur, tel qu'il apparaît sur la **Figure 4. 10**.

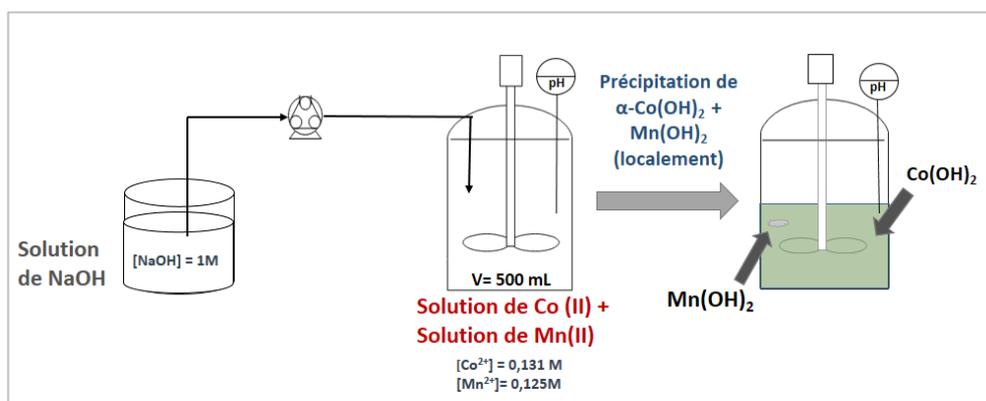


Figure 4. 10 Schéma explicatif de la précipitation locale de $\text{Mn}(\text{OH})_2$

Il se pourrait aussi que le manganèse soit entraîné avec le cobalt lors de la formation de $\text{Co}(\text{OH})_2$. Pour rappel, à $\text{pH} \approx 8$, la forme $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$ prédomine, ce polymorphe présente une surface d'échange assez grande. Ces conditions pourraient favoriser l'adsorption du manganèse, puis une co-précipitation à $\text{pH} > 8,4$. Enfin, à $\text{pH} = 8,3 \pm 0,1$, 92 % de cobalt (II) a précipité, contre 40 % de manganèse (II).

4.4.1.2.2.1 Evolution du taux de précipitation au cours du temps d'un mélange cobalt/manganèse

Afin de mettre en évidence ce phénomène d'adsorption, le suivi du taux de précipitation de l'hydroxyde de cobalt à pH = 8,3 a été réalisé au cours du temps et présenté à la **Figure 4. 11**. Ce suivi débute à partir du moment où le pH atteint la valeur de $8,3 \pm 0,1$. Des prélèvements sont effectués à $t = 0 ; 1,5 ; 3$ et 24 h. L'agitation de la suspension est maintenue et le pH reste stable. Il est à noter que le taux de précipitation relatif au cobalt est quasi-stable au cours du temps. D'une part, en se basant sur les résultats précédents (chapitre 3, **Figure 3. 6**), l'oxydation de Co(OH)_2 est lente à 25 °C, le rendement décroît très légèrement au cours du temps (0,2 % en 60 minutes). D'autre part, il est utile de noter que le milieu est riche en sulfate, de par l'apport en sels de cobalt et de manganèse, $[\text{SO}_4^{2-}] = 0,3 \text{ mol.L}^{-1}$. Il en résulte l'augmentation de la force ionique et la diminution de la solubilité de l'oxygène qui devrait réduire l'oxydation de Co(OH)_2 . Cependant, les résultats des expérimentations précédentes (**Figure 3. 6**) ont montré que $\beta\text{-Co(OH)}_2$ s'oxydait progressivement au cours du temps pour former CoOOH . Dans le cas actuel, les conditions de pH 8,3, ne sont pas favorables à la transition polymorphique de $\alpha\text{-Co(OH)}_2$ vers $\beta\text{-Co(OH)}_2$. La structure dite *hydrotalcite* de $\alpha\text{-Co(OH)}_2$ favorise l'insertion de sulfate au sein de ces couches lamellaires. L'intercalation se produit continuellement tant que la transition polymorphique n'a pas lieu. L'interface liquide /solide demeure chargée en sulfate, ce qui réduit la tension de surface et ralentit donc l'oxydation [182]. De ce fait les structures polymorphiques de $\alpha\text{-Co(OH)}_2$ et de $\beta\text{-Co(OH)}_2$ donnent lieu à un taux d'oxydation différent.

En ce qui concerne le manganèse, il peut être constaté que la quantité entraînée avec l'hydroxyde de cobalt (II) diminue au cours du temps, pour atteindre une valeur proche de 15 % au bout de 24h. Cette observation est cohérente et attendue car elle s'explique par le fait que le système tende vers l'équilibre thermodynamique.

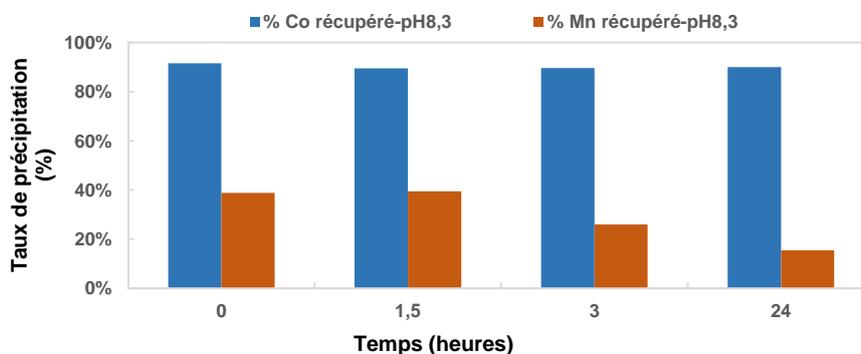


Figure 4. 11 Récupération du cobalt et du manganèse à pH 8,3 en fonction du temps

Deux hypothèses pourraient expliquer ce relargage observé du manganèse. La première serait liée à l'oxydation de $Mn(OH)_2$ en Mn_2O_3 ou Mn_3O_4 en fonction du pH du milieu. Si le mécanisme d'oxydation est similaire à celui du cobalt (dissolution-précipitation), alors le manganèse précipiterait sous forme d'hydroxyde puis s'oxyderait au cours du temps. Des recherches ont montré que la précipitation des hydroxydes de cobalt et de manganèse, en milieu oxygéné, donnait lieu à la formation d'un produit mixte selon la réaction suivante [183], [184]:



Cependant, cela reviendrait à dire que la précipitation de $Mn(OH)_2$ se produirait avant le pH de 8,4, ce qui est peu probable d'un point de vue thermodynamique. Afin d'écarter la piste d'oxydation du manganèse et de ce fait la co-précipitation, la précipitation du cobalt en présence de manganèse a été étudiée sous atmosphère inerte, aux pH identiques, Les résultats obtenus sont quasi-similaires qu'en milieu oxygéné (*Figure 4. 12*).

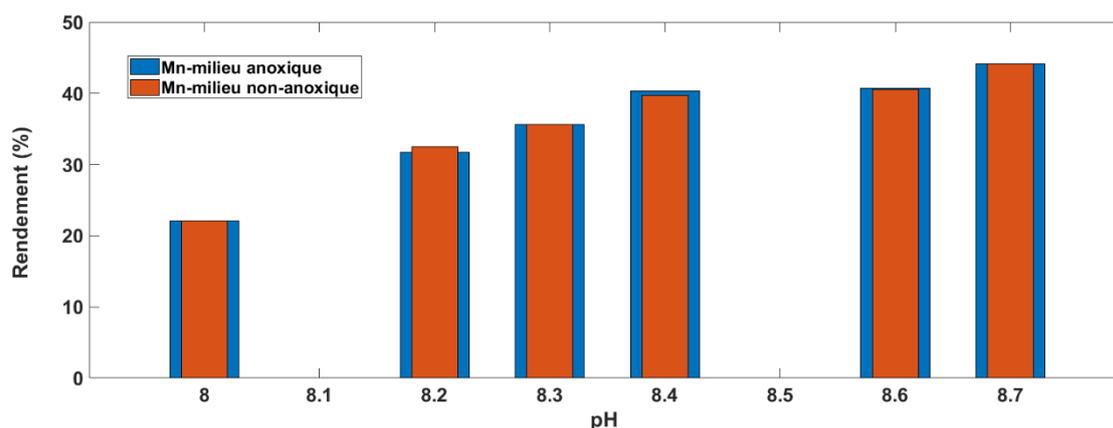


Figure 4. 12 Suivi du taux de précipitation du manganèse dans un mélange cobalt-manganèse à différents pH avec/sans N_2

Il apparaît que pour des pH croissants, le taux de précipitation du manganèse augmente, ce qui s'explique par la seconde hypothèse qui est l'adsorption du manganèse sur les particules de $Co(OH)_2$ lors de sa précipitation. En effet, à pH 7,5, il est peu probable que 20% de manganèse précipite en même temps que le cobalt (*Figure 4. 9*). En effet, en se basant sur la constante de solubilité du $Mn(OH)_2$ et sur les simulations (*Figure 4. 2*), la précipitation de l'hydroxyde de manganèse (II) débute à pH 8,3. De plus le suivi de la précipitation de $Mn(OH)_2$ seul en fonction du pH a donné les mêmes résultats que pour les simulations. Cependant, comme il a été expliqué précédemment, il est probable que localement le pH soit supérieur à 8,4, ce qui provoquerait la précipitation de 20% d'hydroxyde de manganèse. Par contre, la formation du produit mixte de cobalt et de manganèse nécessite de l'oxygène. Or les résultats obtenus en milieu anoxique indiquent un taux de précipitation de manganèse identique à celui dans un milieu oxygéné. Cela qui pourrait vouloir dire que la précipitation de $Mn(OH)_2$ a lieu localement, où 20% de

Chapitre 4. Etude de la précipitation de l'hydroxyde de cobalt (II) et de la séparation du cobalt /manganèse

manganèse précipite sous forme de $Mn(OH)_2$. Or, le suivi de la concentration en manganèse a montré qu'au bout de 24h, il y a relargage du manganèse. Ainsi, la quantité de manganèse croissante en solution s'explique par la redissolution lente de $Mn(OH)_2$

4.4.1.2.2 Etude de l'effet de dilution sur la récupération du cobalt et du manganèse

L'effet de dilution de la soude a été étudié afin de déterminer son impact sur le rendement de récupération du cobalt. En effet, comme le montre la **Figure 4. 13**, une concentration élevée en soude permet un taux de précipitation de $Co(OH)_2$ plus élevé dans la mesure où le volume en soude est réduit. En effet, le volume total réactionnel est plus faiblement augmenté, ce qui limite la quantité de cobalt dissous à l'issue de la réaction de précipitation.

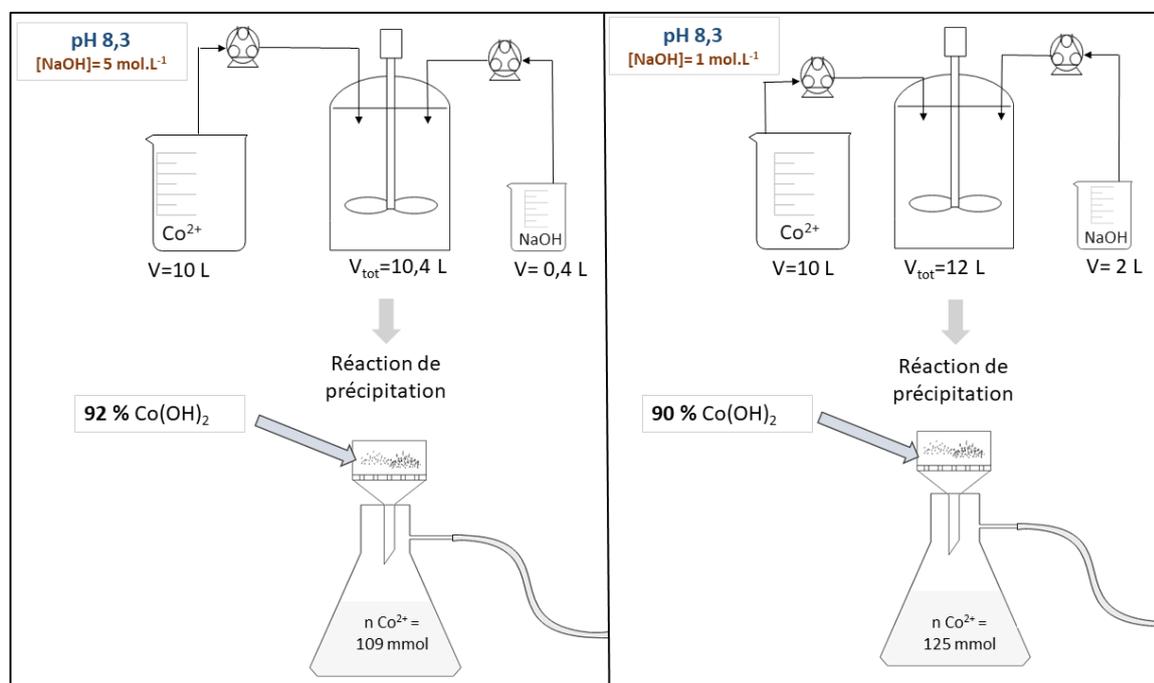


Figure 4. 13 Illustration de la différence en rendement en cobalt à différentes concentrations en NaOH

Quant au pH, celui-ci influence la charge de surface des particules formées, favorisant ou non l'adsorption du manganèse. Ainsi, la précipitation de l'hydroxyde de cobalt (II) en présence de manganèse par de la soude à 5 mol.L⁻¹ a été étudiée dans des conditions de pH identiques aux expérimentations précédentes. Les résultats obtenus sont présentés à la **Figure 4. 14**.

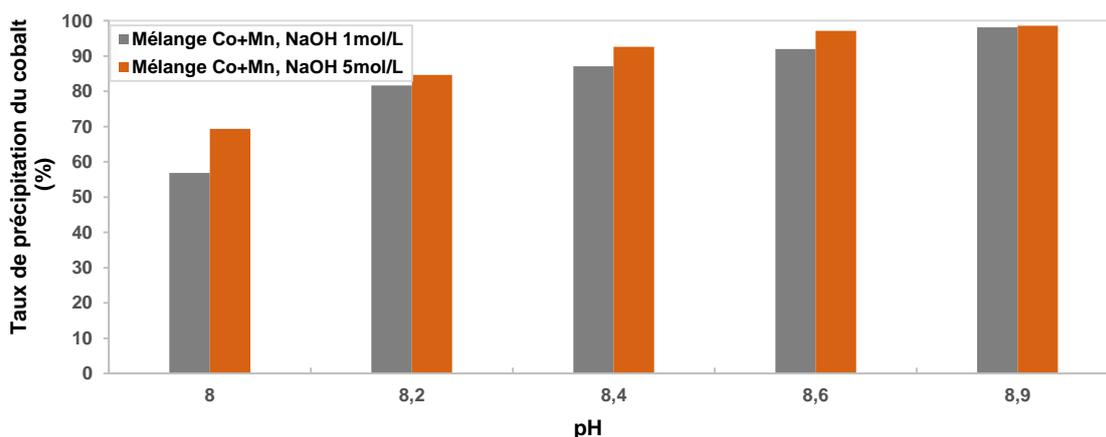


Figure 4. 14 Récupération du cobalt dans des conditions de concentration en NaOH différentes

Il apparait que la concentration en soude semble avoir un effet plutôt significatif sur la récupération du cobalt à $\text{pH} < 8,9$. En effet, comme le montre la **Figure 4. 14**, la précipitation de l'hydroxyde de cobalt (II) avec de la soude à 5 mol.L^{-1} augmente la récupération en cobalt de 12,5 % à $\text{pH} 8$. Par la suite, il peut être constaté que l'effet de dilution devient moins marqué pour des pH plus élevés. À $\text{pH} 8,6$, $97 \% \pm 5 \%$ de cobalt est sous forme de Co(OH)_2 . Ces résultats sont assez cohérents, car l'augmentation du pH engendre une récupération plus importante en cobalt, quelle que soit la concentration de l'agent précipitant. Changer la concentration en soude ne semble pas avoir d'influence sur l'entraînement du manganèse avec l'hydroxyde de cobalt. Le taux de précipitation de Co(OH)_2 semble identique en présence ou non de manganèse à hauteur de $92 \% \pm 4 \%$ à $\text{pH} 8,4$. En ce qui concerne le manganèse, l'évolution de la précipitation de l'hydroxyde de manganèse (II) a été ajoutée afin de comparer les résultats en présence et en absence de cobalt. Il apparait sur la **Figure 4. 15** que le manganèse aux pH compris entre 8 et 8,3 est entraîné avec le cobalt à hauteur de $23 \% \pm 4 \%$ et $33 \% \pm 6 \%$ respectivement et ce quel que soit la concentration de NaOH mise en jeu, contrairement au cobalt. De plus, il peut être constaté que dans ces conditions, le manganèse seul précipite à hauteur de seulement 2,6% à $\text{pH} 8,3$.

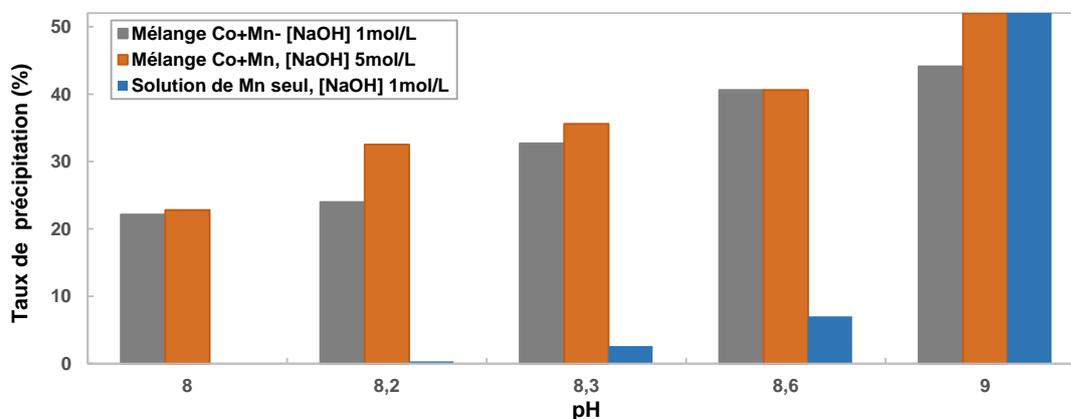


Figure 4. 15 Taux de précipitation du manganèse dans des conditions de concentration en NaOH différentes

Il demeure donc particulièrement difficile de séparer le cobalt du manganèse par précipitation des hydroxydes. Comme il a été mentionné précédemment, l'entraînement du manganèse avec la précipitation de l'hydroxyde de cobalt (II) pourrait être liée à plusieurs causes. En effet, la première serait la co-précipitation du manganèse avec le cobalt, tout particulièrement dans des zones où le pH serait localement supérieur à 8,3.

La seconde hypothèse serait liée à l'adsorption : le manganèse serait adsorbé à la surface des particules de Co(OH)_2 , il se désorberait ensuite très lentement pour tendre vers l'équilibre thermodynamique.

C'est pourquoi, des simulations ont été réalisées sur Visual Minteq dans les conditions de pH inférieur à 8,4. En s'intéressant de plus près aux complexes formés en solution, il apparaît que le manganèse est principalement sous forme soluble, le reste étant sous forme de complexes $\text{Mn}_2(\text{OH})^{3+}$. Ainsi, dans le cas actuel, une partie pourrait s'adsorber sur la surface de $\alpha\text{-Co(OH)}_2$. En effet, à pH 8,33 près de 20 % de manganèse est sous forme de complexe, ce qui concorde avec les résultats des expérimentations. Le système est proche de l'équilibre thermodynamique au bout de trois heures (**Figure 4. 11**) et correspond à environ 23 % de manganèse entraîné avec le cobalt. Le mécanisme consisterait en deux étapes, la première est de l'adsorption puis de l'incorporation au sein du réseau cristallin de Co(OH)_2 .

En somme, il n'est pas envisageable de séparer le cobalt du manganèse par précipitation aux hydroxydes. Il sera préférable d'opter pour une solution alternative qui permettrait de récupérer sélectivement le cobalt.

4.5 Méthodes alternatives de séparation du cobalt et du manganèse

Des méthodes de séparation et de récupération du cobalt en solution ont été étudiées et rapportées dans la littérature, potentiellement applicables aux lixiviats des batteries. Les principales méthodes comprennent l'extraction par solvant, la précipitation aux sulfures, l'échange d'ions, et la précipitation oxydante. Ces méthodes sont évaluées tant pour la purification des solutions de manganèse/cobalt que pour la récupération du cobalt à partir des solutions en termes de sélectivité, d'efficacité, de coût des réactifs et de qualité du produit.

4.5.1 Extraction par solvant

L'extraction liquide-liquide est une technologie permettant de séparer efficacement les métaux contenus dans les lixiviats. La récupération des métaux d'intérêt nécessite la mise en œuvre de procédés permettant un contrôle de la qualité des produits obtenus. L'extraction liquide-liquide permet de récupérer efficacement et sélectivement les métaux d'intérêt à condition de maîtriser la chimie de cette opération unitaire [185] . Le choix de l'extractant repose sur des critères spécifiques tels que la

séparation optimale des ions métalliques afin d'obtenir des produits de haute pureté commercialisable par la suite. De plus, les impacts environnementaux et économiques doivent être réduits au maximum. Ainsi, en fonction du milieu dans lequel l'extraction se fait, ammoniacal ou chlorure ou sulfaté, un extractant spécifique y est employé. Etant donné, que la solution lixiviante employée ici est de l'acide sulfurique [46], le lixiviat étudié est dans un milieu sulfaté. Des études comparatives de l'efficacité de séparation cobalt/manganèse ont été réalisées sur trois extractants : D2EHPA (acide di (2-éthylhexyl) phosphorique), PC 88A (2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester) et Cyanex 272-(Acide bis (2,4,4- trimethylpentyl) phosphinique).

4.5.1.1 Le Cyanex® 272

L'ordre d'extraction des métaux dans un milieu sulfaté avec du Cyanex® 272 est le suivant (pH₅₀ entre parenthèses) :

Zn (2,51) > Cu (4,13) > Mn (4,6) > Co (4,65) > Mg (5,59) > Ca (6,15) > Ni (6,58)

Il est à noter que le pH₅₀ correspond au pH pour lequel 50 % du métal initialement présent dans la phase aqueuse est extrait dans un ensemble de conditions opératoires [186]. Les valeurs de pH₅₀ suggèrent que le Cyanex® 272 est un mauvais extractant pour la séparation du cobalt et du manganèse. En effet, les courbes d'extraction du cobalt et du manganèse sont très proches. Les pH₅₀ du cobalt et du manganèse sont respectivement 4,65 et 4,6, d'où cette difficulté à les séparer par le Cyanex® 272.

Par contre, les valeurs de pH₅₀ suggèrent que le Cyanex® 272 est un bon extractant pour la séparation du cobalt (II) et du nickel (II), ainsi que le zinc à partir du manganèse, et enfin, le manganèse à partir du nickel. En effet, le Cyanex® 272 présente une bonne sélectivité par rapport au nickel ; avec pH₅₀ = 6,58 contre pH₅₀ = 4,65 pour le cobalt. C'est pour cela que cet extractant est largement employé dans la séparation de ces deux métaux. A titre d'exemples, dans le procédé industriel « The Bulong Nickel operation » (producteurs de cathodes) en Australie, la séparation manganèse, cobalt/ nickel en milieu sulfate se fait par extraction liquide/liquide avec du Cyanex® 272. Par la suite le cobalt est séparé du manganèse par précipitation aux sulfures [187]. Ce procédé a permis de récupérer le nickel métallique à 98,2 % et de procéder par la suite à l'électrodéposition pour produire une cathode. Concernant la solution de cobalt (II), 98,5% de cobalt est récupéré sous forme de produit pour le commercialiser par la suite. De plus, la purification d'une solution de sulfate de nickel contenant des impuretés telles que Co, Zn, Cu, Mn et Fe est également réalisée l'aide du Cyanex® 272 [188].

4.5.1.2 Le PC88A-(2-ethylhexyl phosphonic acid-mono-2-ethylhexyl ester)

Chapitre 4. Etude de la précipitation de l'hydroxyde de cobalt (II) et de la séparation du cobalt /manganèse

Les courbes d'extraction des métaux ont été étudiées dans les milieux sulfate et chlorure avec des ordres d'extraction différents selon les milieux [189]. Ainsi, en milieu sulfaté, l'ordre est le suivant (pH_{50} entre parenthèses) :

Fe(III) (0,15) > Zn (1,46) > Pb (3,05) > Cu (3,1) > Mn (3,15) > Cd (3,37) > Ca (3,48) > Fe (II) (3,5) > Co (3,55) > Mg (4,07) > Ni (4,85)

L'ordre d'extraction des métaux indique la possibilité de séparer le zinc du manganèse et le manganèse du nickel en milieu sulfate avec le PC 88A. Pour le cobalt, il est très difficile de pouvoir le séparer du manganèse, leurs courbes d'extraction sont très proches.

4.5.1.3 Le D2EHPA (acide di (2-éthylhexyl) phosphorique)

C'est l'agent d'extraction le plus approprié pour la séparation du manganèse du cobalt, et le plus largement employé pour récupérer efficacement et sélectivement le manganèse [190]. En se basant sur l'ordre d'extraction des métaux établies par diverses recherches [191], [192] et présenté comme suit :

Zn (1,71) ~Ca (1,72) > Mn (2,71) ~ Cu (2,8) > Co (3,7) ~ Ni (3,82) > Mg (4,3)

Il apparaît que le pH_{50} du cobalt ($pH_{50}=3,7$) est loin de celui du manganèse ($pH_{50}=2,71$), ce qui signifie une séparation optimale de ces deux métaux. Ces résultats corroborent différentes recherches [193],[191],[194]. L'emploi de D2EHPA est employé par plusieurs industries. A titre d'exemple, il est utilisé dans le projet industriel Kakanda de la République Démocratique du Congo. En effet, après l'étape de lixiviation et élimination du cuivre et du fer par extraction par solvant, le manganèse présent dans le lixiviat est récupéré à l'aide du D2EHPA avant l'électrolyse du cobalt [195],[196]. Le circuit pilote de manganèse SX comprend trois étapes d'extraction, une étape de lavage et deux étapes de stripping. Les différents extractants employés sont résumés sur le tableau ci-dessous :

Extractant	Résultats de l'extraction
D2EHPA	Séparation Co/Mn et récupération de Co par électrodéposition [195] Ordre d'extraction : Zn ~Ca > Mn ~ Cu > Co ~ Ni > Mg [194] Séparation optimale Co/Mn à pH 3 ; 23°C [191]
PC 88A	Fe(III) > Zn > Pb > Cu > Mn > Cd > Ca > Fe (II) > Co > Mg > Ni Mauvaise séparation cobalt/ manganèse
Cyanex® 272	Mauvaise séparation cobalt/manganèse [186] Bonne séparation cobalt/nickel ; Exemple industriel :The Bulong process [187],[197] Zn > Cu > Mn > Co > Mg > Ca > Ni

Tableau 4. 1 Résumé des différents extractants employés pour la séparation cobalt /manganèse

Ainsi, en se basant sur cette comparaison établie sur les courbes d'extraction des différents métaux, l'extraction du manganèse est préférentielle par rapport au cobalt. Néanmoins, la sélectivité du manganèse par rapport aux extractants PC88A et Cyanex® 272 est très faible pour être utilisée pour leur séparation. Dans le cas du D2EHPA, la séparation est bien meilleure avec un facteur de séparation maximal de $\beta_{Mn/Co} = 79,3$ à pH 4,45 [198]. Ainsi, l'ordre d'extraction du manganèse avec les trois extractants est le suivant : D2EHPA > PC88 > Cyanex® 272 [198].

4.5.2 Précipitation aux sulfures

Le sulfure de manganèse est très soluble, contrairement au sulfure de cobalt, ce qui permet une séparation aisée. Certaines industries telles que The Bulong Nickel operation en Australie (producteurs de cathodes) séparent le cobalt du manganèse de cette manière. Néanmoins, l'emploi de sulfures présente des inconvénients non négligeables d'un point de vue économique et environnemental. Par conséquent, les industriels se tournent vers des procédés alternatifs. A titre d'exemple, dans le procédé Murrin Murrin en Australie, la séparation cobalt/nickel se fait par extraction liquide/liquide en utilisant un mélange de Cyanex® 272 de tri-*n*-butylphosphate (TBP) afin d'extraire sélectivement le zinc (II) et le cobalt (II) du nickel (II). L'ajustement du pH se fait par le biais d'une solution ammoniacale [199]. Ce procédé permet de récupérer les métaux d'intérêt, néanmoins une partie du manganèse est précipitée avec du Ni et du Co, ce qui pourrait altérer la qualité des produits à base de cobalt.

4.5.3 Précipitation sélective à l'ammoniac/carbonate de manganèse Mn_2CO_3

Cette méthode est une bonne alternative à l'utilisation des sulfures pour la récupération de métaux d'intérêt. Elle consiste à faire précipiter le manganèse sous forme de carbonate Mn_2CO_3 tandis que l'ajout d'ammoniac va permettre de complexer le cobalt $[Co(NH_3)_6]^{2+}$. La récupération du cobalt se fait par opération chimique ou électrochimique. Au niveau industriel, CESL Nickel Laterite Process repose sur ce principe ainsi que le procédé INCO (3-8% de NH_3 , et 1-6% de CO_2) [190]. Ce procédé reste assez onéreux car il nécessite d'importantes quantités d'ammoniac, ce qui ne s'inscrit pas dans une démarche de procédé limitant l'impact sur l'environnement.

4.5.4 Précipitation oxydante du manganèse

La précipitation oxydante du manganèse sous forme d'oxydes insolubles, principalement le MnO_2 , a trouvé une large application pour l'élimination des impuretés de manganèse dans les circuits de traitement du Zn, du Co et du Ni. Le potentiel standard du couple Mn^{2+}/MnO_2 est de 1,224 V assimilant ainsi le dioxyde de manganèse (MnO_2) à un agent oxydant puissant. Un oxydant plus puissant est donc nécessaire pour oxyder le Mn(II) en MnO_2 . La précipitation oxydante constitue une alternative assez intéressante, sous réserve de se placer dans une gamme de pH et de potentiel spécifique à la précipitation

sélective de l'oxyhydroxyde de manganèse. Plusieurs types d'agents oxydants peuvent être employés tels que le l'ozone, SO_2/O_2 , le persulfate de potassium $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, l'hypochlorite (ClO^-) et le chlorate. Un brevet [190] propose de séparer le cobalt et le manganèse du nickel et du fer. En effet, en se plaçant dans une gamme de pH comprise entre 1 et 4, il est alors possible d'oxyder le manganèse et le cobalt indépendamment du nickel. De ce fait, la précipitation oxydante constitue une alternative assez intéressante, sous réserve de se placer dans une gamme de pH et de potentiel spécifique à la précipitation sélective de l'oxyde de manganèse. Pour une gamme de potentiel comprise entre 1,0 et 1,2 V (vs ESH) et un pH compris entre 1 et 3, le cobalt demeure à l'état Co^{2+} soluble tandis que la forme stable du manganèse est MnO_2 solide. En effet, dans le domaine de pH compris entre 3 et 4 et dans la même gamme de potentiel, le cobalt prédomine sous la forme $\text{Co}(\text{OH})_3$ ou $\text{Co}_2\text{O}_3, 3\text{H}_2\text{O}$ [46].

4.5.4.1 Construction du diagramme E-pH Co-Mn-H₂O

La précipitation sélective du manganèse repose sur un contrôle minutieux des conditions oxydantes. De ce fait, le diagramme E-pH a été construit à partir des équations de Pourbaix, [200] et en partant des concentrations en cobalt et manganèse utilisées dans cette thèse, à savoir $[\text{Mn}^{2+}] = 0,125 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{Co}^{2+}] = 0,131 \text{ mol.L}^{-1}$. Il apparaît sur le diagramme de la **Figure 4. 16** trois régions A, B, C où le cobalt et le manganèse ont des comportements différents :

Zone A - Lorsque le potentiel du système est entre -1,2 V et -0,3 V, Co^{2+} est réduit en Co, tandis que le Mn^{2+} reste stable en solution.

Zone B - Lorsque le pH est compris entre 7 et 8, le cobalt (II) précipite sous forme de $\text{Co}(\text{OH})_2$, il est donc séparé du manganèse car celui-ci reste en solution sous forme de Mn^{2+} pour des potentiels inférieurs à -0,3 V. Ces résultats corroborent parfaitement les calculs thermodynamiques réalisés avec Visual Minteq, dans lesquels seul le cobalt précipite sous forme d'hydroxyde dans cette gamme de pH. Quant au manganèse, il commence à précipiter à partir de pH 8,1, ce qui est cohérent avec les résultats des expérimentations pour le suivi du manganèse seul (**Figure 4. 8**) où à pH 8,3, seulement 3% de manganèse avait précipité. Quant aux résultats des simulations du mélange, d'après les calculs thermodynamiques, la précipitation de $\text{Mn}(\text{OH})_2$ débute à 8,3. Il est utile de noter que les calculs thermodynamiques prennent en compte plusieurs phénomènes physico-chimiques tels que la complexation. Il en résulte une légère différence entre les simulations et le diagramme E-pH. En effet, le pH de début de précipitation de $\text{Mn}(\text{OH})_2$ est de 8,1 contre 8,3 avec Visual Minteq ce qui fait varier quelque peu les résultats, mais se rapproche de la réalité.

Zone C : Dans un milieu acide, avec un pH inférieur à 3, en ajoutant un agent oxydant, il est possible d'oxyder Mn^{2+} et de le séparer de Co^{2+} en formant MnO_2 ou Mn_2O_3 . Dans ces conditions le cobalt reste

soluble en solution tant que le pH du milieu reste inférieur à 2,8, afin d'éviter l'oxydation en Co_3O_4 . Ces résultats sont en accord avec la littérature et les différentes recherches réalisées dans cette thématique.

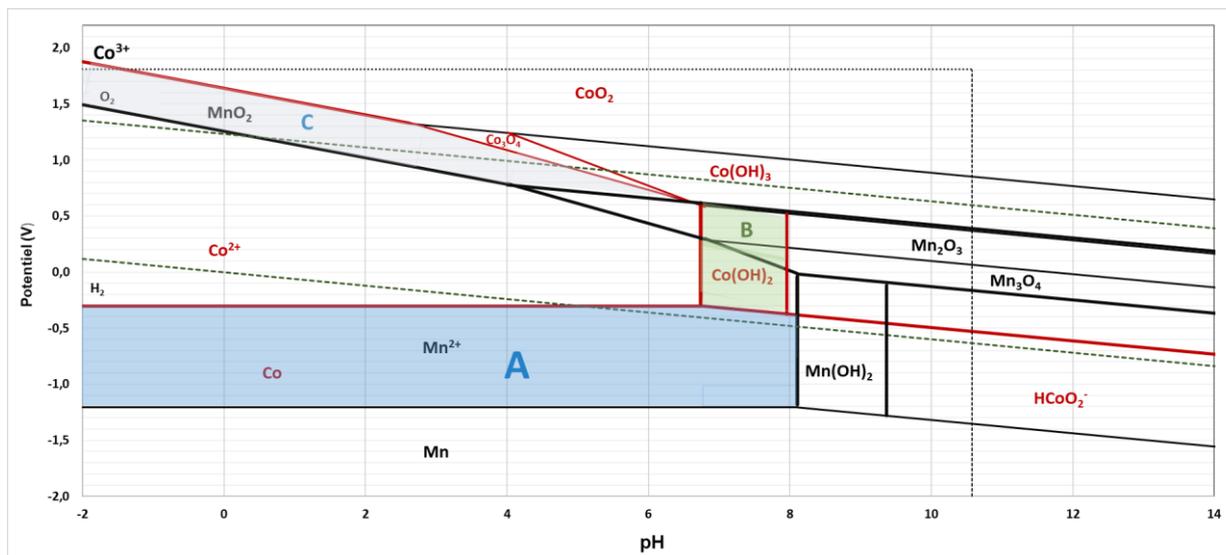


Figure 4. 16 Diagramme E-pH de Co-Mn-H₂O à 25°C avec $[\text{Mn}^{2+}] = 0,125 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{Co}^{2+}] = 0,131 \text{ mol.L}^{-1}$

4.5.4.2 Simulations de la précipitation oxydante du manganèse avec Visual Minteq 3.0

Des simulations avec Visual Minteq 3.0 ont été réalisées en prenant comme conditions initiales cette gamme de potentiel et de pH, dont les résultats sont présentés sur le **Tableau 4. 2**. Les résultats obtenus concordent avec la littérature. En ayant recours à l'hypochlorite ClO^- comme oxydant et en se plaçant dans une gamme de potentiel comprise entre 1,0 et 1,3 V (**Tableau 4. 2**), il apparaît que ces conditions favorisent la précipitation oxydante de la pyrolusite (MnO_2) à 100 % dans des conditions de pH très acides ($\text{pH} < 3$) et sont en parfait accord avec le digramme E-pH construit avec ces conditions opératoires.

Eh (mV)	MnO_2 (s) Rendement (%)	Mn(OH)_2 (s) Concentration (mol.L^{-1})	Co(OH)_3 (s) Concentration (mol.L^{-1})	Co(OH)_2 (s) Concentration (mol.L^{-1})
1100	34,6	0	0	0
1200	76,7	0	0	0
1300	100,0	0	0	0

Tableau 4. 2 Résultats de simulations de l'oxydation du manganèse avec Visual Minteq 3.0

4.5.4.3 Expérimentations : séparation cobalt/manganèse par précipitation oxydante

Ainsi, des expérimentations ont été réalisées afin d'oxyder le manganèse et de récupérer la solution contenant le cobalt. Dans un premier temps, l'oxydation a été réalisée en employant l'agent oxydant H_2O_2 , qui est plus respectueux de l'environnement et disponible sur le marché. Ainsi plusieurs essais ont été réalisés en faisant varier des paramètres opératoires tel que la température, le pH ou encore la durée de l'expérience. Par la suite, l'oxydation du manganèse a été étudiée par l'emploi d'hypochlorite de sodium dans diverses conditions opératoires.

4.5.4.3.1 *Précipitation oxydante du manganèse avec H_2O_2*

4.5.4.3.1.1 Mise en œuvre expérimentale

Les réactifs utilisés pour mener ces campagnes expérimentales sont les suivants :

- Solution de sulfate de cobalt (II) heptahydraté $CoSO_4 \cdot 7H_2O$, (99% extra pur, Acros Organics), $0,131 \text{ mol.L}^{-1}$,
- Solution de sulfate de manganèse (II), monohydraté $MnSO_4 \cdot H_2O$, (99% extra pur, Acros Organics), $0,125 \text{ mol.L}^{-1}$,
- Solution d'acide nitrique à 2% en volume ($> 68 \%$, certifié AR pour analyse, Fisher Scientific).
- Solution d'hydroxyde de sodium NaOH (99,3 %, VWR Chemicals), 1 mol.L^{-1} ,
- Peroxyde d'hydrogène H_2O_2 (30% (w/v), Fisher Scientific).

Le dispositif expérimental mis en œuvre est présenté à la **Figure 4. 17** et le matériel utilisé est le suivant :

- Thermocryostat (Julabo F32),
- pH mètre Mettler Toledo (Five Easy F20),
- Moteur d'agitation (IKA Eurostar 60 control)

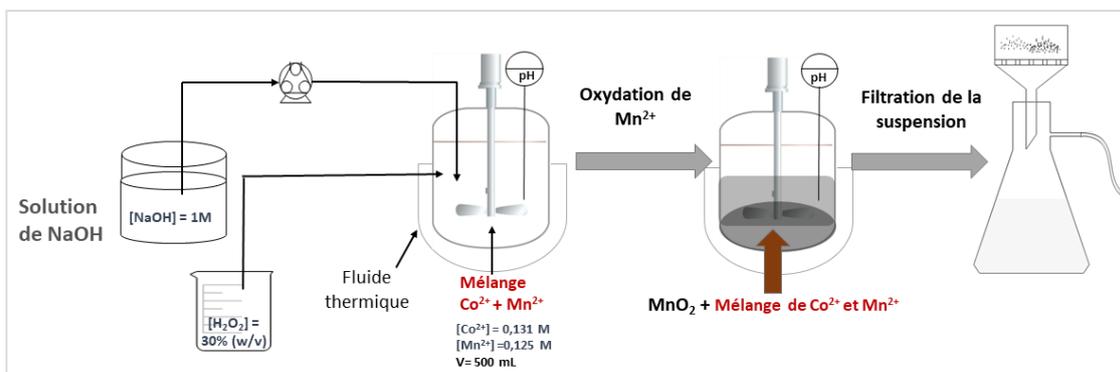
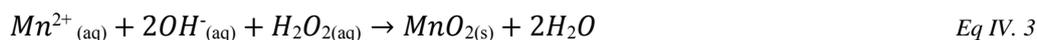


Figure 4. 17 Dispositif expérimental mis en jeu pour l'oxydation de Mn^{2+} avec H_2O_2

Chapitre 4. Etude de la précipitation de l'hydroxyde de cobalt (II) et de la séparation du cobalt /manganèse

Le protocole employé permettant d'étudier l'oxydation du manganèse (II) en présence de cobalt est détaillé au paragraphe ci-dessous.

La solution de cobalt ($0,131 \text{ mol.L}^{-1}$, 250 mL) et la solution de manganèse ($0,125 \text{ mol.L}^{-1}$, 250 mL) sont introduites dans le réacteur parfaitement agité à double enveloppe. Par la suite, la solution d'eau oxygénée H_2O_2 ($8,82 \text{ mol.L}^{-1}$, $7,1 \text{ mL}$) est ajoutée, ainsi que de la soude (1 mol.L^{-1}) afin d'obtenir le pH choisi. La réaction d'oxydo-réduction mise en jeu est la suivante :



La soude est ajoutée progressivement afin de ne pas dépasser un pH de 3. En effet, le diagramme E-pH (**Figure 4. 16**) montre qu'il est nécessaire de se placer dans une gamme acide et ce en veillant à ne pas dépasser un pH de 2,8 afin d'éviter l'oxydation du cobalt. En fonction du paramètre étudié, des prélèvements sont effectués tout au long de l'essai, à différents pH. La suspension est filtrée puis diluée à des fins d'analyses ICP ultérieures. Enfin, la suspension est filtrée, le gâteau est lavé puis séché à l'étuve, et pesé afin de valider le rendement obtenu.

4.5.4.3.1.2 Résultats

Le suivi de l'oxydation du manganèse a été réalisé à différentes températures, 30°C , 50°C et 80°C à $\text{pH} = 3 \pm 0,1$. Se placer à $\text{pH} \approx 3$ permettrait de favoriser uniquement l'oxydation du manganèse. La quantité de soude nécessaire est ajoutée, puis le pH est ajusté (Eq IV. 3). Les échantillons sont prélevés à l'issue d'une heure de précipitation afin d'analyser la quantité de cobalt et de manganèse restante en solution. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure ci-dessous :

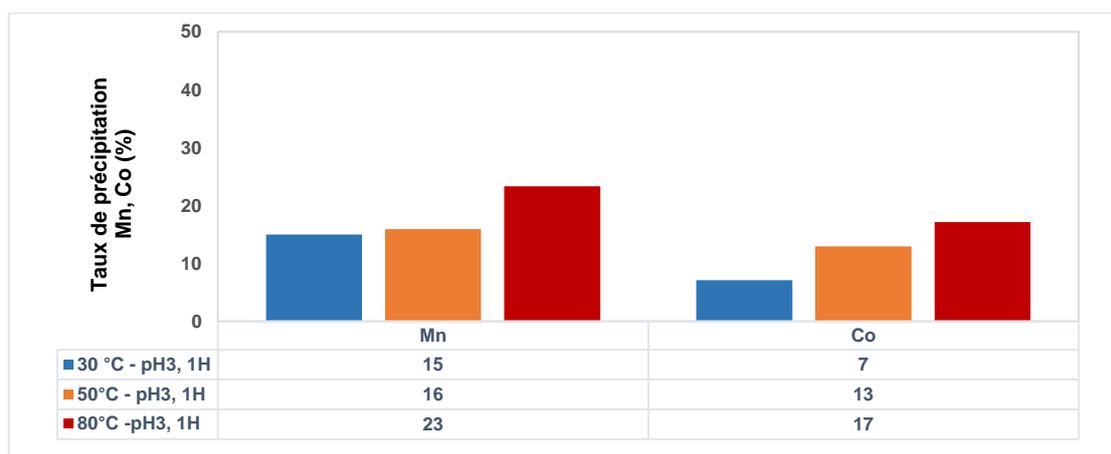
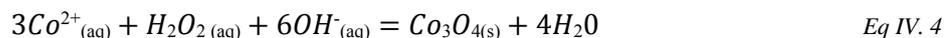


Figure 4. 18 Taux de précipitation du cobalt et du manganèse à différentes températures par précipitation oxydante à H_2O_2

Il semble que l'augmentation de la température ne présente pas d'effets significatifs sur l'oxydation du manganèse. En effet, le taux de précipitation reste assez faible, inférieur à 23 %, dans ces conditions. Seulement 20 % du manganèse précipite sous forme de MnO_2 , ce qui reste loin des objectifs établis. Cela revient à l'emploi de H_2O_2 comme agent oxydant, qui nécessite des conditions de pH basiques

(pH > 8) [201]. De plus, il peut être constaté que le cobalt est oxydé prématurément en Co_3O_4 selon la réaction suivante :



L'oxydation du cobalt (II) est plus importante à pH 3 à 80 °C, ce qui reste assez cohérent, étant donné que le cobalt s'oxyde à partir de pH ≈ 3 (**Figure 4. 16**) et que l'augmentation de la température accélère la réaction d'oxydation. Cependant, l'augmentation de la température a aussi pour effet d'accélérer la décomposition du peroxyde d'hydrogène au cours du temps [202], ce qui n'est pas favorable à l'oxydation du manganèse. De ce fait, un second paramètre a été étudié, il s'agit de faire varier le ratio molaire $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Mn}$ afin de déterminer la quantité de H_2O_2 optimale à la récupération sélective du manganèse. La **Figure 4. 19** montre le taux de précipitation obtenu en fonction du ratio molaire des réactifs à pH 3.

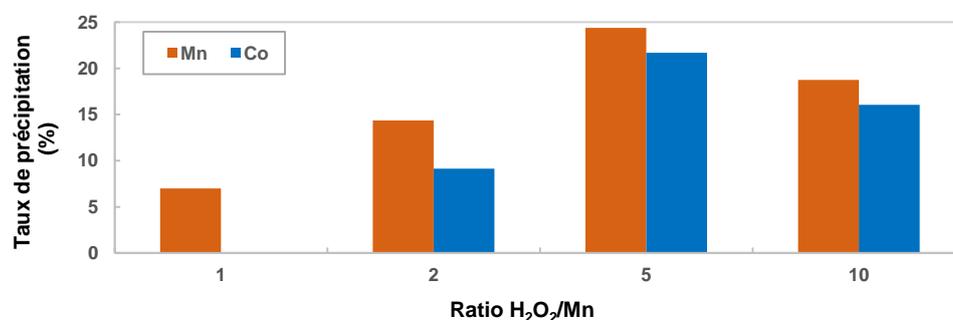


Figure 4. 19 Taux de précipitation en cobalt et manganèse en fonction du ratio $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Mn}$

Il apparaît que pour un ratio de $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Mn}]=1:1$, seulement 7 % du manganèse Mn^{2+} et 0 % de cobalt Co^{2+} est oxydé. En passant à 2:1, l'oxydation de Mn^{2+} en MnO_2 est près de 15 % et de 8 % pour l'oxydation de Co^{2+} en Co_3O_4 . Par contre, en passant à 5:1, environ 25 % de Mn^{2+} est oxydé et un peu plus de 20 % de Co^{2+} aussi, cela correspond au taux d'oxydation le plus élevé pour le manganèse. Par contre, un excès à 10:1 engendre une dissolution d'une partie de l'oxyde de manganèse. Ces résultats sont assez cohérents et attendus : un excès en H_2O_2 engendre l'oxydation du cobalt. Ces conditions de pH ne permettent pas une récupération optimale et sélective du manganèse. Le recours à d'autres agents tel que l'hypochlorite largement employé en industrie et devrait permettre une récupération optimale du manganèse.

4.5.4.3.2 Précipitation oxydante du manganèse avec NaOCl

4.5.4.3.2.1 Mise en œuvre expérimentale

Les réactifs utilisés sont identiques aux réactifs précédemment employés (4.5.4.3.1.1) à l'exception de l'agent oxydant qui est le suivant:

Chapitre 4. Etude de la précipitation de l'hydroxyde de cobalt (II) et de la séparation du cobalt /manganèse

- Hypochlorite de sodium (5% (w/v), Fisher),
- Acide sulfurique

Le dispositif expérimental est présenté à la **Figure 4. 20** et met en jeu le matériel suivant :

- Thermocryostat (Julabo F32),
- pH mètre Mettler Toledo (Five Easy F20),
- Moteur d'agitation (IKA Eurostar 60 control), pompe péristaltique.

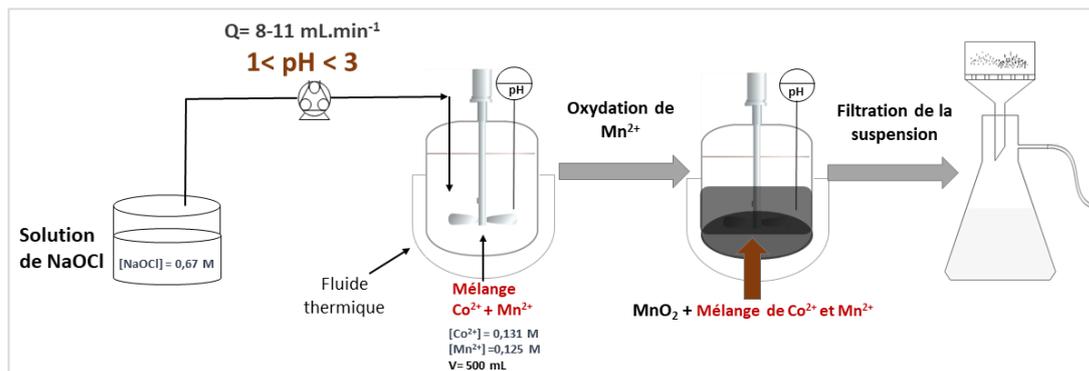


Figure 4. 20 Dispositif expérimental mis en jeu pour l'oxydation de Mn^{2+} avec NaOCl

La méthode de précipitation est la suivante :

Le protocole expérimental consiste à acidifier le mélange de cobalt ($0,131 \text{ mol.L}^{-1}$, 250 mL) et de manganèse ($0,125 \text{ mol.L}^{-1}$, 250 mL) et de rajouter progressivement NaOCl dans une gamme de pH acide ; $1 < \text{pH} < 3$. La quantité de NaOCl introduite est de 94 mL ($0,67 \text{ mol.L}^{-1}$), soit une quantité équimolaire au manganèse. Le débit d'ajout de NaOCl est compris entre 8 et 11 mL.min^{-1} .

La réaction d'oxydation est la suivante :



Différents prélèvements sont réalisés au cours du temps afin de doser la quantité de cobalt et de manganèse restante en solution. Ces résultats vont permettre d'identifier le temps nécessaire à l'oxydation totale du manganèse.

4.5.4.3.2.2 Résultats

La **Figure 4. 21** représente l'évolution du taux d'oxydation du manganèse et du cobalt en fonction du pH du milieu, lors de l'ajout de NaOCl.

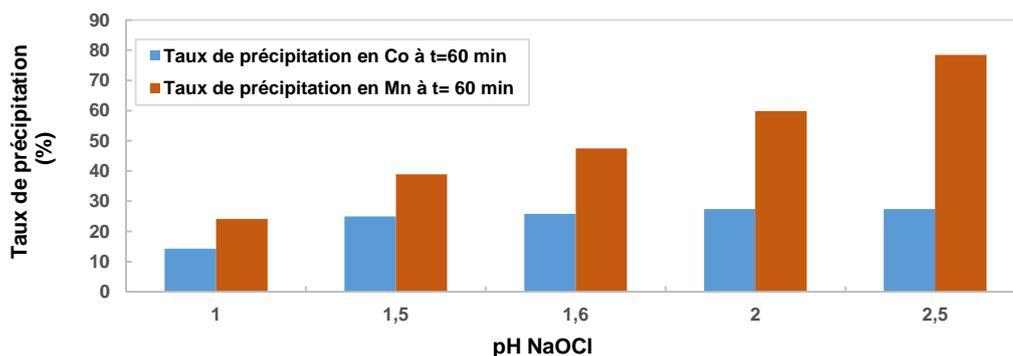


Figure 4. 21 Taux de précipitation en cobalt et manganèse à différents pH NaOCl

Il est à noter que le mélange cobalt / manganèse avant l'ajout de NaOCl présente un pH de $3,7 \pm 0,1$. En effet, l'introduction de l'hypochlorite de soude se fait de manière contrôlée dans une gamme de pH spécifique afin d'éviter l'oxydation du cobalt (II). Il apparaît que pour les valeurs de pH étudiées, l'oxydation du manganèse Mn^{2+} est accompagnée de celle du cobalt Co^{2+} . Comme il a été expliqué précédemment, les conditions de pH très acides ne sont pas favorables à l'oxydation de Co^{2+} en $Co(OH)_3$ par NaOCl. D'un point de vue thermodynamique, l'ajout de NaOCl dans une gamme de pH < 3 , devrait théoriquement oxyder seulement le manganèse (Figure 4. 16). Il peut être constaté que la quantité de cobalt entraînée est près de $25 \% \pm 2,5 \%$ à partir de pH $1,4 \pm 0,1$ à 60 minutes. L'oxydation du manganèse Mn^{2+} est favorisée en augmentant le pH. En effet, l'oxydation de Mn^{2+} atteint près de 80 % en se plaçant à pH $2,5 \pm 0,1$. Le Co^{2+} entraîné pourrait être expliqué par son adsorption sur la surface des particules d'oxyde de manganèse MnO_2 . Des recherches ont mis en évidence la capacité des différents oxydes de manganèse à retenir de nombreux métaux tels que le cobalt [203],[204]. En effet, le mécanisme dominant l'incorporation des métaux dans les oxydes de manganèse serait l'adsorption de ces ions métalliques sur les surfaces minérales, qui dépend fortement de facteurs cinétiques comme le temps de réaction, plutôt que par incorporation dans le réseau cristallin ou l'échange d'ions ou la substitution cationique du Mn dans le réseau minéral. De plus, l'adsorption du cobalt sur la surface des oxydes va dépendre du pH du milieu [205], ainsi que la composition chimique du milieu qui contrôlera le pouvoir adsorbant du MnO_2 [206]. Il est utile de rappeler que les oxydes métalliques dans les solutions aqueuses portent une charge de surface qui dépend du pH de la solution [207]. Il a été rapporté que la valeur du point de charge zéro (PZC) est de $2,8 \pm 0,3$ pour le dioxyde de manganèse. En d'autres termes, la surface du dioxyde de manganèse devrait être chargée positivement à un pH $< 2,8$ et négativement à un pH $> 2,8$ tel qu'il est illustré à la Figure 4. 22.

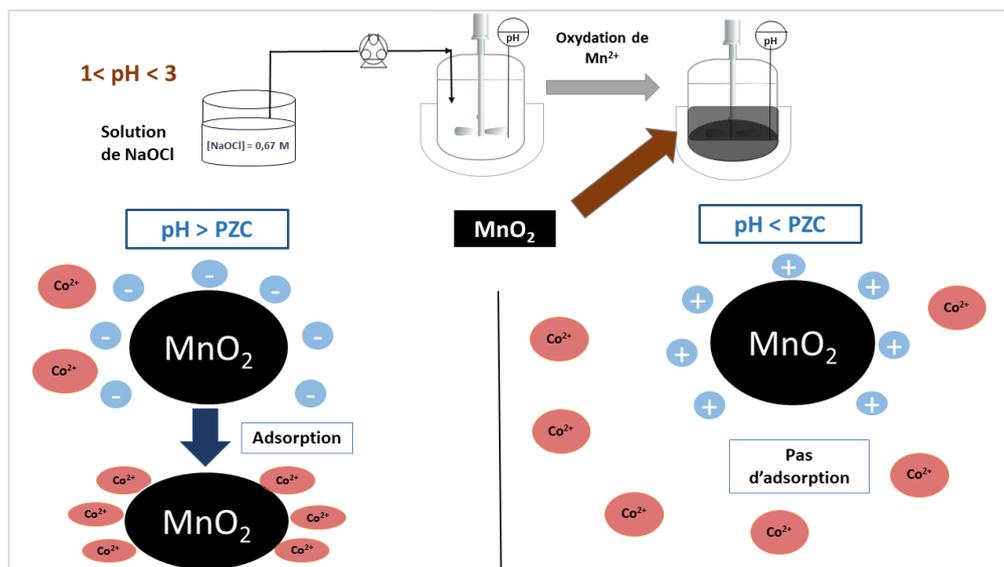


Figure 4. 22 Illustration de l'adsorption de Co^{2+} sur MnO_2 en fonction du pH du milieu

Par conséquent, l'adsorption des cations sera favorable à des valeurs de pH supérieures au PZC, tandis que l'adsorption des anions sera favorable à des valeurs de pH inférieures au PZC. De ce fait, l'adsorption du cobalt sur le dioxyde de manganèse peut être interprétée en termes de processus électrostatiques et chimiques. Dans le cas actuel, le mélange de cobalt et de manganèse est à pH 3,7. En dépit d'une bonne homogénéisation lors de l'ajout contrôlé de NaOCl, il se peut que localement le $\text{pH} > 3,7$ entraînant l'adsorption ponctuelle du cobalt sur la surface de l'oxyde de manganèse. Néanmoins, lors de l'oxydation du manganèse, il y a libération de protons qui acidifient progressivement le milieu (Eq IV. 5), ce qui pourrait avoir pour effet de charger positivement la surface de l'oxyde de manganèse et de ce fait favoriser la désorption du cobalt progressivement. C'est pour cette raison que le suivi de l'oxydation du manganèse Mn^{2+} a été étudiée à 60 minutes et à 180 minutes pour un pH d'ajout de NaOCl à 2. Le rendement en manganèse étant stable, le cobalt a été suivi au cours du temps. La **Figure 4. 23** représente l'évolution de la concentration en cobalt au cours du temps, ainsi que le pH associé. Il apparaît que lorsque l'hypochlorite est ajouté à pH 2, la quantité de cobalt entraînée est de 26 %, qui passe à 25 % à 60 minutes puis à 16 % à 180 minutes. Le système tend progressivement vers l'équilibre thermodynamique, la quantité de Co^{2+} entraînée se retrouve relarguée au cours du temps, jusqu'à obtenir 65 % en moins de cobalt retenu au bout de 180 minutes. D'après la littérature, une forte diminution de l'adsorption du cobalt à un $\text{pH} < 3$ tend à suggérer une adsorption de type contre-ion dans la double couche diffuse de dioxyde de manganèse [205]. De ce fait, la séparation du cobalt et du manganèse dépend de la cinétique de désorption du cobalt. L'oxydation du manganèse se fait rapidement (10 minutes) et de manière optimale (80 %).

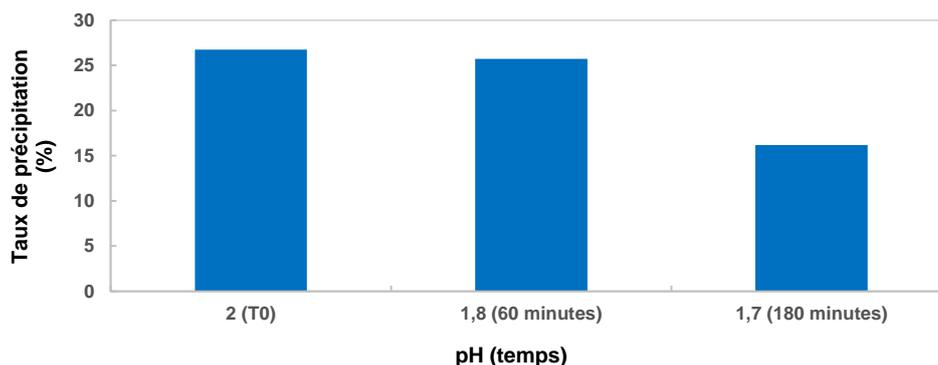


Figure 4. 23 Evolution du rendement en cobalt au cours du temps en fonction du pH

Néanmoins, la présence de cobalt à hauteur de 25 % rend cette séparation difficile dans ces conditions. Une cinétique de désorption longue > 180 minutes n'est pas très adéquate pour une application industrielle. Augmenter la température du milieu permettrait d'accélérer cette cinétique, à condition de ne pas dépasser 50°C (diagramme de Pourbaix-chapitre 3), car l'oxydation du cobalt serait avancée à des pH proches de l'oxydation du manganèse. Ainsi, il serait plus intéressant d'envisager une concentration plus importante en NaOCl, en maintenant les mêmes conditions opératoires : à savoir 25°C et dans une gamme de pH inférieur à 3. A cet effet, plusieurs travaux de recherches ainsi que différents industriels se tournent vers cette voie afin de séparer ces deux métaux. A titre d'exemple, l'entreprise Seido chemical industry, oxyde le manganèse avec de l'hypochlorite de sodium à $1,5 < \text{pH} < 2,5$ entre 25 °C et 50 °C [208].

4.6 Résumé du chapitre

Ce chapitre traite la précipitation de l'hydroxyde de cobalt (II) dans des conditions permettant la séparation du manganèse. Dans un premier temps, une étude a été réalisée sur une solution de cobalt (II) seul, les conditions opératoires ayant été établies sur la base des résultats obtenus avec les simulations effectuées avec Visual Minteq. En effet, les résultats des différentes simulations sur un lixiviat de batterie ont permis d'identifier les conditions de récupération optimale et sélective du cobalt (II). Travailler à $\text{pH} < 8,4$, permettrait théoriquement de récupérer uniquement le cobalt. De ce fait, des expérimentations ont été conduites dans ces conditions, les résultats ont montré que le manganèse était partiellement entraîné avec le cobalt à hauteur de 40 %. A partir de ces résultats, le champ d'investigation a été élargi afin de pallier à ce problème. Des hypothèses ont été émises concernant l'entraînement du manganèse lors de la formation de $\text{Co}(\text{OH})_2$; en fonction des résultats obtenus dans des conditions opératoires variées, l'adsorption du manganèse puis son incorporation au sein du réseau cristallin semble

Chapitre 4. Etude de la précipitation de l'hydroxyde de cobalt (II) et de la séparation du cobalt /manganèse

être l'explication se rapprochant le plus des expérimentations. Il a été constaté une désorption progressive du manganèse qui atteint 20 % au bout de 24 heures, en raison de l'équilibre thermodynamique vers lequel tend très lentement le système. De ce fait, il n'est pas envisageable de séparer le cobalt du manganèse par précipitation des hydroxydes. Il est préférable d'opter pour une solution alternative qui permettrait de récupérer sélectivement le cobalt. A cet effet, la précipitation oxydante a été étudiée avec l'emploi de deux agents oxydants, le peroxyde d'hydrogène et l'hypochlorite de sodium. Lorsque H_2O_2 est employé, l'oxydation du manganèse est partielle, 25 % Mn et 20 % Co pour un ratio molaire H_2O_2/Mn de 5:1. L'oxydation totale du manganèse nécessite des conditions basiques $pH > 6$. Cependant, ces conditions ne sont pas favorables à la séparation du cobalt, qui commence à s'oxyder à partir de $pH 3$. De ce fait, l'oxydation du manganèse Mn^{2+} a été étudiée en employant de l'hypochlorite de sodium dans une gamme de pH acide. Les résultats ont montré que contrôler l'ajout de $NaOCl$ à $pH 2,5$ permettait d'obtenir 80 % d'oxyde de manganèse mais aussi 25 % de cobalt entraîné. Cependant, l'oxydation du manganèse s'accompagne de l'acidification du milieu qui entraîne une désorption progressive du cobalt.

Ces résultats sont prometteurs, car il a été possible de tester la faisabilité de séparation cobalt/manganèse par une voie plus respectueuse de l'environnement à savoir H_2O_2 . Néanmoins, les résultats obtenus ne permettent pas d'envisager la séparation cobalt/manganèse. Le recours à $NaOCl$ est plus intéressant, où des résultats préliminaires sont assez prometteurs.

Chapitre 5. Etude de la précipitation de l'hydroxyde de cobalt (II) en réacteur continu et passage au réacteur à lit fluidisé

Table des matières du chapitre 5

Chapitre 5. Etude de la précipitation de l'hydroxyde de cobalt (II) en réacteur continu et passage au réacteur à lit fluidisé	125
5.1 Etude de la précipitation de l'hydroxyde de cobalt (II) en réacteur continu ...	127
5.1.1 Mise en œuvre expérimentale	128
5.1.1.1 Matériels et réactifs utilisés	128
5.1.1.2 Protocole expérimental	129
5.1.1.3 Calcul de l'effet de dilution	129
5.1.2 Résultats expérimentaux	130
5.1.2.1 Précipitation de l'hydroxyde de cobalt (II) pour un rapport molaire $n \text{ OH}^- / n \text{ Co}^{2+} = 2,1$	130
5.1.2.1.1 Influence sur le rendement en cobalt (II).....	130
5.1.2.1.2 Influence sur la granulométrie.....	131
5.1.2.2 Précipitation de l'hydroxyde de cobalt (II) pour un rapport molaire $n \text{ OH}^- / n \text{ Co}^{2+} < 2$	134
5.1.2.3 Etude de la précipitation de l'hydroxyde de cobalt (II) à pH 9	137
5.2 Etude de la précipitation de l'hydroxyde de cobalt (II) en réacteur à lit fluidisé	138
5.2.1 Principe de la fluidisation et hydrodynamique.....	138
5.2.1.1 Vitesse minimale de fluidisation	140
5.2.1.2 Vitesse terminale de chute des particules	142
5.2.1.3 Dimensionnement du décanteur (partie haute du réacteur)	145
5.2.2 Précipitation de l'hydroxyde de cobalt (II) en réacteur à lit fluidisé - Expérimentations.....	146
5.2.2.1 Mise en œuvre expérimentale.....	146
5.2.2.1.1 Matériel et réactifs utilisés.....	146
5.2.2.1.2 Protocole expérimental.....	148
5.2.3 Résultats	149
5.2.3.1 Cas 1 : Précipitation de β - $\text{Co}(\text{OH})_2$	149
5.2.3.2 Cas 2 : Précipitation de α - $\text{Co}(\text{OH})_2$	151
5.3 Résumé du chapitre	155

Dans les chapitres précédents, il a été présenté les différentes études qui ont été menées concernant la récupération du cobalt (II). La précipitation de l'hydroxyde de cobalt (II) a été approfondie en étudiant l'influence de plusieurs paramètres opératoires permettant d'aboutir aux résultats escomptés en termes de rendement, de sélectivité et en contrôlant le polymorphe formé. En se basant sur les calculs thermodynamiques ainsi que sur les expérimentations, plusieurs conclusions ont été tirées afin de permettre l'avancement des travaux. Dans le schéma du procédé présenté, la précipitation du cobalt (II) ne nécessite pas de travailler à température élevée, ni même d'employer un agent précipitant coûteux. La précipitation de l'hydroxyde de cobalt (II) à 25°C permet d'aboutir à un rendement de plus de 99,8%, ce qui est très prometteur, d'autant plus, que les particules obtenues offrent une bonne filtrabilité. Concernant la sélectivité, dans le schéma du procédé proposé, la séparation du cobalt et du nickel est réalisée par extraction liquide/liquide et permet d'obtenir le cobalt et le manganèse d'un côté et le nickel et le lithium de l'autre. De ce fait, la séparation cobalt/manganèse a été étudiée. La précipitation ne permet pas une récupération sélective du cobalt, car le manganèse y est entraîné. A partir de cela, la séparation par oxydation a été étudiée. L'hypochlorite de sodium est largement employé en industrie et permet d'aboutir à une séparation totale. Les expérimentations ont mis en évidence le phénomène d'adsorption du cobalt sur les particules de MnO_2 , la cinétique de désorption est favorisée dans un milieu très acide, mais reste assez longue. Néanmoins, ces résultats sont prometteurs, et permettent d'envisager la suite des travaux. En effet, dans ce chapitre, l'étude est portée uniquement sur la récupération du cobalt et à son optimisation. Les conditions opératoires optimales préalablement déterminées en régime discontinu, constituent un point de départ pour la précipitation en continu et pour le reste des travaux. En fonction des résultats obtenus, il sera alors possible d'envisager le procédé en ayant recours à la précipitation en réacteur à forte densité de solide tel que le réacteur à lit fluidisé.

5.1 Etude de la précipitation de l'hydroxyde de cobalt (II) en réacteur continu

La précipitation du $Co(OH)_2$ a d'abord été étudiée en régime discontinu afin de déterminer les paramètres opératoires permettant d'atteindre les objectifs établis. En effet, il a été conclu de travailler à 25°C, afin de ralentir l'oxydation du $Co(OH)_2$. De plus, cette température a été choisie aussi sur la base des différentes opérations unitaires qui ont lieu avec la récupération du cobalt (II), à savoir l'extraction liquide/liquide et la séparation du cobalt du manganèse. Le second paramètre qui a été étudié est le temps de réaction : il suffit de quelques minutes pour que le cobalt précipite à plus de 99,9%. Cependant, la transition polymorphique est légèrement plus longue (environ 20 minutes). Néanmoins,

le produit obtenu est stable et n'évolue pas au cours du temps. La filtration se faisant dans la journée, l'oxydation ne constitue pas un problème pour le rendement en cobalt ni même pour la stabilité de la poudre obtenue. Cependant, afin de se rapprocher au mieux des conditions industrielles et pour optimiser le procédé, il est nécessaire d'étudier la précipitation de l'hydroxyde de cobalt (II) en continu afin de déterminer la plage de pH optimale permettant de récupérer la totalité du cobalt et d'obtenir une bonne filtrabilité du précipité. La qualité granulométrique des particules obtenues est primordiale pour une utilisation ultérieure du cobalt. De ce fait, en fonction des résultats obtenus en régime continu, la précipitation de l'hydroxyde de cobalt (II) sera aussi envisagée en réacteur à forte densité de solide. En effet, le réacteur à lit fluidisé devrait garantir une granulométrie plus importante et donc une meilleure filtrabilité, ce qui représente l'une des conditions principales de cette étude. Ainsi, l'étude a été réalisée sur une plage de pH allant de 8 à 12 afin de déterminer le pH optimal, dont le contrôle est primordial car il conditionnera la précipitation en réacteur à lit fluidisé.

5.1.1 Mise en œuvre expérimentale

5.1.1.1 Matériels et réactifs utilisés

Pour réaliser la précipitation de l'hydroxyde de cobalt, les réactifs suivants sont utilisés :

- Solution d'hydroxyde de sodium NaOH, (99,3 %, Fisher Scientific), 2 mol.L^{-1}
- Solution de sulfate de cobalt (II) heptahydraté $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, (99% extra pur, Acros Organics), $0,131 \text{ mol.L}^{-1}$
- Solution d'acide nitrique à 2% en volume (> 68 %, certifié AR pour analyse, Fisher Chemical).

La **Figure 5. 1** montre le dispositif expérimental mis en œuvre. Le matériel utilisé est le suivant :

- Réacteur agité à double enveloppe de 1L,
- Thermocryostat (Julabo F32),
- pH mètre Mettler Toledo (Five Easy F20),
- Système de filtration Büchner,
- Filtre de porosité 0,45 ou 0,22 μm ,
- 3 pompes péristaltiques,
- Moteur d'agitation (IKA Eurostar 60 control)

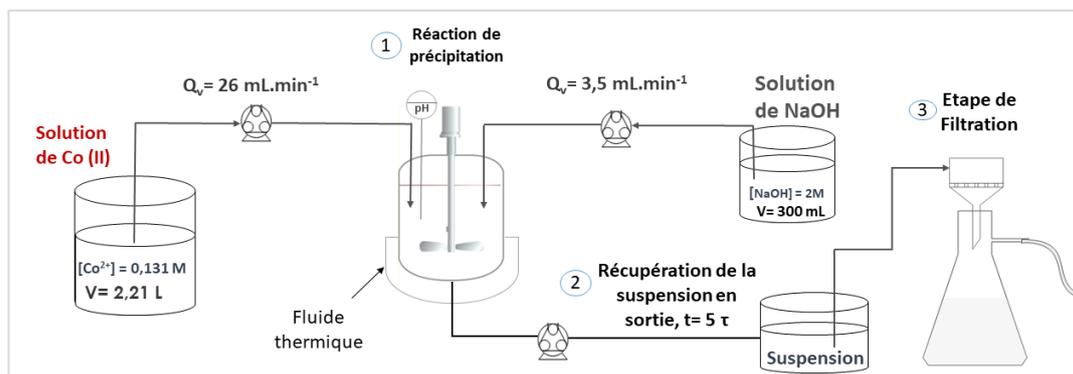


Figure 5. 1 Dispositif mis en place en régime continu, pH 12

5.1.1.2 Protocole expérimental

La solution de cobalt ($0,131 \text{ mol. L}^{-1}$) est introduite dans le réacteur parfaitement agité à double enveloppe par l'emploi d'une pompe péristaltique. Le débit varie en fonction du pH souhaité dans le réacteur. La soude employée (2 mol.L^{-1}) est introduite avec un débit de $3,5 \text{ mL.min}^{-1}$. Elle présente une concentration deux fois plus élevée que celle utilisée lors des essais réalisés en batch afin de diminuer l'effet de dilution. Une fois que le volume du réacteur (500 mL) est atteint, la pompe de soutirage est mise en marche, ce qui permet de maintenir un niveau constant tout au long de l'expérience. Des prélèvements en sortie sont réalisés toutes les 10 minutes pour des analyses ICP ultérieures. Les différents débits sont présentés sur le tableau ci-dessous :

pH	Débit de Co (mL.min^{-1})	Débit de NaOH (mL.min^{-1})	Temps de passage, τ (min)	Rapport molaire $\frac{n_{\text{OH}^-}}{n_{\text{Co}^{2+}}}$
8,2	50	3,5	9	1,0
8,3	49	3,5	9,5	1,1
8,4	46	3,5	10	1,2
8,7	42	3,5	11	1,3
9,4	34	3,5	13	1,6
12,3	26	3,5	17	2,1

Tableau 5. 1 Conditions opératoires en milieu continu

La variation du débit d'introduction du cobalt a pour objectif d'étudier l'impact des rapports molaires du cobalt et de la soude $\frac{n_{\text{OH}^-}}{n_{\text{Co}^{2+}}}$ sur la récupération du cobalt.

5.1.1.3 Calcul de l'effet de dilution

Pour des débits d'alimentation fixés à $26 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ pour la solution de cobalt et à $3,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ pour la solution de NaOH ($2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), la soude employée est à $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ afin d'éviter un effet de dilution trop important.

La concentration en cobalt après mélange sans réaction s'écrit de la manière suivante :

$$[\text{Co}^{2+}]_{\text{dilué}} = \frac{Q_{v,\text{Co}} [\text{Co}^{2+}]_e}{Q_{v,\text{Co}} + Q_{v,\text{NaOH}}} \quad \text{Eq V. 1}$$

$[\text{Co}^{2+}]_e$: Concentration en cobalt à l'entrée ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

$Q_{v,\text{Co}}$: Débit volumique en cobalt ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)

$Q_{v,\text{NaOH}}$: Débit volumique en NaOH ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)

La concentration en cobalt après mélange sans réaction s'élève à $0,115 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, soit une perte de 12 % contre 21,3 % en employant de la soude à $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

5.1.2 Résultats expérimentaux

5.1.2.1 Précipitation de l'hydroxyde de cobalt (II) pour un rapport molaire $\frac{n_{\text{OH}^-}}{n_{\text{Co}^{2+}}} = 2,1$

5.1.2.1.1 *Influence sur le rendement en cobalt (II)*

L'étude a d'abord été réalisée pour un rapport molaire de 2,1, qui correspond à un excès en soude de 5 %. En se plaçant dans ces conditions, le pH du milieu est relativement élevé $\text{pH} = 12,3$. Le régime permanent est atteint au bout de 5 temps de passage (5τ) soit 85 minutes. Il apparaît sur la **Figure 5. 2**, que la totalité du cobalt est sous forme de $\text{Co}(\text{OH})_2$, quel que soit le temps de réaction. La précipitation de l'hydroxyde de cobalt (II) est totale en l'espace de 30 minutes, ce qui est en accord avec les résultats obtenus en réacteur fermé (chapitre 3). En effet, le maintien du pH à 12,3 garantit une récupération totale du cobalt, car la transition polymorphique se fait assez rapidement (entre 15 et 30 minutes) et aboutit à la formation de $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ à $t = 30$ minutes. Le rendement est proche de 100 % et stable au cours du temps. La quantité de $\text{Co}(\text{OH})_2$ produite à la sortie du réacteur en régime permanent est de $12 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de $\text{Co}(\text{OH})_2$. Néanmoins, les particules de $\text{Co}(\text{OH})_2$ s'oxydent progressivement au cours du temps, l'oxydation de $\text{Co}(\text{OH})_2$ est d'autant plus favorisée dans des conditions de pH élevées. La sursaturation étant très importante lors de la précipitation, elle donne lieu à la formation de particules de petites tailles $d_{50} = 14 \mu\text{m} \pm 1 \mu\text{m}$ lorsque le régime permanent est atteint (**Figure 5. 3**). Il est probable que la petite taille des particules favorise leur oxydation, en raison de l'augmentation de la surface d'échange solide /

liquide. En effet, Il est utile de rappeler que l'oxydation se produit par un mécanisme de dissolution-précipitation. Lorsque les particules ont une taille inférieure à 30 μm , elles sont plus enclines à se dissoudre pour précipiter sous forme oxydée (chapitre 3 et 4). Afin de ralentir cette oxydation, des expérimentations similaires ont été conduites, en ensemençant à $100\text{g}_{\text{solide}}\cdot\text{L}^{-1}$ de $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ afin de favoriser la croissance et limiter la nucléation.

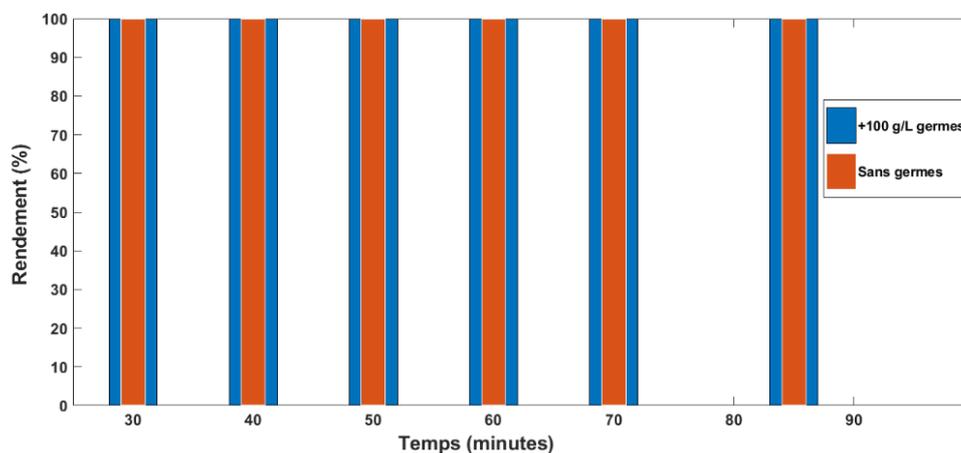


Figure 5. 2 Rendement en cobalt avec et sans ensemencement à pH 12,3, en régime continu

5.1.2.1.2 Influence sur la granulométrie

En régime discontinu, l'ajout de germes a permis de ralentir l'oxydation de $\text{Co}(\text{OH})_2$ en maintenant une sursaturation faible au cours du temps, ce qui favorise la croissance et limite l'oxydation partielle des particules. En régime continu, en se basant sur les distributions de taille des particules en volume, l'ajout de germes ne semble pas avoir d'effet sur la croissance. Le diamètre de coupure en présence de germes est de $d_{50}=12\ \mu\text{m} \pm 4\ \mu\text{m}$ contre $d_{50}=14\ \mu\text{m} \pm 1\ \mu\text{m}$ en absence de germes. Cela s'explique par le pH qui est maintenu élevé lors de l'ajout des réactifs dans le réacteur et qui favorise une nucléation plus importante. En ajoutant continuellement les réactifs, les particules qui se forment sont de petites tailles, les particules sont certainement « chargées » et donc se repoussent. Ces conditions ne sont pas favorables à l'agglomération. Cependant, il apparaît sur la **Figure 5. 3** que le nombre de fines est légèrement plus important en présence de germes. Afin de quantifier cette observation, il serait plus intéressant de passer à la distribution de taille en nombre.

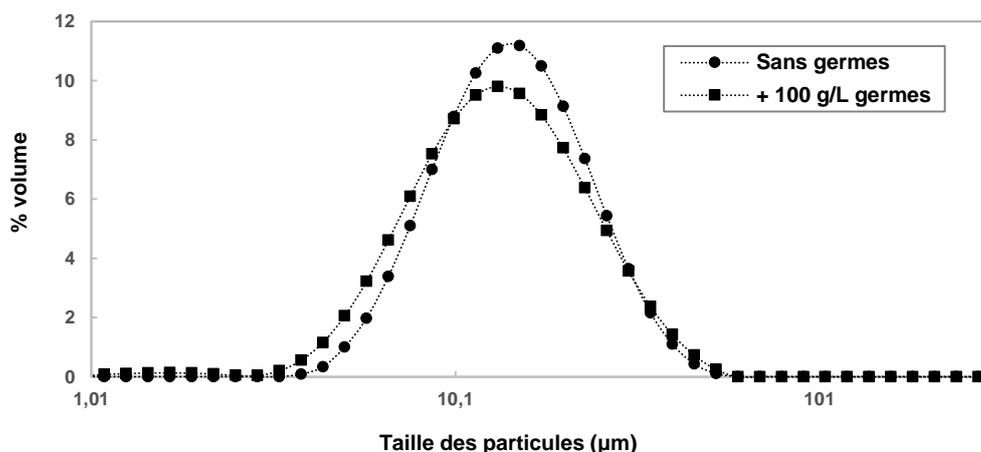


Figure 5. 3 Distribution de taille des particules Co(OH)_2 avec et sans ensemencement

La distribution de taille des particules en volume a mis en évidence l'effet non concluant des germes sur le grossissement des particules. Le diamètre médian n'ayant pas beaucoup changé ($d_{50} \approx 13 \mu\text{m}$) ne permet pas d'obtenir des tailles plus importantes et donc ne peut influencer sur la filtrabilité. Cependant, il est plus intéressant d'analyser la distribution en nombre des particules Co(OH)_2 en présence et en absence de germes. Les résultats en réacteur fermé (chapitre 3) ont montré que l'ensemencement avait pour effet de limiter la nucléation, ce qui ralentit l'oxydation progressive de Co(OH)_2 , à savoir le mécanisme de dissolution précipitation. De ce fait, la distribution en nombre des particules de Co(OH)_2 avec et sans germes est présentée sur la **Figure 5. 4**. Il apparaît que le nombre de fines particules est plus important en présence de germes. La nucléation étant très forte, les particules formées sont de petites tailles, elles s'oxydent plus facilement en Co(OH)_3 , ce qui engendre la décroissance d'un nombre de particules de Co(OH)_2 . Par contre, l'apport en germes empêche les particules de se dissoudre, la nucléation est moins marquée, car elle est consommée par les germes apportés. De ce fait, le calcul des vitesses de nucléation et de croissance permettrait de quantifier ces explications. La différence n'étant pas significative, c'est la raison pour laquelle les diamètres de coupure sont proches.

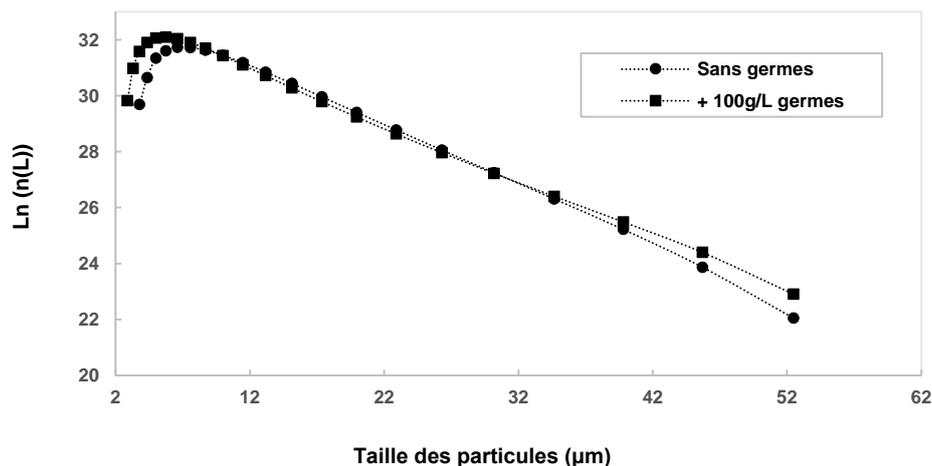


Figure 5. 4 Distribution de taille des particules en nombre avec et sans germes

Néanmoins, une sursaturation très importante augmente les cinétiques de nucléation. En effet, le maintien de ce pH favorise considérablement l'accroissement du nombre de fines. La distribution de taille des particules présentée sur la **Figure 5. 3** indique que le diamètre de coupure avec ensemencement est de $d_{50} = 13 \mu\text{m} \pm 2 \mu\text{m}$ et le diamètre médian avec ensemencement est de $d_{50} = 12 \mu\text{m} \pm 4 \mu\text{m}$. Il est utile de noter que des fréquences de nucléation importantes donnent lieu à des particules de petite taille qui rendent la filtration assez difficile en termes de durée et de pertes de charge. En effet, les caractéristiques granulométriques influent sur la filtrabilité. Dans ces conditions, le temps de filtration est relativement long avec un débit de $33 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, soit un temps de filtration aux environs de 15 minutes pour un volume de 500 mL.

5.1.2.1.2.1 Vitesse de nucléation et de croissance

Des fréquences de nucléation plus faibles garantissent la non dissolution de ces particules car l'oxydation des particules de $\text{Co}(\text{OH})_2$ est ralentie. Sans ensemencer, malgré un pH très élevé, la nucléation est très importante et cela se traduit par une dissolution des particules de $\text{Co}(\text{OH})_2$. En calculant les vitesses de nucléation et de croissance en présence et en absence de germes, il apparaît une vitesse de nucléation moins importante en présence de germes. En effet, le tracé de $\ln(n(L))$ en fonction de la taille des particules L , permet de déterminer les vitesses de nucléation et de croissance, le détail du calcul est présenté en annexe (Annexe III). Pour un temps de passage de 17 minutes, les vitesses de nucléation et de croissance en absence de germes s'élèvent à $1,34 \cdot 10^6 \text{ Nbre} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ et $4,8 \cdot 10^{-9} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ respectivement. En ensemencant, les vitesses de nucléation et de croissances sont quasi-identiques à celles en absence de germes et s'élèvent à $1,21 \cdot 10^6 \text{ Nbre} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ et $5,1 \cdot 10^{-9} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ respectivement. Ces résultats sont cohérents, car l'ajout de germes va permettre d'aboutir à des résultats identiques mais plus rapidement. Au bout d'un temps suffisamment long, lorsque le régime permanent est atteint, les distributions de taille des particules en présence et en absence de germes vont alors être identiques. Les germes initialement

ajoutés vont disparaître au cours du temps car la charge en solide sera alors renouvelée plusieurs fois. Dans le cas actuel, ajouter des germes dans ces conditions de pH ne permet pas d'obtenir une croissance significative tel qu'il a été observé en réacteur fermé. Il serait plus judicieux de s'intéresser à la précipitation de Co(OH)_2 dans une gamme de $\text{pH} < 12$ afin de répondre au mieux aux besoins de filtrabilité et de réduire l'oxydation au cours du temps.

5.1.2.2 Précipitation de l'hydroxyde de cobalt (II) pour un rapport molaire $\frac{n \text{ OH}^-}{n \text{ Co}^{2+}} < 2$

Les expérimentations ont été conduites dans une gamme de pH comprise entre 8,2 et 9,4, correspondant à un rapport molaire $\frac{n \text{ OH}^-}{n \text{ Co}^{2+}} < 2$. Les expérimentations ont montré que pour un rapport molaire inférieur à 2, l'hydroxyde de cobalt (II) de type $\alpha\text{-Co(OH)}_2$ se forme. En effet, comme il a été expliqué précédemment, la sursaturation n'est pas suffisante à la transition polymorphique rapide de $\alpha\text{-Co(OH)}_2$ en $\beta\text{-Co(OH)}_2$. Des études ont montré que pour un rapport molaire $\frac{n \text{ OH}^-}{n \text{ Co}^{2+}}$ compris entre 1 et 1,8, le polymorphe $\alpha\text{-Co(OH)}_2$ restait stable, sa conversion en forme $\beta\text{-Co(OH)}_2$ est très longue. Expérimentalement, la précipitation de l'hydroxyde de cobalt (II) dans ces conditions conduit à une transition polymorphique allant jusqu'à 70 heures. Par contre pour un rapport molaire supérieur ou égal à 2, $\alpha\text{-Co(OH)}_2$ se transforme assez rapidement en $\beta\text{-Co(OH)}_2$ [160], il a été observé une transition autour de deux heures. Ainsi, il est intéressant d'étudier le comportement de $\alpha\text{-Co(OH)}_2$ dans un régime continu et dans une gamme de pH variée, qui dépend principalement du rapport molaire $\frac{n \text{ OH}^-}{n \text{ Co}^{2+}}$. Cette étude va permettre de déterminer le pH optimal qui répondra aux critères de rendement et de filtrabilité. Les résultats en termes de rendement de récupération du cobalt en fonction du pH sont représentés sur la **Figure 5. 5**.

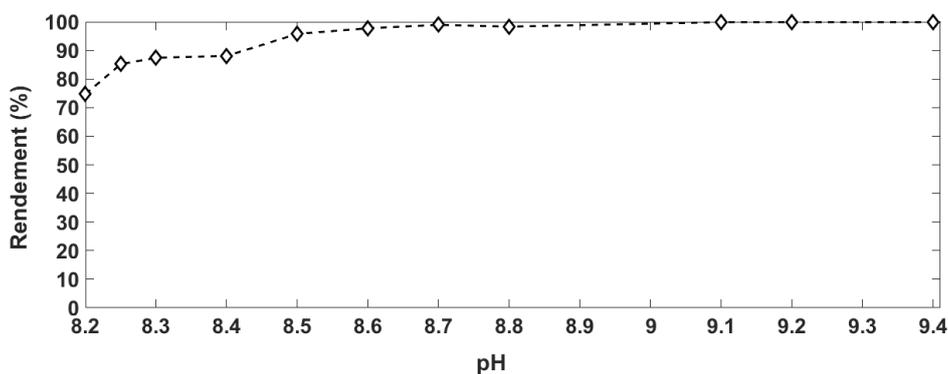


Figure 5. 5 Rendement en cobalt à différents pH en régime continu

Il apparaît que le rendement à pH 8,3 avoisine 90%, ce qui se rapproche des résultats obtenus en réacteur fermé (chapitre 4). La récupération n'est pas totale car il est utile de rappeler que se placer à ce pH correspond à un rapport molaire de 1,1 et atteindre ce rendement en ajoutant que partiellement la quantité de soude est assez prometteur. Ainsi, la précipitation totale du cobalt commence à partir de pH 8,6 où 98 % de cobalt est sous forme de $\text{Co}(\text{OH})_2$. Il est intéressant de constater que le rendement est proche de 100 % dans un intervalle de pH compris entre 8,6 et 9,4. Rappelons que dans cette gamme, le rapport molaire $\frac{n \text{OH}^-}{n \text{Co}^{2+}}$ est compris entre 1,3 et 1,6, ce qui signifie que le volume de soude ajouté est réduit et donc plus intéressant d'un point de vue économique. D'un point de vue granulométrique (**Figure 5. 6**), il apparaît que l'augmentation du pH engendre une diminution du diamètre médian des particules de $\text{Co}(\text{OH})_2$. En effet, pour un pH de 8,2 le diamètre médian est de $42 \mu\text{m} \pm 1,5 \mu\text{m}$ et il passe à $23 \mu\text{m} \pm 0,04 \mu\text{m}$ pour un pH de 9,4 et à $13 \mu\text{m} \pm 2 \mu\text{m}$ à pH 12.

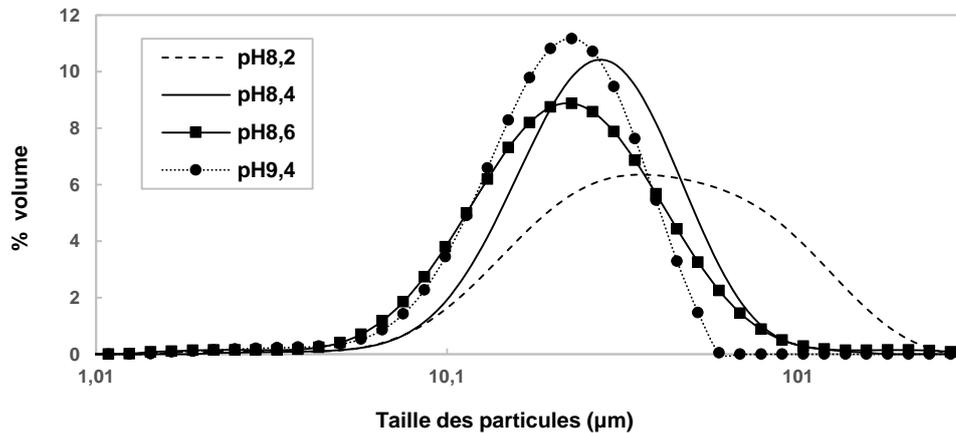


Figure 5. 6 Distribution de taille des particules en volume à différents pH

Plus les pH sont importants et plus les cinétiques de nucléation sont élevées. En effet, aux pH les plus bas, la sursaturation disponible est faible, ce qui ne favorise pas la nucléation primaire. Si l'on se rapporte à la distribution en nombre de la taille des particules (**Figure 5. 7**), en fonction du pH, il peut être constaté que pour un pH de 9,4 la tendance est inversée : les diamètres médians augmentent lorsque le pH diminue. Il est possible que ce pH corresponde à la limite du début de transition polymorphique.

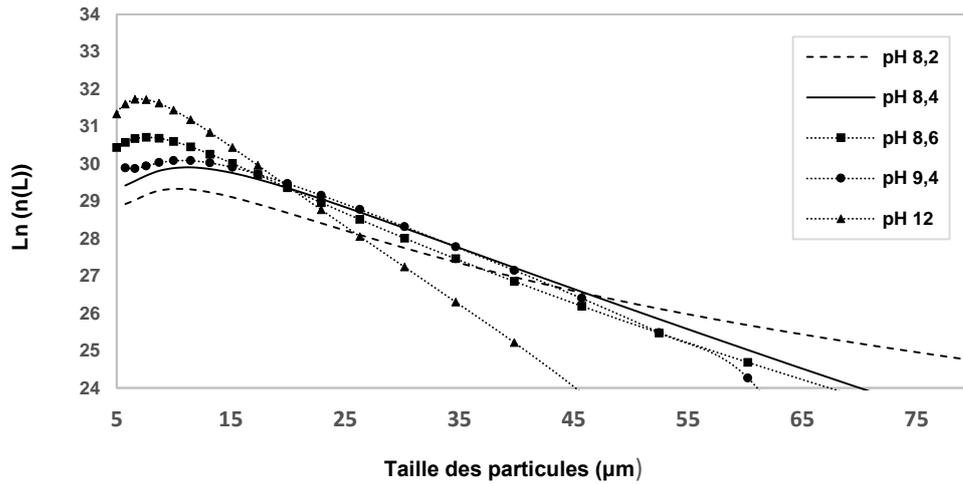


Figure 5. 7 Distribution de taille des particules en nombre à différents pH

Il est nécessaire de s'intéresser aux vitesses de nucléation et de croissance à différents pH afin de comprendre les phénomènes qui ont lieu. Les résultats sont reportés sur le tableau ci-dessous :

pH	Forme polymorphique	Temps de passage τ (s)	Vitesse de nucléation ($\text{nbre.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$)	Vitesse de croissance (m.s^{-1})
8,2	$\alpha\text{-Co(OH)}_2$	540	$5,04 \cdot 10^5$	$2,11 \cdot 10^{-8}$
8,4	$\alpha\text{-Co(OH)}_2$	570	$5,07 \cdot 10^5$	$1,81 \cdot 10^{-8}$
8,6	$\alpha\text{-Co(OH)}_2$	600	$5,69 \cdot 10^5$	$1,75 \cdot 10^{-8}$
9,4	$\alpha\text{-Co(OH)}_2$	780	$5,77 \cdot 10^5$	$1,2 \cdot 10^{-8}$
12,3	$\beta\text{-Co(OH)}_2$	1020	$1,34 \cdot 10^6$	$4,8 \cdot 10^{-9}$

Tableau 5. 2 Vitesses de nucléation et de croissance de Co(OH)_2 à différents pH

En comparant les différentes vitesses de nucléation, il apparaît que dans une gamme de $\text{pH} < 9,4$, les vitesses de nucléation augmentent, comme le montre la Figure 5. 8

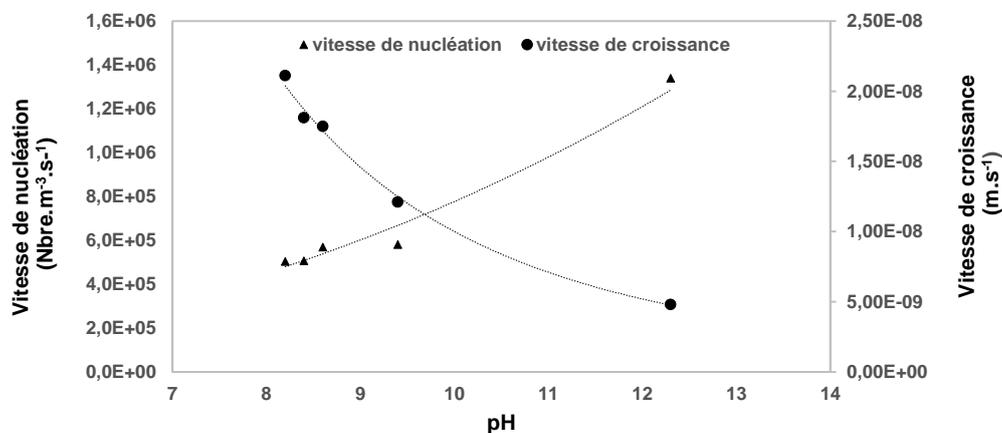


Figure 5. 8 Vitesses de nucléation et de croissance des particules à différents pH

Ceci est cohérent étant donné que lorsque le pH augmente, la quantité de OH^- est croissante ce qui favorise la nucléation. Cependant, en fonction de la sursaturation disponible la nucléation peut être limitée et la croissance favorisée. Cette gamme correspond bien aux rapports molaires $\frac{n_{\text{OH}^-}}{n_{\text{Co}^{2+}}} < 2$, où la forme $\alpha\text{-Co(OH)}_2$ prédomine. Néanmoins, à pH 9,4, la tendance est davantage marquée, la vitesse de nucléation augmente fortement contrairement à la vitesse de croissance qui décroît. Il peut être constaté que cette tendance se rapproche des vitesses observées pour un pH de 12,3, où $\beta\text{-Co(OH)}_2$ est formé. Ceci peut être expliqué par $\alpha\text{-Co(OH)}_2$ qui va tendre à se transformer en sa forme $\beta\text{-Co(OH)}_2$ lorsque les conditions de précipitation sont proches. Il se pourrait que pour un pH de 9, $\alpha\text{-Co(OH)}_2$ soit en phase de transformation, il acquiert donc les propriétés des deux polymorphes.

5.1.2.3 Etude de la précipitation de l'hydroxyde de cobalt (II) à pH 9

La précipitation de l'hydroxyde de cobalt (II) à pH 9 a donné des résultats assez prometteurs. En effet, le rendement en cobalt est total et la filtrabilité est meilleure que lorsque le cobalt est précipité à d'autres pH. De ce fait, afin de mieux comprendre ce phénomène, les vitesses de nucléation et de croissance ont été calculées. Par la suite une comparaison avec les résultats obtenus à pH 12 a été réalisée. En terme de filtrabilité, à pH = 9,4, la filtration a lieu avec un débit de $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ contre un débit de $33 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ pour tout autre pH, soit une vitesse de filtration trois fois plus élevée. De plus, contrôler le polymorphe formé constitue un enjeu majeur. A 25°C , la filtration du solide $\alpha\text{-Co(OH)}_2$ s'effectue relativement rapidement, le passage à la forme $\beta\text{-Co(OH)}_2$ ne se produit pas dans ces conditions. De plus, le polymorphe $\alpha\text{-Co(OH)}_2$ présente un certain nombre d'avantages tels que sa structure cristalline hydrocalcite. En effet elle présente un espace interfeuillet plus important, ce qui lui confère des capacités électrochimiques bien meilleures [209]. Par conséquent, il conviendra de travailler à pH 9,4 afin de récupérer la totalité du cobalt en solution et de filtrer de manière optimale.

Par la suite, l'étude de la précipitation de l'hydroxyde de cobalt (II) à pH 9 a été réalisée en ensemençant à $100 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ avec des germes de $\alpha\text{-Co(OH)}_2$. Il est à noter, que dans ces conditions (régime continu+ensemencement) on se rapproche des conditions de précipitation en réacteur à forte densité de solide. Il apparaît sur la distribution granulométrique **Figure 5. 9**, que l'effet n'est pas marqué, le diamètre médian ne change quasiment pas, $d_{50}=22 \mu\text{m} \pm 5 \mu\text{m}$ contre $d_{50}=23 \mu\text{m} \pm 1 \mu\text{m}$ sans germes. Lorsque le régime permanent est atteint, les granulométries des particules en présence et en absence de germes sont semblables car la charge solide est renouvelée plusieurs fois. La différence réside sur les vitesses qui devraient théoriquement être plus importantes en présence de germes, il n'y a donc plus l'effet de l'ensemencement. Cependant, les résultats obtenus montrent que les vitesses de croissance et de nucléation sont quasiment identiques. En absence de germes, les vitesses de nucléation et de croissance s'élèvent à $5,77 \cdot 10^5 \text{ Nbre}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ et $1,2 \cdot 10^{-8} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ respectivement. En ensemençant, les vitesses de nucléation et de croissance s'élèvent à $5,6 \cdot 10^5 \text{ Nbre}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ et $1,2 \cdot 10^{-8} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ respectivement. Ces résultats

montrent la limitation du réacteur continu, d'où l'importance d'avoir recours au réacteur à lit fluidisé afin de pallier ce problème et d'obtenir des particules de taille bien plus importante.

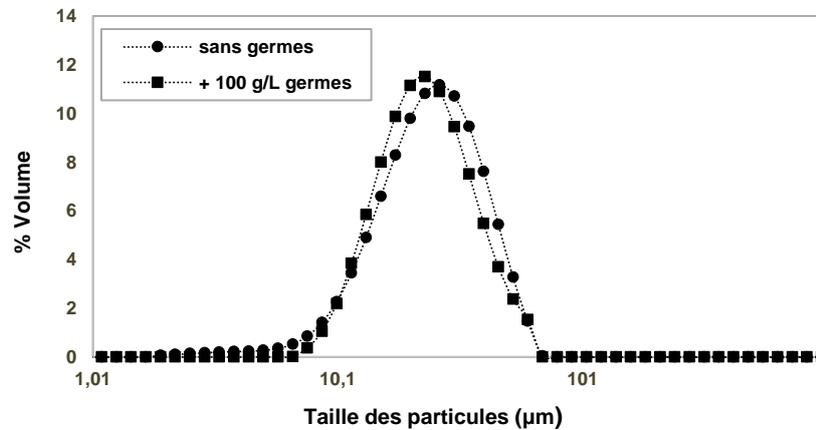


Figure 5. 9 Distribution de taille des particules en volume avec et sans germes à pH 9

5.2 Etude de la précipitation de l'hydroxyde de cobalt (II) en réacteur à lit fluidisé

5.2.1 Principe de la fluidisation et hydrodynamique

La fluidisation correspond à l'écoulement d'un fluide (liquide ou gaz) au travers d'un lit de particules solides afin de les mettre en suspension. Ce procédé est largement mis en œuvre en industrie et couvre un large panel d'opérations unitaires telles que l'absorption, l'adsorption, la catalyse hétérogène ou encore le séchage. Le recours à ce type de procédé présente plusieurs avantages par rapport aux autres procédés de fonctionnement. En effet, l'écoulement du liquide à travers un lit de particules solides présente l'avantage de maximiser le transfert de matière. Cela peut s'expliquer par l'écoulement du fluide, qui peut être assimilé à un écoulement piston lorsque le contacteur fluide solide présente une longueur supérieure à 15-30 cm. D'autre part, le solide présente une rétention volumique importante, ce qui donne lieu à des aires interfaciales par unité de volume d'autant plus grande et de ce fait un meilleur transfert entre les deux phases [210].

L'état fluidisé d'un système fluide-solide est obtenu lorsque le poids des particules solides est entièrement équilibré par les forces d'interaction solide-fluide.

La vitesse du fluide (gaz ou liquide) déterminera le régime de fonctionnement du lit de particules :

- Lorsque la vitesse est inférieure à la vitesse minimale de fluidisation, le lit est dit « fixe » et les particules solides sont immobiles,

- Lorsque la vitesse d'écoulement du fluide est supérieure à la vitesse de fluidisation mais inférieure à la vitesse de bullage, les particules sont alors mises en mouvement et on assiste à l'expansion homogène du lit,
- Pour des vitesses supérieures à la vitesse minimale de bullage, le lit présente alors des zones dites « denses » appelées « phase émulsion » et des zones uniquement constituées de fluide (gaz ou liquide) appelées « phase bulle ».

Les principes de la fluidisation liquide/solide sont appliqués dans de nombreux domaines industriels. Les nombreux avantages des lits fluidisés à circulation de liquide-solide sont principalement dus à une efficacité accrue du transfert de masse et de chaleur liée à la surface élevée de contact liquide-solide.

La fluidisation apparaît entre les débits limites correspondant à la fin du lit fixe et au début de l'entraînement des particules. Les régimes d'écoulement dans les systèmes liquide-solide dépendent du débit d'écoulement du liquide. Avec l'augmentation du débit du liquide, définie par la vitesse apparente du liquide \dot{v}_f quatre cas de figure peuvent se présenter :

1- Écoulements en lit fixe

Dans ce type d'écoulement, les débits sont faibles, ce qui conduit à une vitesse d'entraînement du fluide \dot{v}_f inférieure à la vitesse minimale de fluidisation \dot{v}_{f-mf} . Il est utile de noter que la vitesse superficielle du fluide correspond au rapport entre le débit volumique que l'on applique et la section du milieu poreux εA traversée par le fluide. La hauteur du lit reste fixe, les particules sont immobiles, s'appuyant les unes sur les autres en de nombreux points de contact et s'appliquant des forces les unes aux autres. Les forces de gravité - le poids des particules et le poids de l'ensemble du lit - sont réparties dans toutes les directions par les points de contact des particules

2- Fluidisation et expansion homogène

Supposons que nous augmentions progressivement la vitesse du fluide qui s'écoule du bas vers le haut du réacteur à travers un lit de particules. La résistance au frottement augmente, jusqu'à ce que la chute de pression devienne constante et égale au poids apparent du lit. À ce stade, la vitesse minimale de fluidisation est atteinte, les particules solides commencent à se déplacer de manière chaotique et à entrer en collision. Les contacts mutuels entre les particules sont de courte durée et les forces entre elles sont faibles : le matériau solide particulaire est alors à l'état fluidisé. Par exemple, nous pouvons facilement déplacer les solides par simple pompage ou par gravité [211].

La surface des particules en contact avec le fluide étant élevée, la capacité de transfert de chaleur et de matière, du fluide aux particules, l'est également. À l'état fluidisé, les particules sont en mouvement constant. Les particules adoptent un comportement similaire au fluide, d'où le terme « lit fluidisé ». Le débit est tel que le cristal ne se dépose pas et ne s'écoule pas du récipient de cristallisation et la sursaturation reste constante dans le temps [210].

Le procédé de cristallisation en lit fluidisé possède un comportement hydrodynamique très complexe puisqu'une large gamme de particules est utilisée et que la vitesse d'écoulement ascendant du liquide doit être telle que les fines particules ne quittent pas le réacteur ; en même temps, les plus grosses particules doivent être maintenues en suspension pour la croissance, afin de produire des cristaux de la taille souhaitée. Dans des conditions de lit fluidisé, les particules ont tendance à se séparer en fonction de leur taille/densité dans un système multiparticulaire. Les particules les plus grosses se retrouvent au fond du réacteur et les particules plus petites/plus légères s'accumulent en partie haute [211].

3- Entraînement particulaire

La vitesse d'écoulement est ici supérieure à la vitesse terminale de chute des particules. Ces particules commencent alors à être entraînées hors du lit. Le lit fluidisé est alors en transition entre la fluidisation conventionnelle et la fluidisation circulante [212]. Avec l'augmentation du rapport de densité solide-liquide, la transition ci-dessus devient plus importante [213]. Lorsque la vitesse du liquide est suffisamment élevée, une grande quantité de particules est transportée hors du lit et le taux de circulation des particules est fortement augmenté. À ce stade, le lit est entré dans le régime de fluidisation circulante et il est essentiel d'alimenter en continu les particules dans le fond de la colonne montante pour maintenir la charge solide.

La première étape du processus de description du lit fluidisé consiste à calculer la vitesse du liquide nécessaire dans le système. On peut distinguer deux vitesses de base décrivant la fluidisation : la vitesse minimale de fluidisation et la vitesse terminale de chute des particules

5.2.1.1 Vitesse minimale de fluidisation

La vitesse minimale de fluidisation \dot{v}_{f-mf} est définie comme étant la vitesse à laquelle la force de traînée du liquide en mouvement ascendant devient égale au poids des particules dans le lit. La vitesse minimale de fluidisation représente la vitesse de transition du régime d'un lit fixe à un lit fluidisé, toutes les particules sont alors en suspension [214]. C'est un paramètre indispensable à la caractérisation du phénomène de fluidisation [215]. Un certain nombre de corrélations a été développé à partir de l'équation semi-empirique d'Ergun qui permet de prédire la variation des pertes de charges (Eq V.2) [216]. Elle couvre une large gamme de tailles et de formes de particules.

$$\frac{\Delta P_f}{Z} = h_K \frac{36(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \frac{\mu_f}{\Phi_s^2 d_p^2} \dot{v}_f + h_B \frac{6(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3} \frac{\rho_f}{d_p \Phi_s} \dot{v}_f^2 \quad \text{Eq V. 2}$$

$h_K = 4,17$ $h_B = 0,29$ à condition que les empilements soient aléatoires et $0,36 \leq \varepsilon \leq 0,45$ [217]

Avec :

ΔP_f : perte de charge linéique [**Pa**]

Z : hauteur du lit [**m**]

- ρ_f : masse volumique du fluide [$kg.m^{-3}$]
- ρ_s : masse volumique des particules solides [$kg.m^{-3}$]
- ε : porosité du lit
- Φ_s : facteur de sphéricité des particules
- d_p : taille caractéristique des particules [m]
- \dot{v}_f : vitesse du fluide en fut vide [$m.s^{-1}$]
- μ_f : viscosité du fluide [$Pa.s$]
- g : accélération de la pesanteur [$9,81 m.s^{-2}$]

Lors de l'écoulement, le fluide est confronté à des pertes de charges qui peuvent être d'origines inertielles ou visqueuses dont la somme des deux constitue l'équation d'Ergun. Lorsque l'un des termes devient négligeable par rapport à l'autre, l'équation d'Ergun tend vers un mécanisme prépondérant [217].

- Le premier terme : $h_K \frac{36(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3 \phi_s} \frac{\mu_f}{\phi_s^2 d_p^2} \dot{v}_f$ correspond au domaine linéaire de la relation d'Ergun, où les forces inertielles sont négligeables par rapport aux forces visqueuses. Ce domaine est caractérisé par un régime d'écoulement laminaire, où $Re_p < 5$ selon les approximations de Kozney-Carmen, qualifié d'**écoulement rampant**.
- Le second terme : $h_B \frac{6(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3} \frac{\rho_f}{d_p \phi_s} \dot{v}_f^2$ correspond au domaine quadratique de l'équation d'Ergun, où les pertes de charges sont dues à la dissipation d'énergie cinétique, les forces visqueuses sont négligeables par rapport aux forces inertielles. Ce domaine est caractérisé par un régime turbulent $Re_p > 500$, on parlera alors d'**écoulement inertiel**.

Au minimum de la fluidisation, les pertes de charges linéiques (équation d'Ergun) s'écrivent de la manière suivante :

$$\frac{\Delta P_f}{Z_{mf}} = h_K \frac{36(1-\varepsilon_{mf})^2}{\varepsilon_{mf}^3} \frac{\mu_f}{\phi_s^2 d_p^2} \dot{v}_{f-mf} + h_B \frac{6(1-\varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}^3} \frac{\rho_f}{d_p \phi_s} \dot{v}_{f-mf}^2 \quad Eq V. 3$$

Il est utile de rappeler que la fluidisation des particules solides se produit lorsque la perte de charge créée par l'écoulement ascendant du liquide est égale au poids apparent des particules dans le lit, ce qui aboutit à l'équation suivante :

$$\frac{\Delta P_f}{Z_{mf}} = (1 - \varepsilon_{mf})(\rho_s - \rho_f) g = \frac{M_{s \text{ apparent}} g}{A Z_{mf}} \quad Eq V. 4$$

La combinaison de l'équation Eq V.2 et Eq V.3 permet de déterminer la vitesse minimale de fluidisation u_{mf} qui peut être présentée sous la forme suivante :

$$(1 - \varepsilon_{mf})(\rho_s - \rho_f) g = h_K \frac{36(1-\varepsilon_{mf})^2}{\varepsilon_{mf}^3} \frac{\mu_f}{\phi_s^2 d_p^2} \dot{v}_{f-mf} + h_B \frac{6(1-\varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}^3} \frac{\rho_f}{d_p \phi_s} \dot{v}_{f-mf}^2 \quad Eq V. 5$$

Ou sous la forme adimensionnelle suivante :

$$\frac{Ar_p}{Re_{p-mf}} = h_K \frac{36 (1-\varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}^3 \phi_s^2} + h_B \frac{6 Re_{mf}}{\varepsilon_{mf}^3 \phi_s} \quad Eq V. 6$$

Avec :

$$Ar_p = \frac{\Delta \rho \rho_f d_p^3 g}{\mu_f^2} \quad Eq V. 7$$

$$Re_{p-mf} = \frac{\rho_f \dot{v}_{f-mf} d_p}{\mu_f} \quad Eq V. 8$$

Dans le cas d'un écoulement rampant, le terme inertiel est négligeable devant le terme visqueux, il en résulte l'équation suivante :

$$(1 - \varepsilon_{mf})(\rho_s - \rho_f) g = 150 \frac{(1-\varepsilon_{mf})^2}{\varepsilon_{mf}^3} \frac{\mu_f}{\Phi_s^2 L^2} \dot{v}_{f-mf} \quad Eq V. 9$$

$$\dot{v}_{f-mf} = \frac{(\Phi_s L)^2}{36 h_K \mu_f} [g (\rho_s - \rho_f)] \frac{\varepsilon_{mf}^3}{(1-\varepsilon_{mf})} \quad Eq V. 10$$

Où:

Re_{p-mf} : nombre de Reynolds des particules au minimum de fluidisation

\dot{v}_{f-mf} : vitesse minimale de fluidisation [$m.s^{-1}$]

Ar_p : nombre d'Archimède des particules

ε_{mf} : porosité au minimum de fluidisation, $\varepsilon_{mf} = \varepsilon_{lit-fixe}$

ρ_s : masse volumique des particules [$kg.m^{-3}$]

ρ_f : masse volumique du fluide [$kg.m^{-3}$]

Φ_s : facteur de sphéricité des particules

d_p : taille caractéristique des particules [m]

μ_f : viscosité du fluide [$Pa.s$]

g : accélération de la pesanteur [$m.s^{-2}$]

5.2.1.2 Vitesse terminale de chute des particules

Elle correspond à la vitesse limite maximale du fluide au-delà de laquelle les particules sont entièrement entraînées dans le courant liquide. Cette vitesse peut être assimilée à la vitesse de chute libre des particules. Il est utile de rappeler que la vitesse de chute d'une particule correspond à l'équilibre établi entre la force de trainée induite par la chute de la particule T_x et la force de pesanteur due au poids apparent de la particule F_g .

$$F_g = T_x \quad \text{Eq V. 11}$$

Pour une particule sphérique immergée dans un liquide, son poids apparent s'écrit de la manière suivante :

$$F_g = \frac{(\rho_s - \rho_l)\pi L^3 g}{6} \quad \text{Eq V. 12}$$

De manière générale, la force de trainée est exprimée sous forme adimensionnelle, en faisant intervenir le nombre adimensionnel du Reynolds particulaire Re_p

$$C_x = \frac{8T_x}{\pi d_p^2 \rho_l u_t^2} = f(Re_p) \quad \text{Eq V. 13}$$

En fonction du régime d'écoulement Re_p , il est possible de déterminer le coefficient de trainée :

1- Pour des particules de petites tailles, l'écoulement est dit rampant car les forces visqueuses prédominent sur les forces inertielles. Il est alors possible d'assimiler le poids apparent des particules, caractérisé par la gravité F_g , avec les forces visqueuses F_μ .

$F_g \approx F_\mu$. Ces particules acquièrent une faible vitesse et chutent en régime de Stokes [217]. Le coefficient de trainée est exprimé de la manière suivante :

$$C_{x(\text{Stokes})} = \frac{24}{Re_p} \quad Re_p < 0,5 \quad \text{Eq V. 14}$$

2- Pour des diamètres plus importants, l'écoulement est dominé par les forces inertielles. Le poids apparent des particules, caractérisé par la gravité F_g , est alors assimilé aux forces inertielles F_i . $F_g \approx F_i$. Les particules acquièrent une vitesse élevée et chutent en régime de Newton. Le coefficient de trainée devient constant et s'écrit de la manière suivante :

$$C_{x(\text{Newton})} \cong 0,44 \quad 500 < Re_p < 3 \cdot 10^5 \quad \text{Eq V. 15}$$

La notion de diamètre adimensionnel particulaire est très utile pour définir le régime d'écoulement. Ce dernier est défini de la manière suivante :

$$dp^+ = dp \left(\frac{g \rho_l \Delta \rho}{\mu_l^2} \right)^{1/3} \quad \text{Eq V. 16}$$

Il est à noter que le régime de Stokes est observé lorsque les diamètres adimensionnels dp^+ sont inférieurs à 2,1. Par contre, lorsque la taille des particules augmente jusqu'à atteindre un diamètre adimensionnel dp^+ supérieur à 45, il y a alors basculement vers le régime de Newton. Il est intéressant de constater que ces régimes sont observés sur une plage de diamètre particulaire assez grande. Il en résulte l'existence d'un régime intermédiaire qui combine le régime de Stokes et de Newton, appelé régime de Van Allen.

3- Pour un régime intermédiaire, le coefficient de trainée est calculé à partir de l'équation de Schiller et Naumann [218] :

$$C_{x(\text{Van Allen})} = \frac{24}{Re_p} (1 + 0,15 Re_p^{0,687}) \quad 1 < Re_p < 10^3 \quad Eq V. 17$$

A l'équilibre, le poids apparent des particules caractérisé par la force de gravité F_g est équivalent à la force de trainée du fluide T_x . En égalant les différentes équations (Eq V.11 et Eq V.12) et en faisant intervenir les nombres adimensionnels de Re_p et d' Ar , le coefficient de trainée à l'équilibre s'écrit de la manière suivante :

$$C_{x-t} = \frac{4 Ar}{3 Re_t^2} \quad Eq V. 18$$

Avec $Re_{p-t} = \frac{\rho_f \dot{v}_f d_p}{\mu_f} \quad Eq V. 19$

$$Ar_t = \frac{(\rho_s - \rho_f) \rho_f d_p^3 g}{\mu_f^2} \quad Eq V. 20$$

Connaissant l'expression du coefficient de trainée à l'équilibre (Eq V.17 et Eq V.18) ainsi que sa valeur en fonction des caractéristiques du milieu, il est possible de déterminer l'expression de la vitesse terminale de chute u_t d'une sphère. En remplaçant Re_{p-t} et Ar_t par leurs expressions (Eq V.19 et Eq V.20) dans l'expressions de C_{x-t} , cette vitesse est fonction de son diamètre ainsi que des caractéristiques physico-chimiques du milieu et s'exprime de la manière suivante :

$$u_t = \left[\frac{4 g d_p}{3} \frac{(\rho_s - \rho_f)}{\rho_f C_{x-t}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad Eq V. 21$$

Régime d'écoulement	Nombre d' Ar_t	Nombre de Re_{p-t}
Stockes	$Ar_t < 27,6$	$Re_{p-t} = \frac{Ar}{18}$
Van Allen	$27,6 < Ar_t < 4,4 \cdot 10^5$	$Re_{p-t} = 0,153 Ar^{0,714}$
Newton	$4,4 \cdot 10^5 < Ar_t < 1,1 \cdot 10^{11}$	$Re_{p-t} = (3 Ar)^{0,5}$

Tableau 5. 3 Expressions de Ar et Re_p en fonction des régimes d'écoulement

Il est à noter que ces relations s'appliquent uniquement à des particules sphériques. D'autres équations tiennent compte du facteur de sphéricité afin de calculer la vitesse terminale de chute, telles que Haider et Levenspiel [219]

$$u_t^+ = \left[\frac{18}{(d_p^+)^2} + \frac{2,3348 - 1,7439 \Phi_s}{(d_p^+)^{0,5}} \right]^{-1} \quad \Phi_s \in [0,5-1] \quad Eq V. 22$$

Avec :

- u_t^+ : vitesse adimensionnelle terminale de chute
- d_p^+ : diamètre adimensionnel particulaire
- Φ_s : facteur de sphéricité

Le diamètre qui présente la même vitesse de sédimentation que la particule considérée est appelé diamètre de Stokes ou diamètre aérodynamique. Lorsque les particules sont en essaim avec une fraction volumique du solide dans la dispersion notée α_s , la vitesse terminale de chute est modifiée par des interactions. Cette vitesse de chute relative en essaim est notée u_e . Les effets d'interaction modifient la vitesse terminale de chute. Elle peut être généralement représentée par la loi empirique de Richardson et Zaki [220] en fonction de la vitesse de sédimentation correspondante et de la densité volumique :

$$\frac{u_e}{u_t} = \frac{u_{se}}{(1-\alpha_s)u_t} = (1 - \alpha_s)^{n-1} \quad \text{Eq V. 23}$$

Les valeurs de n sont présentées sur le tableau ci-dessous. Ces valeurs sont fonction du nombre de Reynolds terminal de chute :

n	Limites
n = 4,65	$0 < Re_{p-t} < 0,2$
$n = 4,4 Re_{p-t}^{-0,03}$	$0,2 < Re_{p-t} < 1$
$n = 4,4 Re_{p-t}^{-0,1}$	$1 < Re_{p-t} < 500$
n = 2,4	$Re_{p-t} > 500$

Tableau 5. 4 Expressions de n en fonction du régime d'écoulement

5.2.1.3 Dimensionnement du décanteur (partie haute du réacteur)

Lorsque la vitesse de fluidisation est inférieure à la vitesse terminale de chute des particules, les particules sont alors retenues par le décanteur. Afin de déterminer la zone d'écoulement, il est nécessaire de calculer le nombre d'Archimède (Eq V.20) qui permettra d'identifier le régime d'écoulement et de déterminer Re_{p-t} selon le **Tableau 5. 4**. A partir de ces valeurs, il est alors possible de calculer la vitesse terminale de chute d'une particule isolée u_t et celle d'une particule en essaim u_e . Ainsi, la vitesse terminale de chute étant déterminée, il est alors possible de calculer le diamètre du décanteur à partir de la relation suivante :

$$u_t = u_e \quad \text{avec} \quad u_t = \frac{4 Q_t}{\pi D^2_{\text{décanteur}}} \quad \text{Eq V. 24}$$

$$\text{D'où} \quad D_{\text{décanteur}} = \sqrt{\frac{4 Q_t}{\pi \cdot u_e}} \quad \text{Eq V. 25}$$

Il peut être constaté que le diamètre du décanteur est fonction du débit. Plus le débit sera important et plus le diamètre du décanteur devra être grand afin de retenir les particules. Il en va de même pour les particules de plus petite taille où le diamètre du décanteur doit être grand afin de les retenir.

5.2.2 Précipitation de l'hydroxyde de cobalt (II) en réacteur à lit fluidisé - Expérimentations

Les résultats des expérimentations en régime continu ont permis d'identifier les conditions opératoires nécessaires à la récupération totale du cobalt avec une bonne filtrabilité. Le réacteur fluidisé utilisé est de type solide-liquide.

5.2.2.1 Mise en œuvre expérimentale

5.2.2.1.1 *Matériel et réactifs utilisés*

- Pastilles d'hydroxyde de sodium NaOH, (99,3 %, VWR Chemicals),
- Solution de sulfate de cobalt (II) heptahydraté $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, (97% extra pur, Acros Organics), $0,131 \text{ mol.L}^{-1}$
- Germes cristallins $\text{Co}(\text{OH})_2$, ($\geq 95\%$, Acros Organics)
- Solution d'acide nitrique à 2% en volume ($> 68\%$, certifié AR pour analyse, Fisher Chemical).

La **Figure 5. 10** montre le dispositif expérimental mis en œuvre. Le matériel utilisé est le suivant :

- Réacteur à lit fluidisé,
- pH mètre Mettler Toledo (Five Easy F20),
- 1 Pompe à haute pression (Ismatec)
- 1 pompe péristaltique (Masterflex L/S)
- Moteur d'agitation (IKA Eurostar 60 control)
- 1 débitmètre électromagnétique (Endress+ Hauser promag 10W)
- Filtres de porosité $0,2 \mu\text{m}$ ou $0,45 \mu\text{m}$

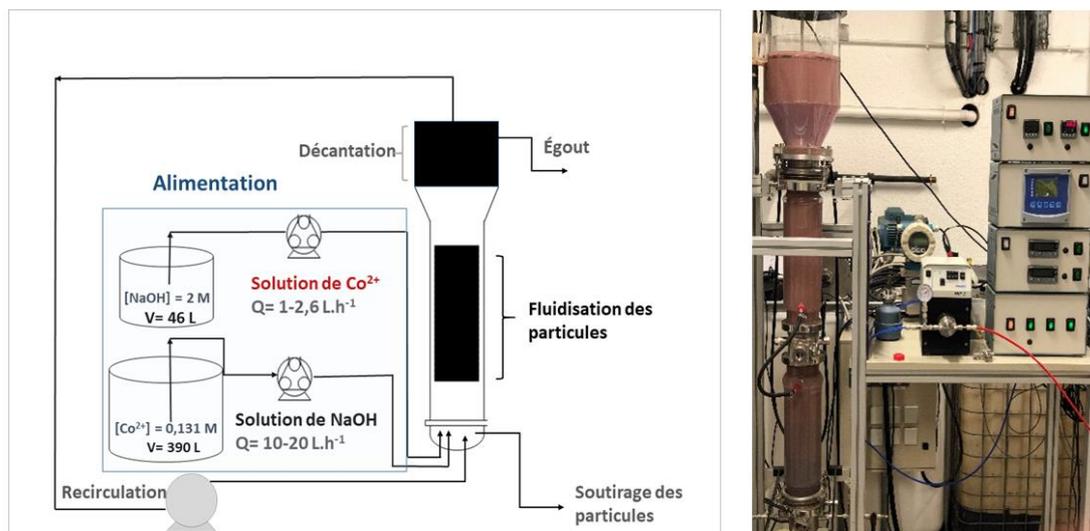


Figure 5. 10 Schéma du dispositif expérimental

Le réacteur est constitué de deux parties, tel qu'il apparaît sur la **Figure 5. 10** :

Partie de fluidisation de volume de 7,85 L : elle est constituée d'une colonne en verre cylindrique avec une paroi à double enveloppe permettant de thermostatier le réacteur et de la maintenir constante tout le long de la colonne. Cette zone de fluidisation permet la consommation totale de la sursaturation par la croissance et l'agglomération des cristaux. Il est à noter que la hauteur du réacteur influe sur le temps de passage du liquide. Plus elle est élevée et plus le temps de passage de la phase liquide est important, ce qui a pour effet de rapprocher les concentrations des précipités de la solubilité en sortie du réacteur. Cependant, un temps de passage plus important requiert des volumes plus grands pour atteindre le régime permanent, ce qui représente un coût non négligeable. Le diamètre du réacteur est de 10 cm, cette configuration permet d'obtenir des vitesses de fluidisation comprises entre $0,35 \text{ mm.s}^{-1}$ à $2,83 \text{ mm.s}^{-1}$ pour des débits compris entre 10 L.h^{-1} et 80 L.h^{-1} . Ces vitesses sont du même ordre de grandeur que celles rencontrées dans les réacteurs industriels.

Partie de clarification / décantation de volume 10 L : la rétention des particules de petites tailles, les fines, est réalisée à l'aide du décanteur de forme cylindro-conique. La partie conique du décanteur réduit la vitesse de fluidisation, ce qui permet de retenir les cristaux de petites tailles. Ce décanteur est équipé d'un système de déversement. Comme il a été expliqué précédemment (paragraphe 5.2.1.3) le diamètre du décanteur joue un rôle essentiel dans la rétention des particules et leur sédimentation. Plus le débit de la phase liquide est important et plus le diamètre du décanteur doit être grand afin de retenir les particules solides (Eq V.22).

5.2.2.1.2 Protocole expérimental

La précipitation de Co(OH)_2 a été étudiée dans des conditions variées de manière à obtenir les deux formes polymorphiques $\alpha\text{-Co(OH)}_2$ et $\beta\text{-Co(OH)}_2$. Les résultats obtenus vont permettre d'évaluer la filtrabilité, le rendement en cobalt et de confirmer les résultats obtenus en réacteur continu parfaitement agité.

5.2.2.1.2.1 Cas 1 : Précipitation de $\beta\text{-Co(OH)}_2$

Le réacteur est préalablement alimenté avec une charge solide de $\beta\text{-Co(OH)}_2$, 12 g/L, soit 100 g au total. Les solutions réactives de Co^{2+} ($0,131 \text{ mol.L}^{-1}$, 390 L) et de NaOH (2 mol.L^{-1} , 46 L) sont préparées dans des cuves et pompées dans le réacteur. Le débit d'alimentation du cobalt fixé est compris entre 10 L.h^{-1} et 20 L.h^{-1} , le débit de soude est ajusté afin d'obtenir un pH de solution en surverse supérieur à 12 et qui correspond à un rapport molaire $\frac{n \text{ OH}^-}{n \text{ Co}^{2+}}$ de 2, soit des débits de $1,3 \text{ L.h}^{-1}$ et $2,6 \text{ L.h}^{-1}$. Les solutions sont injectées au fond du réacteur de manière à assurer la fluidisation. Des échantillons sont prélevés après chaque temps de passage du liquide noté τ , chaque échantillon est filtré puis dilué dans une solution aqueuse d'acide nitrique à 2 % en volume pour être analysé à l'ICP. De plus, pour chaque temps de passage la suspension (100-250 mL) est filtrée et séchée afin d'évaluer la filtrabilité et la concentration de suspension obtenue. Lorsque le régime permanent est atteint, soit $t = 5\tau$, trois échantillons sont prélevés à différents niveaux de la colonne : mi-colonne, bas de colonne et en surverse. Les échantillons sont analysés à l'ICP et au granulomètre laser. De plus, l'échantillon récolté en bas de colonne qui correspond à la sédimentation des particules est aussi analysé au MEB.

5.2.2.1.2.2 Cas 2 : Précipitation de $\alpha\text{-Co(OH)}_2$

Les solutions réactives de Co^{2+} ($0,131 \text{ mol.L}^{-1}$, 390 L) et de NaOH (2 mol.L^{-1} , 46 L) sont préparées dans des cuves et pompées dans le réacteur. Le débit d'alimentation du cobalt choisi est compris entre 10 L.h^{-1} et 20 L.h^{-1} , le débit de soude est ajusté afin d'obtenir un pH de solution en surverse $\text{pH} \approx 9$ et qui correspond à un rapport molaire de $\frac{n \text{ OH}^-}{n \text{ Co}^{2+}}$ de 1,6, soit des débits de 1 L.h^{-1} et 2 L.h^{-1} . Le reste du protocole expérimental reste identique au cas 1.

5.2.3 Résultats

5.2.3.1 Cas 1 : Précipitation de β - Co(OH)₂

En se basant sur les équations préalablement établies (Eq V. 10, Eq V. 20, **Tableau 5. 3**), il est possible de déterminer les caractéristiques hydrodynamiques de l'écoulement pour les débits totaux (cobalt + soude) de soude sont représentés sur le tableau ci-dessous :

Débit total (L.h ⁻¹)	Ar	Re _p	Régime d'écoulement	\dot{v}_f (m.s ⁻¹)	\dot{v}_{f-mf} (m.s ⁻¹)	U _t (m.s ⁻¹)	Régime permanent côté liquide (h)	Régime permanent côté solide (h)	pH Surverse
11,3	6,96	0,39	Régime de Stockes	4.10 ⁻⁴	7,73.10 ⁻⁵	4,86.10 ⁻³	3,5	3,9	13
22,6				8.10 ⁻⁴			1,74	2	13

Tableau 5. 5 Caractéristiques de l'écoulement pour la précipitation de β - Co(OH)₂

Il est à noter que dans ces conditions, le décanteur ne retient pas les particules de diamètre inférieur ou égal à $d_p = 7,3 \mu\text{m}$ et $d_p = 10,3 \mu\text{m}$ pour des débits totaux de 11,3 L.h⁻¹ et de 22,6 L.h⁻¹ respectivement. Les particules sont alors entraînées hors du réacteur, car le décanteur n'a pas un diamètre suffisamment élevé pour permettre une rétention de particules de si petite taille. Le décanteur n'a pas été initialement dimensionné pour permettre la précipitation des métaux.

Il est à noter que les résultats obtenus pour 11,3 L.h⁻¹ et 22,6 L.h⁻¹ sont identiques. De ce fait nous ne présenterons que les résultats obtenus pour un débit total de 22,6 L.h⁻¹.

Le suivi de la précipitation de l'hydroxyde de cobalt (II) en fonction du temps jusqu'au régime permanent est présenté sur la **Figure 5. 11**. Le régime permanent côté liquide est atteint au bout de 104 minutes soit 1,74 heures. Il apparaît que la récupération du cobalt est de 100 %, le maintien du pH à 13 garantit en effet une récupération totale du cobalt. Pour chaque temps de passage la concentration en solide récupéré est de 1,2 g pour 100 mL de suspension prélevée, ce qui correspond à 12 g.L⁻¹ de β -Co(OH)₂. Le pH du milieu étant élevé, la précipitation de Co(OH)₂ est rapide et totale à partir du premier temps de passage.

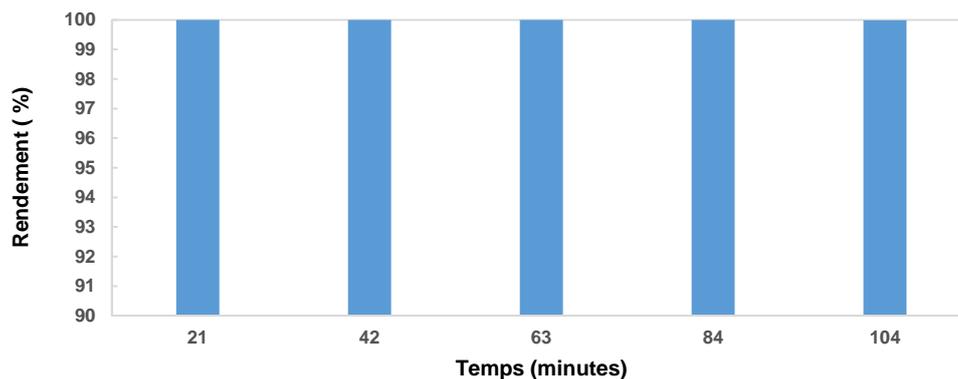


Figure 5. 11 Rendement en cobalt pour 5 temps de passage pour un débit total de $22,6 L.h^{-1}$

La précipitation de $\beta\text{-Co(OH)}_2$ passe par une transformation polymorphique de $\alpha\text{-Co(OH)}_2$. Pour des raisons cinétiques, le cobalt précipite dans un premier temps sous forme de $\alpha\text{-Co(OH)}_2$ puis se transforme progressivement en sa forme la plus stable thermodynamiquement $\beta\text{-Co(OH)}_2$. La transformation polymorphique apparaît graduellement dans le réacteur tel qu'il apparaît sur les photos prises jusqu'au premier temps de passage, à partir duquel la transition est totale :

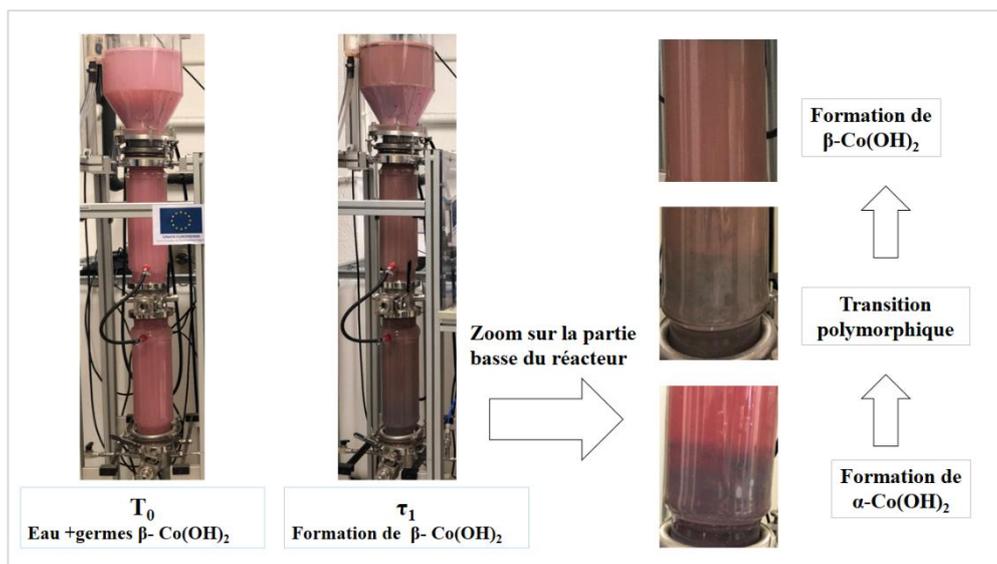


Figure 5. 12 Evolution du polymorphe $\alpha\text{-Co(OH)}_2$ vers $\beta\text{-Co(OH)}_2$ au premier temps de passage

Cependant, comme il a été observé en réacteur parfaitement agité en régime continu et discontinu, ces conditions favorisent considérablement l'oxydation des particules de $\beta\text{-Co(OH)}_2$. Contrairement en réacteur parfaitement agité, l'incorporation de l'oxygène de l'air est faible car aucune ouverture dans le réacteur ne permet l'incorporation d'air, d'où un maintien constant du rendement. De plus, les échantillons prélevés sont immédiatement filtrés et dilués à l'acide nitrique, ce qui ne permet pas l'évolution dégressive de la concentration en cobalt. Néanmoins, l'analyse granulométrique des particules se fait dans la demi-heure qui suit le prélèvement et les particules évoluent rapidement vers un état oxydé.

Pour un débit de $22,6 \text{ L.h}^{-1}$, le suivi granulométrique des particules indique que les distributions de taille des particules obtenues en bas de colonne, à mi colonne et en surverse sont plutôt similaires et ne dépassent pas $17 \mu\text{m}$ en diamètre médian (**Figure 5. 13**). En bas de colonne, les particules sédimentent et devraient théoriquement croître au cours du temps. Cependant, dans ces conditions, le diamètre de coupure en bas de colonne est de $d_{50} = 17 \pm 1 \mu\text{m}$ contre $d_{50} = 15 \pm 1 \mu\text{m}$ à mi-hauteur de la colonne et $d_{50} = 9 \pm 1 \mu\text{m}$ en surverse. Il est utile de rappeler que les particules ne devraient pas être entraînées hors du réacteur et se retrouver dans la surverse. Cependant, le décanteur ne peut retenir que des particules de taille supérieure à $10,3 \mu\text{m}$ dans ces conditions de débit. De ce fait, les fines ($d_{50} = 9 \pm 1 \mu\text{m}$) se retrouvent entraînées hors du réacteur. Ces résultats se rapprochent de la granulométrie obtenue en réacteur parfaitement agité, ce qui signifie que l'agglomération n'est pas favorisée pour $\beta\text{-Co(OH)}_2$. Cependant, l'intérêt d'avoir recours au réacteur à lit fluidisé repose sur une limitation de la nucléation et la promotion de la croissance et l'agglomération. Il se pourrait que lors du prélèvement, le contact de la suspension avec l'oxygène ait engendré une oxydation rapide d'autant plus que le pH est de 13, ce qui expliquerait les résultats identiques obtenus avec le réacteur parfaitement agité. Concernant la filtrabilité, des particules de si petite taille rendent la filtration très compliquée, la perte de charge est importante, les temps de filtration sont très longs. La filtrabilité est mauvaise, 7 mL.min^{-1} . Ces résultats sont en parfait accord avec les précédents résultats obtenus en réacteur parfaitement agité. La précipitation de Co(OH)_2 dans des conditions de pH élevé favorisent l'oxydation de la forme $\beta\text{-Co(OH)}_2$ et ne permettent pas de répondre efficacement aux critères recherchés.

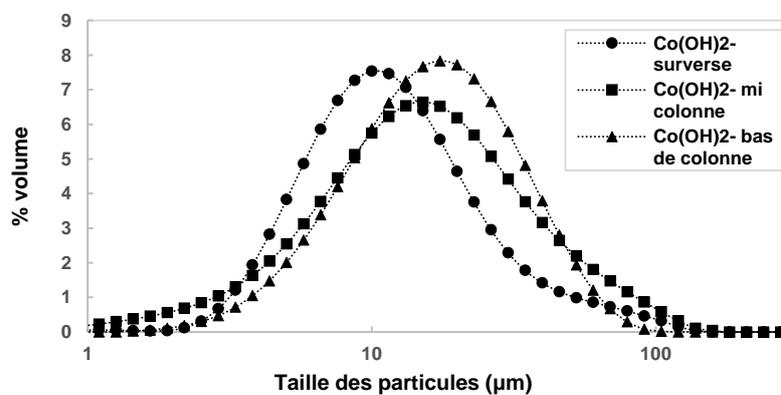


Figure 5. 13 Distribution de taille des particules de $\beta\text{-Co(OH)}_2$ en bas de colonne

5.2.3.2 Cas 2 : Précipitation de $\alpha\text{-Co(OH)}_2$

Les caractéristiques hydrodynamiques de l'écoulement pour les différents débits sont représentées sur le tableau ci-dessous :

Débit total ($L.h^{-1}$)	Ar	Re _p	Régime d'écoulement	\dot{v}_f ($m.s^{-1}$)	\dot{v}_{f-mf} ($m.s^{-1}$)	U_t ($m.s^{-1}$)	Régime permanent côté liquide (h)	Régime permanent côté solide (h)	pH Surverse
11,1	6,96	0,39	Régime de Stockes	4.10^{-4}	$7,73.10^{-5}$	$4,86.10^{-3}$	3,5	3,9	$9 < \text{pH} < 9,5$
22,1				8.10^{-4}			1,74	2	$9 < \text{pH} < 9,8$

Tableau 5. 6 Caractéristiques de l'écoulement pour la précipitation de $\alpha\text{-Co(OH)}_2$

Dans ces conditions, le décanteur ne retient pas les particules de diamètre inférieur ou égal à $d_p=7,2 \mu\text{m}$ et $d_p=10,2 \mu\text{m}$ pour des débits totaux de $11,1 L.h^{-1}$ et de $22,1 L.h^{-1}$ respectivement.

Le suivi de la précipitation de l'hydroxyde de cobalt (II) en fonction du temps jusqu'au régime permanent est présenté sur la **Figure 5. 14**. Le régime permanent côté liquide est atteint au bout de 3,5 heures pour un débit total de $11,1 L.h^{-1}$ et de 1,74 heure pour un débit total de $22,1 L.h^{-1}$. Il apparaît que la récupération du cobalt est de 99,6 % et atteint près de 100 % lorsque le pH est de 9,8. Ceci est assez cohérent car plus le pH augmente et plus la quantité d'hydroxyde disponible est importante, ce qui favorise la précipitation de Co(OH)_2 . Il est utile de noter que ces résultats sont en accord avec le suivi de la précipitation en continu à pH 9 (**Figure 5. 5**). La récupération du cobalt est quasi-totale pour un rapport molaire $\frac{n_{\text{NaOH}}}{n_{\text{Co}^{2+}}} = 1,6$, ce qui est très intéressant d'un point de vue économique. Pour chaque prélèvement, la concentration en solide récupéré est de 1,19 g pour 100 mL de suspension prélevée, ce qui correspond à environ $12 g.L^{-1}$ de Co(OH)_2 .

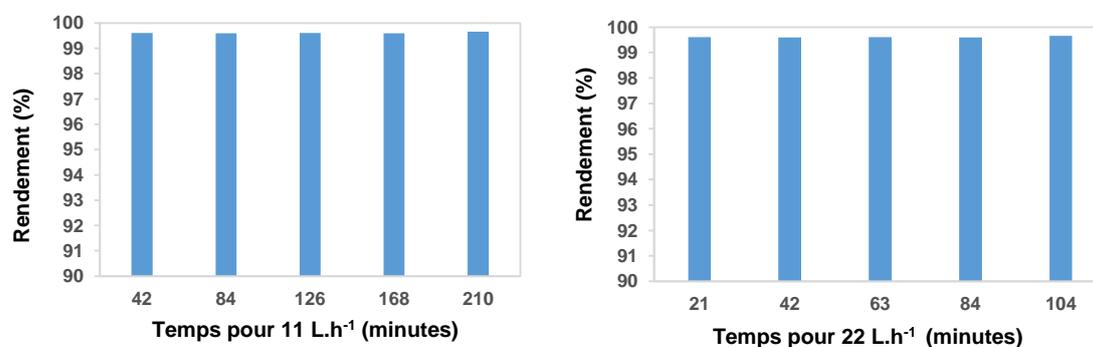


Figure 5. 14 Rendement en cobalt pour 5 temps de passage

Le pH du milieu n'est pas suffisamment élevé pour permettre la transition immédiate vers la forme polymorphique $\beta\text{-Co(OH)}_2$, $\alpha\text{-Co(OH)}_2$ peut ainsi rester sous cette forme tant qu'aucun germe de $\beta\text{-Co(OH)}_2$ n'apparaît. La figure ci-dessous représente la précipitation de Co(OH)_2 à $\text{pH} \approx 9$ en fonction du temps :

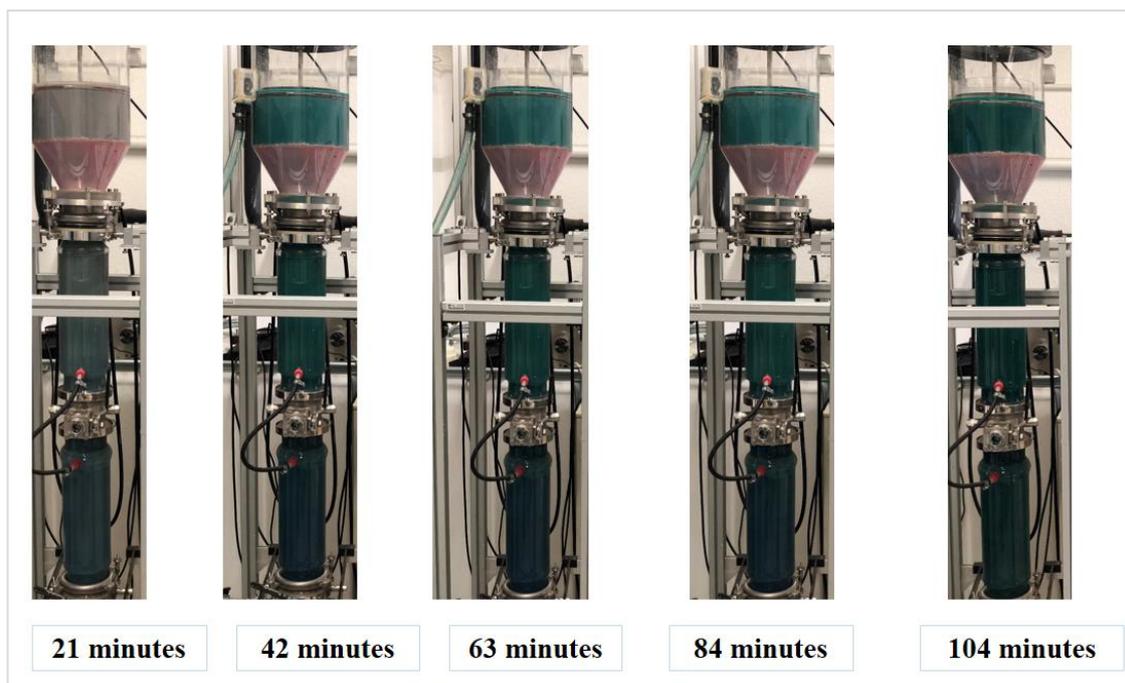


Figure 5. 15 Evolution de la précipitation de α -Co(OH)₂ en fonction du temps

Il est à noter que le décanteur contient une quantité de germes β -Co(OH)₂, d'où la couleur rose. Ces germes se retrouvent dans la partie « conique » et correspondent à des germes préalablement formés à pH 13 et déposés par sédimentation sur la surface solide. Ils n'influent pas sur la précipitation de α -Co(OH)₂ car ces particules ne sont pas fluidisées, elles sont dans la partie décanteur. Elles n'interagissent pas avec la précipitation du cobalt qui a lieu dans la colonne de fluidisation. Il apparaît sur la **Figure 5. 15** que le réacteur se charge progressivement en solide et que le polymorphe α -Co(OH)₂ ne se transforme pas au cours du temps en β -Co(OH)₂, ce qui démontre une stabilité polymorphique et qui est en accord avec les résultats précédemment obtenus en réacteur parfaitement agité.

Pour un débit de 11 L.h^{-1} , le suivi granulométrique des particules est présenté à la figure ci-dessous. Les particules qui sédimentent en bas de colonne, sont celles qui ont les tailles les plus importantes. Il apparaît que le diamètre de coupure est de $1,35 \text{ mm} \pm 0,1\text{mm}$, ce qui signifie que le passage en réacteur à lit fluidisé fonctionne parfaitement avec α -Co(OH)₂, où l'agglomération et la croissance sont favorisées. Cela s'explique d'une part par le polymorphe qui ne s'oxyde que partiellement et lentement. D'autre part, la nucléation étant moins marquée dans des conditions de $\text{pH} < 13$, la croissance est d'autant plus favorisée dans ces conditions. Ainsi, comme les résultats en réacteur parfaitement agité le prévoient, travailler à pH 9 permet de récupérer efficacement le cobalt et d'obtenir une taille de particule plus importante. Passant de $23 \mu\text{m} \pm 0,04 \mu\text{m}$ à $1,35 \text{ mm} \pm 0,1\text{mm}$ en réacteur à lit fluidisé, cette taille de particules facilite grandement la filtration, avec une filtrabilité de 42 mL.min^{-1} soit 6 fois plus rapide que pour la forme polymorphique β -Co(OH)₂ (paragraphe 2 5.2.3.1.).

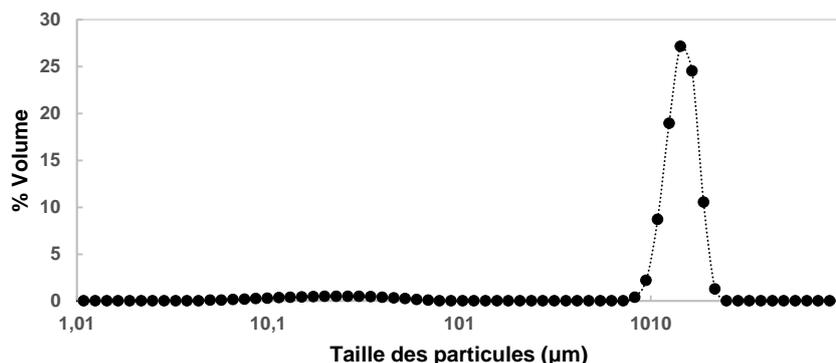


Figure 5. 16 Distribution de taille des particules de α -Co(OH)₂ en bas de colonne pour un débit de 11 L.h⁻¹

Il est intéressant de suivre l'évolution granulométrique des particules à différents niveaux du réacteur. A mi-hauteur de la colonne, le prélèvement de la suspension a été réalisé et a donné la granulométrie suivante :

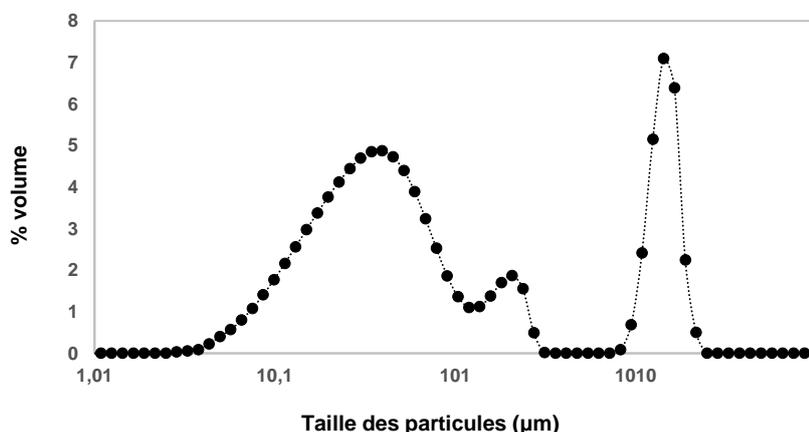


Figure 5. 17 Distribution de taille des particules de α -Co(OH)₂ à mi-hauteur de la colonne pour un débit de 11 L.h⁻¹

Il peut être constaté que la distribution de taille des particules est trimodale, se répartissant autour de trois modes : 35 µm, 208 µm et 1,44 mm. Cette granulométrie est intéressante car elle montre qu'à ce niveau du réacteur trois états d'agglomération sont observés. Le premier concerne les particules de taille moyenne dans un intervalle de 10 µm à 100 µm et qui débutent leur agglomération. Par la suite, un certain nombre de ces particules croît pour obtenir des tailles comprises entre 100 µm et 240 µm. Ces particules ont séjourné plus longtemps dans le réacteur pour s'agglomérer et atteindre par la suite cette taille. Enfin, lorsque le régime permanent est atteint, la croissance étant suffisamment élevée et les particules qui ont séjourné le plus longtemps dans le réacteur ont pu s'agglomérer et atteindre des tailles de l'ordre du millimètre, pour sédimenter et être récupérées en bas du réacteur.

Pour 22 L.h⁻¹, les résultats granulométriques sont quasi-identiques, il en va de même pour la filtrabilité. Le diamètre médian des particules de α -Co(OH)₂ est de 1,25 mm ± 0,2 µm en bas de colonne, ce qui signifie que les particules α -Co(OH)₂ ont suffisamment eu de temps pour croître et s'agglomérer

atteindre cette taille. En comparaison avec $11 L.h^{-1}$, le diamètre médian ne varie que très peu 8% par rapport au diamètre médian obtenu à $22 L.h^{-1}$. Cela peut être expliqué par la vitesse ascendante du liquide qui est réduite de moitié, ce qui permet d'augmenter les vitesses de croissance et d'agglomération. A mi-hauteur de la colonne, les particules ont un diamètre médian de $35 \mu m \pm 2 \mu m$, tel qu'il apparaît sur la **Figure 5. 18**, ce qui reste cohérent et caractérise une population de particules qui commence à croître et à s'agglomérer. Ces particules n'ont pas séjourné suffisamment longtemps dans le réacteur pour atteindre des tailles plus importantes. Néanmoins, ces résultats sont prometteurs et confortent la croissance et agglomération de $\alpha-Co(OH)_2$ dans le réacteur à lit fluidisé.

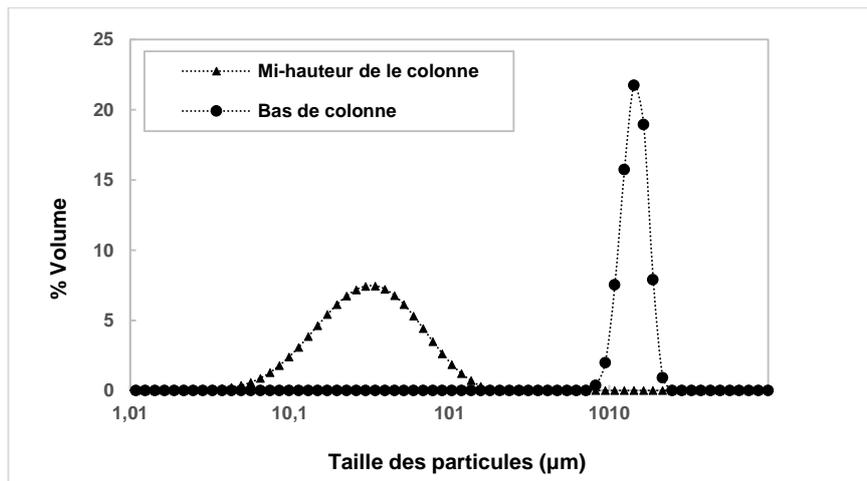


Figure 5. 18 Distribution de taille des particules en milieu et en bas de colonne pour un débit de $22 L.h^{-1}$

5.3 Résumé du chapitre

Dans ce chapitre, plusieurs points ont été abordés concernant la précipitation de l'hydroxyde de cobalt (II). Tout d'abord, les résultats obtenus en réacteur fermé (chapitre 3) ont permis de déterminer les conditions de température à appliquer en réacteur continu. La précipitation de l'hydroxyde de cobalt (II) en continu a montré que travailler à pH 12 ne permettait pas d'obtenir des particules de taille médiane supérieure à $13 \mu m$. La faible taille de ces particules rend la filtration très difficile, d'autant que des conditions de pH aussi élevé favorisent l'oxydation de $\beta-Co(OH)_2$. Afin de répondre au mieux aux critères recherchés : rendement et filtrabilité, des expérimentations ont été conduites dans différentes conditions de pH afin de déterminer le pH optimal alliant les conditions souhaitées. Il a été alors possible de déterminer les conditions optimales de récupération du cobalt en termes de rendement et de filtrabilité. Travailler à pH = 9 permet de récupérer la totalité du cobalt sous forme $\alpha-Co(OH)_2$, de filtrer rapidement et de limiter les quantités de soude ajoutées. En effet, le rapport molaire entre la soude et le cobalt est de 1,6 contre 2 théoriquement, ce qui reste intéressant d'un point de vue économique. Ces conditions de récupération du cobalt (II) ont conditionné la précipitation de $Co(OH)_2$ en réacteur à lit

fluidisé dans différentes conditions opératoires. L'étude a d'abord été portée sur la précipitation de β - $\text{Co}(\text{OH})_2$ pour des débits de $11,3 \text{ L.h}^{-1}$ et $22,6 \text{ L.h}^{-1}$. Les résultats obtenus corroborent parfaitement l'étude en continu, où l'oxydation des particules de β - $\text{Co}(\text{OH})_2$ est très importante au contact de l'air. De plus, l'avantage du réacteur à lit fluidisé repose sur la limitation de la nucléation et la promotion de la croissance et de l'agglomération. La précipitation du polymorphe β - $\text{Co}(\text{OH})_2$ semble être la même qu'en réacteur continu standard, le diamètre médian est de $17 \pm 1 \mu\text{m}$, ce qui rend la filtration très difficile. Par la suite, la précipitation de α - $\text{Co}(\text{OH})_2$ a été étudiée à 11 L.h^{-1} et 22 L.h^{-1} . Ainsi, comme les résultats en réacteur parfaitement agité le prévoyaient, travailler à pH 9 permet de récupérer efficacement le cobalt et d'obtenir une taille de particule plus importante. Passant de $23 \pm 0,04 \mu\text{m}$ à $1,35 \pm 0,1 \text{ mm}$ en réacteur à lit fluidisé. Cette taille de particules facilite grandement la filtration, avec une filtrabilité de 42 mL.min^{-1} soit 6 fois plus rapide que pour la forme polymorphique β - $\text{Co}(\text{OH})_2$. Ces résultats sont prometteurs et ont mis en évidence la faisabilité de la précipitation de $\text{Co}(\text{OH})_2$ en réacteur à lit fluidisé à condition de contrôler le pH et de se placer dans l'intervalle $9 < \text{pH} < 9,8$. Autrement, la transition vers le polymorphe β - $\text{Co}(\text{OH})_2$ sera inévitable et ne permettra pas d'obtenir les résultats escomptés. Enfin, le réacteur à lit fluidisé présente des avantages non négligeables permettant de réaliser plusieurs opérations unitaires à la fois ; précipitation et séparation solide/ liquide. Ici, le décanteur n'a pas été dimensionné pour des applications en hydrométallurgie, le diamètre du décanteur ne permet pas de retenir les fines particules dans le cas du cobalt. Cependant, il a été possible de se rapprocher des conditions industrielles en se basant sur les résultats préalablement établis en réacteur continu dans différents régimes et d'optimiser la précipitation de l'hydroxydes de cobalt (II) en contrôlant différents paramètres.

Conclusion générale et perspectives

La croissance de l'industrie des batteries au Li-ion nécessite un approvisionnement sûr en matières premières et une gestion appropriée de la fin de vie des batteries. Dans cette thèse, la problématique de récupération du cobalt a été abordée tant sur le plan technique que sur le plan économique. Le cobalt est un élément clé des technologies à haute valeur ajoutée, et notamment des batteries Li-ion. Il est utile de noter que l'utilisation des batteries rechargeables s'est fortement diversifiée au cours de ces dernières années, en raison d'une plus grande densité de puissance et d'énergie. Désormais, les batteries Li-ion sont utilisées dans les véhicules hybrides et électriques. Le marché actuel des batteries Li-ion dans l'industrie automobile va potentiellement croître, la demande en cobalt pourrait être au-delà de la production actuelle, d'autant plus que le cobalt est pour plus de la moitié extrait de la RDC, pays instable plongé dans des problèmes politiques et économiques majeurs. Ainsi, en raison d'importants risques d'approvisionnement combinés à une importance économique dans la transition énergétique, le cobalt est passé d'après la commission européenne de métal stratégique à métal « **critique** ». De ce fait, différents scénarii de projection de l'offre minière ont été réalisés par service scientifique de la commission européenne (JRC) et ont montré que les projets miniers en cours ne devraient pas aggraver l'offre excédentaire actuelle. Cependant une offre supplémentaire serait nécessaire pour satisfaire la demande future de cobalt, car en 2030, un déficit de près de 500 000 tonnes pourrait apparaître. Des solutions alternatives doivent être mises en place afin de pallier à ce problème. Le recyclage fonctionnel serait une solution efficace sur le long terme, à condition de récupérer efficacement les métaux des batteries. Actuellement, seulement 22 % du cobalt est recyclé, sur la totalité des applications utilisant ce métal. Il devient nécessaire de développer de nouvelles technologies permettant une récupération optimale du cobalt pour différents types de batteries Li-ion, tout en s'adaptant à la chaîne de recyclage. Les procédés hydrométallurgiques offrent de nombreux avantages d'un point de vue efficacité, environnement et économie d'énergie. Plusieurs technologies sont mises en place afin de récupérer les métaux d'intérêt, telles que l'extraction par solvant, les résines échangeuses d'ions ainsi que la précipitation.

La précipitation offre de nombreux avantages, notamment une récupération optimale des métaux d'intérêt, une mise en œuvre industrielle aisée ainsi qu'un meilleur respect de l'environnement. De ce fait, le procédé hydrométallurgique développé dans le cadre de cette thèse fait de la précipitation un procédé de récupération optimal du cobalt dans les batteries Li-ion. Ce procédé présente l'avantage d'être facile à mettre en œuvre, de séparer efficacement les différents métaux, de maîtriser les propriétés physiques des métaux extraits, à condition que leurs propriétés chimiques ne soient pas trop proches. Le choix de l'agent précipitant utilisé doit être basé sur des critères d'efficacité, d'impact environnemental et de coût. De ce fait, une étude comparative des agents précipitants suivants a ainsi été réalisée : sulfure, carbonate et hydroxyde. Cette étude a été complétée par des calculs thermodynamiques sous Visual Minteq 3.0. Les différentes simulations ont permis de mettre en évidence les paramètres influençant la précipitation ainsi que les espèces formées. L'étude thermodynamique de la précipitation du cobalt (II)

Conclusion générale et perspectives

a montré que l'utilisation de sulfures est désavantageuse car elle engendre la formation de H_2S , toxique pour l'homme et l'environnement. De plus, les sulfures sont assez onéreux. Ainsi, pour des raisons environnementales et économiques, cette voie a été écartée. Concernant les carbonates, ils permettent de faire précipiter de manière efficace mais non sélective. De ce fait, le cobalt ne peut être récupéré sélectivement en présence d'autres métaux. L'utilisation des carbonates peut être intéressante dans le cadre d'un traitement du cobalt seul. Enfin, la voie hydroxyde semble être la plus prometteuse, il est possible de récupérer efficacement et sélectivement le cobalt en ayant un contrôle minutieux du pH, à l'exception de la séparation Ni/Co qu'il faudra envisager par extraction liquide/ liquide. De plus, les simulations ont montré qu'il était possible de récupérer le cobalt sous forme d'hydroxyde avec des rendements supérieurs à 99,9 %.

Il a été alors possible de déterminer les conditions de précipitation de l'hydroxyde de cobalt (II) les plus favorables, en fonction des simulations et des résultats expérimentaux. L'augmentation de la température accélère la transition de phase de $\alpha-Co(OH)_2$ en $\beta-Co(OH)_2$ et la récupération du cobalt est optimale à 25°C avec un rendement proche de 100%. Les résultats expérimentaux montrent que l'augmentation de la température entraîne une diminution plus rapide du pH au cours du temps, ce qui pourrait s'expliquer par l'oxydation de l'hydroxyde de Co(II). Selon diverses études de recherche, l'oxydation de l'hydroxyde de cobalt (II) s'accompagne d'une diffusion de protons, ce qui correspond à une diminution du pH. Par conséquent, la baisse rapide du pH à haute température est probablement liée à l'accélération de la réaction d'oxydation. Des expériences menées à 50°C ont confirmé cette observation. Diverses simulations pour des lixiviats de batteries montrent qu'il faut faire attention à la température choisie, car à haute température, l'hydroxyde de manganèse précipite à des niveaux de pH proches de la précipitation de $Co(OH)_2$. Afin d'éviter la coprécipitation du manganèse et selon les résultats des simulations, il est conseillé de travailler à des températures proches de la température ambiante. En outre, cette température est en parfait accord avec les meilleurs rendements de précipitation du cobalt et avec les résultats de la distribution granulométrique, favorable à une meilleure filtrabilité. Travailler à 40°C et plus générerait la formation de particules d'un diamètre médian d'environ 17 μm contre 34 μm à 25°C. Par conséquent, travailler à basse température permet de valider tous les critères recherchés : sélectivité, rendement et filtrabilité. En effet, à 25°C, la récupération du cobalt est de presque 100%, la taille des particules est plus importante et les résultats des simulations montrent que travailler à une température supérieure à 40°C génère une précipitation précoce de l'hydroxyde de manganèse (II), très proche de celle de l'hydroxyde de cobalt (II). Dans le schéma de procédé proposé, le cobalt et le manganèse sont séparés sélectivement du nickel et du lithium par extraction liquide/liquide. De ce fait, il est important d'étudier la séparation du cobalt et du manganèse, afin de récupérer efficacement le cobalt.

La séparation du cobalt et du manganèse a été étudiée au travers des simulations Visual Minteq ainsi que par voie expérimentale. Des expérimentations ont été réalisées afin de confirmer les résultats obtenus avec les simulations réalisées sous Visual Minteq 3.0. Par la suite, divers paramètres opératoires ont été variés afin de récupérer sélectivement le cobalt du manganèse. L'étude a d'abord été réalisée sur une solution de cobalt (II) seul, les conditions opératoires ayant été établies sur la base des résultats obtenus avec les simulations effectuées avec Visual Minteq. En effet, les résultats des différentes simulations sur un lixiviat de batterie ont permis d'identifier les conditions de récupération optimales et sélectives du cobalt (II). Travailler à $\text{pH} < 8,4$, permettrait théoriquement de récupérer uniquement le cobalt. De ce fait, des expérimentations ont été conduites dans ces conditions, les résultats ont montré que le manganèse était partiellement entraîné avec le cobalt à hauteur de 40 %. A partir de ces résultats, le champ d'investigation a été élargi afin de pallier à ce problème. Des hypothèses ont été émises concernant l'entraînement du manganèse lors de la formation de Co(OH)_2 ; en fonction des résultats obtenus dans des conditions opératoires variées, l'adsorption du manganèse, puis son incorporation au sein du réseau cristallin semble être l'explication qui se rapproche le plus des expérimentations. Il a été constaté une désorption progressive du manganèse qui atteint 20 % au bout de 24 heures, en raison de l'équilibre thermodynamique vers lequel tend très lentement le système. De ce fait, il n'est pas envisageable de séparer le cobalt du manganèse par précipitation des hydroxydes. Il est préférable d'opter pour une solution alternative qui permettrait de récupérer sélectivement le cobalt. A cet effet, la précipitation oxydante a été étudiée avec l'emploi de deux agents oxydants, le peroxyde d'hydrogène et l'hypochlorite de sodium. Lorsque H_2O_2 est employé, l'oxydation du manganèse est partielle, 25 % Mn et 20 % Co pour un ratio molaire $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Mn}$ de 5:1. L'oxydation totale du manganèse nécessite des conditions basiques $\text{pH} > 6$. Cependant, ces conditions ne sont pas favorables à la séparation du cobalt, qui commence à s'oxyder à partir de $\text{pH} 3$. De ce fait, l'oxydation du manganèse Mn^{2+} a été étudié en employant de l'hypochlorite de sodium dans une gamme de pH acide. Les résultats ont montré que contrôler l'ajout de NaOCl à $\text{pH} 2,5$ permettait d'obtenir 80 % d'oxyde de manganèse mais aussi 25 % de cobalt entraîné. Cependant, l'oxydation du manganèse s'accompagne de l'acidification du milieu qui entraîne une désorption progressive du cobalt. Il serait intéressant d'optimiser cette séparation en accélérant la cinétique de désorption du cobalt, d'autant plus que la séparation cobalt/ manganèse par oxydation au NaOCl est largement employée et offre des perspectives de séparation bien meilleures.

Par la suite, l'étude de la précipitation de l'hydroxyde de cobalt (II) a été étudiée en réacteur continu, le but étant de déterminer les conditions optimales pour passer à l'échelle pilote en utilisant un réacteur à forte densité de solide. Les conditions opératoires optimales préalablement déterminées en régime discontinu ont constitué le point de départ pour la précipitation en continu et pour le reste des travaux. La précipitation de l'hydroxyde de cobalt (II) en continu a montré que travailler à $\text{pH} 12$ ne permettait pas d'obtenir des particules de taille supérieure à 13 μm . La faible taille de ces particules rend la filtration très difficile, d'autant que des conditions de pH aussi élevée favorisent l'oxydation de β -

Co(OH)₂. Afin de répondre au mieux aux critères recherchés (rendement et filtrabilité), des expérimentations ont été conduites dans différentes conditions de pH afin de déterminer le pH optimal alliant les conditions souhaitées. Il a été alors possible de déterminer les conditions optimales de récupération du cobalt en termes de rendement et de filtrabilité. Travailler à pH = 9 permet de récupérer la totalité du cobalt sous forme α-Co(OH)₂, de filtrer rapidement et de limiter les quantités de soude ajoutées. En effet, le rapport molaire entre la soude et le cobalt est de 1,6 contre 2 pour β-Co(OH)₂, ce qui est intéressant d'un point de vue économique. Ces conditions de récupération du cobalt (II) ont conditionné la précipitation de Co(OH)₂ en réacteur à lit fluidisé dans différentes conditions opératoires. L'étude a d'abord été portée sur la précipitation de β-Co(OH)₂ pour des débits de 11,3 L.h⁻¹ et 22,6 L.h⁻¹. Les résultats obtenus corroborent parfaitement l'étude en continu, où l'oxydation des particules de β-Co(OH)₂ est très importante au contact de l'air. De plus, l'avantage du réacteur à lit fluidisé repose sur la limitation de la nucléation et la promotion de la croissance et de l'agglomération. La précipitation du polymorphe β-Co(OH)₂ semble être la même qu'en réacteur continu standard, le diamètre médian est de 17 ± 1 μm, ce qui rend la filtration très difficile. Par la suite, la précipitation de α-Co(OH)₂ a été étudiée à 11 L.h⁻¹ et 22 L.h⁻¹. Ainsi, comme les résultats en réacteur parfaitement agité le prévoyaient, travailler à pH 9 permet de récupérer efficacement le cobalt et d'obtenir une taille de particules plus importante, passant de 23 ± 0,04 μm à 1,35 ± 0,1 mm en réacteur à lit fluidisé. Cette taille de particules facilite grandement la filtration, avec une filtrabilité de 42 mL.min⁻¹ soit 6 fois plus rapide que pour la forme polymorphique β-Co(OH)₂. Ces résultats sont prometteurs et ont mis en évidence la faisabilité de la précipitation de Co(OH)₂ en réacteur à lit fluidisé à condition de contrôler le pH et de se placer dans l'intervalle 9 < pH < 9,8. Pour des pH supérieurs, la transition vers le polymorphe β-Co(OH)₂ sera inévitable et ne permettra pas d'obtenir les résultats escomptés. Enfin, le réacteur à lit fluidisé présente des avantages non négligeables permettant de réaliser plusieurs opérations unitaires à la fois ; précipitation et séparation solide/ liquide. Ici, le décanteur n'a pas été dimensionné pour des applications en hydrométallurgie, le diamètre du décanteur ne permet pas de retenir les fines particules dans le cas du cobalt. Cependant, il a été possible de se rapprocher des conditions industrielles en se basant sur les résultats préalablement établis en réacteur continu dans différents régimes et d'optimiser la précipitation de l'hydroxyde de cobalt (II) en contrôlant différents paramètres opératoires.

Il serait intéressant d'approfondir la séparation du cobalt et du manganèse en travaillant à des températures supérieures à 25°C afin d'accélérer la cinétique d'oxydation du manganèse (II) en MnO₂. Des travaux de recherche ont montré que l'efficacité du taux d'oxydation du manganèse est améliorée à une température de réaction plus élevée de la solution. Il est souhaitable que la température de la solution soit supérieure à 25° C et de préférence à 50° C [208]. Si l'augmentation de la température engendre une oxydation prématurée du cobalt, il sera plus judicieux d'opter pour une extraction par solvant afin de séparer efficacement ces deux métaux. Le D2EHPA est l'agent d'extraction le plus approprié pour la séparation du manganèse du cobalt, à condition de bien contrôler le pH d'extraction du manganèse.

Conclusion générale et perspectives

Selon différents travaux de recherche, travailler à 25°C à $3 < \text{pH} < 3,5$ permettrait de récupérer sélectivement et efficacement le manganèse [193], [191].

Dans cette thèse, la précipitation de l'hydroxyde de cobalt (II) en réacteur à lit fluidisé a été étudiée à 10 L.h^{-1} et 20 L.h^{-1} . Il aurait été souhaitable d'envisager une gamme de débits plus importante avec un nombre d'essais plus conséquent afin d'approfondir cette étude. Les conditions de cette étude seraient optimales avec un décanteur de diamètre plus important. Ici, le décanteur n'a pas été dimensionné pour des applications en hydrométallurgie, le diamètre du décanteur ne permet pas de retenir les fines particules d'hydroxyde de cobalt (II). De plus, il serait intéressant de caractériser précisément la structure cristalline du polymorphe $\alpha\text{-Co(OH)}_2$ en ayant recours à de la diffraction des rayons x. En effet, la forme générale de $\alpha\text{-Co(OH)}_2$ est la suivante $[\text{Co(OH)}_{2-x}(\text{A}^{n-})_x / n y \cdot \text{H}_2\text{O}]$, déterminer « x » à différents pH permettrait d'apporter plus de précision quant aux anions incorporés et de déterminer la forme exacte de $\alpha\text{-Co(OH)}_2$ dans différentes conditions opératoires.

Enfin, le travail réalisé dans cette thèse a permis de comprendre la précipitation de l'hydroxyde de cobalt (II) et de maîtriser les différents paramètres opératoires. Cette étude approfondie permet de répondre efficacement et durablement aux besoins recherchés. La précipitation optimale de Co(OH)_2 a été étudiée dans différents régimes de fonctionnement avec un changement d'échelle. Néanmoins, il serait intéressant de se placer dans des conditions réelles en prenant en compte les impuretés ainsi que toutes les contraintes industrielles à différents stades de production d'une batterie. En effet, les résultats obtenus s'inscrivent dans une démarche plus verte et plus économique, en phase avec la transition énergétique. Le procédé hydrométallurgique proposé repose sur la récupération sélective de chaque métal, ce qui permet de s'adapter à la composition des batteries Li-ion qui évolue au cours du temps. Une approche ACV serait elle aussi intéressante afin de confirmer cette voie de valorisation.

Pour terminer, les résultats obtenus pour la valorisation de lixiviats de batteries Li-ion pourrait aussi s'appliquer au recyclage d'autres matériaux et à la récupération de métaux, le cobalt entre autre. Les résultats concluants de cette thèse permettent d'envisager la récupération du cobalt dans des mines « secondaires » et d'envisager leur extrapolation à l'échelle industrielle.

Annexes

Annexe I (chapitre 2)

1) Simulations de la précipitation des sulfures métalliques avec Visual Minteq 3.0

a) Simulations de la précipitation des sulfures de cobalt, nickel et manganèse sans cuivre

Sur ce tableau sont présentés les éléments suivants :

- Les concentrations résiduelles en métaux en $mol.L^{-1}$,
- Les indices de sursaturation des différentes formes de sulfures métalliques et hydroxydes qui ne précipitent pas
- CoS (bêta) et NiS (gamma) précipitent

pH	NiS (gamma)	NiS (gamma)	CoS (beta)	Ni+2 résiduel	Co+2 résiduel	NiS (alpha)	NiS (beta)	Ni(OH)2 (c)	Co(OH)2 (c)	CoS (alpha)	Pyrochroite	MnS (pnk)	H2S (g)
	Concentration (mol/L)	Saturation index	Concentration (mol/L)	Concentration (mol/L)	Concentration (mol/L)	Saturation index	Partial pressure (atm)						
3	0,12896	8,946	0,080637	0,0050363	0,050363	-7,2	-1,7	-7,679	-8,179	-4,3	-9,066	-6,63	1,4803E-08
3,1	0,12896	9,06	0,080637	0,0050363	0,050363	-7,2	-1,7	-7,479	-7,979	-4,3	-8,887	-6,51	9,3401E-09
3,2	0,12896	9,171	0,080637	0,0050363	0,050363	-7,2	-1,7	-7,279	-7,779	-4,3	-8,698	-6,394	5,8931E-09
3,3	0,12896	9,281	0,080637	0,0050363	0,050363	-7,2	-1,7	-7,079	-7,579	-4,3	-8,509	-6,279	3,7182E-09
3,4	0,12896	9,389	0,080637	0,0050363	0,050363	-7,2	-1,7	-6,879	-7,379	-4,3	-8,318	-6,167	2,346E-09
3,5	0,12896	9,496	0,080637	0,0050363	0,050363	-7,2	-1,7	-6,679	-7,179	-4,3	-8,126	-6,056	1,4802E-09
3,6	0,12896	9,602	0,080637	0,0050363	0,050363	-7,2	-1,7	-6,479	-6,979	-4,3	-7,933	-5,947	9,3396E-10
3,7	0,12896	9,707	0,080637	0,0050363	0,050363	-7,2	-1,7	-6,279	-6,779	-4,3	-7,739	-5,84	5,8929E-10
3,8	0,12896	9,811	0,080637	0,0050363	0,050363	-7,2	-1,7	-6,079	-6,579	-4,3	-7,544	-5,733	3,7181E-10
3,9	0,12896	9,914	0,080637	0,0050363	0,050363	-7,2	-1,7	-5,879	-6,379	-4,3	-7,348	-5,628	2,346E-10
4	0,12896	10,017	0,080637	0,0050363	0,050363	-7,2	-1,7	-5,679	-6,179	-4,3	-7,151	-5,524	1,4802E-10
4,1	0,12896	10,119	0,080637	0,0050363	0,050363	-7,2	-1,7	-5,479	-5,979	-4,3	-6,954	-5,421	9,3395E-11
4,2	0,12896	10,221	0,080637	0,0050363	0,050363	-7,2	-1,7	-5,279	-5,779	-4,3	-6,757	-5,318	5,8928E-11
4,3	0,12896	10,322	0,080637	0,0050363	0,050363	-7,2	-1,7	-5,079	-5,579	-4,3	-6,559	-5,216	3,7181E-11
4,4	0,12896	10,423	0,080637	0,0050363	0,050363	-7,2	-1,7	-4,879	-5,379	-4,3	-6,36	-5,114	2,346E-11
4,5	0,12896	10,524	0,080637	0,0050363	0,050363	-7,2	-1,7	-4,679	-5,179	-4,3	-6,162	-5,013	1,4802E-11
4,6	0,12896	10,625	0,080637	0,0050363	0,050363	-7,2	-1,7	-4,479	-4,979	-4,3	-5,963	-4,911	9,3395E-12
4,7	0,12896	10,726	0,080637	0,0050363	0,050363	-7,2	-1,7	-4,279	-4,779	-4,3	-5,764	-4,811	5,8928E-12
4,8	0,12896	10,826	0,080637	0,0050363	0,050363	-7,2	-1,7	-4,079	-4,579	-4,3	-5,564	-4,71	3,7181E-12
4,9	0,12896	10,927	0,080637	0,0050363	0,050363	-7,2	-1,7	-3,879	-4,379	-4,3	-5,365	-4,609	2,346E-12
5	0,12896	11,027	0,080637	0,0050363	0,050363	-7,2	-1,7	-3,679	-4,179	-4,3	-5,165	-4,509	1,4802E-12
5,1	0,12896	11,127	0,080637	0,0050363	0,050363	-7,2	-1,7	-3,479	-3,979	-4,3	-4,966	-4,408	9,3395E-13
5,2	0,12896	11,227	0,080637	0,0050363	0,050363	-7,2	-1,7	-3,279	-3,779	-4,3	-4,766	-4,308	5,8929E-13
5,3	0,12896	11,327	0,080637	0,0050362	0,050362	-7,2	-1,7	-3,079	-3,579	-4,3	-4,566	-4,208	3,7182E-13
5,4	0,12896	11,428	0,080637	0,0050362	0,050362	-7,2	-1,7	-2,879	-3,379	-4,3	-4,366	-4,108	2,346E-13
5,5	0,12896	11,528	0,080637	0,0050362	0,050362	-7,2	-1,7	-2,679	-3,179	-4,3	-4,166	-4,007	1,4802E-13
5,6	0,12896	11,628	0,080637	0,0050361	0,050361	-7,2	-1,7	-2,479	-2,979	-4,3	-3,966	-3,907	9,3396E-14
5,7	0,12896	11,728	0,080637	0,0050361	0,050361	-7,2	-1,7	-2,279	-2,779	-4,3	-3,767	-3,807	5,8931E-14
5,8	0,12896	11,828	0,080637	0,005036	0,05036	-7,2	-1,7	-2,079	-2,579	-4,3	-3,567	-3,707	3,7183E-14
5,9	0,12896	11,928	0,080638	0,0050359	0,050359	-7,2	-1,7	-1,879	-2,379	-4,3	-3,367	-3,607	2,3461E-14

A pH 3,5 :

Component	Total dissolved (mol/L)	% dissolved	Total sorbed	% sorbed	Total precipitated (mol/L)	% precipitated
Co+2	0,050363	38,445	0	0	0,080637	61,555
HS-1	5,1499E-10	0	0	0	0,2096	100
Mn+2	0,125	100	0	0	0	0
Ni+2	0,0050364	3,758	0	0	0,12896	96,242

b) Simulations de la précipitation du sulfure de cobalt

pH	CoS (beta)	Co+2 résiduel	Co(OH)2 (c)	CoS (alpha)	CoS (beta)	Co(OH)2 (c)	H2S (g)
	Concentration (mol/L)	Concentration (mol/L)	Saturation index	Saturation index	Saturation index	Saturation index	Partial pressure (atm)
3	0,131	3,2663E-06	-11,828	-4,3	8,184	-11,828	6,67E-05
3,1	0,131	2,5792E-06	-11,726	-4,3	8,32	-11,726	5,27E-05
3,2	0,131	2,0379E-06	-11,623	-4,3	8,453	-11,623	4,16E-05
3,3	0,131	1,6112E-06	-11,521	-4,3	8,583	-11,521	3,29E-05
3,4	0,131	1,2744E-06	-11,419	-4,3	8,709	-11,419	2,60E-05
3,5	0,131	1,0085E-06	-11,318	-4,3	8,833	-11,318	2,06E-05

2) Simulation de la précipitation des carbonates métalliques avec Visual Minteq 3.0

a) *Simulations de la précipitation des carbonates de cobalt, nickel, de manganèse et de cuivre*

pH	Cu(OH)2(s) Concentration (mol/L)	Ni(OH)2 (c) Concentration (mol/L)	CoCO3(s) Concentration (mol/L)	Co(OH)2 (c) Concentration (mol/L)	Rhodochrosite (MnCO3) Concentration (mol/L)	Pyrochroite (Mn(OH)2) Concentration (mol/L)	NiCO3(s) Concentration (mol/L)	CuCO3(s) Concentration (mol/L)
3	0	0	0	0	0	0	0	0
3,1	0	0	0	0	0	0	0	0
3,2	0	0	0	0	0	0	0	0
3,3	0	0	0	0	0	0	0	0
3,4	0	0	0	0	0	0	0	0,028308
3,5	0	0	0	0	0	0	0	0,062213
3,6	0	0	0	0	0	0	0	0,090893
3,7	0	0	0	0	0	0	0	0,11481
3,8	0	0	0	0	0	0	0	0,13448
3,9	0	0	0	0	0	0	0	0,15039
4	0	0	0	0	0	0	0	0,16306
4,1	0	0	0	0	0	0	0	0,17296
4,2	0	0	0	0	0	0	0	0,18054
4,3	0	0	0	0	0	0	0	0,1862
4,4	0	0	0	0	0	0	0	0,19033
4,5	0	0	0	0	0	0	0,0010568	0,19233
4,6	0	0	0	0	0	0	0,002559	0,19296
4,7	0	0	0,00046229	0	0	0	0,0033048	0,19319
4,8	0	0	0,00090519	0	0	0	0,0037901	0,19323
4,9	0	0	0,0012602	0	0	0	0,004161	0,19313
5	0	0	0,0015914	0	0	0	0,0045127	0,19288
5,1	0	0	0,0019601	0	0	0	0,0048978	0,19241
5,2	0	0	0,0024394	0	0	0	0,0053901	0,19164
5,3	0	0	0,0031311	0	0	0	0,0060922	0,19039
5,4	0	0	0,0041659	0	0	0	0,0071354	0,18841
5,5	0,02455	0	0,014857	0	0	0	0,017832	0,16708
5,6	0,11309	0	0,049179	0	0	0	0,052159	0,098444
5,7	0,2168	0	0,075197	0	0,036594	0	0,078181	0,0098231
5,8	0,23846	0	0,077952	0	0,040954	0	0,08094	0
5,9	0,24603	0	0,077965	0	0,04097	0	0,080955	0
6	0,2508	0	0,077973	0	0,04098	0	0,080966	0
6,1	0,25382	0	0,077979	0	0,040987	0	0,080974	0
6,2	0,25572	0	0,077983	0	0,040992	0	0,08098	0
6,3	0,25692	0	0,077985	0	0,040996	0	0,080984	0
6,4	0,25774	0,068852	0,097193	0	0,071435	0	0,031341	0
6,5	0,25828	0,11483	0,10932	0	0,090655	0	0	0
6,6	0,25855	0,12224	0,10932	0	0,09066	0	0	0
6,7	0,25872	0,12672	0,10933	0	0,090664	0	0	0
6,8	0,25882	0,12947	0,10933	0	0,090667	0	0	0
6,9	0,25889	0,13116	0,10932	0	0,090669	0	0	0
7	0,25893	0,13222	0,10932	0	0,090672	0	0	0
7,1	0,25895	0,13288	0,10932	0	0,090675	0	0	0
7,2	0,25897	0,13329	0,10932	0	0,090679	0	0	0
7,3	0,25898	0,13363	0,093679	0,025513	0,10632	0	0	0
7,4	0,25899	0,1338	0,084893	0,039847	0,1151	0	0	0
7,5	0,25899	0,13389	0,080397	0,047184	0,1196	0	0	0
7,6	0,259	0,13394	0,078036	0,051036	0,12196	0	0	0
7,7	0,259	0,13396	0,076749	0,053137	0,12325	0	0	0
7,8	0,259	0,13398	0,076028	0,054315	0,12397	0	0	0
7,9	0,259	0,13399	0,075611	0,054994	0,12438	0	0	0
8	0,259	0,13399	0,075366	0,055394	0,12463	0	0	0
8,1	0,259	0,134	0,075219	0,055634	0,12477	0	0	0
8,2	0,259	0,134	0,075129	0,05578	0,12486	0	0	0
8,3	0,259	0,134	0,075073	0,05587	0,12491	0	0	0
8,4	0,259	0,134	0,075036	0,055928	0,12495	0	0	0
8,5	0,259	0,134	0,075012	0,055965	0,12497	0	0	0
8,6	0,259	0,134	0,074993	0,055992	0,12498	0	0	0
8,7	0,259	0,134	0,074978	0,056012	0,12499	0	0	0
8,8	0,259	0,134	0,074964	0,05603	0,12499	0	0	0
8,9	0,259	0,134	0,074949	0,056046	0,12499	0	0	0
9	0,259	0,134	0,074932	0,056065	0,125	0	0	0
9,1	0,259	0,134	0,074911	0,056086	0,125	0	0	0
9,2	0,259	0,134	0,074885	0,056113	0,125	0	0	0
9,3	0,259	0,134	0,074852	0,056147	0,125	0	0	0
9,4	0,259	0,134	0,074809	0,056191	0,125	0	0	0
9,5	0,259	0,134	0,074751	0,056248	0,125	0	0	0
9,6	0,259	0,134	0,074674	0,056325	0,125	0	0	0
9,7	0,259	0,134	0,07457	0,056429	0,125	0	0	0
9,8	0,259	0,134	0,074427	0,056573	0,125	0	0	0
9,9	0,259	0,134	0,074225	0,056774	0,125	0	0	0
10	0,259	0,134	0,073938	0,057062	0,125	0	0	0

b) *Simulation de la précipitation du carbonate de cobalt*

pH	CO32-	Co2+	Co(OH)2 (c)	CoCO3(s)	CoCO3(s)	Co(OH)2 (c)
	Concentration (mol/L)	Residual Concentration (mol/L)	Concentration (mol/L)	Concentration (mol/L)	Saturation index	Saturation index
8,571	0,131	0,000014634	0,000010283	0,13097	0	0
10,868	0,181	9,641E-10	0,002744	0,12826	0	0
10,983	0,231	6,8419E-10	0,0037456	0,12725	0	0
11,058	0,281	5,2267E-10	0,0045229	0,12648	0	0
11,118	0,331	4,0491E-10	0,0052075	0,12579	0	0
11,17	0,381	3,1441E-10	0,0058461	0,12515	0	0

3) Simulation de la précipitation des hydroxydes métalliques

pH	Co+2	Cu+2	Mn+2	Ni+2	Co(OH)2 (c)	Ni(OH)2 (c)	Ni(OH)2 (am)	Co(OH)2 (am)	Cu(OH)2(s)	Pyrochroite	Tenonite(c)	Tenonite (CuO)(s)	Co(OH)2 (c)	Ni(OH)2 (c)	Pyrochroite
	Concentration (mol/L)	Concentration (mol/L)	Concentration (mol/L)	Concentration (mol/L)	Saturation index	Concentration (mol/L)	Concentration (mol/L)	Concentration (mol/L)	Concentration (mol/L)						
1	0,131	0,259	0,125	0,134	-11,441	-9,921	-12,031	-12,245	-8,145	-14,365	-6,495	0	0	0	0
1,5	0,131	0,259	0,125	0,134	-10,468	-8,958	-11,058	-11,272	-7,172	-13,392	-5,516	0	0	0	0
2	0,131	0,259	0,125	0,134	-9,473	-7,963	-10,063	-10,277	-6,177	-12,397	-4,522	0	0	0	0
2,5	0,131	0,25899	0,125	0,134	-8,474	-6,964	-9,064	-9,278	-5,178	-11,399	-3,523	0	0	0	0
3	0,13101	0,25898	0,12501	0,13401	-7,475	-5,965	-8,065	-8,279	-4,179	-10,399	-2,524	0	0	0	0
3,5	0,131	0,25887	0,125	0,134	-6,475	-4,965	-7,065	-7,279	-3,179	-9,399	-1,524	0	0	0	0
4	0,131	0,25843	0,125	0,134	-5,475	-3,965	-6,065	-6,279	-2,18	-8,399	-0,525	0	0	0	0
4,5	0,131	0,25579	0,125	0,134	-4,476	-2,966	-5,066	-5,28	-1,185	-7,4	0,47	0	0	0	0
5	0,13101	0,23684	0,12501	0,13401	-3,483	-1,973	-4,073	-4,287	-0,226	-6,407	1,429	0	0	0	0
5,5	0,131	0,05321	0,12501	0,134	-2,626	-1,116	-3,216	-3,43	0	-5,55	1,655	0,195	0	0	0
6	0,131	0,0059715	0,125	0,134	-1,659	-0,149	-2,249	-2,463	0	-4,583	1,655	0,25207	0	0	0
6,5	0,13097	0,00067853	0,12499	0,13401	-0,714	0	-1,1	-1,518	0	-3,639	1,655	0,2582	0	0,11254	0
7	0,070162	0,000070162	0,12497	0,13401	0	0	-1,1	-0,804	0	-2,653	1,655	0,25891	0,060783	0,13178	0
7,5	0,0067807	6,7807E-06	0,12478	0,13401	0	0	-1,1	-0,804	0	-1,639	1,655	0,25899	0,1242	0,13379	0
8	0,00066922	6,6922E-07	0,12045	0,13401	0	0	-1,1	-0,804	0	-0,649	1,655	0,259	0,13033	0,13398	0
8,5	0,000060373	6,0373E-08	0,069704	1,9092E-06	0	0	-1,1	-0,804	0	0	1,655	0,259	0,13094	0,134	0,057606
9	4,5153E-06	4,5153E-09	0,013671	1,4279E-07	0	0	-1,1	-0,804	0	0	1,655	0,259	0,13099	0,134	0,11582
9,5	3,9923E-07	3,9923E-10	0,0022927	1,2625E-08	0	0	-1,1	-0,804	0	0	1,655	0,259	0,131	0,134	0,12273
10	3,8921E-08	3,8921E-11	0,00040187	1,2308E-09	0	0	-1,1	-0,804	0	0	1,655	0,259	0,131	0,134	0,12433
10,5	3,8777E-09	3,8777E-12	0,000071335	1,2262E-10	0	0	-1,1	-0,804	0	0	1,655	0,259	0,131	0,134	0,12479
11	3,887E-10	3,887E-13	0,000012716	1,2292E-11	0	0	-1,1	-0,804	0	0	1,655	0,259	0,131	0,134	0,12493
11,5	3,9261E-11	3,9261E-14	2,2813E-06	1,2415E-12	0	0	-1,1	-0,804	0	0	1,655	0,259	0,131	0,134	0,12498
12	4,0478E-12	4,0478E-15	4,1667E-07	1,28E-13	0	0	-1,1	-0,804	0	0	1,655	0,25899	0,131	0,134	0,12499
12,5	4,401E-13	4,401E-16	7,9722E-08	1,3917E-14	0	0	-1,1	-0,804	0	0	1,655	0,25898	0,131	0,134	0,125
13	5,2847E-14	5,2847E-17	1,6633E-08	1,6712E-15	0	0	-1,1	-0,804	0	0	1,655	0,25805	0,131	0,134	0,125
13,5	6,7232E-15	6,7232E-18	3,6265E-09	2,1261E-16	0	0	-1,1	-0,804	0	0	1,655	0,25761	0,131	0,134	0,125
14	6,1097E-16	6,1097E-19	5,3114E-10	1,932E-17	0	0	-1,1	-0,804	0	0	1,655	0,24753	0,13099	0,13399	0,12497
14,5	2,1322E-17	2,1322E-20	1,9802E-11	6,7426E-19	0	0	-1,1	-0,804	0	0	1,655	0,2196	0,13098	0,13398	0,1249

Annexe II (chapitre 3)

Passage d'une distribution en volume $g(L)$ à une distribution en nombre $n(L)$

Bilan de population pour une fraction comprise entre L et $L+dL$

Entrée + production = sortie + accumulation

$$Q_e n_e(L) dL + VG n(L) + \bar{r}_N V \delta(L - L_{\text{noyau}}) + \bar{r}_a V = VG n(L) + \frac{\partial}{\partial L} (VG n(L) dL) + \bar{r}_b V + Q_s n_s(L) dL + \frac{\partial}{\partial t} (V n(L) dL)$$

Équation (*)

Q_e :	débit volumique de la suspension à l'entrée du cristalliseur [$m^3.s^{-1}$]
Q_s :	débit volumique de la suspension en sortie du cristalliseur [$m^3.s^{-1}$]
$n_e(L)$:	distribution de taille en nombre à l'entrée du cristalliseur [m^{-4}]
$n_s(L)$:	distribution de taille en nombre en sortie du cristalliseur [m^{-4}]
V :	volume de la suspension [m^3]
G :	vitesse moyenne de croissance cristalline [$m.s^{-1}$]
\bar{r}_N :	vitesse moyenne de nucléation [$m.s^{-1}$]
$\delta(L - L_{\text{noyau}})$:	fonction delta direct, employée symboliquement pour expliquer la formation de particules qui sont de taille L_{noyau}
\bar{r}_a :	vitesse moyenne d'agglomération [$m.s^{-1}$]
\bar{r}_b :	vitesse moyenne de brisure [$m.s^{-1}$]

Dans le cas d'un réacteur parfaitement agité

Les hypothèses émises sont les suivantes :

- Le régime est permanent : $\frac{\partial}{\partial t} (V n(L) dL) = 0$
- Il y a neutralisation entre : la nucléation et la brisure + l'agglomération : $\bar{r}_N V = \bar{r}_a V + \bar{r}_b V$
- Absence de cristaux en entrée : $Q_e n_e(L) dL = 0$
- La vitesse de croissance cristalline ne dépend pas de la taille des cristaux : $\frac{\partial}{\partial L} (G n(L) dL) = G \frac{\partial}{\partial L} (n(L) dL)$
- Pas de variation du volume de la suspension au cours du temps : $\frac{\partial V}{\partial t} = 0$

Ainsi l'équation (*) devient :

$$VG n(L) = VG n(L) + \frac{\partial}{\partial L} (VG n(L) dL) + Q_s n_s(L) dL$$

Le réacteur étant parfaitement agité, $n_s(L) \approx n(L)$ et si l'on considère $L_{\text{noyau}}=0$ alors :

$$0 = G \frac{\partial}{\partial L} (V n(L) dL) + Q_s n_s(L) dL \Leftrightarrow 0 = G \frac{\partial}{\partial L} (n(L) dL) + \frac{Q_s}{V} n_s(L) dL$$

$$\Leftrightarrow 0 = G \frac{\partial n(L)}{\partial L} + \frac{Q_s}{V} n(L) \rightarrow 0 = G \frac{dn(L)}{dL} + \frac{n(L)}{\tau} \Leftrightarrow \frac{dn(L)}{dL} + \frac{n(L)}{G\tau} = 0$$

τ : correspond au temps de passage(s) dans le réacteur (Q_s/V)

Ainsi :
$$n(L) = n_0 e^{\frac{-L}{G\tau}}$$

n_0 est une constante déterminée aux conditions aux limites lorsque $L=0$

En effet, en remplaçant dans l'expression de la vitesse de nucléation :

$$r_N = \frac{d(n(L=0))}{dt} = \frac{d(n(L=0))}{dL} \frac{dL}{dt} = n_0 G$$

Ainsi : $n_0 = \frac{r_N}{G}$

Donc :
$$n(L) = \frac{r_N}{G} e^{\frac{-L}{G\tau}}$$

$$\ln(n(L)) = -\frac{1}{G\tau} L + \ln\left(\frac{r_N}{G}\right)$$

Annexe III (chapitre 5)

Calcul des vitesses de nucléation et de croissance à pH 12

a) Sans germes ajoutés

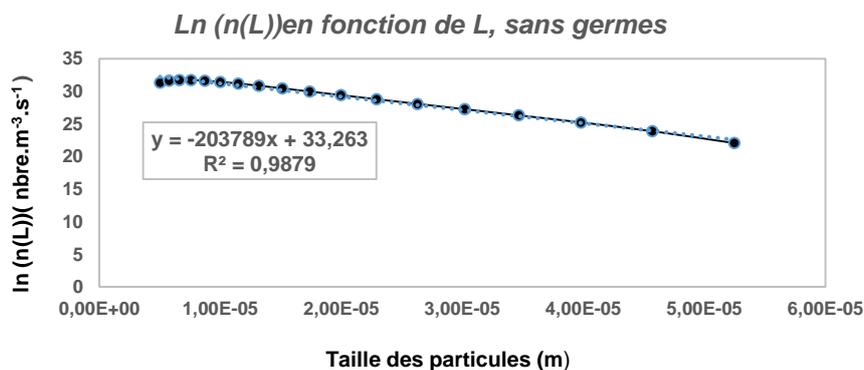
La représentation de $\ln(n(L))$ en fonction de L correspond à l'expression déterminée en annexe II :

$$\ln(n(L)) = -\frac{1}{G\tau} L + \ln\left(\frac{r_N}{G}\right)$$

L'ordonnée à l'origine de la droite : $\ln(n(L)) = -203789 L + 33,263$ correspond à $\ln\left(\frac{r_N}{G}\right) = 33,263$

La pente de la droite précédente correspond à $\frac{-1}{G\tau} = -203789$

Ainsi la vitesse de nucléation $r_N = 1,34 \cdot 10^6 \text{ nbre} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ et la vitesse de croissance $G = 4,8 \cdot 10^{-9} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

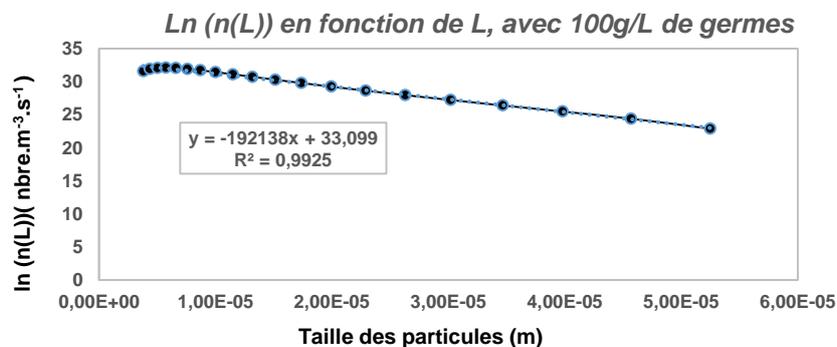


b) En ajoutant 100 g.L⁻¹ de germes

L'ordonnée à l'origine de la droite : $\ln(n(L)) = -192138 L + 33,099$ correspond à $\ln\left(\frac{r_N}{G}\right) = 33,099$

La pente de la droite précédente correspond à $\frac{-1}{G\tau} = 192138$

Ainsi la vitesse de nucléation $r_N = 1,2 \cdot 10^6 \text{ nbre} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ et la vitesse de croissance $G = 5,0 \cdot 10^{-9} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$



Bibliographie

- [1] K. J. Schulz, J. H. DeYoung, R. R. Seal, and D. C. Bradley, *Critical Mineral Resources of the United States: Economic and Environmental Geology and Prospects for Future Supply*. Government Printing Office, 2018.
- [2] Audion A.S., Hocquard C., Labbé J.F., avec la collaboration de Dupuy J.J., “Panorama mondial 2013 du marché du cobalt,” *Rapp. Public BRGMRP-63626-FR*, pp. 155 p., 45 fig., 33 tabl., 2014.
- [3] Sinnskatteberg and Riddarhyttan, “Rediscovery of the Elements Riddarhyttan , Sweden,” 2015.
- [4] M. J. Hawkins, “Recovering cobalt from primary and secondary sources,” *J. Miner. Met. Mater. Soc.*, vol. 50, no. 10, pp. 46–50, Oct. 1998, doi: 10.1007/s11837-998-0353-z.
- [5] K. T. Chisnall, J. W. Lucas, and K. S. W. Sing, “The surface properties of precipitated and calcined cobalt oxide,” *J. Appl. Chem.*, vol. 15, no. 8, pp. 358–362, 1965, doi: 10.1002/jctb.5010150802.
- [6] M. S. Whittingham, “Lithium Batteries and Cathode Materials,” *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 10, pp. 4271–4302, Oct. 2004, doi: 10.1021/cr020731c.
- [7] J. K. Tien, T. E. Howson, G. L. Chen, and X. S. Xie, “Cobalt Availability and Superalloys,” *JOM*, vol. 32, no. 10, pp. 12–20, Oct. 1980, doi: 10.1007/BF03354535.
- [8] G. W. Meetham and M. H. Van de Voorde, “Cobalt Alloys,” in *Materials for High Temperature Engineering Applications*, G. W. Meetham and M. H. Van de Voorde, Eds. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2000, pp. 83–85.
- [9] M. Hawkins, “Why we need cobalt,” *Appl. Earth Sci.*, vol. 110, no. 2, pp. 66–70, Aug. 2001, doi: 10.1179/aes.2001.110.2.66.
- [10] G. W. Meetham and M. H. Van de Voorde, “Cermets,” in *Materials for High Temperature Engineering Applications*, G. W. Meetham and M. H. Van de Voorde, Eds. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2000, pp. 104–110.
- [11] P. Layrolle, “Ostéointégration d’implants orthopédiques et dentaires,” *Matér. Tech.*, vol. 94, no. 1, pp. 71–76, 2006, doi: 10.1051/mattech:2006027.
- [12] A. Rérat, “Couplages croisés catalysés au cobalt entre des arylzinciques et divers substrats électrophiles,” p. 222.
- [13] U.S. Geological Survey, “Mineral Commodity Summaries,” Jan. 2020. Accessed: Oct. 02, 2019. [Online]. Available: <https://www.usgs.gov/centers/nmic/mineral-commodity-summaries>.
- [14] N. Arndt, C. Ganino, and S. Kesler, *Ressources minérales - 2e éd.: Cours et exercices corrigés*. Dunod, 2015.
- [15] B. Quesnel, “Altération supergène, circulation des fluides et déformation interne du massif de Koniambo, Nouvelle-Calédonie : implication sur les gisements nickélicifères latéritiques,” Ph.D.Thesis, Sciences de la Terre. Université Rennes 1, 2015.
- [16] H. Pelissonnier, “Les gisements minéraux hydrothermaux en contexte sédimentaire,” *Bull. Société Belge Géologie*, vol. 104 (3–4), no. (3-4), pp. 199–244, 1997.

- [17] BRGM, “Fiche de synthèse sur la criticité des métaux - Le cobalt,” 2017. Accessed: Oct. 02, 2019. [Online]. Available: <http://www.mineralinfo.fr/page/fiches-criticite>.
- [18] Thomas Wilson, “We’ll All Be Relying on Congo to Power Our Electric Cars,” *BloombergNEF*, Oct. 27, 2017.
- [19] BRGM and MinéralInfo, “La structure traditionnelle du marché du cobalt est bouleversée par les besoins de la mobilité électrique,” France, 2018. [Online]. Available: <http://www.mineralinfo.fr/ecomine/structure-traditionnelle-marche-cobalt-bouleversee-besoins-mobilite-electrique#>.
- [20] “Copperbelt | region, Africa,” *Encyclopedia Britannica*. <https://www.britannica.com/place/Copperbelt-region-Africa> (accessed Oct. 02, 2019).
- [21] P. Christmann, N. Arndt, P. Cochonat, and V. Geronimi, “I-3. Opportunités économiques,” in *Les ressources minérales profondes en Polynésie française / Deep-sea mineral resources in French Polynesia*, C. David, P.-Y. Le Meur, and S. Samadi, Eds. Marseille: IRD Éditions, 2017, pp. 112–157.
- [22] G. Calvo, A. Valero, and A. Valero, “How can strategic metals drive the economy? Tungsten and tin production in Spain during periods of war,” *Extr. Ind. Soc.*, Aug. 2018, doi: 10.1016/j.exis.2018.07.008.
- [23] F. Fizaine, “Analyses de la disponibilité économique des métaux rares dans le cadre de la transition énergétique,” Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, France, 2014.
- [24] T. E. Graedel and B. K. Reck, “Six Years of Criticality Assessments: What Have We Learned So Far?,” *J. Ind. Ecol.*, vol. 20, no. 4, pp. 692–699, 2016, doi: 10.1111/jiec.12305.
- [25] T. E. Graedel *et al.*, “Methodology of Metal Criticality Determination,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 46, no. 2, pp. 1063–1070, Jan. 2012, doi: 10.1021/es203534z.
- [26] British Geological Survey, Bureau de Recherches Géologiques et Minières, Deloitte Sustainability, European Commission, I. Directorate-General for Internal Market Entrepreneurship and SMEs, and Toegepast natuurwetenschappelijk onderzoek, *Study on the review of the list of critical raw materials: final report*. 2017.
- [27] Pierre Toulhoat, “World material forum criticality assessment by BRGM, CRU & MCKINSEY,” Nancy, Jun. 13, 2019, Accessed: Oct. 02, 2019. [Online]. Available: <https://worldmaterialsforum.com/id-2019-program.html>.
- [28] Geological Survey, *Mineral Commodity Summaries (online)*. Washington, D.C: USGeological Survey, 2019.
- [29] Marcelo Azevedo, Nicolò Campagnol, Toralf Hagenbruch, Ken Hoffman, Ajay Lala, and Oliver Ramsbottom, “Lithium and cobalt: A tale of two commodities | McKinsey,” Jun. 2018. Accessed: Oct. 02, 2019. [Online]. Available: <https://www.mckinsey.com/industries/metals-and-mining/our-insights/lithium-and-cobalt-a-tale-of-two-commodities>.
- [30] S. Kara, “Is your phone tainted by the misery of 35,000 children in Congo’s mines? | Siddharth Kara,” *The Guardian*, Oct. 12, 2018.

- [31] E. A. Olivetti, G. Ceder, G. G. Gaustad, and X. Fu, “Lithium-Ion Battery Supply Chain Considerations: Analysis of Potential Bottlenecks in Critical Metals,” *Joule*, vol. 1, no. 2, pp. 229–243, Oct. 2017, doi: 10.1016/j.joule.2017.08.019.
- [32] P. Alves Dias, D. Blagoeva, C. Pavel, and N. Arvanitidis, “Cobalt: demand-supply balances in the transition to electric mobility, EUR 29381 EN,” Publications Office of the European Union, ISBN 978-92-79-94311-9, doi:10.2760/97710, JRC112285, Luxembourg, 2018. Accessed: Oct. 01, 2019. [Online]. Available: <https://doi:10.2760/97710, JRC112285>.
- [33] “La structure traditionnelle du marché du cobalt est bouleversée par les besoins de la mobilité électrique | Minéralinfo.” <http://www.mineralinfo.fr/ecomine/structure-traditionnelle-marche-cobalt-bouleversee-besoins-mobilite-electrique> (accessed Oct. 02, 2019).
- [34] M. Broussely, “Lithium-Ion Batteries for Ev, Hev and other Industrial Applications,” in *Lithium Batteries: Science and Technology*, G.-A. Nazri and G. Pistoia, Eds. Boston, MA: Springer US, 2003, pp. 645–685.
- [35] L. Gaines, “The future of automotive lithium-ion battery recycling: Charting a sustainable course,” *Sustain. Mater. Technol.*, vol. 1–2, pp. 2–7, Dec. 2014, doi: 10.1016/j.susmat.2014.10.001.
- [36] J. Heelan *et al.*, “Current and Prospective Li-Ion Battery Recycling and Recovery Processes,” *JOM*, vol. 68, no. 10, pp. 2632–2638, Oct. 2016, doi: 10.1007/s11837-016-1994-y.
- [37] Keizo Akutagawa and Yasumichi Wakao, “Stabilization of Vehicle Dynamics by Tire Digital Control—Tire Disturbance Control Algorithm for an Electric Motor Drive System,” *World Electr. Veh. J.*, vol. 10, no. 2, p. 25, 2019, doi: 10.3390/wevj10020025.
- [38] J. Forfar, “Tesla’s Approach to Recycling is the Way of the Future for Sustainable Production,” *Medium*, Aug. 30, 2018. <https://medium.com/tradr/teslas-approach-to-recycling-is-the-way-of-the-future-for-sustainable-production-5af99b62aa0e> (accessed Oct. 03, 2019).
- [39] N. Warburg, A. Forell, L. Guillon, H. Teulon, and B. Canaguier, “Elaboration selon les principes des ACV des bilans énergétiques, des émissions de gaz à effet de serre et des autres impacts environnementaux induits par l’ensemble des filières de véhicules électriques et de véhicules thermiques, VP de segment B (CITADINE POLYVALENTE) et VUL à l’horizon 2012 et 2020,” ADEME, 2013. Accessed: Oct. 03, 2019. [Online]. Available: <https://www.ademe.fr/elaboration-selon-principes-acv-bilans-energetiques-emissions-gaz-a-effet-serre-autres-impacts-environnementaux>.
- [40] D. Belchi Lorente, “Proposition d’un modèle produit agile pour l’écoconception : application aux batteries Li-ion,” Thèse de doctorat, Université de Grenoble Alpes, 2016.
- [41] R. Danino-Perraud, “Face au défi des métaux critiques, une approche stratégique du recyclage s’impose,” *Ed. Energ. Ifri*, Dec. 2018.
- [42] R. Danino-Perraud, “La mine urbaine, une ressource stratégique pour l’Union européenne ?,” *Rev. Int. Strateg.*, vol. N° 113, no. 1, pp. 199–208, Mar. 2019.
- [43] E. M. Harper, G. Kavlak, and T. E. Graedel, “Tracking the Metal of the Goblins: Cobalt’s Cycle of Use,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 46, no. 2, pp. 1079–1086, Jan. 2012, doi: 10.1021/es201874e.

- [44] C. Hagelüken, “Critical Metals for Lithium-Ion Batteries - Umicore strategies for sustainable sourcing of Cobalt,” Jun. 2018, doi: 10.13140/RG.2.2.17167.89764.
- [45] M. Romare and L. Dahllöf, “The life cycle energy consumption and greenhouse gas emissions from lithium-ion batteries,” *Stockh. Zugriff Am*, vol. 23, p. 58, 2017.
- [46] M. Joulié, “Mécanisme de dissolution de matériaux actifs d’électrodes de type LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ d’accumulateurs Li-ion en vue de leur recyclage,” Thèse de doctorat, Ecole nationale supérieure de chimie, Montpellier, 2015.
- [47] E. Nanini-Maury, “Formulation d’électrolytes haut potentiel pour la caractérisation d’électrodes positives innovantes : batteries lithium-ion pour le véhicule électrique,” Chimie. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2014. Français. NNT : 2014PA066417. tel-01127521.
- [48] A. Väyrynen and J. Salminen, “Lithium ion battery production,” *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 46, pp. 80–85, 2012, doi: 10.1016/j.jct.2011.09.005.
- [49] N. Devillers, “Caractérisation et modélisation de composants de stockage électrochimique et électrostatique,” Autre. Université de Franche-Comté, 2012. Français. NNT : 2012BESA2003. tel-00838733.
- [50] C. H. Chen, J. Liu, M. E. Stoll, G. Henriksen, D. R. Vissers, and K. Amine, “Aluminum-doped lithium nickel cobalt oxide electrodes for high-power lithium-ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 128, no. 2, pp. 278–285, Apr. 2004, doi: 10.1016/j.jpowsour.2003.10.009.
- [51] J. Robert and J. Alzieu, “Accumulateurs - Accumulateurs au lithium,” *Tech. Ing. 2005 RéfD3354 VI*, Accessed: Oct. 03, 2019. [Online]. Available: <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/energies-th4/accumulateurs-d-energie-42243210/accumulateurs-d3354/>.
- [52] H. Al jed, “Influence de la recharge rapide sur les performances des accumulateurs lithium des véhicules électriques dans le cadre de l’utilisation postale,” Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, 2014.
- [53] Y. Miao, P. Hynan, A. von Jouanne, and A. Yokochi, “Current Li-Ion Battery Technologies in Electric Vehicles and Opportunities for Advancements,” *Energies*, vol. 12, no. 6, p. 1074, Jan. 2019, doi: 10.3390/en12061074.
- [54] D. Aurbach *et al.*, “Design of electrolyte solutions for Li and Li-ion batteries: a review,” *Electrochimica Acta*, vol. 50, no. 2, pp. 247–254, Nov. 2004, doi: 10.1016/j.electacta.2004.01.090.
- [55] A. Devie, “Caractérisation de l’usage des batteries Lithium-ion dans les véhicules électriques et hybrides. Application à l’étude du vieillissement et de la fiabilité,” Energie électrique. Université Claude Bernard - Lyon I, 2012. Français. tel-00783338f.
- [56] “Fig. 18. Principle of a lithium-ion battery. This scheme shows the case...,” *ResearchGate*. https://www.researchgate.net/figure/Principle-of-a-lithium-ion-battery-This-scheme-shows-the-case-of-charge-ie-graphite_fig12_224814520 (accessed Oct. 03, 2019).
- [57] M. A. Hannan, M. M. Hoque, A. Hussain, Y. Yusof, and P. J. Ker, “State-of-the-Art and Energy Management System of Lithium-Ion Batteries in Electric Vehicle Applications: Issues and

- Recommendations,” *IEEE Access*, vol. 6, pp. 19362–19378, Mar. 2018, doi: 10.1109/ACCESS.2018.2817655.
- [58] Q. Dai, J. C. Kelly, L. Gaines, and M. Wang, “Life Cycle Analysis of Lithium-Ion Batteries for Automotive Applications,” *Batteries*, vol. 5, no. 2, p. 48, 2019.
- [59] Q. Dai, J. Kelly, J. Dunn, and P. Benavides, “Argonne GREET Publication : Update of bill-of-materials and cathode materials production for lithium-ion batteries in the GREET® model,” Systems Assessment Group, Energy Systems Division, Argonne National Laboratory, 2018. Accessed: Oct. 03, 2019. [Online]. Available: https://greet.es.anl.gov/publication-update_bom_cm.
- [60] A. Kwade, W. Haselrieder, R. Leithoff, A. Modlinger, F. Dietrich, and K. Droeder, “Current status and challenges for automotive battery production technologies,” *Nat. Energy*, vol. 3, no. 4, pp. 290–300, Apr. 2018, doi: 10.1038/s41560-018-0130-3.
- [61] Q. Dai, J. Kelly, J. Dunn, and A. Elgowainy, “Argonne GREET Publication : Update of Life Cycle Analysis of Lithium-ion Batteries in the GREET Model,” Systems Assessment Group, Energy Systems Division, Argonne National Laboratory, 2017. Accessed: Oct. 03, 2019. [Online]. Available: https://greet.es.anl.gov/publication-Li_battery_update_2017.
- [62] J. Dunn, C. James, L. Gaines, K. Gallagher, Q. Dai, and J. Kelly, “Argonne GREET Publication : Material and Energy Flows in the Production of Cathode and Anode Materials for Lithium Ion Batteries,” 2015. Accessed: Oct. 03, 2019. [Online]. Available: <https://greet.es.anl.gov/publication-anode-cathode-liion>.
- [63] O. Velazquez, J. Valio, A. Santasalo-Aarnio, M. Reuter, and R. Serna, “A Critical Review of Lithium-Ion Battery Recycling Processes from a Circular Economy Perspective,” *Batteries*, vol. 5, Dec. 2019, doi: 10.3390/batteries5040068.
- [64] F. Verhaeghe *et al.*, “Valorisation of battery recycling slags,” 2011, pp. 365–373.
- [65] T. Georgi-Maschler, B. Friedrich, R. Weyhe, H. Heegn, and M. Rutz, “Development of a recycling process for Li-ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 207, pp. 173–182, Jun. 2012, doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.01.152.
- [66] N. Lebedeva, F. Di Persio, and L. Boon-Brett, “Lithium ion battery value chain and related opportunities for Europe,” *Eur. Comm. Petten*, 2016.
- [67] F. Tedjar and J.-C. Foudraz, “Method for the mixed recycling of lithium-based anode batteries and cells,” US20070196725A1, Aug. 23, 2007.
- [68] J. B. Dunn, L. Gaines, M. Barnes, J. L. Sullivan, and M. Wang, “Material and Energy Flows in the Materials Production, Assembly, and End-of-Life Stages of the Automotive Lithium-Ion Battery Life Cycle,” Argonne National Lab. (ANL), Argonne, IL (United States), ANL/ESD/12-3 Rev., Jan. 2014. doi: 10.2172/1177517.
- [69] ADEME, “Etude du potentiel de recyclage de certains métaux rares synthèse,” 2010.
- [70] L. Li *et al.*, “Ascorbic-acid-assisted recovery of cobalt and lithium from spent Li-ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 218, pp. 21–27, Nov. 2012, doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.06.068.

- [71] T. Havlík, “Chapter 1 - Current Situation in Copper Production,” in *Hydrometallurgy*, T. Havlík, Ed. Woodhead Publishing, 2008, pp. 1–16.
- [72] P. Meshram, B. D. Pandey, T. R. Mankhand, and H. Deveci, “Comparision of different reductants in leaching of spent lithium ion batteries,” *Jom*, vol. 68, no. 10, pp. 2613–2623, 2016.
- [73] X. Chen and T. Zhou, “Hydrometallurgical process for the recovery of metal values from spent lithium-ion batteries in citric acid media,” *Waste Manag. Res.*, vol. 32, no. 11, pp. 1083–1093, Nov. 2014, doi: 10.1177/0734242X14557380.
- [74] L. Li *et al.*, “Process for recycling mixed-cathode materials from spent lithium-ion batteries and kinetics of leaching,” *Waste Manag.*, vol. 71, pp. 362–371, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.wasman.2017.10.028.
- [75] L. Chen, X. Tang, Y. Zhang, L. Li, Z. Zeng, and Y. Zhang, “Process for the recovery of cobalt oxalate from spent lithium-ion batteries,” *Hydrometallurgy*, vol. 108, no. 1, pp. 80–86, Jun. 2011, doi: 10.1016/j.hydromet.2011.02.010.
- [76] J. Kang, G. Senanayake, J. Sohn, and S. M. Shin, “Recovery of cobalt sulfate from spent lithium ion batteries by reductive leaching and solvent extraction with Cyanex 272,” *Hydrometallurgy*, vol. 100, no. 3, pp. 168–171, Jan. 2010, doi: 10.1016/j.hydromet.2009.10.010.
- [77] M. K. Jha, A. Kumari, A. K. Jha, V. Kumar, J. Hait, and B. D. Pandey, “Recovery of lithium and cobalt from waste lithium ion batteries of mobile phone,” *Waste Manag.*, vol. 33, no. 9, pp. 1890–1897, Sep. 2013, doi: 10.1016/j.wasman.2013.05.008.
- [78] C. Lupi, M. Pasquali, and A. Dell’Era, “Nickel and cobalt recycling from lithium-ion batteries by electrochemical processes,” *Waste Manag.*, vol. 25, no. 2, pp. 215–220, Jan. 2005, doi: 10.1016/j.wasman.2004.12.012.
- [79] G. Prabakaran, S. P. Barik, N. Kumar, and L. Kumar, “Electrochemical process for electrode material of spent lithium ion batteries,” *Waste Manag.*, vol. 68, pp. 527–533, Oct. 2017, doi: 10.1016/j.wasman.2017.07.007.
- [80] R.-C. Wang, Y.-C. Lin, and S.-H. Wu, “A novel recovery process of metal values from the cathode active materials of the lithium-ion secondary batteries,” *Hydrometallurgy*, vol. 99, no. 3, pp. 194–201, Nov. 2009, doi: 10.1016/j.hydromet.2009.08.005.
- [81] W. Gao *et al.*, “Comprehensive evaluation on effective leaching of critical metals from spent lithium-ion batteries,” *Waste Manag.*, vol. 75, pp. 477–485, May 2018, doi: 10.1016/j.wasman.2018.02.023.
- [82] X. Zheng *et al.*, “A Mini-Review on Metal Recycling from Spent Lithium Ion Batteries,” *Engineering*, vol. 4, no. 3, pp. 361–370, Jun. 2018, doi: 10.1016/j.eng.2018.05.018.
- [83] A. Chesné and D. Pareau, “Hydrométallurgie,” In: *Techniques de l’ingénieur: Archives*, vol. Réf.M2235 V1. Techniques de l’ingénieur, p. 17, 1988, Accessed: Oct. 04, 2019. [Online]. Available: <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/archives-th12/archives-elaboration-et-recyclage-metiaux-tiame/archive-1/hydrometallurgie-m2235/>.

- [84] L. Rizet and P.-E. Charpentier, "Métallurgie extractive - Hydrométallurgie," *In: Techniques de l'ingénieur: Metallurgie extractive et recyclage des métaux de transition*, vol. Réf.M2235 V3. Techniques de l'ingénieur, p. 14, 2000, Accessed: Oct. 04, 2019. [Online]. Available: <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/metallurgie-extractive-et-recyclage-des-métaux-de-transition-42369210/metallurgie-extractive-m2235/>.
- [85] P. G. Thornhill, E. Wigstol, and G. Van Weert, "The Falconbridge matte leach process," *JOM*, vol. 23, no. 7, pp. 13–18, Jul. 1971, doi: 10.1007/BF03355711.
- [86] G. M. Ritcey and A. W. Ashbrook, *Solvent extraction: principles and applications to process metallurgy*. Elsevier, 1984.
- [87] D. S. Flett, "Cobalt-nickel separation in hydrometallurgy: a review," *Chem. Sustain. Dev.*, vol. 12, no. 1, pp. 81–91, 2004.
- [88] R. Barbaroux, "Développement d'un procédé hydrométallurgique de récupération du nickel," Thèse de doctorat, Vandoeuvre-les-Nancy, INPL, 2010.
- [89] W. Rickelton, "The treatment of cobalt/nickel solutions using Cyanex extractants." *Hydrometallurgy and Refining of Nickel and Cobalt*, pp. 275–292, 1997, Accessed: Oct. 04, 2019. [Online]. Available: https://scholar.google.com/scholar_lookup?author=W.A.%20Rickelton&author=D.%20Nucciarone&pages=275-292&publication_year=1997.
- [90] B. Swain, J. Jeong, J. Lee, G.-H. Lee, and J.-S. Sohn, "Hydrometallurgical process for recovery of cobalt from waste cathodic active material generated during manufacturing of lithium ion batteries," *J. Power Sources*, vol. 167, no. 2, pp. 536–544, May 2007, doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.02.046.
- [91] I. Mihaylov, "Solvent extractants for nickel and cobalt: New opportunities in aqueous processing," *JOM*, vol. 55, no. 7, pp. 38–42, Jul. 2003, doi: 10.1007/s11837-003-0123-x.
- [92] C. Cheng and M. D. Urbani, "The recovery of nickel and cobalt from leach solutions by solvent extraction: Process overview, recent research and development," *Proc. ISEC 2005*, pp. 503–526, Jan. 2005.
- [93] T. Kindred, "Cawse nickel operations process description and production ramp up," 2000.
- [94] N. Mulaudzi and M. H. Kotze, "Direct cobalt electrowinning as an alternative to intermediate cobalt mixed hydroxide product," in *Base Metals Conference. The Southern African Institute of Mining and Metallurgy. Johannesburg*, 2013, pp. 209–222.
- [95] E. Peek, T. Åkre, and E. Asselin, "Technical and Business Considerations of Cobalt Hydrometallurgy," *Jom*, vol. 61, pp. 43–53, Oct. 2009, doi: 10.1007/s11837-009-0151-2.
- [96] B. Alyüz and S. Veli, "Kinetics and equilibrium studies for the removal of nickel and zinc from aqueous solutions by ion exchange resins," *J. Hazard. Mater.*, vol. 167, no. 1–3, pp. 482–488, Aug. 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.01.006.

- [97] A. B. Botelho Junior, D. B. Dreisinger, and D. C. R. Espinosa, "A Review of Nickel, Copper, and Cobalt Recovery by Chelating Ion Exchange Resins from Mining Processes and Mining Tailings," *Min. Metall. Explor.*, vol. 36, no. 1, pp. 199–213, Feb. 2019, doi: 10.1007/s42461-018-0016-8.
- [98] B. McKeivitt and D. Dreisinger, "Development of an engineering model for nickel loading onto an iminodiacetic resin for resin-in-pulp applications: Part I—Method development and discussion of rate limiting factors," *Hydrometallurgy*, vol. 121, pp. 35–44, 2012.
- [99] P. H. Karpiński and J. Bałdyga, "Precipitation Processes," in *Handbook of Industrial Crystallization*, 3rd ed., A. Y. Lee, A. S. Myerson, and D. Erdemir, Eds. Cambridge: Cambridge University Press, 2019, pp. 216–265.
- [100] P. Zhang, T. Yokoyama, O. Itabashi, T. M. Suzuki, and K. Inoue, "Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent lithium-ion secondary batteries," *Hydrometallurgy*, vol. 47, no. 2, pp. 259–271, 1998, doi: 10.1016/S0304-386X(97)00050-9.
- [101] C. Institute, "About Cobalt," Aug. 14, 2019. <https://www.cobaltinstitute.org/about-cobalt.html> (accessed Oct. 08, 2019).
- [102] Y. Huang *et al.*, "A stepwise recovery of metals from hybrid cathodes of spent Li-ion batteries with leaching-flotation-precipitation process," *J. Power Sources*, vol. 325, pp. 555–564, Sep. 2016, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.06.072.
- [103] O. Söhnel and J. Garside, *Precipitation: basic principles and industrial applications*. Oxford [England]; Boston: Butterworth-Heinemann, 1992.
- [104] P. de Alcântara Pessôa Filho, G. A. Medeiros Hirata, É. O. Watanabe, and E. A. Miranda, "2.49 - Precipitation and Crystallization☆," in *Comprehensive Biotechnology (Third Edition)*, M. Moo-Young, Ed. Oxford: Pergamon, 2019, pp. 725–738.
- [105] M. I. H. Bhuiyan, D. S. Mavinic, and R. D. Beckie, "A Solubility and Thermodynamic Study of Struvite," *Environ. Technol.*, vol. 28, no. 9, pp. 1015–1026, Sep. 2007, doi: 10.1080/09593332808618857.
- [106] K. Ashley, D. Mavinic, and F. Koch, *International Conference on Nutrient Recovery From Wastewater Streams Vancouver, 2009*. IWA Publishing, 2009.
- [107] J. Allison, D. Brown, and K. Novo-Gradac, "MINTEQA2/PRODEFA2, a geochemical assessment model for environmental systems: Version 3. 0 user's manual," *GA US Environ. Prot. Agency*, Jan. 1991.
- [108] Andrieu Murielle, "Étude cinétique de la nucléation et de la croissance cristalline au cours de la précipitation oxalique dans l'industrie nucléaire," Thèse de doctorat, Institut national polytechniques de Lorraine, Nancy, 1999.
- [109] A. Mersmann, *Crystallization technology handbook*. CRC press, 2001.
- [110] M. Volmer and A. Weber, "Nucleation in super-saturated products," 1988.
- [111] W. Dreyer and F. Duderstadt, "On the Becker/Döring Theory of Nucleation of Liquid Droplets in Solids," *J. Stat. Phys.*, vol. 123, no. 1, pp. 55–87, Apr. 2006, doi: 10.1007/s10955-006-9024-z.

- [112] J. W. Gibbs, *On the equilibrium of heterogeneous substances : first [-second] part pt. 2*. Academy of Arts and Sciences, 1874.
- [113] F. Puel, S. Veessler, and D. Mangin, “Cristallisation : aspects théoriques,” *Techniques de l’ingénieur: Opérations unitaires: extraction fluide/ fluide/ solide*, vol. base documentaire: TIB332DUO. T.I., Jun. 10, 2005.
- [114] Markov Ivan V, *Crystal growth for beginners: fundamentals of nucleation, crystal growth, and epitaxy / Ivan V. Markov*. Singapore River Edge, N.J: World Scientific, 1995.
- [115] A. Mersmann and M. Kind, “Chemical engineering aspects of precipitation from solution,” *Chem. Eng. Technol.*, vol. 11, no. 1, pp. 264–276, 1988.
- [116] “Glasses and Glass-Ceramics for Vacuum and High-Temperature Applications,” *Mater. Extreme Cond.*, pp. 195–233, Jan. 2017, doi: 10.1016/B978-0-12-801300-7.00006-1.
- [117] S. Hartland, *Surface and Interfacial Tension: Measurement, Theory, and Applications*. CRC Press, 2004.
- [118] L. Fernandez Moguel, *CFD simulation of barium carbonate precipitation in a fluidized bed reactor*. HAL CCSD.
- [119] Bernard-Michel Bruno, *Caractérisation granulométrique et morphologique de particules cristallines [Ressource électronique] : applications en cristallisation et en précipitation / Bruno Bernard-Michel ; sous la direction de Marie-Noëlle Pons*. S.l: s.n., 1999.
- [120] A. Berthoud, *Théorie de la formation des faces d’un cristal*, vol. 33. Société Neuchâteloise des Sciences Naturelles, 1904.
- [121] D. Neuville, L. Cormier, D. Caurant, and L. Montagne, *Du verre au cristal : nucléation, croissance et démixtion, de la recherche aux applications*. 2013.
- [122] J. Garside, “Industrial crystallization from solution,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 40, no. 1, pp. 3–26, 1985, doi: 10.1016/0009-2509(85)85043-0.
- [123] S. Veessler, F. Puel, and G. Fevotte, “Polymorphism in processes of crystallization in solution,” *STP Pharma Prat.*, vol. 13, pp. 1–32, 2003.
- [124] W. K. Burton, N. Cabrera, and F. C. Frank, “The Growth of Crystals and the Equilibrium Structure of their Surfaces,” *Philos. Trans. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Sci.*, vol. 243, no. 866, pp. 299–358, 1951.
- [125] D. Larcher, G. Sudant, R. Patrice, and J.-M. Tarascon, “Some Insights on the Use of Polyols-Based Metal Alkoxides Powders as Precursors for Tailored Metal-Oxides Particles,” *Chem. Mater.*, vol. 15, no. 18, pp. 3543–3551, 2003.
- [126] T. Libelle, “Modèles de connaissance de la cristallisation de troisième jet en sucrerie de cannes Expérimentations et simulations,” Thèse de doctorat, Université de la Réunion, 2007.
- [127] R. David, P. Marchal, J.-P. Klein, and J. Villiermaux, “Crystallization and precipitation engineering—III. A discrete formulation of the agglomeration rate of crystals in a crystallization process,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 46, no. 1, pp. 205–213, 1991.

- [128] H. D. Spriggs, "Turbulence phenomena, J. T. Davies, Academic Press, New York (1972). 412 pages.," *AIChE J.*, vol. 19, no. 1, pp. 206–206, 1973.
- [129] L. Ratke, *Growth and Coarsening Ostwald Ripening in Material Processing*, 1st ed. 2002. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- [130] L. R. Houk, S. R. Challa, B. Grayson, P. Fanson, and A. K. Datye, "The definition of 'critical radius' for a collection of nanoparticles undergoing Ostwald ripening," *Langmuir ACS J. Surf. Colloids*, vol. 25, no. 19, pp. 11225–11227, 2009.
- [131] F. Tedjar and J.-C. Foudraz, "Method for the mixed recycling of lithium-based anode batteries and cells," EP1733451A1, Dec. 20, 2006.
- [132] L. Gaines, J. Sullivan, A. Burnham, and I. Belharouak, "Life-cycle analysis for lithium-ion battery production and recycling," 2011, pp. 23–27.
- [133] F. Verhaeghe *et al.*, "Valorisation of battery recycling slags," *Proc. 2nd Int. Slag Valor. Symp. 18-20 April 2011 Leuven Belg.*, pp. 365–373, Jan. 2011.
- [134] J. F. Blais, S. Dufresne, G. Mercier, and P. G. C. Campbell, "État du développement technologique en matière d'enlèvement des métaux des effluents industriels," *Rev. Sci. Eau*, vol. 12, no. 4, pp. 687–711, 1999, doi: 10.7202/705373ar.
- [135] B. M. Ham and A. MaHam, *Analytical Chemistry: A Chemist and Laboratory Technician's Toolkit*. John Wiley & Sons, 2015.
- [136] C. Simons, "Hydrogen sulfide as a hydrometallurgical reagent," in *Unit Processes in Hydrometallurgy*, Gordon & Breach, 1964, p. 592.
- [137] A. Lewis and R. van Hille, "An exploration into the sulphide precipitation method and its effect on metal sulphide removal," *Hydrometallurgy*, vol. 81, no. 3, pp. 197–204, 2006, doi: 10.1016/j.hydromet.2005.12.009.
- [138] N. Karbanee, R. Van Hille, and A. Lewis, "Controlled Nickel Sulfide Precipitation Using Gaseous Hydrogen Sulfide," *Ind. Eng. Chem. Res. - IND ENG CHEM RES*, vol. 47, Feb. 2008, doi: 10.1021/ie0711224.
- [139] A. Lewis and A. Swartbooi, "Factors Affecting Metal Removal in Mixed Sulfide Precipitation," *Chem. Eng. Technol.*, vol. 29, pp. 277–280, Feb. 2006, doi: 10.1002/ceat.200500365.
- [140] Y.-F. Shen, W.-Y. Xue, and W.-Y. Niu, "Recovery of Co(II) and Ni(II) from hydrochloric acid solution of alloy scrap," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 18, no. 5, pp. 1262–1268, 2008, doi: 10.1016/S1003-6326(08)60214-9.
- [141] A. E. Lewis, "Review of metal sulphide precipitation," *Hydrometallurgy*, vol. 104, no. 2, pp. 222–234, 2010, doi: 10.1016/j.hydromet.2010.06.010.
- [142] Y. I. Ostroushko, *Lithium, Its Chemistry and Technology*. U.S. Atomic Energy Commission, Division of Technical Information, 1962.

- [143] J. Jandová, K. Lisá, H. Vu, and F. Vranka, "Separation of copper and cobalt–nickel sulphide concentrates during processing of manganese deep ocean nodules," *Hydrometallurgy*, vol. 77, no. 1–2, pp. 75–79, 2005, doi: 10.1016/j.hydromet.2004.10.011.
- [144] Pénéliou Franck René, "Les carboxylates de sodium : réactifs de précipitation sélective des cations métalliques contenus dans les effluents liquides," Thèse de doctorat, Université Paul Verlaine, Metz, 2003.
- [145] "Rechercher les fabricants des Na2s Prix produits de qualité supérieure Na2s Prix sur Alibaba.com." <https://french.alibaba.com/g/na2s-price.html> (accessed Sep. 09, 2020).
- [146] J. Gorny, "Régulation des réactions d'oxydo-réduction d'espèces chimiques (arsenic et chrome) dans les sédiments fluviaux de la Marque : de l'expérimentation à la modélisation," Thèse de doctorat, Lille 1, 2015.
- [147] M. Pourbaix and J. Burbank, *Atlas d'Equilibres Electrochimiques*, Gauthier-Villars., vol. 14. John Wiley & Sons, Ltd, 1963.
- [148] P. Zhang, T. Yokoyama, O. Itabashi, T. M. Suzuki, and K. Inoue, "Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent lithium-ion secondary batteries," *Hydrometallurgy*, vol. 47, no. 2–3, pp. 259–271, 1998.
- [149] Y. Agrawal, I. McCave, and J. Riley, "Laser diffraction size analysis," *Princ. Methods Appl. Part. Size Anal.*, pp. 119–128, 1991.
- [150] M. Thompson, *Handbook of inductively coupled plasma spectrometry*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [151] Z. Liu, R. Ma, M. Osada, K. Takada, and T. Sasaki, "Selective and Controlled Synthesis of α - and β -Cobalt Hydroxides in Highly Developed Hexagonal Platelets," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, no. 40, pp. 13869–13874, Oct. 2005, doi: 10.1021/ja0523338.
- [152] J. Rahbani, N. M. Khashab, D. Patra, and M. Al-Ghoul, "Kinetics and mechanism of ionic intercalation/de-intercalation during the formation of α -cobalt hydroxide and its polymorphic transition to β -cobalt hydroxide: reaction–diffusion framework," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 32, pp. 16361–16369, 2012, doi: 10.1039/C2JM31694C.
- [153] J. P. Cheng, L. Liu, J. Zhang, F. Liu, and X. B. Zhang, "Influences of anion exchange and phase transformation on the supercapacitive properties of α -Co(OH)₂," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 722–723, pp. 23–31, May 2014, doi: 10.1016/j.jelechem.2014.03.019.
- [154] M. Suksomboon, P. Srimuk, A. Krittayavathananon, S. Luanwuthi, and M. Sawangphruk, "Effect of alkaline electrolytes on the charge storage capacity and morphology of porous layered double cobalt hydroxide-coated graphene supercapacitor electrodes," *RSC Adv*, vol. 4, Oct. 2014, doi: 10.1039/C4RA11727A.
- [155] X. Liu, R. Ma, Y. Bando, and T. Sasaki, "Layered Cobalt Hydroxide Nanocones: Microwave-Assisted Synthesis, Exfoliation, and Structural Modification," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 49, no. 44, pp. 8253–8256, 2010, doi: 10.1002/anie.201004033.

- [156] M. Rajamathi, P. V. Kamath, and R. Seshadri, "Chemical synthesis of α -cobalt hydroxide," *Mater. Res. Bull.*, vol. 35, no. 2, pp. 271–278, 2000.
- [157] A. Gaunand and W. . Lim, "From amorphous precipitates to sub-micronic crystalline platelets of Co(OH)_2 : a kinetic study of the transformation process," *3rd Fr. Colloq. Powder Sci. Technol.*, vol. 128, no. 2, pp. 332–337, Dec. 2002, doi: 10.1016/S0032-5910(02)00276-0.
- [158] M. Baur, "Cristallisation et polymorphisme Physico-chimie du polymorphisme," *Techniques de l'ingénieur États de la matière*, vol. base documentaire : TIB109DUO. 2004.
- [159] H. Cui, W. Ma, L. Wang, and J. Xue, "Preparation of α - Co(OH)_2 monolayer nanosheets by an intercalation agent-free exfoliation process," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 78, no. 2, pp. 293–298, May 2016, doi: 10.1007/s10971-015-3943-6.
- [160] Z. Huang *et al.*, "Study on the oxidation process of cobalt hydroxide to cobalt oxides at low temperatures," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 83, pp. 80059–80064, 2016.
- [161] R. M. A. Lieth and R. M. Lieth, *Preparation and Crystal Growth of Materials with Layered Structures*. Springer Science & Business Media, 1977.
- [162] M. Douin, "Etude de phases spinelle cobaltées et d'oxydes lamellaires dérivés de $\text{Na}_{0,6}\text{CoO}_2$ employés comme additifs conducteurs dans les accumulateurs Ni-MH," Thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1, 2008.
- [163] R. Wakeman, "The Influence of Particle Properties on Filtration," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 58, pp. 234–241, Dec. 2007, doi: 10.1016/j.seppur.2007.03.018.
- [164] E. Piacentini and L. Giorno, "Emulsification by Membrane Operations," in *Encyclopedia of Membranes*, E. Drioli and L. Giorno, Eds. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2016, pp. 675–678.
- [165] PUEL François, VEESLER Stéphane, and MANGIN Denis, "Cristallisation Aspects théoriques," *Techniques de l'ingénieur Opérations unitaires : extractions fluide/fluide et fluide/solide*, vol. base documentaire : TIB332DUO. Editions T.I., Jun. 10, 2005.
- [166] M. Figlarz, J. Guenot, and J.-N. Tournemolle, "Oxidation of cobalt (II) hydroxide to oxide hydroxide: solids evolution during reaction," *J. Mater. Sci.*, vol. 9, no. 5, pp. 772–776, 1974.
- [167] V. Pralong, A. Delahaye-Vidal, B. Beaudoin, B. Gerand, and J. Tarascon, "Oxidation mechanism of cobalt hydroxide to cobalt oxyhydroxide," *J. Mater. Chem.*, vol. 9, no. 4, pp. 955–960, 1999.
- [168] K. Kanie, Y. Tsujikawa, and A. Muramatsu, "Direct Hydrothermal Synthesis of Size-Controlled Co_3O_4 Nanocubes under Highly Condensed Conditions," *Mater. Trans.*, vol. 58, May 2017, doi: 10.2320/matertrans.M2017090.
- [169] J. Huang, C. Kargl-Simard, M. Oliazadeh, and A. Alfantazi, "pH-Controlled precipitation of cobalt and molybdenum from industrial waste effluents of a cobalt electrodeposition process," *Hydrometallurgy*, vol. 75, no. 1–4, pp. 77–90, 2004.
- [170] R. Danino-Perraud, "The recycling of Lithium-Ion Batteries: A strategic Pillar for the European Battery Alliance," *Etudes de l'Ifri*, Ifri, Mar. 2020.

- [171] “Euro Manganese Inc. | Manganese,” *mn25*. <https://www.mn25.ca/manganese> (accessed Sep. 20, 2020).
- [172] “Manganese: No Longer Just an Input on Steel,” *The Assay*, Jan. 03, 2019. <https://www.theassay.com/technology-metals-edition-insight/manganese-no-longer-just-an-input-on-steel/> (accessed Sep. 20, 2020).
- [173] E. . Truffaut, “Le marché international du manganèse,” *Rev. Métallurgie*, vol. 90, no. 4, pp. 555–560, 1993, doi: 10.1051/metal/199390040555.
- [174] K. M. Winslow, S. J. Laux, and T. G. Townsend, “A review on the growing concern and potential management strategies of waste lithium-ion batteries,” *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 129, pp. 263–277, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.resconrec.2017.11.001.
- [175] “Mineral Commodity Summaries 2019,” Reston, VA, Report, 2019. doi: 10.3133/70202434.
- [176] ReportBuyer, “The global electrolytic manganese dioxide market size is expected to reach USD 2.01 Billion by 2025.” <https://www.prnewswire.com/news-releases/the-global-electrolytic-manganese-dioxide-market-size-is-expected-to-reach-usd-2-01-billion-by-2025--300942748.html> (accessed Sep. 20, 2020).
- [177] J.-W. Lee, J.-I. Kim, and K. C. Roh, “Lithium manganese oxide with excellent electrochemical performance prepared from chemical manganese dioxide for lithium ion batteries,” *Solid State Sci.*, vol. 14, no. 9, pp. 1251–1255, Sep. 2012, doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2012.07.017.
- [178] “Manganese – the third electric vehicle metal no one is talking about,” *MINING.COM*. <https://www.mining.com/web/manganese-the-third-electric-vehicle-metal-no-one-is-talking-about-it-heres-how-to-take-advantage/> (accessed Sep. 21, 2020).
- [179] D. Coffin and J. Horowitz, “The Supply Chain for Electric Vehicle Batteries,” *J. Int. Commer. Econ.*, p. 21, Dec. 2018.
- [180] J. Monhemius, “Precipitation diagrams for metal hydroxides, sulphides, arsenates and phosphates,” *Trans. Inst. Min. Metall.*, vol. 86, pp. C202–C206, Dec. 1977.
- [181] Z. Huang *et al.*, “Study on the oxidation process of cobalt hydroxide to cobalt oxides at low temperatures,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 83, pp. 80059–80064, Aug. 2016, doi: 10.1039/C6RA16063H.
- [182] C. Coudun, “Effets du dodécylsulfate sur la précipitation d’hydroxydes de nickel,” These de doctorat, Mines Paris, 2006.
- [183] A. Katsiapi, P. E. Tsakiridis, P. Oustadakis, and S. Agatzini-Leonardou, “Cobalt recovery from mixed Co–Mn hydroxide precipitates by ammonia–ammonium carbonate leaching,” *Miner. Eng.*, vol. 23, no. 8, pp. 643–651, Jul. 2010, doi: 10.1016/j.mineng.2010.03.006.
- [184] Y. Liu, Y. Wang, X. Xu, P. Sun, and T. Chen, “Facile one-step room-temperature synthesis of Mn-based spinel nanoparticles for electro-catalytic oxygen reduction,” *RSC Adv.*, vol. 4, no. 9, pp. 4727–4731, Dec. 2013, doi: 10.1039/C3RA47065B.

- [185] K. Omelchuk, "Etude physicochimique de nouveaux agents d'extraction pour la récupération du cobalt, du nickel et du manganèse en milieu chlorure par extraction liquide-liquide," Thèse de doctorat, PSL Research University, 2018.
- [186] P. . Cole, "The introduction of solvent-extraction steps during upgrading of a cobalt refinery," *Hydrometallurgy*, vol. 64, no. 1, pp. 69–77, Apr. 2002, doi: 10.1016/S0304-386X(02)00013-0.
- [187] S. Donegan, "Direct solvent extraction of nickel at Bulong operations," 2006.
- [188] Z. Hubicki and H. Hubicka, "Studies on the extraction process of nickel(II) sulphate purification using Cyanex 272," *Hydrometallurgy*, vol. 40, no. 1, pp. 65–76, Jan. 1996, doi: 10.1016/0304-386X(94)00058-B.
- [189] D. B. Dreisinger and W. C. Cooper, "The solvent extraction separation of cobalt and nickel using 2-ethylhexylphosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester," *Hydrometallurgy*, vol. 12, no. 1, pp. 1–20, Feb. 1984, doi: 10.1016/0304-386X(84)90044-6.
- [190] W. Zhang and C. Y. Cheng, "Manganese metallurgy review. Part II: Manganese separation and recovery from solution," *Hydrometallurgy*, vol. 89, no. 3, pp. 160–177, Dec. 2007, doi: 10.1016/j.hydromet.2007.08.009.
- [191] C. Y. Cheng, "Purification of synthetic laterite leach solution by solvent extraction using D2EHPA," *Hydrometallurgy*, vol. 56, no. 3, pp. 369–386, Jul. 2000, doi: 10.1016/S0304-386X(00)00095-5.
- [192] T. Sato and T. Nakamura, "Solvent Extraction of Divalent Metals from Sulphuric Acid Solutions by Dialkylphosphoric Acid," 1985.
- [193] M. R. Hossain, S. Nash, G. Rose, and S. Alam, "Cobalt loaded D2EHPA for selective separation of manganese from cobalt electrolyte solution," *Hydrometallurgy*, vol. 107, no. 3, pp. 137–140, May 2011, doi: 10.1016/j.hydromet.2011.02.011.
- [194] Y.-C. Hoh, W.-S. Chuang, B.-D. Lee, and C.-C. Chang, "The separation of manganese from cobalt by D2EHPA," *Hydrometallurgy*, vol. 12, no. 3, pp. 375–386, Jul. 1984, doi: 10.1016/0304-386X(84)90008-2.
- [195] M. Dry *et al.*, *Copper cobalt tailings treatment project, Democratic Republic of Congo*. 1998.
- [196] A. Feather, K. Sole, and D. Dreisinger, "Pilot-plant evaluation of manganese removal and cobalt purification by solvent extraction," *Solvent Extr. 21st Century Proc. ISEC 99 Barc. Spain*, pp. 1443–1448, Jan. 1999.
- [197] A. Taylor and M. Jansen, "Future trends in plant design for ni/co laterites," Jan. 2000.
- [198] N. Devi, K. C. Nathsarma, and V. Chakravorty, "Separation of divalent manganese and cobalt ions from sulphate solutions using sodium salts of D2EHPA, PC 88A and Cyanex 272," *Hydrometallurgy*, vol. 54, pp. 117–131, Jan. 2000, doi: 10.1016/S0304-386X(99)00054-7.
- [199] D. Malhotra, *Recent Advances in Mineral Processing Plant Design*. SME, 2009.

- [200] E. Garcia, J. Santos, E. Pereira, and M. B. J. G. Freitas, "Electrodeposition of Cobalt from Spent Li-Ion Battery Cathodes by the Electrochemistry Quartz Crystal Microbalance Technique," *J. Power Sources*, vol. 185, pp. 549–553, Oct. 2008, doi: 10.1016/j.jpowsour.2008.07.011.
- [201] B. Moody, *Comparative Inorganic Chemistry*. Elsevier, 2013.
- [202] E. Yazıcı and H. Deveci, *Factors Affecting Decomposition of Hydrogen Peroxide*. 2010.
- [203] Y. Tani, M. Ohashi, N. Miyata, H. Seyama, K. Iwahori, and M. Soma, "Sorption of Co(II), Ni(II), and Zn(II) on biogenic manganese oxides produced by a Mn-oxidizing fungus, strain KR21-2," *J. Environ. Sci. Health Part A Tox. Hazard. Subst. Environ. Eng.*, vol. 39, no. 10, pp. 2641–2660, 2004, doi: 10.1081/ese-200027021.
- [204] J. W. Murray, "The interaction of cobalt with hydrous manganese dioxide," *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 39, no. 5, pp. 635–647, May 1975, doi: 10.1016/0016-7037(75)90007-1.
- [205] S. M. Hasany and M. A. Qureshi, "Adsorption studies of cobalt(II) on manganese dioxide from aqueous solutions," *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, vol. 32, no. 10, pp. 747–752, Oct. 1981, doi: 10.1016/0020-708X(81)90023-5.
- [206] G. Lee, J. M. Bigham, and G. Faure, "Removal of trace metals by coprecipitation with Fe, Al and Mn from natural waters contaminated with acid mine drainage in the Ducktown Mining District, Tennessee," *Appl. Geochem.*, vol. 17, no. 5, pp. 569–581, May 2002, doi: 10.1016/S0883-2927(01)00125-1.
- [207] J. J. Morgan and W. Stumm, "Colloid-chemical properties of manganese dioxide," *J. Colloid Sci.*, vol. 19, no. 4, pp. 347–359, 1964.
- [208] J. Babjak, M. Imai, and T. Kikkawa, "Method for removal of Mn from cobalt sulfate solutions," US20050120828A1, Jun. 09, 2005.
- [209] M. Suksomboon, P. Srimuk, A. Krittayavathananon, S. Luanwuthi, and M. Sawangphruk, "Effect of alkaline electrolytes on the charge storage capacity and morphology of porous layered double cobalt hydroxide-coated graphene supercapacitor electrodes," *RSC Adv*, vol. 4, no. 100, pp. 56876–56882, 2014, doi: 10.1039/C4RA11727A.
- [210] S. Rode, *Opérations polyphasiques en génie des procédés - Hydrodynamique, transferts, réactions, séparations mécaniques*. Ellipses, 2019, p. 721.
- [211] D. Binev, "Continuous fluidized bed crystallization," 2015.
- [212] W. Liang, S. Zhang, J.-X. Zhu, Y. Jin, Zhiqing Yu, and Z. Wang, "Flow characteristics of the liquid–solid circulating fluidized bed," *Powder Technol.*, vol. 90, no. 2, pp. 95–102, Feb. 1997, doi: 10.1016/S0032-5910(96)03198-1.
- [213] Y. Zheng, J.-X. Zhu, J. Wen, S. A. Martin, A. S. Bassi, and A. Margaritis, "The axial hydrodynamic behavior in a liquid-solid circulating fluidized bed," *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 77, no. 2, pp. 284–290, 1999, doi: 10.1002/cjce.5450770213.

- [214] A. Anantharaman, R. A. Cocco, and J. W. Chew, "Evaluation of correlations for minimum fluidization velocity (U_{mf}) in gas-solid fluidization," *Powder Technol.*, vol. 323, pp. 454–485, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.powtec.2017.10.016.
- [215] Y. Shao, J. Gu, W. Zhong, and A. Yu, "Determination of minimum fluidization velocity in fluidized bed at elevated pressures and temperatures using CFD simulations," *Powder Technol.*, vol. 350, pp. 81–90, May 2019, doi: 10.1016/j.powtec.2019.03.039.
- [216] S. Ergun and A. A. Orning, "Fluid flow through randomly packed columns and fluidized beds," *Ind. Eng. Chem.*, vol. 41, no. 6, pp. 1179–1184, 1949.
- [217] Rode Sabine, *Opérations polyphasiques en génie des procédés : hydrodynamique, transferts, réactions, séparations mécaniques / Sabine Rode*. 2019.
- [218] L. Schiller, "A drag coefficient correlation," *Zeit Ver Dtsch. Ing.*, vol. 77, pp. 318–320, 1933.
- [219] A. Haider and O. Levenspiel, "Drag coefficient and terminal velocity of spherical and nonspherical particles," *Powder Technol.*, vol. 58, no. 1, pp. 63–70, May 1989, doi: 10.1016/0032-5910(89)80008-7.
- [220] J. F. Richardson and W. N. Zaki, "Sedimentation and fluidisation: Part I," *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 75, pp. S82–S100, Dec. 1997, doi: 10.1016/S0263-8762(97)80006-8.

Résumé

Mots-clés : Cobalt, Hydrométallurgie, Recyclage batteries Li-ion, Précipitation, Procédé

Le cobalt fait partie des cinquante métaux stratégiques, considérés comme essentiels pour l'industrie et qui sont au cœur d'enjeux économiques et géopolitiques mondiaux. C'est pourquoi, la recherche portant sur la récupération de ce métal critique, à partir de déchets industriels ou urbains, est particulièrement importante pour les années à venir. L'objet de la thèse porte sur le développement d'un procédé hydrométallurgique permettant de récupérer le cobalt à partir d'un lixiviat de batterie Li-ion par précipitation. La première partie de ces travaux s'est portée sur le choix de l'agent précipitant, celui-ci devant répondre à un certain nombre de critères tels qu'une haute efficacité de récupération du cobalt, un impact environnemental faible et un coût économique limité. Une étude comparative des agents a été effectuée, basée sur la littérature ainsi que sur des simulations des équilibres thermodynamiques réalisées sous Visual Minteq 3.0. Les résultats ont montré qu'il était possible de récupérer 99,8 % du cobalt, sous forme d'hydroxyde. Des expériences ont alors été conduites afin de valider les hypothèses émises et de comparer les résultats obtenus avec les simulations effectuées. Expérimentalement, plusieurs paramètres opératoires ont été étudiés afin de déterminer les conditions optimales de récupération du cobalt, en termes de rendement, de sélectivité et de filtrabilité du précipité. Certains paramètres tels que la sursaturation, peuvent influencer les propriétés du produit obtenu (taille des particules, des agglomérats, polymorphisme...). Le polymorphe retenu devra permettre d'obtenir les rendements les plus élevés et des temps de filtration les plus faibles. Par la suite, les recherches ont porté sur l'étude de milieux synthétiques complexes contenant du cobalt, du manganèse, se rapprochant ainsi des conditions réelles de lixiviats de batterie Li-ions, et conforme au schéma de procédé proposé. Enfin, à partir des résultats obtenus réacteur parfaitement agité en régime discontinu, des expérimentations ont été réalisées en mode continu. Il a été possible de déterminer les paramètres optimaux de récupération du cobalt et de les extrapoler à l'échelle pilote en réacteur à lit fluidisé, permettant d'envisager le procédé à plus grande échelle.

Abstract

Keywords: Cobalt, Hydrometallurgy, Li-ion battery recycle, Precipitation, Process

Cobalt is one of the fifty strategic metals considered essential for the industry and which are at the heart of global economic and geopolitical issues. This is why, research into the recovery of this critical metal, from industrial or urban waste, are particularly important for the years to come. The subject of the thesis is the development of a hydrometallurgical process to recover cobalt from a Li-ion battery leachate by precipitation. The first part of the thesis focused on the precipitating agent choice, which must meet a certain number of criteria in order to recover cobalt efficiently. Based on these criteria, a comparative study of the different precipitating agents was carried out. It was based on the literature as well as on the simulations of thermodynamic equilibria carried out in Visual Minteq 3.0. The results showed that it was possible to recover 99.8% of cobalt, in the hydroxide form. Based on these results, experiments were conducted to validate the hypotheses put forward and to compare the results obtained with the simulations performed. Experimentally, several parameters were studied in order to determine the optimal conditions for cobalt recovery, in terms of yield, filterability and selectivity. Certain parameters such as supersaturation can influence the product obtained typology (particle size, agglomerate size, polymorphism...). The selected polymorph should allow to obtain the highest yields and the lowest filtration times. Subsequently, the research focused on the study of complex synthetic media containing cobalt and manganese, thus getting closer to the real conditions of Li-ion battery leachates, and appearing on the proposed process scheme. Experimental results were compared to simulations previously carried out. Finally, based on the results obtained in discontinuous mode, experiments were carried out in continuous mode. It was possible to determine the optimal parameters for cobalt recovery and to extrapolate them to the pilot scale in a fluidized bed reactor, allowing the process to be considered on a larger scale.