

## Traitement des batteries lithium fer phosphate en fin de vie par hydrométallurgie

**Auteur** : Landouré, Seydou Mamadou

**Promoteur(s)** : Gaydardzhiev, Stoyan

**Faculté** : Faculté des Sciences appliquées

**Diplôme** : Master en ingénieur civil des mines et géologue, à finalité spécialisée en ressources minérales et recyclage

**Année académique** : 2022-2023

**URI/URL** : <http://hdl.handle.net/2268.2/16741>

---

*Avertissement à l'attention des usagers :*

*Tous les documents placés en accès ouvert sur le site le site MatheO sont protégés par le droit d'auteur. Conformément aux principes énoncés par la "Budapest Open Access Initiative"(BOAI, 2002), l'utilisateur du site peut lire, télécharger, copier, transmettre, imprimer, chercher ou faire un lien vers le texte intégral de ces documents, les disséquer pour les indexer, s'en servir de données pour un logiciel, ou s'en servir à toute autre fin légale (ou prévue par la réglementation relative au droit d'auteur). Toute utilisation du document à des fins commerciales est strictement interdite.*

*Par ailleurs, l'utilisateur s'engage à respecter les droits moraux de l'auteur, principalement le droit à l'intégrité de l'oeuvre et le droit de paternité et ce dans toute utilisation que l'utilisateur entreprend. Ainsi, à titre d'exemple, lorsqu'il reproduira un document par extrait ou dans son intégralité, l'utilisateur citera de manière complète les sources telles que mentionnées ci-dessus. Toute utilisation non explicitement autorisée ci-avant (telle que par exemple, la modification du document ou son résumé) nécessite l'autorisation préalable et expresse des auteurs ou de leurs ayants droit.*

---



UNIVERSITÉ DE LIÈGE  
FACULTÉ DES SCIENCES APPLIQUÉES  
DÉPARTEMENT GÉNIE MINÉRAL, MATÉRIAUX ET ENVIRONNEMENT

---

# Traitement des batteries lithium fer phosphate en fin de vie par hydrométallurgie

---

AUTEUR :

SEYDOU MAMADOU LANDOURÉ

JURY :

PR. DR. IR. STOYAN GAYDARDZHIEV

SUPERVISEUR ACADÉMIQUE

IR. FANNY LAMBERT

SUPERVISEUR LABORATOIRE

IR. THOMAS BOISELLE

MEMBRE

PR. DR. NATHALIE JOB

MEMBRE

TRAVAIL DE FIN D'ÉTUDES RÉALISÉ EN VUE DE L'OBTENTION DU GRADE :  
INGÉNIEUR CIVIL DES MINES ET GÉOLOGUE DE L'UNIVERSITÉ DE LIÈGE

ANNÉE ACADÉMIQUE : 2022-2023

06 JANVIER, 2023

# *Résumé*

UNIVERSITÉ DE LIÈGE

Faculté des Sciences Appliquées

Département Génie Minéral, Matériaux et Environnement

Master Ingénieur Civil des Mines et Géologue

## **Traitement des batteries lithium fer phosphate en fin de vie par hydrométallurgie**

par Seydou Mamadou LANDOURE

Superviseur : Pr. Dr. Ir. Stoyan GAYDARDZHIEV

Année académique : 2022-2023

Les batteries lithium fer phosphate ( $\text{LiFePO}_4$  ou LFP) sont largement utilisées dans les véhicules électriques, les véhicules électriques hybrides, les équipements électroniques et d'autres appareils de stockage d'énergie. Ce large éventail d'applications est dû aux caractéristiques spécifiques de la technologie LFP : faible coût, capacité de puissance élevée, longue durée de vie, faible toxicité, grande stabilité thermique, énergie de stockage prolongée, recharge rapide et haute réversibilité. Ces performances électrochimiques exceptionnelles ont contribué à la croissance fulgurante de la demande et de la production de la chimie LFP sur le marché des batteries. Cependant, ceci constitue une problématique majeure tant sur le plan environnemental qu'économique. En effet, d'une part, dans un futur proche, le nombre de batteries LFP en fin de vie explosera et si ces dernières sont directement mises en décharge ou traitées de manière inappropriée, cela constituera un sérieux danger pour le système écologique et la santé humaine : les substances toxiques (matières organiques, métaux lourds, plastiques, etc.) peuvent être solubilisées et transférées dans le sol et les eaux souterraines. D'autre part, le lithium, élément majeur des batteries LFP, est une ressource naturelle abondante, mais son extraction a lieu dans une minorité de pays et celle-ci souffre de l'inconsistance de la qualité des minerais et de coûts élevés : l'approvisionnement de ce dernier est donc risqué. Par conséquent, le recyclage est un moyen efficace pour protéger l'environnement et réduire les risques de pénurie des ressources de manière circulaire. Dans ce sens, ce travail propose la récupération de Li, Fe et P à partir d'une poudre de Black Mass (BM) LFP contaminée par de l'aluminium (Al), du cuivre (Cu) et d'autres éléments mineurs ou en traces. Pour ce faire, deux grandes phases de traitement successives ont été employées : une lixiviation acide non-sélective en absence d'oxydant/réducteur suivie d'étapes d'oxydation/précipitation. La première phase a consisté à dissoudre tous les métaux d'intérêt en utilisant de l'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) ou de l'acide phosphorique ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). A l'issue des différents essais, il a été trouvé que les rendements obtenus via la voie  $\text{H}_2\text{SO}_4$  étaient les meilleurs. Sous les conditions optimales (1.05 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $T = 22^\circ\text{C}$ ,  $P = 1$  bar,  $[\text{Kg}/\text{Kg}] = 20$  wt%,  $t = 120$  mins,  $V = 450$  rpm), des taux de dissolution de 90% de Li, 85% de Fe et 86% de P ont pu être atteints. Subséquemment, dans un premier temps, la phase d'oxydation/précipitation a permis de recueillir autour d'un pH 2, 99% du fer dissout sous forme de  $\text{FePO}_4$  a posteriori, en ajoutant successivement du peroxyde d'hydrogène (8 mL  $\text{H}_2\text{O}_2/200$  g BM) comme oxydant et de l'hydroxyde de sodium (260 mL  $\text{NaOH}/200$  g BM) comme agent de précipitation. Dans un second temps, Al et Cu ont pu être précipités autour d'un pH 9 sous les formes  $\text{AlPO}_4$  et  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$  a posteriori, respectivement, en deux

étapes successives : ajout de 35 mL NaOH/200 g BM + évaporation à 70°C pendant environ 3h ; et ajout de phosphate de sodium (100 mL Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/200g BM). Enfin, 51% du lithium dissout ont pu être récupérés autour d'un pH 12.5 sous forme de Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> a posteriori, en introduisant 930 mL Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/200g BM et en chauffant le mélange (filtrat + Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) à 70°C pendant 3h.

# ***Abstract***

UNIVERSITY OF LIEGE

Faculty of Applied Sciences

Department of Mineral Processing & Recycling

Master Ingénieur Civil des Mines et Géologue

## **Treatment of end-of-life lithium iron phosphate batteries by hydrometallurgy**

by Seydou Mamadou LANDOURÉ

Supervisor : Pr. Dr. Ir. Stoyan GAYDARDZHIEV

Academic year : 2022-2023

Lithium iron phosphate (LiFePO<sub>4</sub> or LFP) batteries are widely used in electric vehicles, hybrid electric vehicles, electronic equipment and other energy storage devices. This wide range of applications is due to the specific characteristics of LFP technology : low cost, high power capacity, long lifetime, low toxicity, high thermal stability, prolonged storage energy, fast recharge and high reversibility. These outstanding electrochemical performances have contributed to the explosive growth in demand and production of LFP chemistry in the battery market. However, this is a major concern both environmentally and economically. Indeed, on the one hand, in the near future, the number of end-of-life LFP batteries will explode and if the latter are directly landfilled or improperly treated, this will constitute a serious danger to the ecological system and human health : toxic substances (organic matter, heavy metals, plastics, etc.) can be dissolved and transferred to soil and groundwater. On the other hand, lithium, a major element of LFP batteries, is an abundant natural resource, but its extraction takes place in few countries and it suffers from the inconsistency of the ores quality and high costs : the supply of the latter is therefore risky. Thus, recycling is an effective way to protect environment and reduce the risk of resource scarcity in a circular way. In this framework, this work proposes the recovery of Li, Fe and P from a Black Mass (BM) LFP powder contaminated with aluminum (Al), copper (Cu) and other minor elements or trace elements. To do so, two main successive treatment phases were used : non-selective acid leaching in the absence of oxidant/reducer followed by oxidation/precipitation steps. The first phase consisted of dissolving all the metals of interest using sulfuric acid (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) or phosphoric acid (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>). At the end of the various tests, it was found that the yields obtained via the H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> route were the best ones. Under optimal conditions (1.05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, T = 22°C, P = 1 bar, [Kg/Kg] = 20 wt%, t = 120 mins, V = 450 rpm), dissolution rates of 90% Li, 85% Fe and 86% P could be achieved. Subsequently, firstly, the oxidation/precipitation phase allowed to recover around pH 2, 99% of the dissolved iron in the form of FePO<sub>4</sub> a posteriori, by successively adding hydrogen peroxide (8 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/200 g BM) as oxidant and sodium hydroxide (260 mL NaOH/200 g BM) as precipitation agent. Secondly, Al and Cu could be precipitated around pH 9 in the forms of AlPO<sub>4</sub> and Cu<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> a posteriori, respectively, in two successive steps : addition of 35 mL NaOH/200 g BM + evaporation at 70°C for about 3h ; and addition of sodium phosphate (100 mL Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/200g BM). Finally, 51% of the dissolved lithium could be recovered around pH 12.5 in the form of Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> a posteriori, by introducing 930 mL Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/200g BM and heating the mixture (filtrate + Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) at 70°C for 3h.

## *Remerciements*

Le présent mémoire est le fruit de nombreuses heures de labeur qui se sont articulées sur des travaux de recherche en laboratoire. La période de recherche fut très instructive en termes de partage d'informations, tant bien théoriques que pratiques, et son aboutissement n'aurait pas été possible sans la participation de nombreuses personnes. C'est donc le lieu de remercier vivement toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail de fin d'études.

Je tiens tout d'abord à rendre grâce à l'omnipotent, l'omniscient et l'omniprésent « *ALLAH Subhānahu wa ta' āla* », sans qui, il m'aurait été impossible de produire ce mémoire.

En second lieu, je souhaiterais adresser ma reconnaissance la plus singulière et la plus distinguée à mes parents (Mamadou LANDOURÉ et Mariam BOCOUM), frères (Gouro, Amadou et Boubacar LANDOURÉ), amis et proches pour leur soutien indéfectible, les efforts consentis et leur aide au quotidien, tant sur le plan moral, matériel ou financier, lesquels m'ont permis de mener à bien mes travaux de recherche, et ce, dans des conditions optimales.

En troisième lieu, je tiens à remercier M. Stoyan GAYDARDZHIEV, mon directeur de mémoire et professeur attitré au sein du département Génie Minéral, Matériaux et Environnement (GeMME) de la Faculté des Sciences Appliquées de l'Université de Liège (ULiège), pour sa patience, sa disponibilité, ses conseils et son accompagnement tout au long de la réalisation de ce mémoire. C'est également le lieu de le remercier pour tous les enseignements (en génie des procédés et en métallurgie extractive) transmis à travers différents cours durant mon parcours académique.

En quatrième lieu, j'adresse mes plus sincères remerciements à Fanny LAMBERT, qui en sa qualité d'ingénieure de recherche et de leader d'équipe au sein du département GeMME de l'ULiège, a étroitement supervisé ce travail de fond en comble. Ses précieux conseils m'ont permis d'orienter plus facilement mes recherches et m'ont beaucoup aidé dans mes réflexions. En outre, son incroyable abnégation et son remarquable leadership ont totalement contribué à la qualité de ce travail. Mes remerciements s'étendent vers Michèle BATUTIAKO, également ingénieure de recherche au sein du département GeMME de l'ULiège, qui a conjointement supervisé ce travail au côté de Fanny LAMBERT. Sa grande disponibilité m'a permis d'élucider bon nombre de questions théoriques et pratiques.

Enfin, sans forcément mentionner de noms, je voudrais exprimer ma profonde gratitude à l'endroit de toute l'équipe du département GeMME de l'ULiège pour leur disponibilité, leurs conseils et la mise à disposition de leurs diverses compétences.

# Table des matières

1. INTRODUCTION .....	14
1.1. Contexte .....	14
1.2. Objectifs .....	15
1.3. Stratégie .....	15
1.4. Plan du travail .....	15
2. ÉTAT DE L'ART .....	15
2.1. Matières Premières Critiques (MPC) contenues dans les batteries .....	15
2.2. Cadre législatif relatif aux batteries et aux déchets de batteries .....	20
2.3. Batteries, piles et accumulateurs .....	22
2.3.1. Définitions .....	22
2.3.2. Les trois principales familles de batteries : plomb, nickel et lithium.....	23
2.3.3. Critères de performance d'une batterie .....	24
2.4. Batteries lithium-ion (Li-ion) .....	24
2.4.1. Les principaux composants d'une batterie Li-ion.....	24
2.4.2. Le principe de fonctionnement d'une batterie Li-ion.....	27
2.5. Batteries LFP.....	29
2.5.1. Composition et structure d'une cellule de batterie LFP .....	29
2.5.2. Charge et décharge d'une batterie LFP .....	30
2.6. Traitement et Recyclage des batteries LFP .....	30
2.6.1. A l'échelle pilote.....	32
2.6.2. A l'échelle du laboratoire.....	34
2.6.2.1. Prétraitement.....	35
2.6.2.2. Méthodes hydrométallurgiques .....	36
2.6.2.2.1. Lixiviation acide .....	39
2.6.2.2.2. Lixiviation alcaline.....	42
2.6.2.2.3. Biolixiviation .....	43
2.6.2.3. Méthodes de régénération directe de la matière active $\text{LiFePO}_4$ usagée .....	43
2.6.2.3.1. Méthodes de régénération à l'état solide .....	44
2.6.2.3.2. Méthodes de régénération à l'état liquide.....	45
2.7. Synthèse de l'état de l'art.....	47
3. ROUTES DE TRAITEMENT DE LA BLACK MASS LFP ENVISAGÉES.....	48
3.1. Retour sur la synthèse de l'état de l'art.....	48
3.2. Flowsheet envisagé.....	49
3.3. Description du système chimique.....	49
3.3.1. Equations chimiques .....	50
3.3.2. Diagramme de Pourbaix.....	51

4.	MATÉRIEL ET MÉTHODES.....	51
4.1.	Matériel.....	51
4.1.1.	Origine de la Black Mass .....	51
4.1.2.	Visualisation macroscopique.....	52
4.1.3.	Visualisation microscopique .....	53
4.1.4.	Composition chimique .....	58
4.1.5.	Réactifs.....	59
4.2.	Méthodes.....	59
4.2.1.	Échantillonnage .....	59
4.2.1.1.	Diviseur à rifles.....	60
4.2.1.2.	Quartage .....	60
4.2.1.3.	Diviseur rotatif.....	61
4.2.2.	Réduction en taille .....	62
4.2.3.	Préparation des réactifs .....	62
4.2.4.	Caractérisation .....	64
4.2.4.1.	Caractérisation physique.....	64
4.2.4.1.1.	Visualisation macroscopique .....	64
4.2.4.1.2.	Densité apparente Vs. Densité réelle.....	64
4.2.4.1.3.	Test de séchage .....	64
4.2.4.1.4.	Spectrométrie de fluorescence des rayons X (SFX).....	65
4.2.4.1.5.	Diffraction des rayons X (DRX).....	66
4.2.4.1.6.	Spectroscopie Mössbauer .....	67
4.2.4.2.	Caractérisation chimique .....	67
4.2.4.2.1.	Spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP-OES) .....	67
4.2.4.2.2.	Analyse de Carbone Organique Total (COT) .....	68
4.2.4.2.3.	Estimation de la teneur en oxygène.....	68
4.2.5.	Traitement de la Black Mass par voie hydrométallurgique.....	69
4.2.5.1.	Lixiviation acide .....	69
4.2.5.2.	Oxydation/Précipitation.....	71
4.2.6.	Titrage .....	72
5.	RÉSULTATS ET DISCUSSION.....	73
5.1.	Composition chimique.....	73
5.2.	Humidité résiduelle .....	75
5.3.	Densité apparente Vs. Densité réelle .....	75
5.4.	Valeur intrinsèque .....	75
5.5.	Voie acide sulfurique.....	78
5.5.1.	Rendements des tests de lixiviation .....	81

5.5.1.1.	Influence de la concentration de $H_2SO_4$ .....	82
5.5.1.2.	Influence de la vitesse de rotation .....	82
5.5.1.3.	Influence de la densité de pulpe (pourcentage solide).....	83
5.5.1.4.	Influence du temps de résidence .....	83
5.5.1.5.	Influence de la température .....	84
5.5.2.	Cinétique (mécanismes de lixiviation).....	85
5.5.2.1.	Mécanisme de lixiviation de la matière active $LiFePO_4$ .....	85
5.5.2.2.	Mécanisme de lixiviation des « impuretés » (Al et Cu) .....	92
5.5.2.2.1.	Mécanisme de lixiviation de l'aluminium .....	92
5.5.2.2.2.	Mécanisme de lixiviation du cuivre .....	93
5.5.3.	Caractérisation des sorties .....	94
5.5.3.1.	Solutions liquides .....	94
5.5.3.2.	Résidus solides.....	95
5.6.	Voie acide phosphorique.....	96
5.6.1.	Rendements des tests de lixiviation .....	97
5.6.1.1.	Influence de la concentration de $H_3PO_4$ .....	98
5.6.2.	Cinétique (mécanismes de lixiviation).....	98
5.6.2.1.	Mécanisme de lixiviation de la matière active $LiFePO_4$ .....	98
5.6.2.2.	Mécanisme de lixiviation des « impuretés » (Al et Cu) .....	101
5.6.2.2.1.	Mécanisme de lixiviation de l'aluminium .....	101
5.6.2.2.2.	Mécanisme de lixiviation du cuivre .....	101
5.6.3.	Caractérisation des sorties .....	102
5.6.3.1.	Solutions liquides .....	102
5.6.3.2.	Résidus solides.....	102
5.7.	Oxydation/précipitation .....	103
5.7.1.	Caractérisation de la solution initiale.....	104
5.7.2.	Caractérisation des sorties .....	104
5.7.2.1.	Solutions liquides .....	104
5.7.2.2.	Résidus solides.....	106
5.8.	Route de traitement finale proposée .....	108
5.9.	Etude économique simplifiée de la route de traitement finale proposée .....	110
6.	CONCLUSION ET PERSPECTIVES .....	111
7.	Références bibliographiques.....	114
8.	Annexes .....	124
8.1.	Méthodes hydrométallurgiques .....	124
8.2.	Méthodes de régénération de la matière active $LiFePO_4$ .....	137

# Liste des Figures

Figure 1 : Principaux pays producteurs de minerais stratégiques pour la fabrication de batteries (Alliance Européenne des batteries, 2020).....	16
Figure 2 : Graphique des Matières Premières Critiques (MPC) pour l'UE (Mihaela et al. 2021) .....	17
Figure 3 : Mines de matières premières pour les batteries, usines de fabrication de batteries et mines de charbon (Commission Européenne, 2020a) .....	20
Figure 4 : Les 3 familles principales de batteries : plomb, nickel et lithium (AEB, 2020).....	23
Figure 5 : Forces et faiblesses des différentes technologies de batteries (AEB, 2020).....	23
Figure 6 : Les 8 critères principaux de performance d'une batterie (AEB, 2020).....	24
Figure 7 : De la cellule à la batterie en passant par le module (Gaines et al., 2000) .....	25
Figure 8 : Représentation schématique du fonctionnement d'une batterie Li-ion (Mancini, 2008) .....	28
Figure 9 : Composition d'une cellule de batterie LFP et son cadre cristallin d'olivine [(Tarascon et al., 2001) ; (Kumar et al., 2022)].....	29
Figure 10 : Les voies typiques de recyclage des batteries LFP en fin de vie (Federica et al., 2020) .....	31
Figure 11 : Route de recyclage générale utilisée en Chine (Avicenne Energy, 2018, modifié) .....	34
Figure 12 : Routes de traitement de la Black Mass LFP envisagées.....	49
Figure 13 : Diagramme de distribution de l'acide phosphorique en fonction du pH du milieu aqueux (Prigent, n.d.).....	50
Figure 14 : Diagramme de Pourbaix (Kumar et al., 2022).....	51
Figure 15 : Cellules de batteries LFP en fin de vie après calcination (Celibashi, 2022).....	52
Figure 16 : Visualisation macroscopique de la Black Mass LFP .....	53
Figure 17 : Matériaux actifs totalement libérés et leur composition.....	54
Figure 18 : Matériaux cathodiques LFP-Al non-libérés.....	54
Figure 19 : Particule métallique Al libérée à 100% .....	55
Figure 20 : Particule métallique Cu libérée à 100% .....	55
Figure 21 : Cu métallique avec faible présence de Fe .....	56
Figure 22 : Graphite libéré à 100% (particules plus brillantes en cercles rouges).....	56
Figure 23 : Formation probable de nouvelles phases avec des impuretés (Na, Mn et Zn) en l'absence de P .....	57
Figure 24 : Formation probable de nouvelles phases avec des impuretés (Ca, Mn et Ti) en présence de P.....	57
Figure 25 : Diviseur à rifles.....	60
Figure 26 : Schéma de la division à rifles .....	60
Figure 27 : Méthode de quartage (A : formation du tas sous forme de cône, B : Aplatissement du tas conique et C : Séparation du tas aplati en quatre parts égales).....	61
Figure 28 : Diviseur rotatif.....	62
Figure 29 : Mortiers et pilons .....	62

Figure 30 : Pellets de NaOH (A) et cristaux de $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (B).....	63
Figure 31 : Acide sulfurique 96% (A), acide phosphorique 85% (B) et peroxyde d'hydrogène 30% (C) .....	63
Figure 32 : Echantillon séché à 105°C pendant 2h .....	65
Figure 33 : Analyseur SFX S8 Tiger .....	65
Figure 34 : Schéma explicatif du phénomène de la fluorescence X (Bruker, 2020).....	66
Figure 35 : Procédure suivie pour la réalisation des tests de lixiviation acide .....	70
Figure 36 : Procédure suivie pour la réalisation des tests d'oxydation/précipitation.....	72
Figure 37 : Dosage du fer ferreux sous agitation magnétique continue .....	72
Figure 38 : Graphique des prix officiels de l'aluminium de 2017 à 2022 (LME, 2022).....	77
Figure 39 : Graphique des prix officiels du cuivre de 2017 à 2022 (LME, 2022).....	77
Figure 40 : Graphique des prix officiels du carbonate de lithium de 2017 à 2022 (Trading Economics, 2022) .....	78
Figure 41 : Graphite des prix officiels de la fluorite de 2014 à 2021 (Statista, 2022) .....	78
Figure 42 : Rendements des tests de lixiviation à l'acide sulfurique .....	81
Figure 43 : Evolution de la dissolution des métaux dans le temps (Test 6) .....	83
Figure 44 : Evolution de la dissolution des métaux dans le temps (Test 8) .....	84
Figure 45 : Evolution de la dissolution des métaux dans le temps (A : Test 1, B : Test 2, C : Test 3, D : Test 4 et E : Test 5).....	86
Figure 46 : Evolution du potentiel redox en fonction du temps (A : Test 1, B : Test 2, C : Test 3, D : Test 4, E : Test 5, F : Test 6 et G : Test 8) .....	88
Figure 47 : Evolution du pH en fonction du temps (A : Test 1, B : Test 2, C : Test 3, D : Test 4, E : Test 5, F : Test 6, et G : Test 8) .....	90
Figure 48 : Evolution de la température en fonction du temps (A : Test 4, B : Test 5, et C : Test 6).....	92
Figure 49 : Rendements des tests de lixiviation à l'acide phosphorique.....	98
Figure 50 : Evolution des taux de dissolution des métaux dans le temps (A : Test 11 et B : Test 12).....	99
Figure 51 : Evolution du potentiel redox en fonction du temps (A : Test 11 et B : Test 12) .....	100
Figure 52 : Evolution du pH en fonction du temps (A : Test 11 et B : Test 12).....	101
Figure 53 : Précipités de $\text{FePO}_4$ obtenus à l'Etape 1 .....	106
Figure 54 : Précipités de $\text{AlPO}_4$ et $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ obtenus à l'Etape 3 .....	106
Figure 55 : Précipités de $\text{Li}_3\text{PO}_4$ obtenus à l'Etape 4.....	106
Figure 56 : Evolution des précipitations des métaux par étape d'oxydation/précipitation.....	108
Figure 57 : Route de traitement finale proposée pour le traitement de la Black Mass LFP par voie hydrométallurgique.....	109
Figure 58 : Evolution de la récupération des métaux par étape d'O/P en partant des rendements obtenus via la voie $\text{H}_2\text{SO}_4$ .....	110

# Liste des Tableaux

Tableau 1 : MPC essentielles pour la fabrication de batteries Li-ion (Commission Européenne, 2020a) .....	19
Tableau 2 : Les 5 principaux types de batteries lithium-ion sur le marché (AEB, 2020) .....	25
Tableau 3 : Composition générique d'une batterie LFP (Federica et al., 2020).....	30
Tableau 4 : Réactions électrochimiques lors de la décharge et de la charge d'une batterie LFP (Manh-Kien et al., 2021) .....	30
Tableau 5 : Les acteurs majeurs du recyclage (à l'échelle pilote) des batteries Li-ion en Chine (Avicenne Energy, 2018, modifié) .....	33
Tableau 6 : Méthodes de séparation des matériaux cathodiques (Federica et al., 2020).....	36
Tableau 7 : Récapitulatif des travaux expérimentaux réalisés par voie hydrométallurgique .....	38
Tableau 8 : Récapitulatif des travaux expérimentaux réalisés par voie de régénération directe de la matière active LiFePO <sub>4</sub> usagée .....	44
Tableau 9 : Analyse chimique de la Black Mass par fluorescence X .....	58
Tableau 10 : Analyses directes des éléments principaux de la Black Mass LFP.....	59
Tableau 11 : Spéciation Fe <sup>2+</sup> /Fe <sup>3+</sup> sur BM de tête par spectroscopie Mössbauer .....	59
Tableau 12 : Conditions opératoires appliquées durant les tests de lixiviation acide .....	70
Tableau 13 : Valeurs <i>Eréf</i> . correspondantes à différentes températures (Aatach, 2019).....	71
Tableau 14 : Composition chimique de la Black Mass LFP .....	74
Tableau 15 : Composition chimique de la Black Mass après séchage .....	75
Tableau 16 : Distribution de la valeur intrinsèque de la Back Mass LFP .....	77
Tableau 17 : Synthèse des tests de lixiviation à l'acide sulfurique.....	80
Tableau 18 : Composition chimique des précipités blanchâtres formés au sein de la PLS du Test 2....	89
Tableau 19 : Capacité de dissolution du cuivre par le fer ferrique (voie H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) .....	94
Tableau 20 : Caractérisation des PLS obtenues via les essais à l'acide sulfurique.....	95
Tableau 21 : Caractérisation des solutions de lavage obtenues via les essais à l'acide sulfurique .....	95
Tableau 22 : Caractérisation des résidus de lixiviation obtenus via les essais à l'acide sulfurique .....	96
Tableau 23 : Synthèse des tests de lixiviation à l'acide phosphorique .....	97
Tableau 24 : Composition chimique des précipités formés au sein de la PLS du Test 11 .....	100
Tableau 25 : Capacité de dissolution du cuivre par le fer ferrique (voie H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ) .....	101
Tableau 26 : Caractérisation des PLS obtenues via les essais à l'acide phosphorique .....	102
Tableau 27 : Caractérisation des solutions de lavage obtenues via les essais à l'acide phosphorique.	102
Tableau 28 : Caractérisation des résidus de lixiviation obtenus via les essais à l'acide phosphorique	103
Tableau 29 : Caractéristiques de la solution mixte .....	104
Tableau 30 : Caractérisation des PLS obtenues via les tests d'oxydation/précipitation .....	104
Tableau 31 : Caractérisation des solutions de lavage obtenues via les tests d'oxydation/précipitation .....	105
Tableau 32 : Caractérisation des résidus solides obtenus via les tests d'oxydation/précipitation .....	107

Tableau 33 : Taux de précipitation normalisés et cumulatifs des métaux par étape .....	108
Tableau 34 : Taux de dissolution normalisés des métaux durant les tests 3, 4, 5, 6 et 8.....	110
Tableau 35 : Coûts des réactifs utilisés par tonne de Black Mass traitée.....	111

**A mes très chers parents...**

# 1. INTRODUCTION

## 1.1. Contexte

Le monde est en train de se tourner vers les véhicules électriques (VEs) pour atténuer le changement climatique car, le transport est considéré comme étant la première source de pollution atmosphérique mondiale. Depuis le début des années 2000, les batteries électriques de type lithium-ion sont considérées comme étant la meilleure source de puissance pour un système de transport efficace et durable (Zhao et al., 2021). En effet, comparément aux autres types de batteries qui furent précédemment commercialisés, les batteries lithium-ion affichent de meilleures performances électrochimiques telles qu'une tension et une densité d'énergie plus élevées, ce qui a valu leur large application dans des domaines tels que les VEs et les véhicules électriques hybrides (VEHs) [(Tarascon, 2010) ; (Wang et al., 2012) ; (Palacín et al., 2016)].

Selon Zeng et al. (2014), la production des batteries lithium-ion a augmenté de 800% entre 2000 et 2010. Apparue vers 2007, la chimie lithium fer phosphate a été reconnue comme étant la technologie de matériaux de cathode, de batteries lithium-ion, la plus prometteuse car, celle-ci présente des avantages considérables tels qu'une excellente stabilité thermique, une puissance de décharge élevée, une grande longévité, une faible toxicité et une réversibilité élevée (Li et al., 2017). De plus, selon Zhao et al. (2021), la technologie LFP coûte moins chère et celle-ci est dépourvue de métaux tels que le cobalt et le nickel qui sont des matières premières sensibles à des risques de pénurie et de volatilité des prix sur le marché. Aussi, les ressources naturelles, qui sont utilisées dans la chimie LFP, sont, pour la plupart, abondantes à l'échelle mondiale, particulièrement en Chine (Neidhardt et al., 2022). Compte tenu de tous ces avantages, la Chine a décidé d'équiper la plupart de ses bus électriques avec des batteries LFP (Li et al., 2017). En 2015, la Chine, plus grand pays producteur et consommateur de la technologie LFP, a exporté près de 32400 tonnes de batteries LFP, comptant pour plus de 65% du marché mondial (Li et al., 2017).

Etant donné le développement rapide des VEs et VEHs, le marché des batteries LFP est supposé croître de façon continue à l'avenir avec un taux de croissance annuel composé (TCAC) d'environ 25.6% entre 2021 et 2028 (Xu et al., 2020). L'Agence internationale de l'énergie (2022) prédit une forte production des batteries LFP en Europe et aux Etats-Unis d'ici 2030 en se basant sur le fait que les prix du cobalt et du nickel sont élevés. Cependant, dans un avenir proche, le grand usage et la demande croissante des batteries LFP conduiront à la génération d'une quantité importante de batteries LFP en fin de vie, ce qui constitue un danger environnemental non-négligeable. En effet, si les batteries LFP usagées sont mises en décharge ou recyclées de façon inappropriée, les métaux lourds (sous forme ionique) ainsi que les matières organiques et polymériques pourraient être transférés dans les eaux souterraines, ce qui constituerait une catastrophe pour la faune, la flore et la santé humaine (Kumar et al., 2022).

En outre, la concentration de certains métaux dans les batteries LFP usagées est supérieure à celle des minerais bruts, ce qui indique que leur recyclage peut être très bénéfique sur le plan économique (Li et al., 2017). En particulier, la demande en lithium, élément principal des batteries LFP, a connu une augmentation notable liée au développement des véhicules électriques et hybrides (Kumar et al., 2022). Selon Kuang et al. (2015), une pénurie de lithium pourrait survenir dans quelques décennies. Par conséquent, la récupération du lithium à partir des batteries LFP, dont le taux de récupération actuel est inférieur à 1%, serait un moyen

approprié d'anticiper la pénurie des ressources de lithium et de diversifier l'approvisionnement de ce dernier (Swain, 2017).

## 1.2. Objectifs

Les lignes ci-dessus ont montré que le recyclage des batteries LFP en fin de vie constituait un défi majeur pour la protection environnementale et la conservation des ressources. C'est pourquoi ce dernier a reçu beaucoup d'attention dans les récentes recherches. Le présent mémoire s'inscrit donc dans ce même élan en contribuant aux recherches menées dans le domaine du recyclage des batteries LFP usagées. Il a donc pour objectifs principaux de :

- Proposer un procédé hydrométallurgique de traitement d'une Black Mass LFP ;
- Faire une étude économique simplifiée du procédé proposé.

## 1.3. Stratégie

La stratégie pour l'atteinte des objectifs énumérés consiste, dans un premier temps, à proposer une route de traitement de ladite Black Mass LFP par voie hydrométallurgique sur la base d'une revue bibliographique. Ensuite, le plan vise à valider la route de traitement proposée via des essais expérimentaux.

## 1.4. Plan du travail

Le travail est structuré comme suit :

- Tout d'abord, un état de l'art détaillé portant sur les batteries en général, les batteries lithium-ion et les batteries LFP est fourni.
- En second lieu, des routes de traitement de la Black Mass LFP sont proposées sur la base des travaux scientifiques qui ont été réalisés dans le domaine du recyclage des batteries LFP en fin de vie.
- Troisièmement, une section « matériel et méthodes », dans laquelle sont explicitées la source et la caractérisation de la matière étudiée ainsi que les méthodes expérimentales qui ont été employées durant les travaux, est fournie.
- Quatrièmement, les résultats obtenus via les différents tests expérimentaux sont analysés et discutés.
- En cinquième et dernier lieu, une conclusion, incluant des perspectives visant à améliorer la route de traitement finale proposée, est fournie.

# 2. ÉTAT DE L'ART

## 2.1. Matières Premières Critiques (MPC) contenues dans les batteries

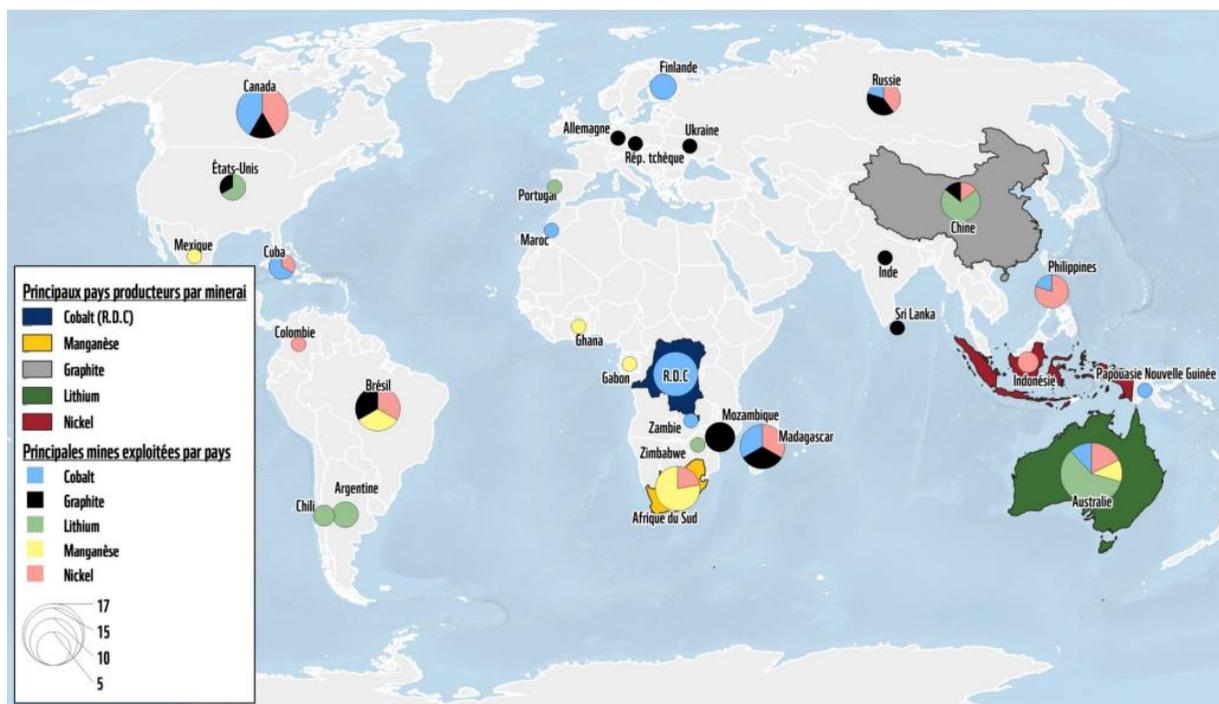
Il est nécessaire de mettre en exergue que les métaux, minéraux et matières naturelles font partie intégrante de notre quotidien. Par exemples : les matériaux tels que le graphite naturel, le cobalt, le fer, le plomb, le lithium, le manganèse et le nickel sont essentiels pour la conception des batteries électriques ; le gallium et l'indium sont nécessaires pour la technologie des diodes électroluminescentes (DEL) utilisée dans les lampes ; le silicium est un élément clé pour le fonctionnement des semi-conducteurs ; etc. (Commission Européenne, 2020a).

Les matières premières qui ont un poids économique conséquent et qui présentent un risque de pénurie d'approvisionnement considérable sont dénommées « Matières Premières Critiques » [Mihaela et al. (2021) ; Commission Européenne (2017, 2018 & 2020a) ; Raphaël Danino-Perraud (2018) ; CESE (2019) ; Carsten et al. (2010)]. La criticité des matières premières émane

des principaux facteurs existants suivants : une croissance démographique mondiale avec l'émergence d'une classe moyenne de plus en plus accrue et les progrès technologiques. Ces facteurs exercent une pression de plus en plus forte sur les ressources minérales de la planète et sur l'environnement.

Selon l'OCDE (Organisation de Coopération et de Développement Economiques), l'utilisation mondiale de matières premières fera plus que doubler, passant de 79 milliards de tonnes en 2011 à 167 milliards de tonnes en 2060 (+110%) (Commission Européenne, 2020a). La production de technologies à faible empreinte carbone est supposée faire accroître la demande de certaines matières premières d'un facteur 20 d'ici 2030 (Commission Européenne, 2018). La Commission Européenne (CE) (2020a) estime que la demande des métaux utilisés dans les batteries électriques (aluminium, cobalt, fer, plomb, lithium, manganèse et nickel) augmenterait de plus de 1000% d'ici 2050.

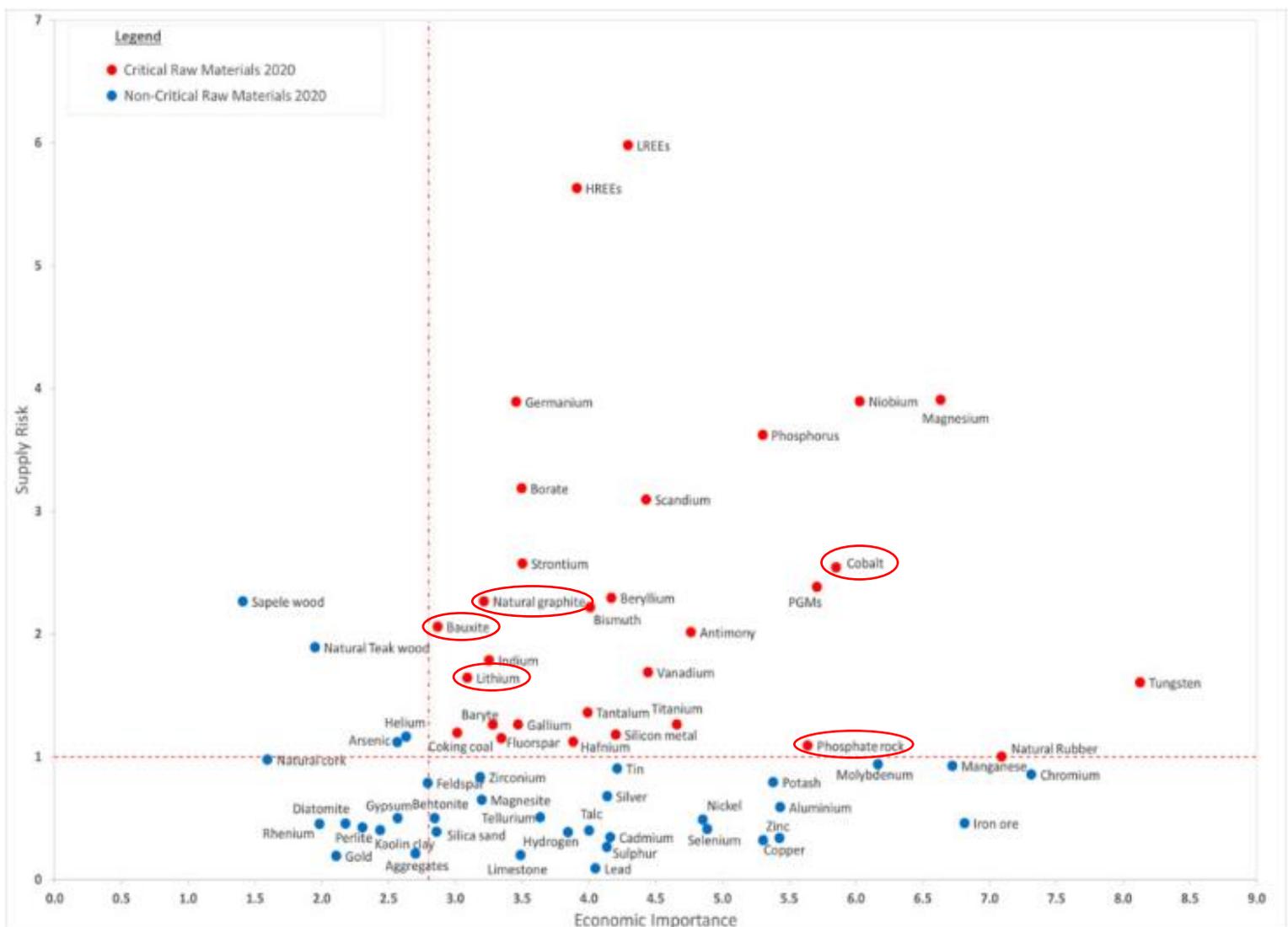
Par ailleurs, l'Europe ambitionne d'atteindre la neutralité carbone par le biais des transitions énergétique et numérique à l'horizon 2050. Cette ambition pourrait substituer la dépendance actuelle de l'Europe vis-à-vis des combustibles fossiles par une dépendance à l'endroit des matières premières, dont la quasi-totalité provient de l'extérieur. En effet, les matières premières nécessaires pour les transitions énergétique et numérique proviennent pour la plupart des pays tiers : l'Europe est donc fortement dépendante des marchés extérieurs (voir Figure 1). Par exemple : la Turquie fournit 98% des besoins en borate de l'UE, la Chine produit 98% des terres rares de l'UE, l'Afrique du Sud couvre les besoins de l'UE en platine à hauteur de 71%, etc. [Marcin Szczepański (2020) & Commission Européenne (2020a)]. De plus, selon le Comité exécutif d'industriAll Europe (2021), l'UE représente moins de 5% de la production mondiale de matières premières minérales. Ledit comité avance également que la Chine, à elle seule, produit 66% des batteries lithium finies tandis que l'UE toute entière en fournit moins de 1%.



**Figure 1 : Principaux pays producteurs de minerais stratégiques pour la fabrication de batteries (Alliance Européenne des batteries, 2020)**

Selon le Conseil Economique, Social et Environnemental (CESE) (2019), les équipements de production d'énergies renouvelables nécessitent 2 à 6 fois plus de matières premières que les infrastructures de production d'électricité à partir de combustibles fossiles. De même, la transition numérique requiert la mobilisation de tantale, indium, cuivre, galium, argent, lithium, terres rares, germanium, etc. (CESE, 2019).

Compte tenu de tous les facteurs alarmants susmentionnés, en 2008, la CE a donné naissance à l'Initiative pour les matériaux critiques (Raw Materials Initiative) qui a trois objectifs : assurer un approvisionnement en matières premières de façon durable et équitable à partir des marchés mondiaux, favoriser un approvisionnement durable en matières premières au sein de l'UE et stimuler l'efficacité des ressources et l'approvisionnement en « matières premières secondaires (MPS) » grâce au recyclage. Dès lors, des rapports trisannuels sont établis par la CE afin d'évaluer la criticité des matières premières pour l'UE et de proposer des mesures à adopter afin d'atténuer cette dernière. Les MPC pour l'UE, provenant du dernier rapport de la CE (rapport 2020), sont au nombre de 30 et figurent en rouge sur la Figure 2.



**Figure 2 : Graphique des Matières Premières Critiques (MPC) pour l'UE (Mihaela et al. 2021)**

Les MPC 2020 comportent certains éléments essentiels à la conception des batteries Li-ion : le lithium, le cobalt, le graphite naturel, la bauxite (principal minéral d'aluminium) et le phosphate naturel (dans le cas des batteries LFP). D'autres éléments également nécessaires pour la fabrication des batteries électriques tels que le nickel, le manganèse et le fer ne sont pas considérés comme critiques à cause de leur abondance au sein du marché européen. Toutefois, le nickel est suivi de près par la CE comme une possible future MPC en raison de sa demande croissante dans les applications de stockage d'énergie (InnoEnergy, 2020).

Etant donné son rôle essentiel dans les technologies liées à la transition énergétique (notamment la production des batteries Li-ion), le cobalt est un élément hautement stratégique pour l'UE. Or, le principal fournisseur de l'UE en cobalt est la RDC (République Démocratique du Congo) avec un taux d'approvisionnement de 68% en 2020. Selon l'USGS (2021), le sous-sol congolais est doté de plus de la moitié des réserves mondiales connues de cobalt, soit 51%. La RDC étant un pays qui a connu des instabilités politiques répétitives de par le passé, la chaîne d'approvisionnement en cobalt pourrait être sérieusement menacée si le pays venait à en connaître de nouvelles à l'avenir.

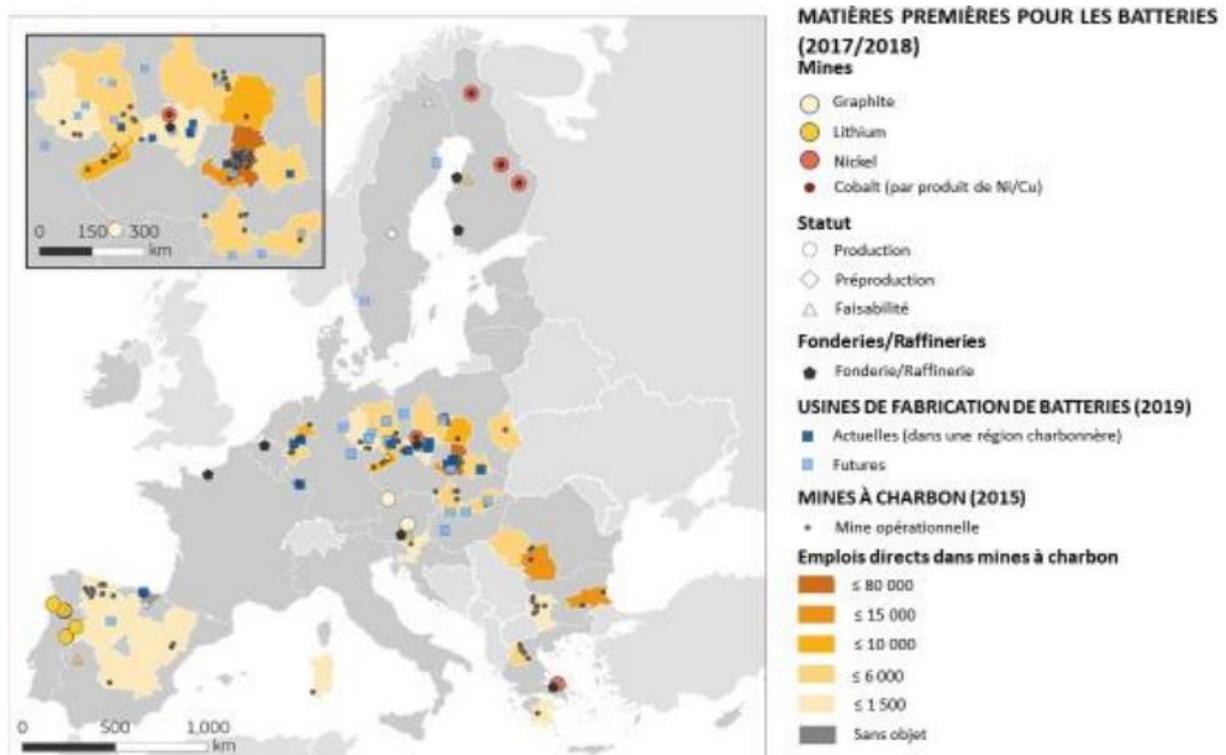
Quant au lithium, il est apparu pour la première fois dans la liste des MPC en 2020. Il n'était pas listé parmi les MPC 2017. Ce changement peut être expliqué par le fait que les besoins en lithium (matériau clé pour les véhicules électriques (VE) et les batteries de stockage) de l'Europe croient de façon spectaculaire. Euractiv (2020) prône que les besoins en lithium au sein de l'UE seront 18 fois plus grands d'ici 2030 et 60 fois plus d'ici 2050. Aussi, la banque mondiale prédit une augmentation de 500% dans la production de minéraux tels que le graphite, le lithium et le cobalt d'ici 2050 (Euractiv, 2020).

Les MPC nécessaires à la fabrication des batteries Li-ion (y compris le phosphate naturel dans le cas des batteries LFP) sont présentées dans le Tableau 1. Ces dernières figurent également en Figure 2 où elles sont encerclées en rouge.

**Tableau 1 : MPC essentielles pour la fabrication de batteries Li-ion (Commission Européenne, 2020a)**

<b>Matières premières</b>	<b>Principaux producteurs mondiaux</b>	<b>Principaux pays fournisseurs de l'UE</b>	<b>Dépendance à l'égard des importations</b>	<b>EoL-RIR</b>	<b>Applications</b>
<b>Bauxite</b>	Australie (28 %) Chine (20 %) Brésil (13 %)	Guinée (64 %) Grèce (12 %) Brésil (10 %) France (1 %)	87 %	0 %	-Production d'aluminium
<b>Cobalt</b>	RDC (59 %) Chine (7 %) Canada (5 %)	RDC (68 %) Finlande (14 %) Guyane française (5 %)	86 %	22 %	-Batteries -Super-alliages -Catalyseurs -Aimants
<b>Lithium</b>	Chili (44 %) Chine (39 %) Argentine (13 %)	Chili (78 %) États-Unis (8 %) Russie (4 %)	100 %	0 %	-Batteries -Verre et céramiques -Métallurgie de l'acier et de l'aluminium
<b>Graphite naturel</b>	Chine (69 %) Inde (12 %) Brésil (8 %)	Chine (47 %) Brésil (12 %) Norvège (8 %) Roumanie (2 %)	98 %	3 %	-Batteries -Réfractaires pour la fabrication de l'acier
<b>Phosphate naturel</b>	Chine (48 %) Maroc (11 %) États-Unis (10 %)	Maroc (24 %) Russie (20 %) Finlande (16 %)	84 %	17 %	-Engrais minéral -Composés phosphorés

Le Tableau 1 montre la forte dépendance de l'UE à l'égard de ses besoins en MPC nécessaires pour les batteries électriques ainsi que les faibles contributions du recyclage pour satisfaire les demandes en MPC. Cette forte dépendance et ces faibles taux de recyclage résultent des lacunes dans les capacités de l'UE en matière d'extraction, de traitement, de recyclage, de raffinage et de séparation. Et pourtant, l'Europe pourrait réduire ses dépendances vis-à-vis de l'extérieur en exploitant mieux son potentiel intérieur. En effet, comme il est possible de le constater sur la Figure 3, le continent européen est pourvu de gisements de matières premières pour les batteries, d'usines de fabrication de batteries et de mines de charbon dont les déchets sont riches en MPC. Pour jouir de ces ressources, l'Europe devra investir dans l'exploration et l'exploitation minière, uniformiser et assouplir les procédures nationales d'autorisation et veiller à l'acceptation du public.



**Figure 3 : Mines de matières premières pour les batteries, usines de fabrication de batteries et mines de charbon (Commission Européenne, 2020a)**

Enfin, pour atteindre son pacte vert à l’horizon 2050, l’Europe devra s’appuyer sur l’économie circulaire dont les piliers sont les suivants : la consommation responsable, l’écoconception, l’économie de la fonctionnalité, l’écologie industrielle et territoriale, le réemploi, la réutilisation et la réparation, le recyclage et l’approvisionnement durable (CESE, 2019).

## 2.2. Cadre législatif relatif aux batteries et aux déchets de batteries

Face aux défis majeurs du changement climatique, l’UE s’est fixée d’ambitieux objectifs visant à réduire drastiquement ses émissions de gaz à effet de serre (GES) afin d’atteindre la neutralité carbone en 2050. Cette stratégie de transition énergétique se concentre sur deux volets majeurs : la mobilité électrique et les énergies renouvelables pour la production d’électricité. En effet, le transport constitue la première source de pollution atmosphérique dans les villes européennes avec environ un quart des émissions de GES de l’UE (Commission Européenne, 2020a).

Par ailleurs, en 2020, la part de la production d’électricité à partir des renouvelables (notamment l’hydroélectricité, l’éolien et le solaire) a atteint 40% de la production totale en Europe (Commission Européenne, 2020b). Selon l’Alliance Européenne des Batteries (AEB) (2020), cette part des renouvelables pourrait dépasser 80% en 2050. De plus, la CE (2020b) prédit une demande en batteries multipliée par 14 d’ici 2030. L’AEB (2020), quant à elle, avance que la demande annuelle en batteries dans l’UE devrait atteindre environ 170 GWh en 2025 et 443 GWh d’ici 2030.

Les facteurs susmentionnés montrent bien que le recours aux technologies de stockage de l’énergie, notamment les batteries, est un impératif stratégique pour l’Europe à l’égard de son pacte vert. Et pourtant, l’UE est dépendante des fournisseurs extérieurs sur l’ensemble de la chaîne de valeur des batteries. De plus, elle ne dispose pas encore d’une capacité de production de masse de cellules de batteries et l’approvisionnement de ses besoins internes en MPC est

très concentré (AEB, 2020). Cette dépendance de l'Europe vis-à-vis de l'extérieur fait peser d'énormes risques économiques et géostratégiques à son endroit. Par conséquent, un cadre législatif est nécessaire pour soutenir la transition vers l'électromobilité, le stockage de l'énergie neutre en carbone et une chaîne de valeur durable pour les batteries au sein de l'UE.

Le cadre législatif actuel, incluant la directive sur les batteries, ne couvre que l'étape de la fin de vie des batteries. En effet, la législation existante de l'UE n'est pas pourvue de dispositions judiciaires régissant les autres étapes du cycle de vie des batteries, à savoir : l'étape de production et l'étape d'utilisation. En d'autres termes, la directive existante relative aux batteries ne prévoit pas de mesures sur les aspects tels que : la performance électrochimique, la durée des batteries, les impacts environnementaux durant le cycle de vie des batteries ou encore l'approvisionnement responsable. (Commission Européenne, 2020b). Par conséquent, en 2020, la CE (2020b) a fait une proposition de directives qui complètent la législation existante de l'UE en matière d'environnement et de déchets. Ladite proposition complète notamment les directives actuelles suivantes :

- La directive 2000/53/CE relative aux véhicules hors d'usage ;
- Le règlement (CE) n° 1907/2006 relatif à l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances ;
- La directive 2008/98/CE relative aux déchets ;
- La directive 2010/75/UE relative aux émissions industrielles ;
- La directive 2011/65/UE relative à la limitation de l'utilisation de substances dangereuses dans les équipements électriques et électroniques (EEE) ;
- La directive 2012/19/UE relative aux déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE) ;

La proposition 2020 de la CE (2020b), qui palliera les insuffisances du cadre réglementaire actuel, si toutefois elle entrerait en vigueur, vise trois objectifs spécifiques qui sont étroitement liés :

- Garantir des conditions de concurrence équitables au sein de l'UE à l'aide d'un ensemble de règles communes à tous les Etats membres via une consolidation du fonctionnement du marché intérieur (incluant les produits, les procédés, les déchets de batteries et les matières recyclées) ;
- Promouvoir une économie circulaire ;
- Réduire les impacts environnementaux et sociaux durant toutes les étapes du cycle de vie des batteries.

Les mesures préconisées par l'initiative 2020 sont, entre autres, les suivantes (Commission Européenne, 2020b) :

- Déclaration obligatoire relative à l'empreinte carbone pour les batteries industrielles et les batteries de VEs. Ces batteries ne pourront être commercialisées que si l'empreinte carbone est en deçà des seuils maximaux fixés.
- Exigences minimales en matière de performance et de durée de vie des batteries, conditionnant leur commercialisation sur le marché.
- Les producteurs de batteries seront obligés de financer et d'organiser la collecte et le traitement des déchets de batteries de manière séparée. Ils seront également tenus de rendre compte à l'autorité compétente.

- A partir de 2025, les fabricants de batteries auront l'obligation de déclarer les proportions de contenus recyclés. A partir de 2030, des proportions de contenus recyclés seront imposées pour la fabrication des batteries. Ces proportions sont amenées à évoluer avec le temps. Par exemple, à partir de 2030, les matières actives des batteries devront obligatoirement contenir au minimum : 12% de cobalt, 85% de plomb, 4% de lithium et 4% de nickel issus de la valorisation de déchets. À partir du 1<sup>er</sup> janvier 2035, les proportions minimales de cobalt, de lithium et de nickel, provenant d'une valorisation de déchets, seront respectivement portées à : 20%, 10% et 12%. Pour le plomb, la proportion minimale restera inchangée (85%).
- Un système d'échange électronique d'informations sur les batteries et un système de passeport (uniquement pour les batteries industrielles et les batteries de VEs) devront être mis en place pour faciliter leur traçabilité.
- A l'horizon 2025, la proposition prévoit un rendement massique de recyclage de 65% pour les batteries Li-ion et un taux de valorisation des matières Co, Ni, Li, Cu à hauteur de 90%, 90%, 35% et 90% respectivement.

La proposition 2020 de la CE est aussi dotée d'un ensemble de mesures qui maintiennent le cadre législatif à jour. En effet, cette dernière est adaptée pour faire face aux progrès technologiques tels que les types de batteries futures pour les VEs, les vélos et les trottinettes électriques. Elle prend également en compte la possibilité d'offrir une « seconde vie » aux batteries. (Commission Européenne, 2020b).

## 2.3. Batteries, piles et accumulateurs

### 2.3.1. Définitions

Les définitions fournies dans cette partie proviennent de l'article R543-125 du Code de l'Environnement (Service central de législation, 2008).

#### **Batterie**

Une batterie peut être définie comme étant une série de piles ou accumulateurs qui sont interconnecté(e)s ensemble pour former une seule et même entité (Ineris, 2014). Selon Pistoia (2005), le terme batterie a évolué pour finalement désigner le produit qui alimente un appareil.

#### **Pile ou accumulateur**

Une pile ou accumulateur désigne toute source d'énergie électrique résultant d'une transformation d'énergie chimique. La transformation s'effectue via des réactions électrochimiques. Selon Ineris (2014), une pile ou accumulateur comporte un ou plusieurs éléments primaires (non rechargeables) ou un ou plusieurs éléments secondaires (rechargeables). (.)

Il existe trois catégories de pile ou accumulateur : pile ou accumulateur portable (source d'énergie qui peut être portée à la main), pile ou accumulateur automobile (source d'énergie destinée à un système de démarrage, d'éclairage ou d'allumage) et pile ou accumulateur industriel (source d'énergie qui est conçue à des fins exclusivement industrielles ou professionnelles ou utilisée dans tout type de VE). (Ineris, 2014).

La différence entre un accumulateur et une pile est que : l'accumulateur est basé sur un système électrochimique réversible (il est rechargeable), contrairement à une pile qui n'est pas rechargeable.

### 2.3.2. Les trois principales familles de batteries : plomb, nickel et lithium

Les batteries peuvent être regroupées en 3 grandes familles technologiques qui se différencient selon leurs composants et/ou leur conception. Les batteries au plomb (Pb) sont dotées d'électrodes à base de plomb qui sont immergées dans un électrolyte comportant de l'acide sulfurique. Les batteries nickel (Ni), quant à elles, sont pourvues d'une cathode en nickel ainsi que d'un électrolyte aqueux d'hydroxyde de potassium (KOH). L'anode varie en fonction de la technologie développée. Enfin, les batteries au lithium (Li) disposent de lithium au niveau des électrodes et/ou de l'électrolyte. (AEB, 2020). La Figure 4 fournit les précurseurs, les dates de mise au point ainsi que des exemples non exhaustifs des 3 familles principales de batteries. Les forces et faiblesses des différentes technologies de batteries sont regroupées en Figure 5.

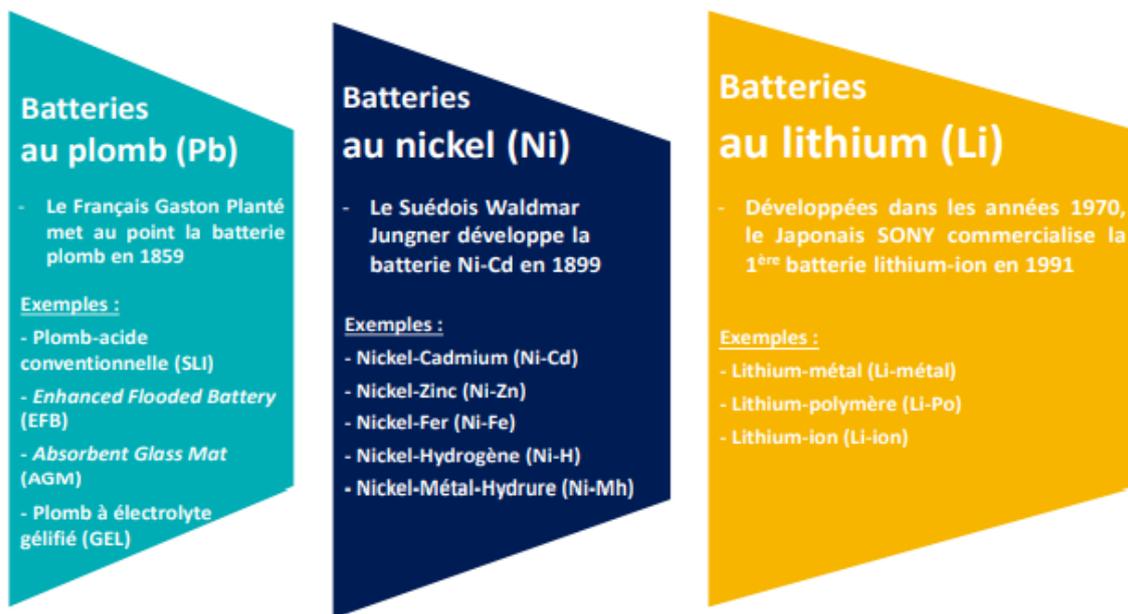


Figure 4 : Les 3 familles principales de batteries : plomb, nickel et lithium (AEB, 2020)

Batterie Plomb-acide	Batterie Nickel-Métal Hydrure	Batteries Li-on
<p><b>Avantages :</b> Prix compétitif</p> <p>Densité de puissance massique très élevée</p> <p>Bonne performance opérationnelle à basse et haute température</p>	<p><b>Avantages :</b> Bon niveau de sécurité</p> <p>Bonne performance opérationnelle à basse et haute température</p> <p>Moins toxique pour l'environnement que la technologie Nickel-Cadmium</p>	<p><b>Avantages :</b> Densité d'énergie massique élevée</p> <p>Durée de vie étendue</p> <p>Temps de charge rapide</p>
<p><b>Limites :</b> Faible densité énergétique massique</p> <p>Temps de charge très long</p> <p>Durée de vie limitée</p> <p>Plomb toxique pour l'environnement</p>	<p><b>Limites :</b> Coût élevé</p> <p>Gestion de la charge complexe</p> <p>Durée de vie</p>	<p><b>Limites :</b> Risques d'instabilité et combustion</p> <p>Mauvaise performance opérationnelle à basse et haute température</p>
<p>+ Très compétitif pour les véhicules thermiques et UPS</p>	<p>+ Utilisé dans les véhicules hybrides comme la Toyota Prius</p>	<p>+ Très compétitif pour les produits électroniques grand public</p>
<p>- Peu compétitif sur les autres applications de stockage</p>	<p>- Moins compétitif sur les produits électroniques grand public</p>	<p>- Peu adapté dans les avions où les normes incendies sont strictes</p>

Figure 5 : Forces et faiblesses des différentes technologies de batteries (AEB, 2020)

### 2.3.3. Critères de performance d'une batterie

Les 8 critères principaux, considérés dans l'évaluation de la performance d'une batterie, sont fournis en Figure 6. Plus la surface colorée en vert est grande, plus la performance générale de la batterie est élevée. Il faut noter que de nos jours, aucune technologie de batteries n'arrive à répondre à tous ces critères en même temps ou à un groupe de besoins spécifiques. En effet, chaque batterie est conçue pour répondre à un besoin spécifique. En guise d'exemple, les batteries Li-ion sont les leaders dans les applications électroniques en raison de leur meilleure densité d'énergie. Par contre, leur électrolyte liquide est inflammable, ce qui restreint leur utilisation dans le secteur de l'aviation où les normes de sécurité incendie sont très strictes. (AEB, 2020).

L'état de charge (Soc: State of charge) et la tension de circuit ouvert (OCV: open-circuit voltage) constituent également des critères d'évaluation de la performance d'une batterie (Burheim, 2017).

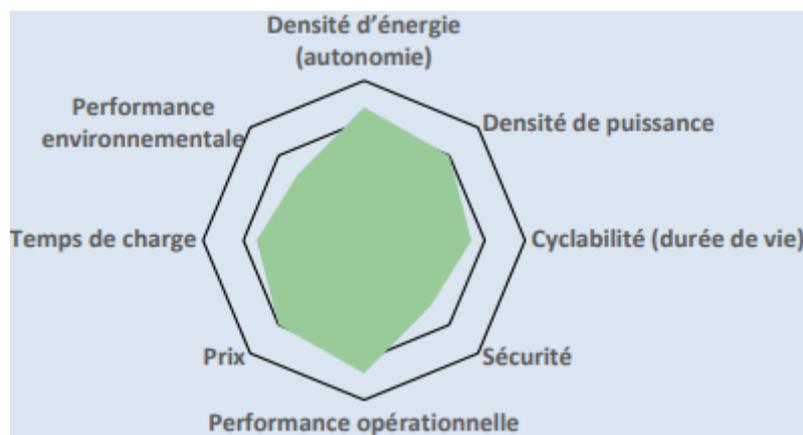


Figure 6 : Les 8 critères principaux de performance d'une batterie (AEB, 2020)

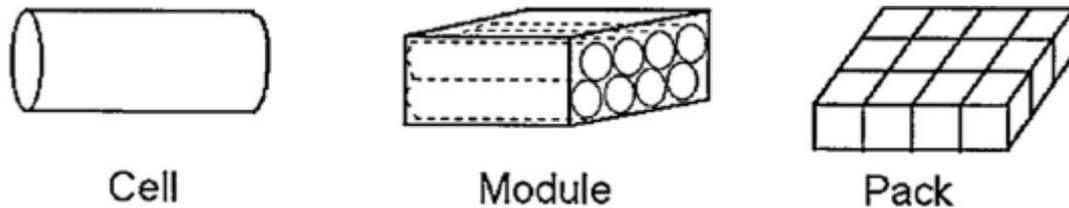
## 2.4. Batteries lithium-ion (Li-ion)

Depuis 1991, les technologies Li-ion ont prédominé le marché des batteries. Elles ont d'abord conquis le marché des appareils électroniques portatifs (téléphones, ordinateurs portables, etc.), avant de s'imposer sur le marché des VE face aux technologies plomb et nickel. Les solutions au lithium-ion sont même envisagées d'être utilisées pour le stockage massif d'énergie pour les réseaux électriques publics (AEB, 2020). Cette convoitise pour les batteries Li-ion est due au fait que celles-ci présentent des avantages considérables au détriment des autres technologies. En effet, les batteries Li-ion affichent des performances supérieures telles que : une longue durée de vie, un faible taux d'autodécharge, une petite taille, un poids léger, une capacité de charge rapide et une large gamme de température de fonctionnement (Manh-Kien et al., 2021). En plus d'afficher des performances élevées en termes de puissance et d'autonomie d'énergie, les batteries Li-ion sont de plus en plus bons marchés, ce qui les rend particulièrement compétitives (AEB, 2020).

### 2.4.1. Les principaux composants d'une batterie Li-ion

Une batterie Li-ion est un assemblage de modules interconnectés qui comportent des cellules disposées en série ou en parallèle (voir Figure 7). Les cellules déterminent, en grande partie, les performances d'une batterie. Il est donc logique que la concurrence internationale en termes de technologies de batteries tourne autour de la conception et de la fabrication des cellules. Les

composants d'une cellule de batterie sont : électrodes (cathode et anode), électrolyte, séparateur et collecteur. Les batteries Li-ion possèdent une large gamme de types de batteries, dont principalement les technologies LCO, LMO, LFP, NCA et NMC. Ces différentes batteries ont un socle général commun (un électrolyte liquide à base de lithium, une anode de carbone en graphite, etc.) et se différencient par leur cathode. Cette dernière peut être composée d'une variété de métaux, comme le cobalt, le nickel, le manganèse, le phosphate de fer lithié ou l'aluminium [(Buchmann, 2001) ; (AEB, 2020)].



**Figure 7 : De la cellule à la batterie en passant par le module (Gaines et al., 2000)**

### Cathode

La cathode est l'électrode positive d'une cellule de batterie. Elle comporte une feuille d'aluminium qui est enduite avec la matière active, un liant, un conducteur (en carbone) et du sel fluoré. Le fluorure de polyvinylidène (PVDF en anglais) est le liant le plus utilisé dans l'industrie des batteries Li-ion (Zhao et al., 2021). Généralement, la cathode est le matériau clé d'une batterie lithium-ion. En effet, la cathode détermine directement la sécurité et le développement de la batterie et représente la plus grande proportion du coût des matériaux constituant une batterie lithium-ion (Wang et al., 2017). Les différents types de cathode rencontrés sur le marché sont résumés dans le Tableau 2.

**Tableau 2 : Les 5 principaux types de batteries lithium-ion sur le marché (AEB, 2020)**

	Lithium Cobalt Oxide	Lithium Manganèse Oxide	Lithium Fer Phosphate	Lithium Nickel Cobalt Aluminium	Lithium Nickel Manganèse Cobalt
<b>Abréviation</b>	<b>LCO</b>	<b>LMO</b>	<b>LFP</b>	<b>NCA</b>	<b>NMC</b>
<b>Mise sur le marché</b>	1991	1996	1996	1999	2008
<b>Composition chimique</b>	$\text{LiCoO}_2$	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	$\text{LiFePO}_4$	$\text{LiNiCoAlO}_2$	$\text{LiNiMnCoO}_2$
<b>Composants de cathode</b>	Cobalt	Manganèse	Phosphate de fer lithié	Nickel ; Cobalt ; Aluminium	Nickel ; Manganèse ; Cobalt

**LCO** D'après AEB (2020), les technologies LCO occupent 11% du marché de production des cathodes de batteries Li-ion. Elles possèdent un excellent taux de charge/décharge et des densités de puissance et d'énergie élevées : d'où leur utilisation courante dans les appareils électroniques portables [(Ali et al., 2021) ; (Fan et al., 2020)]. Cependant, les cathodes LCO n'ont pas une bonne stabilité thermique et le cobalt est un matériau toxique qui fait partie des MPC 2020 [(Yixu et al., 2011) ; (Yuanyuan Liu, 2017)]. Par conséquent, ce type de batteries ne disposent pas de performances nécessaires pour des applications telles que les véhicules

électriques hybrides (VEH), les véhicules électriques hybrides rechargeables (VEHR) et les VE.

**LMO** Les cathodes LMO possèdent la plus petite part de marché des batteries Li-ion avec seulement 5% (AEB, 2020). Les cathodes LMO sont capables de fournir une tension plus élevée que celle des batteries LCO (Stanley Whittingham, 2004). Néanmoins, leur densité de puissance/énergie n'est pas bonne. Elles ont également une durée de vie relativement courte et une perte de capacité élevée [(Yixu et al., 2011) ; (Florian et al., 2017)]. Ce type de batterie a donc une application limitée (appareils portables par exemple).

**LFP** Les technologies LFP occupent 34% de part du marché mondial. Elles affichent une densité d'énergie massique inférieure à celle des batteries NMC. Toutefois, les cathodes LFP présentent de bonnes performances opérationnelles avec une forte densité de puissance et une meilleure sécurité comparée aux technologies NMC. (AEB, 2020). En outre, les batteries LFP ont des coûts de production moindres car les matériaux utilisés sont bon marché et les métaux chers et critiques tels que le cobalt en sont absents. En plus d'être très abordables, les cathodes LFP possèdent une grande stabilité thermique et un cycle de vie étendu [(Yixu Wang et al., 2011) ; (Fan et al., 2020)]. Ce type de batterie est très développé en Chine, notamment dans le domaine des transports publics (Wang et al., 2017).

**NCA** La part de marché de la technologie NCA est assez basse (9%) (AEB, 2020). Les batteries NCA partagent de nombreuses similitudes avec les batteries NMC, car elles ont toutes les deux une structure cathodique en couches. Cependant, dans les batteries NCA, l'aluminium remplace le manganèse de la technologie NMC. Cela a pour effet d'améliorer l'énergie spécifique et la durée de vie par rapport aux batteries NMC. Les batteries NCA sont également pourvues d'une capacité gravimétrique élevée de  $200 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  par rapport aux capacités des batteries LMO et LFP à  $148 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  et  $170 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , respectivement. Le principal inconvénient des batteries NCA est que ces dernières ne sont pas aussi sûres que les autres types de batteries. Elles requièrent des mesures de surveillance spéciales pour leur utilisation en toute sécurité dans des applications telles que les VE. La technologie NCA est historiquement privilégiée par Tesla : le géant de l'électromobilité. (Manh-Kien et al., 2021).

**NMC** Les batteries NMC sont en tête du marché mondial avec 41% de batteries Li-ion vendues en 2018 (AEB, 2020). La combinaison nickel-manganèse-cobalt procure une densité d'énergie et de puissance massique élevée par rapport aux batteries Li-ion. Ces qualités sont à l'origine de l'application de cette technologie dans le secteur automobile (BMW, Audi, Nissan, Renault, etc.). Il existe différentes combinaisons nickel-manganèse-cobalt (ratios molaires) possibles : la NMC111 (un tiers de nickel, un tiers de manganèse et un tiers de cobalt), la NMC523 (50% Ni, 20% Mn et 30% Co) ou encore la NMC622. (Yu et al., 2019). La technologie NMC présente une amélioration du cycle de vie, de la stabilité thermique et de la densité d'énergie par rapport aux batteries LFP (Manh-Kien et al., 2021).

### **Anode**

L'anode est, pour la plupart du temps, une feuille de cuivre recouverte d'un mélange de graphite, de conducteur (carbone), de liant (PVDF) et d'électrolytes. Il existe plusieurs types d'anodes utilisés pour les batteries Li-ion : graphite, carbone, graphène, alliages, etc. (Federica et al., 2020).

Selon Lu et al. (2018), une anode idéale est celle qui présente les caractéristiques suivantes : une longue durée de vie, une capacité gravimétrique et volumétrique élevée, une grande capacité de débit et un faible potentiel comparé à celui de la cathode, des coûts de fabrication et d'approvisionnement moindres ainsi qu'un impact environnemental minime.

### **Électrolyte**

Selon Federica et al. (2020), l'électrolyte des batteries LFP est le plus souvent de l'hexafluorophosphate de lithium ( $\text{LiPF}_6$ ) qui est dissous dans un solvant organique (essentiellement le carbonate d'éthylène (CE), le carbonate de diéthyle (CDE), le carbonate de diméthyle (CDM) ou leur mélange). Il constitue le milieu où a lieu la conversion de l'énergie chimique en énergie électrique via le transport d'ions. (Younesi et al., 2015).

Par ailleurs, il est important de noter que les électrolytes sont nocifs pour l'environnement au même titre que les différents métaux toxiques présents dans les batteries Li-ion. En effet, les sels de lithium (tels que le  $\text{LiPF}_6$ ) sont hautement corrosifs et volatils. Une fois que ces derniers entrent en contact avec l'air, ils réagissent avec l'oxygène et l'humidité de l'air pour former des substances toxiques telles que le HF, le  $\text{P}_2\text{O}_5$  et le  $\text{Li}_2\text{O}$ . Quant aux solvants organiques, au contact de l'eau et l'air, ceux-ci peuvent réagir de façon très violente en s'hydrolysant pour former des substances dangereuses comme les aldéhydes, les cétones et les acides organiques. De plus, des gaz tels que le CO et le  $\text{CO}_2$  peuvent être formés, ce qui représente un risque d'explosions. [(Sonoc et al., 2015) ; (Zhao et al., 2021)].

### **Collecteur et séparateur**

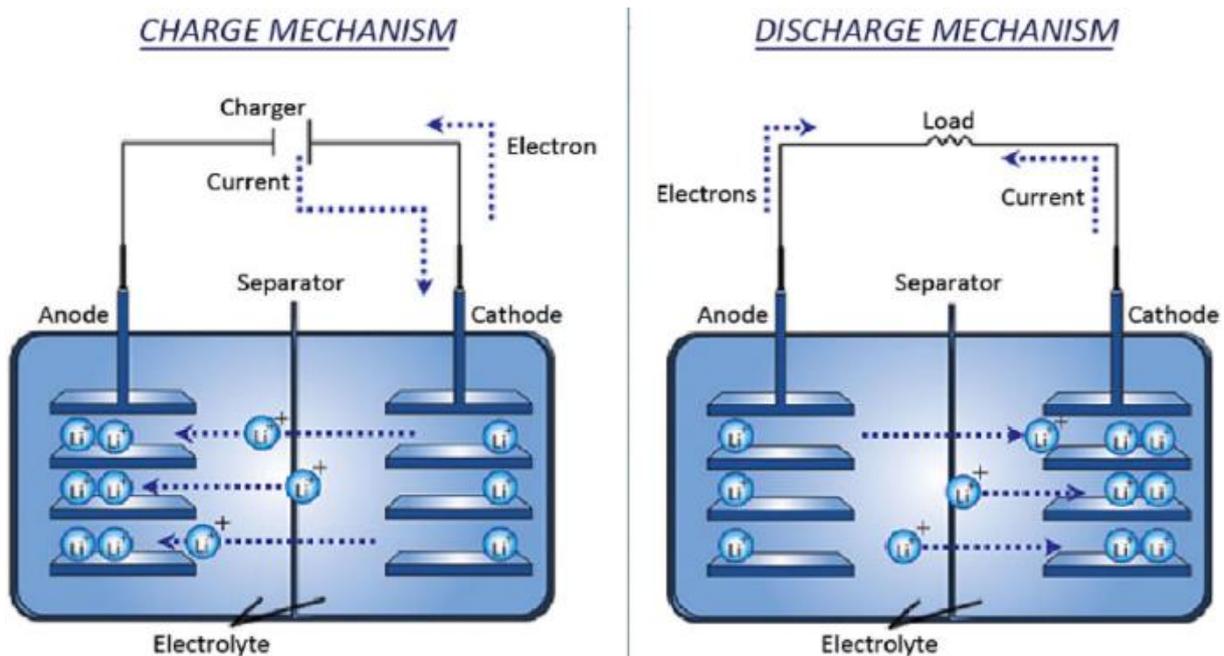
Les collecteurs de courant ont pour rôle de transporter les électrons de l'électrode vers le circuit extérieur dans le cas d'une décharge et du circuit extérieur vers l'électrode dans le cas d'une recharge.

Les collecteurs de courant se situent sur la surface externe des électrodes (généralement feuilles d'Al sur la cathode et de Cu sur l'anode). Les feuilles d'Al et de Cu prédominent le marché, car ils sont résistants à la corrosion, ils affichent une excellente conductivité électrique et ils sont peu coûteux (Song et al., 2018).

Par ailleurs, le séparateur assure l'isolement de l'anode et de la cathode afin d'éviter tout court-circuit, tout en permettant les mouvements d'ions au sein d'une cellule de batterie. Les séparateurs les plus utilisés dans les batteries Li-ion sont le polyéthylène (PE) et/ou le polypropylène (PP) [(Costa et al., 2015) ; (Zhang et al., 2014)].

#### **2.4.2. Le principe de fonctionnement d'une batterie Li-ion**

La Figure 8 illustre, de façon schématique, le mode de fonctionnement d'une cellule de batterie Li-ion. Pendant la décharge, les ions Li se déplacent de l'anode vers la cathode et sont intercalés dans des espaces ouverts (les vides) de la cathode. Pendant la charge, les ions Li effectuent le trajet inverse. La charge et la décharge s'accompagnent donc d'une intercalation et d'une désintercalation des ions Li au niveau des électrodes. (Federica et al., 2020).



**Figure 8 : Représentation schématique du fonctionnement d'une batterie Li-ion (Mancini, 2008)**

Une batterie est une solution de stockage de l'énergie électrique sous forme d'énergie électrochimique, qui peut être reconvertie en énergie électrique chaque fois qu'il en est nécessaire. Le phénomène qui régit ce mécanisme électrochimique est appelé oxydoréduction. Lors du phénomène d'oxydoréduction, il y a circulation des électrons comme suit : l'une des électrodes capte (cède) un électron qui est cédé (capté) par l'autre électrode. En même temps, comme décrit ci-dessus, il y a également des mouvements d'ions Li qui ont lieu au sein de l'électrolyte pour retrouver une charge électrique neutre. Un courant électrique est généré par le déplacement des électrons lors de la charge et de la décharge de la batterie. L'état de déchargement total d'un accumulateur est atteint lorsque la totalité des ions lithium s'est déplacée au sein de l'électrolyte afin de retrouver la neutralité électrique et que plus aucun ne peut circuler dans ce sens pour générer un courant électrique. (AEB, 2020).

Les phénomènes d'oxydoréduction qui se produisent au niveau des électrodes sont les suivantes (Ambesh Dixit, 2019) :

- A l'anode, le lithium se trouvant dans le graphite s'oxyde en ion  $\text{Li}^+$ . Après l'oxydation, l'ion  $\text{Li}^+$  passe dans l'électrolyte. L'équation est la suivante :  $\text{LiC}_6 = 6\text{C} + \text{Li}^+ + \text{e}^-$ .
- A la cathode, la réduction des ions lithium s'opère. Ces derniers vont ensuite s'insérer dans l'oxyde mixte. L'équation est la suivante :  $\text{Li}_{1-x}\text{MO}_2 + x\text{Li}^+ + x\text{e}^- = \text{LiMO}_2$ .

Pendant la charge, les ions lithium forment des complexes avec le carbone tels que  $\text{Li}_x\text{C}$  aux extrémités de l'anode, tandis que lors de la décharge, les ions lithium sont localisés sur des sites cristallographiques respectifs dans les matériaux cathodiques, qui sont principalement des oxydes de métaux de transition. (Ambesh Dixit, 2019).

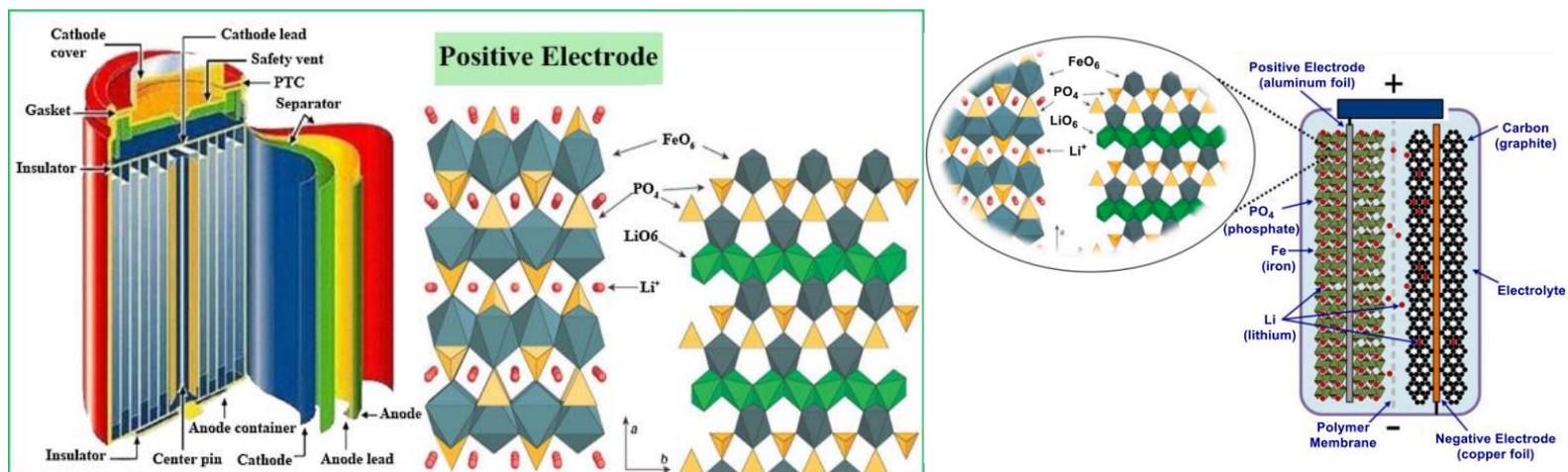
Il faut savoir que le potentiel chimique du lithium est plus faible au niveau de la cathode qu'à l'anode. Ceci permet de faciliter la libération de l'énergie électrochimique stockée en énergie électrique pendant la décharge. Comme susmentionné, l'électrolyte le plus couramment utilisé est le  $\text{LiPF}_6$  qui est stable jusqu'à 4.5 V. Lorsque la tension dépasse 4.5 V, ce dernier peut se

dégrader ou se décomposer. De plus, la tension de fonctionnement et la densité d'énergie ou la capacité de la batterie sont limitées par les propriétés électroniques des matériaux cathodiques, mais aussi par l'efficacité ionique (transport des ions lithium). Par conséquent, le développement d'un matériau de cathode approprié est très important, non seulement pour répondre aux exigences de densités d'énergie et de puissance, mais aussi pour la sécurité opérationnelle des batteries. (Ambesh Dixit, 2019).

## 2.5. Batteries LFP

### 2.5.1. Composition et structure d'une cellule de batterie LFP

Une batterie LFP, faisant partie de la famille des batteries Li-ion, est naturellement constituée d'une anode, d'une cathode, d'un électrolyte, d'un séparateur et d'autres composants qui sont visibles sur la Figure 9. L'anode est composée de graphite, de plaque de cuivre, de conducteur, de liant PVDF et d'additifs. De même, la cathode est composée d'un matériau actif, d'une plaque d'aluminium, d'un conducteur électrique, d'un liant PVDF et d'additifs. Le matériau  $\text{LiFePO}_4$  à structure olivine est utilisé comme matière active en raison de ses performances appropriées. Cette matière active en poudre est enduite sur une feuille d'aluminium (Al) au niveau de la cathode. Le tableau 3, ci-dessous, fournit les pourcentages poids génériques des différents composants d'une batterie LFP.



**Figure 9 : Composition d'une cellule de batterie LFP et son cadre cristallin d'olivine**  
 [(Tarascon et al., 2001) ; (Kumar et al., 2022)]

**Tableau 3 : Composition générique d'une batterie LFP (Federica et al., 2020)**

Battery components	Materials and components	Weight percentage, %
Pack + module	Steel (including screws)	7.3
	Wiring	1.1
	Electrical and electronic equipment (EEE)	2.1
	Plastics	5.7
	Al	22.2
Cell casing	Al	8.1
Anode	Carbon	10.9
	Cu foil	10.5
Cathode	Al foil	6.1
	Li	0.4
	Fe	3.1
	P	1.7
	O	3.5
Separators	Plastics	9.7
Tabs	Cu	0.6
	Al	0
Electrolyte	Solvent	7

### 2.5.2. Charge et décharge d'une batterie LFP

Lorsque les batteries LFP se déchargent, les molécules de lithium au niveau de l'électrode négative se détachent des couches de graphène, devenant ainsi des ions lithium et des électrons. Les électrons sortent de l'anode lorsque les ions lithium se déplacent à travers le séparateur. Ensuite, les ions lithium s'intègrent dans les phosphates de fer situés au niveau de la cathode (Manh-Kien et al., 2021).

Pendant la charge, le lithium se sépare des phosphates de fer, ce qui génère des ions lithium et des électrons. Les ions lithium et les électrons, ainsi obtenus, sont transférés à l'anode, puis ceux-ci s'intègrent dans la structure du graphène. Les réactions électrochimiques sont présentées ci-dessous (Tableau 4) (Manh-Kien et al., 2021).

Les réactions de la droite vers la gauche sont celles qui se produisent lors de la charge et celles de la gauche vers la droite ont lieu lors de la décharge.

**Tableau 4 : Réactions électrochimiques lors de la décharge et de la charge d'une batterie LFP (Manh-Kien et al., 2021)**

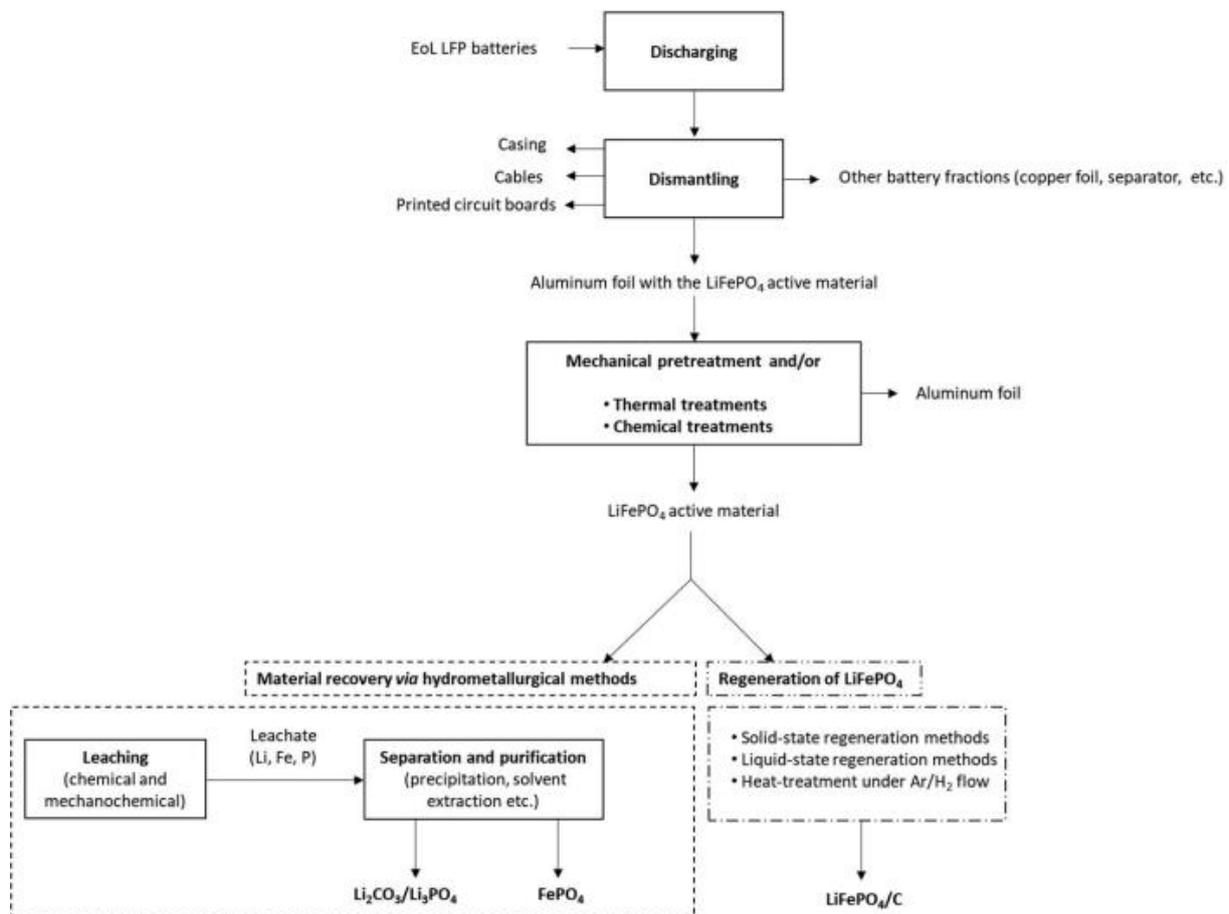
Electrode	Electrochemical Reactions
Anode	$\text{Li}_n\text{C}_6 \rightleftharpoons \text{Li}_0\text{C}_6 + n\text{Li}^+ + n\text{e}^-$
Cathode	$\text{Li}_{m-n}\text{FePO}_4 + n\text{Li}^+ + n\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}_m\text{FePO}_4$
Overall	$\text{Li}_n\text{C}_6 + \text{Li}_{m-n}\text{FePO}_4 \rightleftharpoons \text{Li}_0\text{C}_6 + \text{Li}_m\text{FePO}_4$

### 2.6. Traitement et Recyclage des batteries LFP

Selon Elwert et al. (2018), le recyclage économique des batteries LFP en fin de vie constitue un défi majeur en raison de la faible valeur intrinsèque des matériaux présents. Toutefois, il est urgent de trouver des solutions de recyclage pour les batteries LFP usagées, car leur volume est supposé croître très rapidement dans les années à venir. De plus, même si les batteries LFP ont souvent la connotation d'être des batteries respectueuses de l'environnement en raison de leur faible toxicité, elles peuvent être à l'origine de problèmes environnementaux graves (Federica et al., 2020). En effet, si les batteries LFP usées sont directement mises en décharge ou recyclées de façon inappropriée, les électrolytes organiques contenant du  $\text{LiPF}_6$  toxique et

les ions métalliques pourraient potentiellement être transférés dans les sols et les eaux souterraines, ce qui représente de sérieux dangers environnementaux et sanitaires. C'est pourquoi le traitement des batteries Li-ion usagées est une obligation légale (Directive 2000/53/CE, Directive 2012/19/UE, ...).

Par ailleurs, les complications liées au recyclage des batteries LFP sont en grande partie dues au fait que celles-ci comportent une large variété de matériaux dans chaque cellule, et que ces différents matériaux doivent être séparés les uns des autres lors du recyclage. Généralement, une série de méthodes de prétraitement telles que la décharge, le traitement de l'électrolyte et le démantèlement/concassage sont tout d'abord nécessaires pour récupérer les matériaux cathodiques. Ensuite, des processus physiques ou chimiques, notamment les traitements thermiques et les traitements chimiques (la lixiviation acide ou alcaline, la précipitation et l'extraction par solvant) sont requis pour séparer la matière active des autres matériaux (voir Figure 10). Une fois la matière active récupérée, celle-ci est, dans la plupart des cas, réduite en poudre par fragmentation afin de subir d'autres étapes de recyclage en aval. Selon Jai et al., 2022, à ce jour, le recyclage des batteries LFP en fin de vie a été principalement effectué selon deux méthodes traditionnelles (voir Figure 10) : (1) la régénération directe de la matière active  $\text{LiFePO}_4$  (uniquement évaluée à l'échelle du laboratoire pour le moment) et (2) l'hydrométallurgie (uniquement développée, actuellement, à l'échelle pilote, en Chine, avec des capacités d'environ 20.000 t de Black Mass par an : voir Tableau 6).



**Figure 10 : Les voies typiques de recyclage des batteries LFP en fin de vie (Federica et al., 2020)**

### 2.6.1. A l'échelle pilote

Au cours de l'élaboration de ce travail, aucun procédé industriel de recyclage des batteries LFP usées n'a pu être répertorié à partir de la documentation accessible au public. Ceci peut être expliqué par le fait que la technologie LFP, contrairement aux autres types de batteries Li-ion, a suscité très peu d'intérêt auprès de l'industrie du recyclage ces dernières années pour les raisons principales suivantes (Wang et al., 2017) :

- Les batteries LFP ne sont utilisées commercialement que depuis la fin des années 2000. De plus, étant donné la longue durée de vie des VE utilisant la technologie LFP, le nombre de batteries ayant atteint leur fin de vie est assez faible pour soutenir les usines de recyclage à grande échelle. En effet, à ce jour, le volume de batteries LFP usagées, qui est récupéré auprès du public chaque année, reste très faible, et celles-ci proviennent principalement des déchets générés par le fabricant de batteries. Par conséquent, le recyclage des batteries LFP usagées n'a pas attiré l'attention des industries concernées.
- Les batteries LFP usagées contiennent des matériaux de faibles valeurs économiques. Aussi, le traitement de ces dernières est complexe en utilisant les processus de recyclage traditionnels. Ces défis économiques majeurs contribuent naturellement au désintéressement des leaders du recyclage.
- Les leaders mondiaux dans la production des batteries Li-ion sont : la Chine, les États-Unis, le Japon et la Corée du Sud. Néanmoins, seules les entreprises chinoises maîtrisent les procédés et les technologies les plus avancés concernant les batteries LFP. En effet, les batteries LFP sont très populaires en Chine et sont largement appliquées dans le domaine des VE. Par contre, aux États-Unis, au Japon et en Corée du Sud, ce sont plutôt les technologies NMC et LCO qui sont répandues. Par conséquent, la recherche sur la récupération et l'utilisation des batteries LFP manque au-delà des frontières de la Chine.

Malgré toutes ces difficultés liées au recyclage des batteries LFP en fin de vie, plusieurs projets pilotes sont développés en Chine. Le Tableau 5 regroupe les différents acteurs chinois œuvrant dans le recyclage des batteries Li-ion à l'échelle pilote. Il est possible de remarquer qu'actuellement, seule la compagnie Narada évolue uniquement dans le recyclage des batteries LFP. Cela est sûrement lié aux défis économiques listés ci-haut.

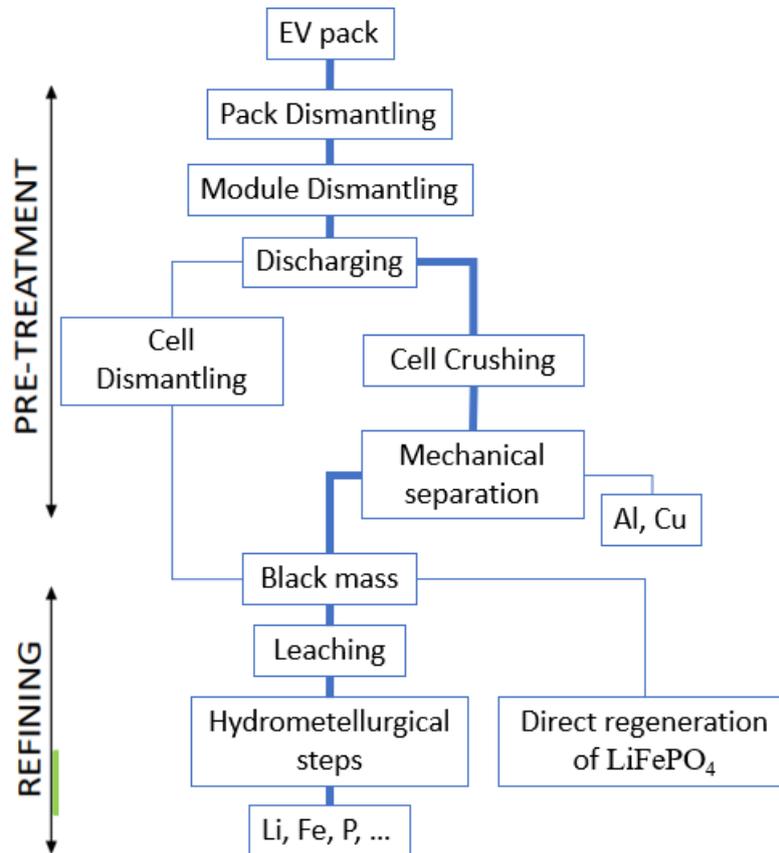
**Tableau 5 : Les acteurs majeurs du recyclage (à l'échelle pilote) des batteries Li-ion en Chine (Avicenne Energy, 2018, modifié)**

Only Li-ion batteries (from electronic devices & xEV)

	Companies	Capacity in 2018 (Tons)	Capacity in 2020 (Tons)	Capacity in 2025 (Tons)	Core Business
<b>LFP</b>	Narada	Pilot (LFP)	20,000 (LFP)	40,000 (75% LFP – 25% NMC)	Lead acid batteries
	Camel	5,000 (LFP & NMC)	20,000–50,000 mainly NMC	300,000	Lead acid batteries
<b>LFP &amp; NMC</b>	Ganfeng Lithium	20,000 (LFP)	30,000 (50% LFP – 50% NMC)	40,000	Li supplier
	Taisen	10,000 (1) EV (40%): 60% of NCM 40% of LFP / Electronic (60%): 100% LCO	30,000 (2) (75% EV: 50% NMC-50% LFP)		Li-ion battery recycler
	<b>Guanghua Sci-Tech</b>	12,000 (50% NMC, 50% LFP)	120,000 (LFP 75% - NMC 25%)		Chemicals
	<b>BRUNP</b>	10,000 (4) (90% electronic devices, 80% LCO & 20% NMC)	40,000 (75% of NMC, 25% LCO)	100,000 (95% NMC, NCA)	
<b>Others</b>	<b>GEM</b>	30,000 Focus on NMC	300,000	300,000	E-waste Recycler
	<b>Huayou Cobalt Co</b>	5,000 (focus on NMC)	Not decided yet		Co supplier
	Shanshan	0	10,000 (focus on NMC)	50,000	Cathode, anode & electrolyte supplier
	Chaowei Power	Pilot (NMC)	Not decided yet	Range of 10,000 (3)	Lead acid batteries
	<b>High Power Li</b>	5,000	Not decided yet		NIMH, Li-ion supplier
	Jinchuan science	5,000	Not decided yet		Ni & Co supplier

*In Red: White listed by MIIT – (1) additional 30,000 Tons in Korea – (2) + 50,000 in Korea (3) depending on the profitability; not sure yet (4) Source: interview with Mr. Yu Haijun Brunp VP*

Par ailleurs, selon Avicenne Energy (2018), la plupart des compagnies de recyclage chinoises sont à l'échelle pilote. La Figure 11 illustre la route de recyclage généralement utilisée par ces dernières. Ladite route de recyclage comprend deux étapes principales : le prétraitement et le raffinage.



**Figure 11 : Route de recyclage générale utilisée en Chine (Avicenne Energy, 2018, modifié)**

### Prétraitement :

- Démantèlement du module + déchargement + séparation mécanique pure → Black Mass.
- Démantèlement du module + déchargement + calcination/pyrolyse + séparation mécanique → Black Mass.

La **Black Mass** (BM) est une matière poudreuse de teinte noire, qui a été générée à partir de cellules de batteries Li-ion usagées via des traitements thermiques et mécaniques. Elle contient une mixture d'éléments d'intérêts tels que Al, Cu, Li, Fe, P et graphite dans notre cas d'étude.

### Raffinage :

- Récupération des métaux : Lixiviation de la Black mass suivie de diverses étapes hydrométallurgiques telles que l'extraction par solvant et la précipitation ayant pour but de produire des sels ou matériaux précurseurs pour la fabrication de matériaux cathodiques actifs.
- Régénération de la matière active  $\text{LiFePO}_4$ .

#### 2.6.2. A l'échelle du laboratoire

Dans l'optique d'améliorer le taux d'utilisation des ressources, plusieurs chercheurs ont tenté de nombreuses expériences sur le traitement des batteries LFP en fin de vie. Les lignes ci-après fournissent, de façon détaillée, les différentes méthodes de recyclage des batteries LFP usagées à l'échelle du laboratoire conformément à la Figure 10.

### 2.6.2.1. Prétraitement

**Décharge** Avant de procéder à quelque traitement que ce soit, les batteries LFP en fin de vie doivent être tout d'abord entièrement déchargées en raison de leur capacité résiduelle restante. En effet, la décharge permet de palier un court-circuit et une auto-inflammation, par conséquent une explosion (Nie et al., 2015). La décharge peut s'opérer comme suit [(Yao et al., 2020) ; (Kim et al., 2021)] :

- Immersion de la batterie dans de l'eau salée afin de provoquer un court-circuit et une décharge complète ;
- Utilisation d'un équipement de charge et de décharge pour décharger la batterie. En raison de la grande capacité restante, un équipement de charge et de décharge est généralement utilisé pour décharger grossièrement la batterie jusqu'à 1V, puis la micro quantité restante est entièrement éliminée par immersion dans une saumure.
- Prétraitement thermique, où une température élevée (telle que 300 °C) est responsable de la désactivation de la batterie ;
- Broyage sous atmosphère inerte ;
- Processus de désactivation par congélation de l'électrolyte : les températures glaciales sont aussi supposées avoir la capacité de désactiver les batteries Li-ion en fin de vie.

**Démantèlement** Après une décharge réussie, le démantèlement est effectué. En tant que partie nécessaire de prétraitement, le processus de démantèlement est pratique pour la réutilisation de composants variés. Son but principal est de minimiser les impuretés dans la batterie et de récupérer tous les composants (comme les boîtiers, les cartes de circuits imprimés, les câbles, les feuilles d'aluminium et de cuivre, le séparateur, etc.) sans pertes importantes. Le démantèlement des batteries est habituellement procédé de façon manuelle ou mécanique. Etant donné que les batteries sont enfermées et scellées dans des boîtiers métalliques et plastiques, le démantèlement manuel est préférable pour séparer les boîtiers en plastique et en métal de façon plus effective. Les boîtiers en plastique peuvent être retirés à l'aide d'un petit couteau et d'un tournevis. Les composants à l'intérieur des batteries tels que la plaque de cathode, la plaque d'anode, le séparateur et l'électrolyte sont éventuellement séparés les uns des autres. (Wang et al., 2017).

A l'échelle industrielle, un **traitement mécanique** (concassage suivi d'unités de séparation mécaniques et magnétiques) visant à séparer les différents composants pour une récupération ultérieure, est normalement subséquent à la décharge d'une batterie. Il est utile de souligner que le déchiquetage et les activités de concassage sont parfois réalisés en milieu inerte afin de prévenir les réactions violentes liées à la présence de lithium. En effet, comme expliqué ci-avant, le contact entre le lithium métallique et l'eau ou l'humidité provoquerait des réactions exothermiques intenses. La formation subséquente d'hydrogène et d'oxygène conduirait à des hauts risques d'explosion. (Federica et al., 2020).

Quant à l'échelle de laboratoire, le **démantèlement manuel** est le plus entrepris (Li et al., 2018). En guise d'exemples :

- Dans les travaux de Song et al. (2017), les batteries LiFePO<sub>4</sub> déchargées ont été démantelées à l'aide d'une scie à acier, en retirant le noyau de la batterie ; puis le cadre souple du noyau de la batterie a été coupé avec des ciseaux, ce qui a permis d'obtenir

l'enroulement des plaques de cathode et d'anode ensemble et enfin les plaques de cathode et d'anode ont été séparées à l'aide d'un petit couteau.

- Dans les travaux de Yang et al. (2017), le boîtier en acier a été enlevé mécaniquement après avoir retiré les boîtiers en plastique ; ensuite les électrodes ont été manuellement déroulées et les feuilles de cuivre et d'aluminium ont été récupérées pour des fins de recyclages séparés.

Il est important de noter que les batteries (même complètement déchargées) doivent être démantelées dans une zone bien ventilée où il y a absence d'étincelles, de sorte que les risques d'inflammabilité et de toxicité émanant de l'électrolyte soient significativement atténués (Sonoc et al., 2015).

**Séparation des matériaux cathodiques** Après le démantèlement, les matériaux cathodiques (feuille d'aluminium + matière active  $\text{LiFePO}_4$ ) peuvent subir différents processus de séparation physique ou chimique tels qu'un traitement thermique, une lixiviation alcaline ou une extraction par solvant organique afin de séparer la matière active des autres matériaux. Les techniques de traitement thermique permettent de séparer les matériaux selon leurs différents points d'ébullition, et les points de dégradation du PVDF et de l'aluminium sont respectivement :  $400^\circ\text{C}$  et  $650^\circ\text{C}$ . La séparation, par des procédés chimiques, consiste généralement à dissoudre la feuille d'aluminium dans une solution alcaline ou à dissoudre le PVDF dans un solvant organique. La matière active,  $\text{LiFePO}_4$ , est ensuite récupérée après filtration. [(Wang et al., 2017) ; (Liang et al., 2012)].

Le Tableau 6 regroupe les différentes conditions qui ont été utilisées dans différents travaux pour la séparation des matériaux cathodiques.

**Tableau 6 : Méthodes de séparation des matériaux cathodiques (Federica et al., 2020)**

Method	Conditions	Ref.
Chemical treatment	distilled water, $t = 4 \text{ h}$ , $T = 100^\circ\text{C}$	Jiang et al. (2019)
Chemical treatment	N-methyl-2-pyrrolidone, $t = 1 \text{ h}$ , $T = 100^\circ\text{C}$	Li, Lu, et al. (2018)
Chemical treatment	$0.4 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$ , $t = 30 \text{ min}$ , $S/L = 100 \text{ g L}^{-1}$ ; ultrasonic aided	Li, Xing, et al. (2017)
Chemical treatment	DMAC, $t = 30 \text{ min}$ , $T = 30^\circ\text{C}$ , $S/L = 50 \text{ g mL}^{-1}$	Song et al. (2017)
Chemical treatment	water, $t = 1 \text{ h}$ ; ultrasonic aided	Yang et al. (2017)
Chemical treatment	$10 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$ ; ultrasonic aided	Bian et al. (2016)
Chemical treatment	diluted NaOH	Chen et al. (2016)
Thermal treatment	$t = 1 \text{ h}$ , $T = 450^\circ\text{C}$	Song et al. (2020)
Thermal treatment	Pyrolysis, $T = 550^\circ\text{C}$ ; $\text{N}_2$ atmosphere	Liu, Zhong, et al. (2019)
Thermal treatment	Pyrolysis, $t = 2 \text{ h}$ , $T = 550^\circ\text{C}$	Zhong et al. (2019)
Thermal treatment	$t = 1 \text{ h}$ , $T = 600^\circ\text{C}$	Zheng et al. (2016)

### 2.6.2.2. Méthodes hydrométallurgiques

Les méthodes hydrométallurgiques sont utilisées pour récupérer les métaux d'intérêt de façon sélective. Elles consistent en deux étapes distinctes :

- Une première étape de lixiviation sélective dont le but est de dissoudre les éléments d'intérêt ;
- Une seconde étape qui vise à récupérer les éléments d'intérêt dissous selon leurs propriétés chimiques intrinsèques, en usant de différentes techniques telles que la précipitation, l'extraction par solvant, etc.

Généralement, la récupération d'éléments d'intérêt par voie hydrométallurgique s'opère à basse température (Federica et al., 2020). Le Tableau 7 fournit un résumé de travaux récents qui ont été réalisés en laboratoire dans le cadre du traitement des batteries LFP en fin de vie par voie hydrométallurgique.

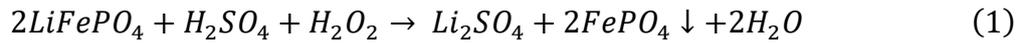
Tableau 7 : Récapitulatif des travaux expérimentaux réalisés par voie hydrométallurgique

Procédé	Réactif	Conditions opératoires optimales				Produits obtenus			Taux de lixiviation (%)		Réf.	
		Conc. Réactif	T (°C)	t (min)	Additif	pH	Ratio S/L	Li	Fe			
Lixiviation acide	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.3 M	60	120	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (2.2 vol%)	3.66	-	Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	FePO <sub>4</sub>	96.85	0.027	Li et al. (2017)
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2.5 M	60	120	-	2	10 g/mL	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	FePO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	97	97	Zheng et al. (2016)
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.28 M	85	240	-	-	-	Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	FePO <sub>4</sub>	98.46	0.01	Tao et al. (2019)
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :LFP (0.35:1)	TA	90	-	-	(1/5)	-	-	91.53	91.53	Lou et al. (2021)
	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.6 M	TA	20	LFP-EDTA-2Na (3:1)	-	50 g/L	Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	FePO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	94.29	97.67	Yang et al. (2017)
	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.5 M	TA	60	-	-	-	LiH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	FePO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	> 95	> 95	Bian et al. (2016)
	H <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.9 M	TA	300	-	-	100 g/L	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Fe <sub>4</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>3</sub>	97.98	~100	Liu, Yang et al. (2021)
	Acide oxalique	0.3 M	80	60	-	-	60 g/L	Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	FeC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	98	-	Li et al. (2018)
	Acide oxalique	LFP:Acide oxalique (1:1)	TA	30	-	1.7	-	Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	FeC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	99	7.12	Fan et al. (2018)
	Acide acétique	0.8 M	50	30	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (6 vol%)	-	120 g/L	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	FePO <sub>4</sub>	95.05	< 1	Yang et al. (2018)
Lixiviation alcaline	Acide citrique	Acide citrique:LFP (20 g/g)	TA	120	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (1 mL)	-	-	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Fe(OH) <sub>3</sub>	99.35	3.86	Li et al. (2019)
	Acide formique	HCOOH/Li = 3.23	30	30	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (10 vol%)	12.5	-	Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Fe(OH) <sub>3</sub>	99.98	-	Mahandra et al. (2021)
	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> :LFP (2:1)	80	5	-	8	-	Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	FePO <sub>4</sub>	99.7	-	Liu, Liu et al. (2021)
	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> :LFP (1.05:1)	25	20	-	-	300 g/L	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	FePO <sub>4</sub>	99.99	0.048	Zhang et al. (2019)
	NaCl	NaCl:LFP (2:1)	TA	360	-	-	-	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	NaFePO <sub>4</sub>	95	< 1	Liu et al. (2019)
	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> :LFP (1:6)	60	30	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (0.6 mL/g)	3.6	400 g/L	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	FePO <sub>4</sub>	96.48	-	Dai et al. (2020)
	Jus de citron	100% jus concentré	TA	30	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (6 vol%)	-	67 g/L	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	FePO <sub>4</sub>	94.83	96.92	Kumar et al. (2020)

TA: Température ambiante.

### 2.6.2.2.1. Lixiviation acide

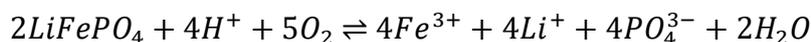
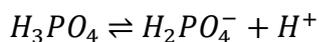
Par ailleurs, notons que dans le cas des batteries LFP, l'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) est le réactif le plus communément utilisé pour la lixiviation sélective. Par exemple, Li et al. (2017) ont proposé une route de récupération des éléments Li, Fe et P à partir des batteries LFP usées en utilisant un système de lixiviation à l'aide d'acide sulfurique stœchiométrique (Annexes A-1 et A-2). Dans leurs travaux, ces auteurs ont utilisé du  $H_2SO_4$  à basse concentration comme lixiviant et du peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) comme oxydant. La réaction chimique du système de lixiviation utilisé est la suivante :



En procédant ainsi, Li et al. (2017) avaient pour idée de lixivier sélectivement le lithium et de récupérer Fe et P dans les résidus de lixiviation sous forme de  $FePO_4$ . Les conditions optimales d'expérimentation (0.3 M  $H_2SO_4$ , ratio molaire  $H_2O_2/Li$  de 2.07, ratio molaire  $H_2SO_4/Li$  de 0.57, pH=3.66, 60°C et 120 min) ont permis d'obtenir les taux de lixiviation de Li, Fe et P suivants : 96.85%, 0.027% et 1.95% respectivement. Le lithium, contenu dans la PLS (Pregnant Leach Solution), a été récupéré sous forme de  $Li_3PO_4$  (avec une efficacité de 95.56%) en utilisant du  $Na_3PO_4$  comme précipitant ; et le  $FePO_4$ , contenu dans les résidus de lixiviation, a été directement récupéré après calcination à 600°C pendant 4h pour éliminer le carbone résiduel.

Contrairement à Li et al. (2017), Zheng et al. (2016) ont récupéré le lithium sous forme de  $Li_2CO_3$  en utilisant du  $Na_2CO_3$  comme agent précipitant et le fer sous une forme amorphe  $FePO_4 \cdot 2H_2O$  (voir Annexe A-3). Les auteurs ont utilisé 2.5 M de  $H_2SO_4$  et ont pu lixivier jusqu'à 97% de Li et 97% de Fe. Le pH fut ajusté à 2 en ajoutant 1 wt% d'un surfactant (PEG-6000), ce qui a causé la précipitation du  $FePO_4$ . Les matériaux récupérés ( $Li_2CO_3$  et  $FePO_4 \cdot 2H_2O$ ) ont subi un traitement thermique à 750°C pendant 10h pour synthétiser un précurseur  $LiFePO_4/C$  doté d'une haute performance électrochimique.

Yang et al. (2017) ont aussi récupéré le Fe sous une forme amorphe  $FePO_4 \cdot 2H_2O$ , par contre le Li fut récupéré sous forme de  $Li_3PO_4$  (Annexe A-3). A la différence de Zheng et al. (2016), Yang et al. (2017) ont d'abord procédé à une activation mécano-chimique de la matière active LFP avant d'utiliser de l'acide phosphorique ( $H_3PO_4$ ) dilué pour la lixiviation de Li et de Fe. L'activation mécano-chimique a consisté à mixer proportionnellement la matière active et un additif (ratio massique matière active/EDTA-2Na = 3:1) et à fragmenter cette mixture à l'aide d'un broyeur à boulets planétaire. Selon Yang et al. (2017), cette étape de prétraitement peut réduire la taille des particules et briser la structure cristalline, ce qui faciliterait le traitement en aval. Après l'activation mécano-chimique, la poudre obtenue fut lixiviée pendant 20 min à l'aide de 0.6 M  $H_3PO_4$  à un ratio solide/liquide de 50 g/L ; et environ 94.29% de Li et 97.67% de Fe ont été dissous. Subséquemment, 82.55% de Li et 93.05% de Fe furent récupérés sous les formes  $Li_3PO_4$  et  $FePO_4 \cdot 2H_2O$  par précipitation sélective. Les auteurs ont utilisé du  $H_3PO_4$  pour détruire la structure LFP en  $Li^+$ ,  $Fe^{3+}$  et  $PO_4^{3-}$  dans la solution de lixiviation comme suit :



L'acide phosphorique a également été utilisé par Bian et al. (2016) comme agent de lixiviation pour récupérer sélectivement LFP (Annexe B-2). La méthode expérimentale a consisté à dissoudre la matière active LFP usagée dans une solution 0.5 mol/L  $H_3PO_4$  pendant 1h (à température ambiante). La solution obtenue fut filtrée pour éradiquer les contenus en impuretés tels que la poudre de carbone, les substances polymériques et autres. Après filtration, une solution transparente est obtenue et soumise à un traitement thermique pendant 9h à 85°C. Le processus de concentration a provoqué la précipitation du fer sous la forme  $FePO_4 \cdot 2H_2O$ . Après récupération de  $FePO_4 \cdot 2H_2O$  par filtration, le composé a été lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée et de l'éthanol et séché à 80°C à l'air libre. Concernant le lithium, il a été récupéré sous forme de précipités blanchâtres  $LiH_2PO_4$  par traitement thermique de la solution de lixiviation à 100°C et ajout d'éthanol.

Des taux de lixiviation de Li, Fe et P de 98.46%, 0.010%, et 26.59% ont été respectivement obtenus par Tao et al. (2019) sous les conditions optimales suivantes : 0.28 M,  $H_2SO_4$ ,  $t=4h$ ,  $T=85^\circ C$ . Selon Tao et al. (2019),  $Li^+$  et une petite partie de  $PO_4$  peuvent être sélectivement lixiviés en utilisant du  $H_2SO_4$  subséquemment à une activation oxydative à 600°C sous atmosphère d'air. Les auteurs ont utilisé du NaOH pour éliminer les impuretés ( $AlPO_4$ ,  $Cu_3(PO_4)_2$ ,  $FePO_4$ ) et Li fut récupéré en introduisant du  $Na_3PO_4$ . Ensuite, une quantité stœchiométrique de  $H_3PO_4$  a été ajoutée aux résidus de lixiviation insolubles pour récupérer le  $FePO_4$  (Annexe A-5).

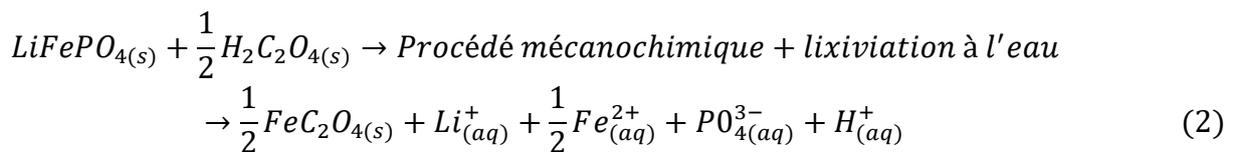
Wu et al. (2014) ont investigué sur une route hydrométallurgique permettant la récupération de Li, Fe et Al à partir des batteries LFP en fin de vie. Après l'obtention de la matière active  $LiFePO_4$  par les voies de prétraitement classiques préalablement explicitées, celle-ci a été sujet d'une lixiviation à l'aide de  $H_2SO_4$  et de  $H_2O_2$  comme dans les travaux de Li et al. (2017). Cette lixiviation acide a permis de transférer  $LiFePO_4$  dans la solution aqueuse. Ensuite, Fe et Li ont été récupérés successivement l'un après l'autre par voie de précipitation chimique sous les formes suivantes :  $Fe(OH)_3$  (en ajoutant du NaOH et  $NH_3 \cdot H_2O$ ) et  $Li_2CO_3$  (en ajoutant du  $Na_2CO_3$ ). Cependant, ce procédé requiert l'élimination de  $Fe_2(SO_4)_3$  avant la récupération du  $Li_2CO_3$ , ce qui implique des coûts de recyclage élevés. C'est pourquoi, Wu et al. (2014) ont proposé un autre procédé utilisant  $HNO_3$  et  $H_2O_2$  comme réactifs de lixiviation au lieu de  $H_2SO_4$  et  $H_2O_2$ . En procédant ainsi, les auteurs sont parvenus à faire précipiter directement le fer. Par conséquent, ils ont ajouté une solution de  $Na_2CO_3$  saturée à la PLS (dépourvue d'impuretés et riche en Li) pour obtenir du  $Li_2CO_3$  à 90°C. Les travaux de Wu et al. (2014) (Annexe A-6) ont abouti à des taux de récupération de Li supérieurs à 80%.

Lou et al. (2021) ont étudié les performances et les cinétiques de lixiviation de LFP et d'Al dans une solution de  $H_2SO_4$ . Ils ont conclu que la lixiviation de Li, Fe et P est synchrone tandis que la lixiviation de l'Al est différente de celle des éléments LFP. Selon Lou et al. (2021), la concentration des réactifs et la température ont un impact considérable sur la lixiviation de l'Al. En effet, dans leurs travaux, les auteurs préconisent que le taux de lixiviation de l'Al est proportionnel à la température et que la lixiviation de LFP pouvait être affectée à des températures élevées à cause des émissions de bulles  $H_2$ . Les conditions opératoires optimales ( $t = 90$  min,  $T = 293$  K, ratio acide/matériaux = 0.35:1, ratio liquide/solide = 5:1 et vitesse d'agitation = 800 rpm) ont permis d'obtenir des taux de lixiviation de LFP et d'Al de 91.53% et 15.98%, respectivement. Au terme de leur étude cinétique, Lou et al. (2021) ont trouvé que la lixiviation du LFP est cinétiquement contrôlée par la réaction de surface et la diffusion, avec une énergie d'activation de 22.990 kJ/mol ; tandis que la lixiviation d'Al n'est contrôlée que par

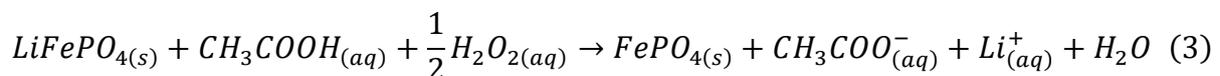
la réaction chimique, avec une énergie d'activation de 46.581 kJ/mol. Pour terminer, les auteurs avancent qu'il est possible de lixivier sélectivement la matière active LFP usée à basse température, car la dissolution d'Al serait limitée dans ce cas-là.

Liu, Yang, et al. (2021) ont utilisé une solution d'acide pyrophosphorique ( $H_4P_2O_7$ ) pour traiter la matière active LFP usagée (Annexe A-7). Ce réactif a permis de dissoudre et de séparer en même temps les métaux Li et Fe. Les conditions optimisées (0.9 M  $H_4P_2O_7$ ,  $T = 25^\circ C$ ,  $t = 5h$  et  $S/L = 100$  g/L) ont fourni une efficacité de lixiviation proche de 100% pour Fe, tandis que celle de Li était 97.98%. Les ions  $PO_4^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$  et  $Li^+$  sont formés lors du processus de lixiviation et  $Fe^{2+}$  est oxydé en  $Fe^{3+}$  qui est combiné avec  $P_2O_7^{4+}$  pour former un précipité de  $Fe_4(P_2O_7)_3$  tel que dans l'équation suivante :  $Fe^{2+} + O_2 \rightarrow Fe^{3+} + P_2O_7^{4+} \rightarrow Fe_4(P_2O_7)_3 \downarrow$ . Après la séparation,  $P_2O_7^{4+}$  contenu dans  $Fe_4(P_2O_7)_3$  est remplacé par  $PO_4^{3-}$  dans  $K_3PO_4$  par traitement thermique pour former  $FePO_4$  comme suit :  $Fe_4(P_2O_7)_3 + K_3PO_4 \rightarrow FePO_4 + K_4P_2O_7$ . Concernant le lithium, il est cristallisé et séparé sous la forme  $Li_2CO_3$  à partir de la solution résiduelle contenant du Li. Enfin, après purification, les deux produits intermédiaires ( $Fe_4(P_2O_7)_3$  et  $Li_2CO_3$ ) sont utilisés pour régénérer  $LiFePO_4$ .

Selon Lv et al. (2018) et Musariri et al. (2019), récemment, bon nombre de travaux se sont focalisés sur la lixiviation des batteries Li-ion en fin de vie avec des acides organiques. Selon les auteurs, les acides organiques auraient potentiellement un impact environnemental moindre que les acides minéraux. Li, Lu, Zhai, et al. (2018) ont utilisé de l'acide oxalique comme réactif de lixiviation pour récupérer Li et enlever P de la matière active provenant des batteries LFP usagées (Annexe A-8). Les conditions expérimentales optimales (0.3 M d'acide oxalique,  $T = 80^\circ C$ ,  $t = 60$  min et  $S/L = 60$  g/L) ont permis d'obtenir un taux de lixiviation de 98% de Li, tandis que le Fe a précipité sous forme de  $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$ . Fan et al. (2018) ont également employé de l'acide oxalique pour récupérer Li. Le procédé proposé par les auteurs (Annexe A-9) implique un traitement mécano-chimique en présence d'acide oxalique, puis une lixiviation à l'eau subséquente. Au terme de leurs travaux, ils ont réussi à récupérer 99% de Li à température ambiante avec les paramètres suivants : LFP/acide oxalique = 1:1 et  $t = 30$  min. L'équation de la réaction est la suivante :

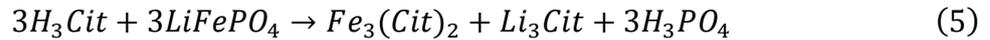


Yang et al. (2018) ont plutôt utilisé de l'acide acétique dans leurs travaux (Annexe A-10). Ils ont pu atteindre 95.05% de taux de lixiviation de Li sous les conditions suivantes : 0.8 M d'acide acétique,  $H_2O_2$  6 vol%,  $T = 50^\circ C$ ,  $t = 30$  min et  $S/L = 120$  g/L. Les auteurs ont avancé qu'en présence d'acide acétique, il était possible de sélectivement lixivier Li, en éliminant Fe et Al, si l'activité proton et l'état oxydatif de la solution de lixiviation étaient proprement ajustés ou contrôlés. Après élimination des impuretés, Li fut récupéré sous la forme  $Li_2CO_3$  par précipitation en ajoutant du  $Na_2CO_3$ . La réaction entre l'acide acétique, le peroxyde d'hydrogène et la matière active LFP est présentée comme suit :

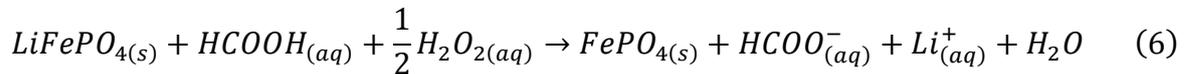


Li, Bian, Zhang et al. (2019) ont proposé un procédé de récupération de Li où la matière active LFP usagée est co-broyée avec de l'acide citrique dans un broyeur à boulets (Annexe A-11).

Après le broyage, la mixture obtenue fut dissoute dans de l'eau déionisée, puis filtrée. Ensuite du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1 mL) a été ajouté et le Li a pu être extrait à hauteur de 99.35%. Par contre, seulement 3.86% de Fe ont été extraits, ce qui indique une lixiviation très sélective de Li. L'impureté Fe a été récupéré sous forme de précipités Fe(OH)<sub>3</sub> en ajoutant du NaOH et Li fut obtenu sous la forme Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> après réaction avec du Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> saturé à 95°C. Les réactions chimiques de LFP avec l'acide citrique en présence et en l'absence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sont les suivantes :

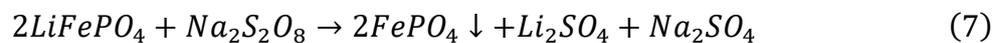


Mahandra et al. (2021) ont pu lixivier le Li de façon sélective en utilisant de l'acide formique comme lixiviant et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> comme oxydant (Annexe A-12). Les conditions optimales ont permis d'atteindre une efficacité de lixiviation de Li de 99.98%. Ensuite, Li a été récupéré sous forme de Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> en deux étapes : premièrement une précipitation a été réalisée à pH=12.5, 60°C suivie d'une autre à pH=12.5, 90°C en ajoutant une solution de Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> saturée à la PLS. Les produits récupérés possédaient une pureté supérieure à 99.5%. L'équation de la réaction entre l'acide formique, le peroxyde d'hydrogène et la poudre cathodique LFP se présente comme suit :

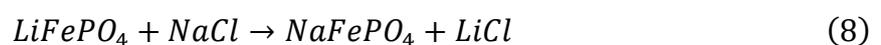


#### 2.6.2.2.2. Lixiviation alcaline

Liu, Liu, Tan et al. (2021) ont investigué sur la récupération sélective de Li en milieu alcalin (Annexe A-13). Les résultats expérimentaux ont montré que l'utilisation du persulfate de sodium (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) oxydant en phase solide, comme agent de co-broyage mécano-chimique, peut libérer 99.7% de Li de la structure olivine FePO<sub>4</sub> et Li peut être converti en produit Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> soluble dans l'eau. Les conditions optimales de prétraitement mécano-chimique étaient : vitesse de rotation de 600 rpm, temps de réaction de 5 min et un ratio massique Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> : LiFePO<sub>4</sub> de 2 : 1. Lors de ce procédé, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> est transformé en LiNaSO<sub>4</sub>. Le lithium fut récupéré par une lixiviation à l'eau, puis une précipitation à l'aide de Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Zhang et al. (2019) ont employé le persulfate de sodium pour forcer la désintercalation du lithium des matériaux cathodiques en oxydant LiFePO<sub>4</sub> en FePO<sub>4</sub> (Annexe A-14). Plus de 99% de Li a été lixivié sans ajout d'acide et d'alcali sous les conditions optimales suivantes : 1.05 fois la quantité théorique de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, S/L = 300 g/L, T = 25 °C et t = 20 min. Le produit Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a été obtenu avec une pureté supérieure à 99%, par précipitation en utilisant du Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. L'équation de la réaction entre le persulfate de sodium et la matière active LFP est la suivante :



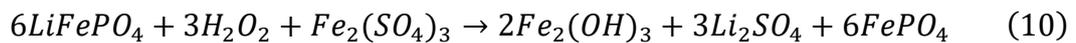
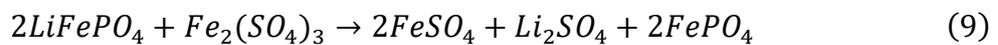
Liu et al. (2019) ont proposé une méthode de récupération sélective de Li en utilisant du chlorure de sodium (NaCl) comme agent de co-broyage (en phase solide) dans une réaction d'activation mécano-chimique des matériaux LFP usagées (Annexe A-15). L'équation de la réaction s'établit comme suit :



Comme l'équation de la réaction l'indique, la réaction mécano-chimique induit une substitution isomorphique de Li dans le système cristallin LiFePO<sub>4</sub> par Na. Subséquemment au prétraitement mécano-chimique, les auteurs ont réalisé une lixiviation à l'eau au terme de laquelle une filtration sous-vide a été effectuée. Après filtration, NaFePO<sub>4</sub> a été récupéré dans

les résidus de lixiviation et LiCl dans la PLS. Ensuite, le produit  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  fut obtenu en introduisant du  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  comme précipitant. Le procédé est bouclé par la régénération du NaCl à partir des effluents.

Dai et al. (2020) ont proposé deux méthodes de récupération de Li en utilisant du sel de fer ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ) inorganique et non-oxydant. La première méthode (Annexe A-16), utilisant uniquement  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  comme réactif de lixiviation, a permis d'obtenir un taux de lixiviation de Li de 97.07% sous les conditions suivantes : S/L = 500 g/L, ratio molaire  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  :  $\text{LiFePO}_4$  = 1:2, T = 28 °C, t = 30 min. La deuxième méthode, utilisant  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  avec  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Annexe A-17), a résulté en une efficacité de lixiviation de 96.48% de Li sous les conditions suivantes : S/L = 400 g/L, ratio molaire  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  :  $\text{LiFePO}_4$  = 1:6, 0.6 mL/g  $\text{H}_2\text{O}_2$ , T = 60 °C, t = 30 min. Dans cette seconde méthode, le  $\text{Fe}^{2+}$  généré provenant de  $\text{LiFePO}_4$  est totalement utilisé avec l'ajout de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ce qui permet de diminuer de 1/3 le dosage de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . Le réactif  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  ne cause pas de pollution dans le système de lixiviation et peut être facilement régénéré en ajoutant de l'acide sulfurique (Dai et al., 2020). Les réactions des deux méthodes se présentent comme suit :



#### 2.6.2.2.3. Biolixiviation

Kumar et al. (2020) ont étudié un procédé de récupération de Li et  $\text{FePO}_4$  à partir des batteries LFP en fin de vie (voir Annexe A-18). Pour ce faire, les auteurs ont procédé à plusieurs tests de lixiviation, à température ambiante. Plusieurs réactifs de lixiviation à base de jus d'agrumes (riches en acides organiques) tels que l'acide citrique et l'acide malique ont été employés. A la fin des tests expérimentaux, les auteurs ont conclu que le jus de citron fournissait les meilleurs taux de lixiviation par rapport aux jus d'orange et de pomme, à cause de son pH approprié au système de réaction. Les conditions optimales (S/L = 67 g/L, 6 vol%  $\text{H}_2\text{O}_2$ , t = 30 min) ont permis d'atteindre des taux de lixiviation de Li, Cu, Al, Fe et P de 94.83%, 96.92%, 47.24%, 4.05% et 0.84%, respectivement. Les impuretés Al, Fe et Cu ont été éliminés en ajustant le pH par ajout de NaOH et le produit  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  a pu être obtenu à partir de la PLS avec une pureté supérieure à 99.22%. En outre, plus de 96% de  $\text{FePO}_4$  a été récupéré à partir des résidus de lixiviation.

#### 2.6.2.3. Méthodes de régénération directe de la matière active $\text{LiFePO}_4$ usagée

Il faut savoir qu'au-delà des méthodes visant la valorisation des matériaux d'intérêts par voie hydrométallurgique, un nombre important de travaux portent actuellement sur la régénération directe des matières actives provenant des batteries LFP en fin de vie. Le Tableau 8 synthétise les différents travaux réalisés en deux groupes de méthodes : les méthodes de régénération à l'état solide et les méthodes de régénération à l'état liquide.

**Tableau 8 : Récapitulatif des travaux expérimentaux réalisés par voie de régénération directe de la matière active LiFePO<sub>4</sub> usagée**

Méthode	Conditions opératoires	Efficacité	Réf.
<b>Méthodes de régénération à l'état solide</b>	Rapport molaire Li:Fe:P ajusté à 1.05:1:1 par ajout de FeC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O, Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> et de (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> . Broyage à boulets pendant 4h sous vide. Calcination à 700°C pendant 24h.	Les matériaux resynthétisés répondent aux exigences de réutilisation pour les batteries Li-ion.	<b>Xie et al. (2014)</b>
	Calcination à 800°C à l'air libre pendant 2h. Broyage à boulets pendant 2h et ajout de saccharose et de Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> comme sources respectives de C et Li. Traitement thermique à 350°C pendant 5h puis à 650°C pendant 10h sous atmosphère H <sub>2</sub> /Ar.		<b>Sun et al. (2020)</b>
	Calcination à 700°C pendant 8h avec un dopage de LiFePO <sub>4</sub> à un ratio de 3:7.		<b>Song et al. (2017)</b>
	Traitement thermique à 700°C avec un volume de Li 5% plus élevé que la valeur calculée.		<b>Jiang et al. (2019)</b>
<b>Méthodes de régénération à l'état liquide</b>	Matière active LFP dissoute dans 0.5 mol/L H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> . Micro-fleurs hiérarchisées FePO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O obtenues par traitement thermique pendant 9h à 85°C en présence de Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> et de glucose.	Les matériaux resynthétisés ont une morphologie contrôlable et de bonnes performances électrochimiques.	<b>Bian et al. (2016)</b>
	Calcination à 700°C pendant 10h. Dissolution dans une solution 6 mol/L HCl pendant 6h à 120°C et ajout de 6.25% de NH <sub>4</sub> OH. Broyage en présence du LiOH·H <sub>2</sub> O et du saccharose. Traitement thermique à 700°C pendant 8h sous des conditions réductrices.		<b>Shin et al. (2015)</b>
	Matière active LFP dissoute dans 0.5 mol/L LiOH et introduite dans un réacteur à haute pression à 180°C pendant 2h. Calcination de la mixture (LiFePO <sub>4</sub> + LiOH) sous atmosphère d'azote.		<b>Zhi (2014)</b>
	Matière active lavée par éthanol puis séchée. Poudres Li <sub>x</sub> FePO <sub>4</sub> /C mélangées avec du carbone et du PVDF (dans un rapport massique respectif de 80:15:5).		<b>Yang et al. (2013)</b>

### 2.6.2.3.1. Méthodes de régénération à l'état solide

Xie et al. (2014) ont proposé un procédé qui permet de régénérer LiFePO<sub>4</sub> via la méthode de frittage en phase solide (Solid-phase sintering method en anglais). Ledit procédé comprend cinq étapes majeures qui sont les suivantes : démantèlement, découpe, séparation, traitement thermique et resynthèse (voir Annexe B-1). Dans les travaux de ces auteurs, les étapes de démantèlement, de découpe et de séparation ont permis de récupérer les plaques cathodiques. Ces derniers subissent un traitement thermique dans le but d'éliminer les contenus en liant organique. Ensuite, la matière active LiFePO<sub>4</sub> a été détachée de la feuille d'Al en immergeant les matériaux de cathode dans une solution aqueuse et en usant de la technique ultrasonique. Les poudres LiFePO<sub>4</sub> ainsi obtenues, ont été lavées et séchées, et le rapport molaire Li:Fe:P fut ajusté à 1.05:1:1 par ajout de différentes quantités de FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>. Par la suite, la quantité adéquate d'éthanol absolu a été ajoutée aux matériaux pour préparer le précurseur par broyage à boulets à grande vitesse pendant 4h sous-vide. Après calcination du précurseur à 700°C pendant 24h, la matière active LiFePO<sub>4</sub> à structure olivine a été obtenue avec succès.

Sun et al. (2020) ont également mis au point une route pour la resynthétisation des matériaux cathodiques via la méthode de frittage en phase solide. Une fois les étapes de prétraitement passées, la poudre de cathode  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  fut récupérée et frittée à  $800^\circ\text{C}$  à l'air pendant 2h pour éliminer le PVDF, les additifs et les couches de revêtement en carbone. Ensuite, 20% en poids de saccharose (comme source de carbone) et différentes quantités de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (comme source de lithium) ont été mixés à la matière active dépolluée par broyage planétaire à boulets pendant 2h. La mixture obtenue a été pressée sous forme de comprimés et chauffée à  $350^\circ\text{C}$  pendant 5h puis à  $650^\circ\text{C}$  pendant 10h sous atmosphère  $\text{H}_2/\text{Ar}$  dans un four pour régénérer les matériaux cathodiques. Au terme de leurs travaux, Sun et al. (2020) ont trouvé que les matériaux  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  qui ont été resynthétisés avec l'addition de 1.4% en poids de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  présentaient les meilleures performances (physiques, chimiques et électrochimiques), et que ceux-ci répondaient aux exigences de réutilisation des batteries Li-ion.

Un procédé de régénération directe de  $\text{LiFePO}_4$ , utilisant la méthode de frittage en phase solide, a aussi été expérimenté par Song et al. (2017). Après décharge et démantèlement, la plaque de cathode récupérée a été plongée dans du diméthylacétamide (DMAC) pour séparer les matériaux cathodiques de la feuille d'Al. La régénération a été effectuée à différentes températures pendant 8h par frittage en phase solide avec dopage de nouveaux  $\text{LiFePO}_4$  à différents ratios. Les auteurs ont obtenu les meilleures performances en termes de capacités de la batterie pour les conditions suivantes :  $700^\circ\text{C}$  et un dopage à un ratio de 3:7.

Dans les travaux de Jiang et al. (2019), les matériaux cathodiques (réduits en poudre) ont été régénérés par traitement thermique avec dépollution (élimination des impuretés). Les résultats ont montré que les meilleures performances électrochimiques sont obtenues lorsque la température de traitement vaut  $700^\circ\text{C}$  et quand le volume du lithium est 5% plus élevé que la valeur calculée.

Zhang, et al. (2017) ont développé un procédé de régénération directe (en phase solide) des matériaux actifs provenant des batteries LFP en fin de vie. Ledit procédé a permis de récupérer des matériaux cathodiques d'une grande pureté. Une fois que les batteries furent déchargées et démantelées, celles-ci ont été plongées dans une solution de NaOH diluée, ce qui a permis d'hydrolyser rapidement le  $\text{LiFP}_6$  contenu dans l'électrolyte. Ce dernier a été récupéré après filtration. Quant aux autres composants de l'électrolyte, ceux-ci ont été séparés en jouant sur leurs différentes densités, solubilités et points d'ébullition. La régénération de la matière active a été effectuée à l'aide du  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  à différentes températures ( $T=650^\circ\text{C}$  a fourni les meilleures performances).

#### 2.6.2.3.2. Méthodes de régénération à l'état liquide

Contrairement aux travaux énumérés ci-dessus, Bian et al. (2016) ont développé un procédé de régénération en phase liquide (voir Annexe B-2). La méthode consista à lixivier les matériaux cathodiques avec une solution 0.5 mol/L  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Un traitement thermique subséquent (reflux pendant 9h à  $85^\circ\text{C}$ ) à la lixiviation a permis d'obtenir des micro-fleurs hiérarchisées  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . La régénération de  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  a été réalisée à l'aide de la méthode de réduction carbothermique où le précurseur  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  obtenu a été calciné en présence de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  et de glucose sous une atmosphère d'azote. A la fin des travaux, le  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  resynthétisé a montré d'excellentes performances électrochimiques.

Shin et al. (2015) ont également expérimenté la méthode de régénération en phase liquide. Les auteurs ont utilisé de la poudre  $\text{LiFePO}_4$  disponible sur le marché et les matériaux d'électrodes

LiFePO<sub>4</sub> obtenus à partir de batteries usées pour préparer le précurseur FePO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, puis resynthétiser les matériaux de cathode LiFePO<sub>4</sub>/C. Les deux types de matériaux LiFePO<sub>4</sub> (poudres/électrodes) ont été cuits à 700°C dans un four à caisson pendant 10h. La poudre résultante a été dissoute dans une solution 6 mol/L HCl pendant 6h à 120°C. Une poudre FePO<sub>4</sub>·xH<sub>2</sub>O amorphe a été obtenue après l'ajout de 6.25% de NH<sub>4</sub>OH. Ensuite, un broyage a été effectué en présence du LiOH·H<sub>2</sub>O et du saccharose comme sources de lithium et de carbone respectivement. L'étape subséquente au broyage fut un traitement thermique à 700°C pendant 8h sous des conditions réductrices pour obtenir des matériaux cathodiques LiFePO<sub>4</sub>/C. Le LiFePO<sub>4</sub>/C régénéré présentait une capacité de décharge d'environ 140 mAh.g<sup>-1</sup> à 1C et une capacité de rétention d'environ 99%. Ces chiffres sont très comparables aux performances d'une batterie Li-ion sur le marché.

Dans les travaux de Chen et al. (2016), après les opérations de prétraitement, les plaques cathodiques ont été traitées pendant 1h sous flux Ar/H<sub>2</sub> à différentes températures (150–800°C). Les traitements sous des températures allant de 600°C à 800°C ont procuré des poudres cathodiques présentant des performances électrochimiques nettement supérieures par rapport à celles traitées à basses températures. A l'issue de leurs travaux, Chen et al. (2016) ont trouvé que les poudres cathodiques traitées à 650°C démontraient presque les mêmes capacités de décharge et densités d'énergie spécifiques que celles inutilisées à des densités de courant de décharge élevées.

Zhi (2014) a développé un processus de réparation (méthode solvothermique) pour la régénération des matériaux cathodiques LiFePO<sub>4</sub> usés. Après les étapes classiques de décharge, de démantèlement et de séparation sous hotte, les électrodes ont été immédiatement plongées dans de l'eau. Ensuite, la matière active a été récupérée en éliminant la feuille d'Al et le PVDF par dissolution dans une solution très concentrée de NaOH (5 mol/L) et dans une solution de 1-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) respectivement. Le LiFePO<sub>4</sub> ainsi obtenu, a été mélangé avec une solution LiOH (0.5 mol/L) et introduit dans un réacteur à haute pression à 180°C pendant 2h. Après lavage, séchage et broyage, la mixture (LiFePO<sub>4</sub> + LiOH) fut calcinée sous atmosphère d'azote. Après calcination, la matière active a été récupérée et refroidie. Les conditions optimales de calcination obtenues par Zhi (2014) étaient les suivantes : température ambiante jusqu'à 350°C à 2°C/min, maintenue à 350°C pendant 4h ; 3°C/min à 650°C, maintenue à 650°C pendant 10h.

Les auteurs Yang et al. (2013) ont aussi proposé une méthode de réparation (méthode électrochimique) des matériaux de cathode provenant des batteries LFP en fin de vie. Ici, la matière active a été obtenue en immergeant les plaques cathodiques dans le carbonate de diméthyle (CDM) et la NMP pour éliminer totalement l'électrolyte et le PVDF. Après lavage par éthanol et séchage, les poudres Li<sub>x</sub>FePO<sub>4</sub>/C réparées ont été obtenues. Ces dernières furent mélangées avec du carbone et du PVDF (dans un rapport massique respectif de 80:15:5) pour obtenir la cathode régénérée. Dans le but de comparer une cathode régénérée à une autre non-régénérée, Yang et al. (2013) ont procédé à l'assemblage d'une demi-cellule en utilisant une feuille de lithium métal comme anode. Des ions lithium ont été ajoutés à la cathode réparée par charge et décharge pour réaliser la régénération de cette dernière. Les résultats ont montré que la cathode régénérée délivre une capacité de décharge initiale de 133 mAhg<sup>-1</sup> à 0.1C, ce qui est supérieur à la capacité de décharge de 114 mAhg<sup>-1</sup> de la cathode non-régénérée. Contrairement aux auteurs Zhi (2014) & Yang et al. (2013), Li et al. (2019) ont étudié une méthode de réparation des matériaux de cathode sans l'utilisation de solutions alcalines ou acides. En effet,

Li et al. (2019) se sont uniquement contentés de mélanger la matière active avec du  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  et de soumettre la mixture à un broyage à boulets pendant 6h suivi d'une calcination à  $700^\circ\text{C}$ . A l'issue de leurs travaux, ils ont découvert que la matière active régénérée présentait d'excellentes performances électrochimiques, suggérant l'applicabilité de la méthode utilisée à grande échelle.

Hu et al. (2009) ont développé un processus de récupération des plaques de cathode via une méthode de traitement sous-vide (voir Annexe B-3). Les batteries LFP en fin de vie ont été déchargées, puis démontées (par force mécanique dans une boîte à gants sous vide remplie d'une atmosphère d'azote protectrice) comme suit : couverture supérieure, joint, évent de sécurité, boîtier et cellules. Ensuite, le boîtier et la couverture supérieure ont été retirés du vide, puis lavés ou grillés dans un récipient fermé pour récupérer des plastiques polypropylènes, des aciers ou des aluminiums. Quant au séparateur et aux plaques d'électrodes, ceux-ci ont été séparés manuellement sous vide. Après, nettoyage, séchage et classification, la nouvelle cathode (régénérée) est obtenue ainsi que la nouvelle plaque anodique. De plus, la feuille de cuivre a été obtenue en calcinant le carbone et le liant contenus dans les matériaux de l'anode, et le déchet plastique a été directement recyclé à partir du séparateur.

## 2.7. Synthèse de l'état de l'art

Les batteries LFP en fin de vie sont généralement recyclées suivant deux voies traditionnelles : l'hydrométallurgie et la régénération physique directe. Les deux routes de recyclage offrent des avantages et inconvénients spécifiques sur les plans économique, environnemental et social. Il est important de mentionner qu'habituellement, le recyclage se fait à partir de matériaux actifs LFP usagés obtenus après prétraitement, contrairement à notre cas d'étude où c'est une Black Mass (matériaux actifs LFP + impuretés) qui est traitée.

D'une part, les procédés hydrométallurgiques, comme préalablement indiqué, consistent à récupérer les métaux d'intérêt de façon sélective suivant deux étapes successives. En premier lieu, les métaux d'intérêt sont lixiviés dans une solution acide, alcaline ou biologique [(Yao et al., 2018) ; (Meshram et al., 2016)]. En second lieu, les métaux d'intérêt sont récupérés à partir de solutions de lixiviation complexes via une variété de techniques telles que : l'extraction par solvant, la précipitation chimique et l'électrodéposition chimique (Kumar et al., 2022). Ces différentes techniques permettent d'atteindre des taux de récupération avoisinant les 100% (voir Tableau 7), ce qui constitue le principal avantage de l'approche hydrométallurgique. Selon Sethurajan et al. (2019), la voie hydrométallurgique possède d'autres avantages tels que: l'absence de génération de scories (contrairement aux méthodes de régénération directe) et des conditions de travail faciles. Par ailleurs, les travaux expérimentaux fournis ci-dessus montrent que la récupération des métaux à partir des batteries LFP usagées se fait suivant deux méthodes (Kumar et al., 2022): la méthode de récupération non-sélective où tous les éléments d'intérêt, tels que Li, Fe et P sont dissous dans la solution de lixiviation et la méthode de récupération sélective qui implique la récupération de Li dans la solution de lixiviation et de  $\text{FePO}_4$  dans les résidus de lixiviation. Selon He et al. (2020), la technique de récupération non-sélective nécessite l'utilisation d'une grande quantité de réactifs pour détruire la structure olivine LFP et lixivier Li, Fe et P, ce qui constitue des coûts de recyclage élevés. De plus, plusieurs étapes de traitement sont nécessaires pour récupérer individuellement les éléments spécifiques, résultant à la production de quantités importantes d'eaux de procédés contaminées qui constituent un danger pour la faune, la flore et les êtres humains, mais aussi des coûts supplémentaires liés à leur gestion. Par contre, la technique de récupération sélective permet de

lixivier Li et de récupérer  $\text{FePO}_4$  dans les résidus de lixiviation en une seule étape de traitement, ce qui représente un grand avantage économique. En outre, contrairement à la méthode de récupération non-sélective, dans la technique de récupération sélective, la structure LFP n'est pas complètement détruite (Kumar et al., 2022), ce qui implique une consommation moindre du réactif de lixiviation. De plus, les impacts environnementaux et sociétaux sont fortement réduits car les procédés sélectifs génèrent moins de déchets secondaires, ils sont donc plus économiques.

D'autre part, les méthodes de régénération directe impliquent un traitement à de hautes températures, assurant une transformation physico-chimique et régénérant la matière active LFP usagée (Kumar et al., 2022). Les traitements thermiques permettent d'éliminer les impuretés et les polluants organiques, ce qui procure une certaine robustesse aux procédés de régénération directe. Toutefois, contrairement à la voie hydrométallurgique, ces techniques requièrent une phase de prétraitement accentuée (la matière LFP usagée, à réparer, doit être d'une grande pureté). Aussi, l'importante consommation énergétique requise pour resynthétiser la matière active LFP constitue une barrière pour un recyclage durable et efficace. De plus, selon Wang et al. (2018), lorsque la température de traitement dépasse  $800^\circ\text{C}$ , la matière active LFP resynthétisée se désintègre en impuretés telles que  $\text{LiFe}(\text{P}_2\text{O}_7)$ ,  $\text{Fe}_x\text{P}$ ,  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  et  $\text{P}_2\text{O}_5$ , provoquant la diminution des capacités électrochimiques. En outre, d'énormes quantités de gaz toxiques sont émises lors de la régénération physique directe (Kumar et al., 2022). Par conséquent, cette technique constitue un sérieux problème environnemental, mais aussi un grand danger pour la santé humaine.

### **3. ROUTES DE TRAITEMENT DE LA BLACK MASS LFP ENVISAGÉES**

#### **3.1. Retour sur la synthèse de l'état de l'art**

Il ressort de la synthèse de l'état de l'art que les recherches, qui ont été menées sur le recyclage des batteries LFP usagées, se sont focalisées sur la récupération des éléments de la matière active, à savoir : Li, Fe et P. Ceci s'explique par le fait que toute la technologie des batteries Li-ion est concentrée dans leur cathode, par conséquent, les matériaux constitutifs de cette dernière sont les plus économiquement intéressants. Il est donc très logique de proposer un procédé de traitement de la Black Mass visant à récupérer Li, Fe et P de façon efficace d'autant plus que de nombreuses recherches sont axées sur la récupération de ces éléments à partir de la poudre de cathode active ou de la cathode isolée. Compte tenu des avantages et inconvénients des deux méthodes traditionnelles de traitement des batteries LFP usagées, qui sont synthétisés ci-dessus, il semblait plus intéressant d'explorer la voie hydrométallurgique. En effet, malgré la génération de quantités considérables d'eaux de procédé, l'hydrométallurgie permet de récupérer les éléments d'intérêt de façon très sélective et très efficace en utilisant des réactifs abordables et à de faibles concentrations (voir Tableau 7). Aussi, l'hydrométallurgie offre des conditions de travail faciles et adaptées à notre cas d'étude, contrairement à la voie de la régénération directe, qui implique une implémentation complexe et coûteuse. De plus, ici, le procédé envisagé se veut d'être orienté industrie. Et pourtant, comme susmentionné, les techniques de régénération directe nécessitent, en amont, une grande pureté de la matière à traiter. L'implémentation de ces dernières, à l'échelle industrielle, est donc très critique compte tenu des coûts élevés liés au prétraitement.

Dans les travaux de traitement des batteries LFP usagées par hydrométallurgie, le réactif de lixiviation, le plus communément utilisé, est l'acide sulfurique (voir Tableau 7). L'acide sulfurique est très souvent employé, de façon conjointe, avec le peroxyde d'hydrogène pour séparer Li et  $\text{FePO}_4$  via une lixiviation sélective ou non-sélective. Par conséquent, il a été jugé intéressant d'étudier cette route-là. Cependant, ici, l'utilisation du peroxyde d'hydrogène pendant la lixiviation n'a pas été envisagée. Des auteurs ont également utilisé de l'acide phosphorique comme lixiviant pour dissoudre Li, Fe et P. Ce dernier a donc suscité un intérêt pour des fins de comparaison avec l'acide sulfurique.

### 3.2. Flowsheet envisagé

La Figure 12 illustre les routes envisagées pour le traitement de la Black Mass LFP. Dans un premier temps, l'idée était de dissoudre tous les éléments en utilisant de l'acide sulfurique ou de l'acide phosphorique, excepté le cuivre et le graphite qui seraient restés dans les résidus de lixiviation. Après séparation solides-liquide, les résidus de lixiviation auraient suivi une route qui n'a pas été explorée dans ce travail. Cette route non-expérimentée préconise de récupérer le cuivre via une lixiviation oxydante et le graphite via une flottation. Quant à la PLS obtenue à la première étape, celle-ci subirait une oxydation par ajout de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , puis l'on précipiterait  $\text{FePO}_4$  par ajout de  $\text{NaOH}$ . Une fois  $\text{FePO}_4$  récupéré par filtration, l'on précipiterait  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ , à partir de la solution résultante de la filtration, en introduisant du  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ . Enfin, une gestion des effluents a bien évidemment été proposée pour préserver l'environnement et la santé humaine.

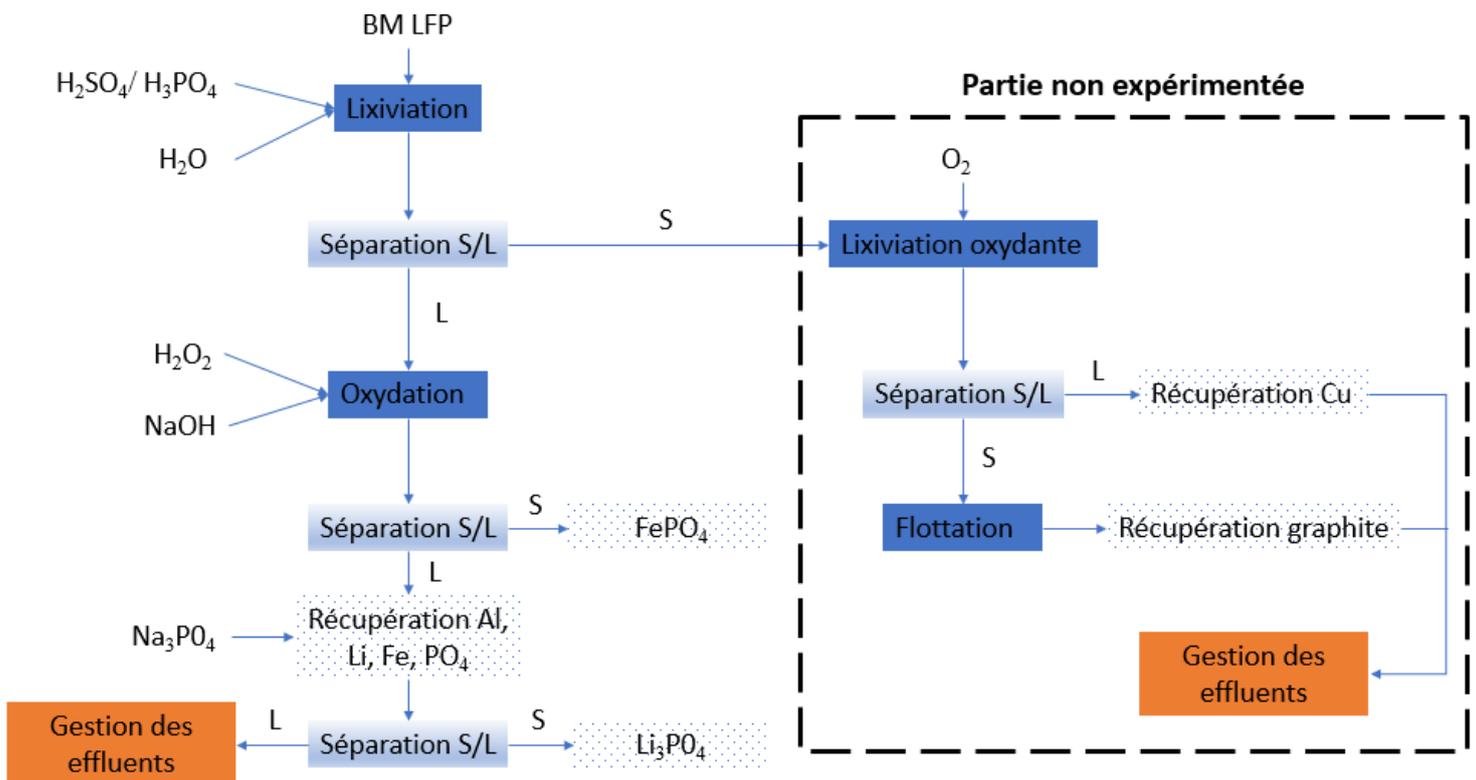


Figure 12 : Routes de traitement de la Black Mass LFP envisagées

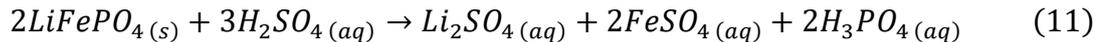
### 3.3. Description du système chimique

Il est nécessaire de prendre connaissance du système chimique qui prévaut dans le cadre du flowsheet proposé. En effet, cela permettrait de mieux appréhender ce qui pourrait advenir du traitement hydrométallurgique de la Black Mass LFP.

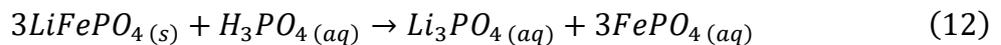
### 3.3.1. Equations chimiques

Les équations chimiques 11 et 12 sont celles qui ont été considérées dans ce travail. Il est nécessaire de souligner que l'équation chimique fournie pour la lixiviation à l'acide phosphorique (éq. (12)) n'émane pas de la littérature scientifique. Elle est plutôt le résultat d'hypothèses formulées. En effet, cette dernière n'a pas pu être relevée à partir des travaux qui ont été réalisés dans le cadre du traitement des batteries LFP en fin de vie. Toutefois, l'équation proposée permet d'éclairer les lanternes sur les produits chimiques qui pourraient être obtenus après une lixiviation de la Black Mass à l'acide phosphorique.

#### Lixiviation à l'acide sulfurique (équation fournie par Lou et al., 2021)



#### Lixiviation à l'acide phosphorique (équation émanant d'hypothèses formulées)



L'acide phosphorique est un polyacide qui est capable de céder 3 protons. En milieu aqueux, ce dernier subit des transformations chimiques impliquant les trois couples successifs suivants :

- $H_3PO_4 / H_2PO_4^-$
- $H_2PO_4^- / HPO_4^{2-}$
- $HPO_4^{2-} / PO_4^{3-}$

La Figure 13 fournit les espèces prédominantes de l'acide phosphorique en fonction du pH du milieu aqueux (Prigent, n.d) :

- Lorsque **pH < 2.1** : l'espèce prédominante est  $H_3PO_4$  ;
- Lorsque **2.1 < pH < 7.2** : l'espèce prédominante est  $H_2PO_4^-$  ;
- Lorsque **7.2 < pH < 12.3** : l'espèce prédominante est  $HPO_4^{2-}$  ;
- Lorsque **pH > 12.3** : l'espèce prédominante est  $PO_4^{3-}$  ;
- A **Ve<sub>q1</sub>**, seule l'espèce  $H_2PO_4^-$  est présente ;
- A **Ve<sub>q2</sub>**, seule l'espèce  $HPO_4^{2-}$  est présente.

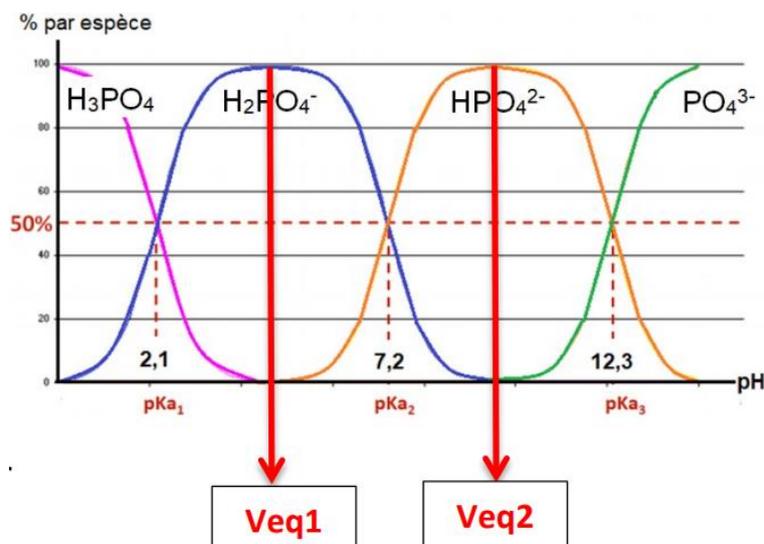


Figure 13 : Diagramme de distribution de l'acide phosphorique en fonction du pH du milieu aqueux (Prigent, n.d.)

Étant donné que la lixiviation de la poudre de cathode LFP usagée est généralement opérée à des valeurs de pH inférieures à 2 (Lou et al., 2021), la principale forme du phosphate dans la solution acide devrait être  $H_3PO_4$  conformément à la Figure 13.

### 3.3.2. Diagramme de Pourbaix

Le diagramme de Pourbaix est un diagramme chimique qui fournit les espèces prépondérantes dans des fenêtres suivant des gammes de pH et  $E_h$ . La Figure 14 nous donne les espèces prédominantes dans le cas des matières LFP pour des concentrations en Li, Fe et P égales à une mole par litre. Il est important de noter que les différentes frontières du diagramme ne définissent pas la limite stricte entre les différentes espèces. En effet, celles-ci fournissent uniquement la limite entre deux espèces prédominantes (à 50% – 50% théoriquement).

La Figure 14 indique que  $FePO_4$  prédomine lorsque le  $pH < 3$  et quand  $E_h$  est très élevé ( $> 0.5$  V). Quant à  $Li_3PO_4$ , ce dernier est prépondérant lorsque  $pH > 7$  et  $E_h > 0.5$  V. Il est utile de souligner que le diagramme de Pourbaix ne prend pas en compte la cinétique de la réaction, par conséquent, les données fournies en Figure 14 doivent être manipulées avec prudence.

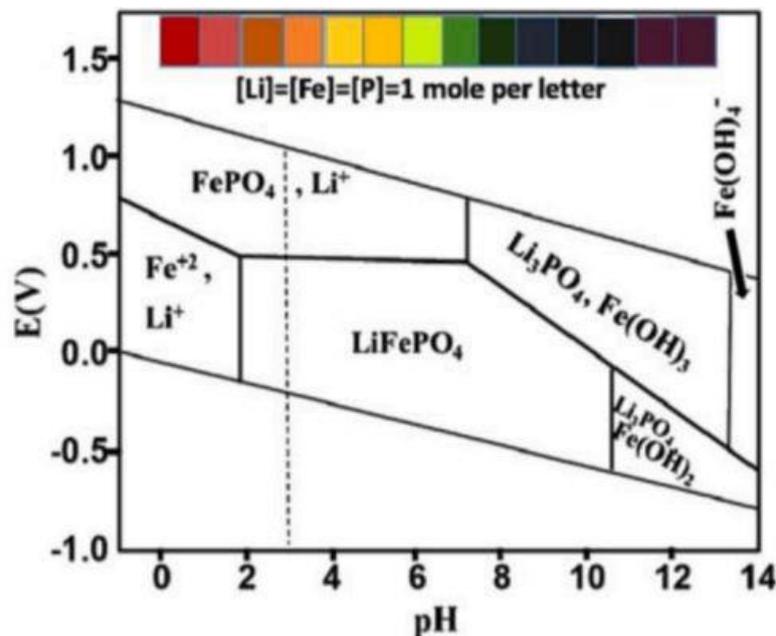


Figure 14 : Diagramme de Pourbaix (Kumar et al., 2022)

## 4. MATÉRIEL ET MÉTHODES

### 4.1. Matériel

#### 4.1.1. Origine de la Black Mass

La matière, étudiée dans ce travail, a été obtenue à partir de cellules de batteries LFP usagées provenant de véhicules électriques. Il s'agit d'une Black Mass qui a été générée suivant les étapes de prétraitement successives suivantes :

- Premièrement, les cellules de batteries LFP, en fin de vie, ont subi un traitement thermique à environ  $600^{\circ}C$  afin d'éliminer les contenus en matières organiques et tout autre composé toxique provenant de l'électrolyte. Le traitement thermique permet également de séparer, au moins partiellement, la matière active de la feuille d'aluminium sur laquelle cette dernière est enrobée via un liant PVDF. Les cellules

calcinées obtenues ont été fournies par « *Hydrométal S.A* » : société de recyclage de batteries sise en Belgique ;

- En second lieu, les cellules calcinées (voir Figure 15) ont été assujetties à un traitement mécanique où celles-ci furent déchiquetées à l'aide d'un broyeur à cisaillement implanté chez « *Comet Treatments* », groupe industriel belge, évoluant dans le business de métaux ferreux et non-ferreux et de leurs dérivés (Groupe Comète, 2022). Cette étape a pour but de libérer les éléments d'intérêts des électrodes ;
- Enfin, les cellules, calcinées et réduites en taille, ont subi un criblage par le biais d'un tamis à ouvertures de 500 microns. La fraction de masse, issue du tamisage, inférieure à **500 microns** et labelisée **CIK3103BM1**, est celle qui constitue la Black Mass LFP étudiée dans ce travail.



**Figure 15 : Cellules de batteries LFP en fin de vie après calcination (Celibashi, 2022)**

#### 4.1.2. Visualisation macroscopique

La Black Mass LFP, investiguée dans ce travail, est une poudre noire possédant une répartition granulométrique non uniforme (voir Figure 16). Elle est composée de feuilles d'aluminium (Figure 16, cercles verts), de feuilles de cuivre (Figure 16, cercle rouge), de fils de cuivre (Figure 16, cercle jaune), de matériaux polymériques et d'autres éléments métalliques. La présence de tailles de particules supérieures à 500 microns est sûrement liée aux limites de la technique de séparation par tamisage. En effet, malgré que le tamisage soit une méthode permettant de séparer de grandes quantités d'échantillons (Merkus, 2009), selon Hart et al. (2010), cette technique est incapable de différencier et ségréguer de manière fiable les particules aciculaires (en forme d'aiguille, tels que les fils de cuivre) ou lamellaires (en forme de plaque, telles que les feuilles d'aluminium et de cuivre).



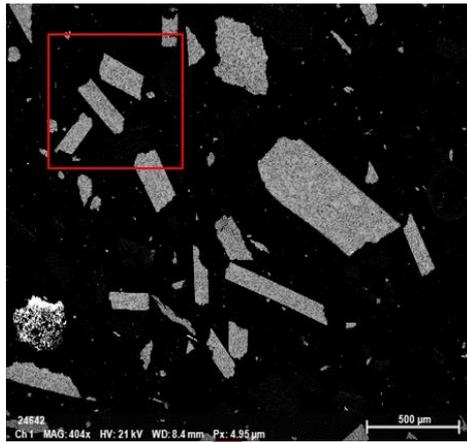
**Figure 16 : Visualisation macroscopique de la Black Mass LFP**

#### 4.1.3. Visualisation microscopique

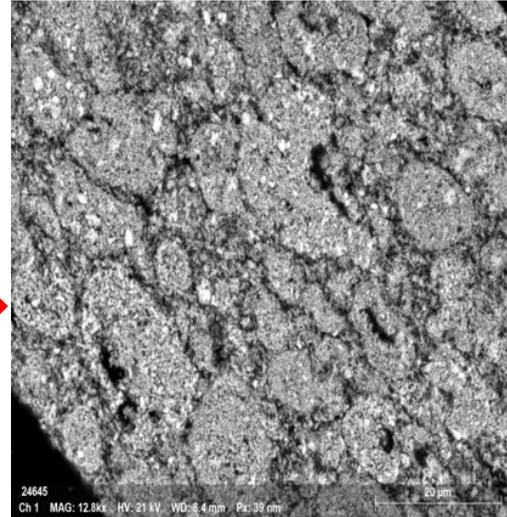
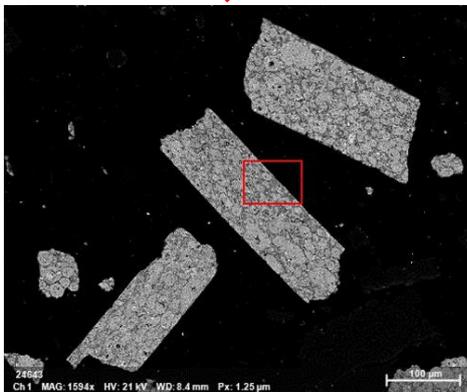
La morphologie et le degré de libération des éléments d'intérêts peuvent fortement impacter la récupération de ces derniers durant le processus de traitement de la Black Mass par hydrométallurgie. Il s'avère donc important de prendre connaissance de ces paramètres influents. A cet effet, des images MEB (Microscopie Electronique à Balayage, ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais), fournies par Celibashi (2022), sont analysées.

La Figure 17 montre que les matériaux actifs sont en majeure partie libérés de la feuille d'aluminium sur laquelle ils sont collés dans la configuration générale d'une cellule de batterie LFP. Quant à la morphologie de la matière active, elle semble avoir été conservée malgré les traitements thermique et mécanique opérés. Les teneurs en Fe, P et O ont pu être quantifiées (voir le tableau sur la Figure 17) en couplant le MEB à la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (ou EDS/EDXS en anglais pour Energy Dispersive X-ray Spectroscopy). La technique SEM-EDS ne permet pas de détecter le lithium, toutefois, les compositions en Fe, P et O obtenues sont proches de la stœchiométrie LFP théorique ( $\text{Li}_{0.94}\text{FePO}_{3.84}$ ).

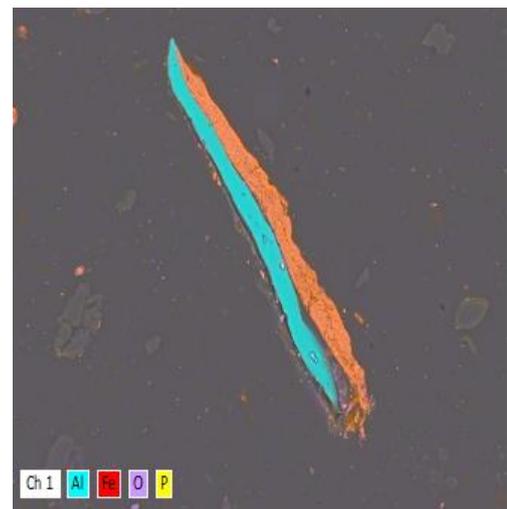
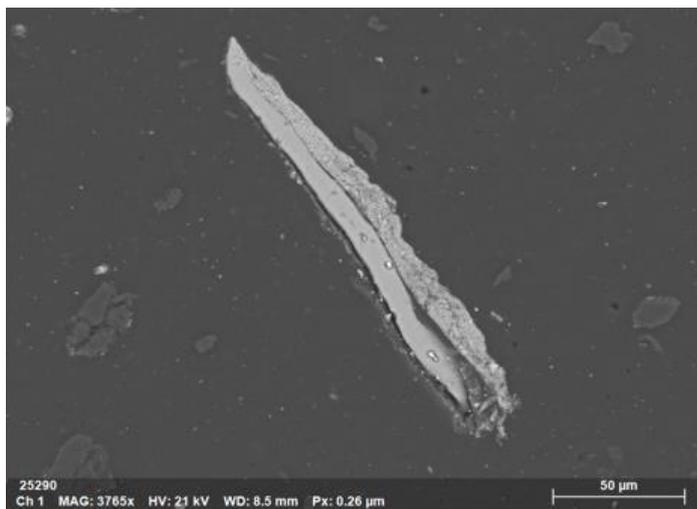
Contrairement à la Figure 17, la Figure 18 illustre un fragment de matière active non-libérée de l'aluminium. En effet, on observe sur la Figure 18 que matériaux actifs sont liés à la feuille d'aluminium. Un traitement thermique non effectif pourrait expliquer la présence de certaines fractions massiques LFP non-libérées. En effet, la Black Mass a été calcinée à une température d'environ 600°C. Or, Wang et al. (2017) et Liang et al. (2012) ont préconisé que les températures de dégradation du PVDF et de l'Al sont : 400°C et 650°C, respectivement. Il pourrait donc être supposé que la température appliquée, lors de la calcination de la Black Mass, n'était pas suffisante pour dégrader suffisamment l'Al de façon efficace.



Oxygen	Phosphorus	Iron
29.73	22.57	47.7
35.65	20.22	44.13
38.43	19.97	41.59
39.39	18.92	41.69
37.29	19.92	42.79



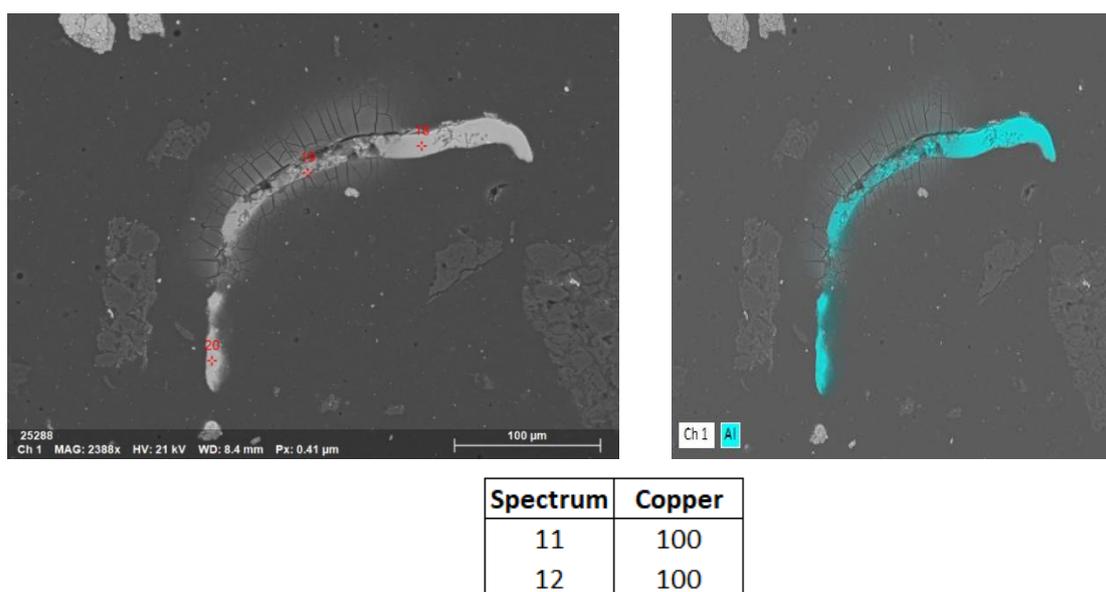
**Figure 17 : Matériaux actifs totalement libérés et leur composition**



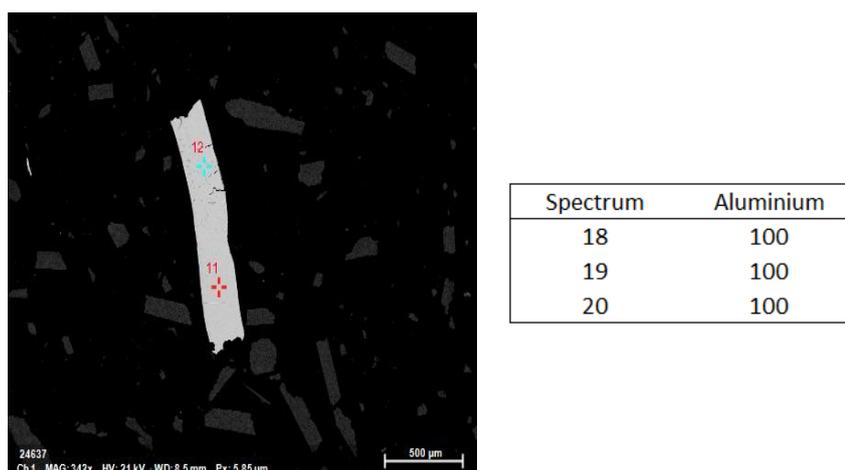
**Figure 18 : Matériaux cathodiques LFP-Al non-libérés**

Par ailleurs, les analyses MEB ont également révélé la présence de particules métalliques Al et Cu dont le degré de libération atteignait 100% (voir Figure 19 et Figure 20, respectivement). Il s'agit sûrement de feuilles métalliques Al et Cu (feuilles provenant des électrodes) similaires à

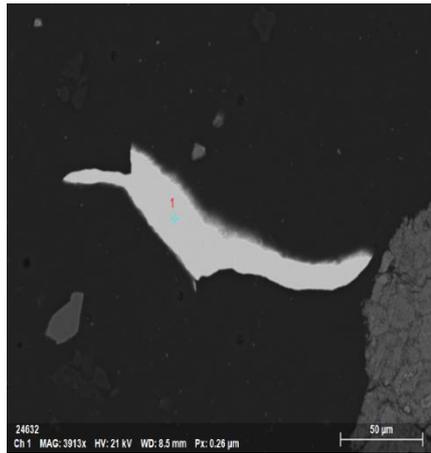
celles qui ont été macroscopiquement observées en Figure 16. Cependant, le cuivre n'est pas tout le temps libéré à 100%. En effet, la Figure 21 fait état d'une particule de Cu (99.36%) contaminée par une faible teneur en Fe (0.64%). La présence de Fe peut être liée au traitement thermique subi par la Black Mass (ennoyage potentiel de Fe dans la particule Cu ou une infime fraction de Fe sur le métal Cu). En outre, le cuivre métallique, observé en Figure 21, ne possède pas la même morphologie que celui que l'on retrouve au niveau de l'anode (voir Figure 20) : il y a donc désintégration de la structure initiale. La Figure 22 indique la présence de graphite sous une forme totalement libérée dans la Black Mass. Le bruit de fond vert qui y est observé est dû à la résine dopée en carbone noir.



**Figure 19 : Particule métallique Al libérée à 100%**

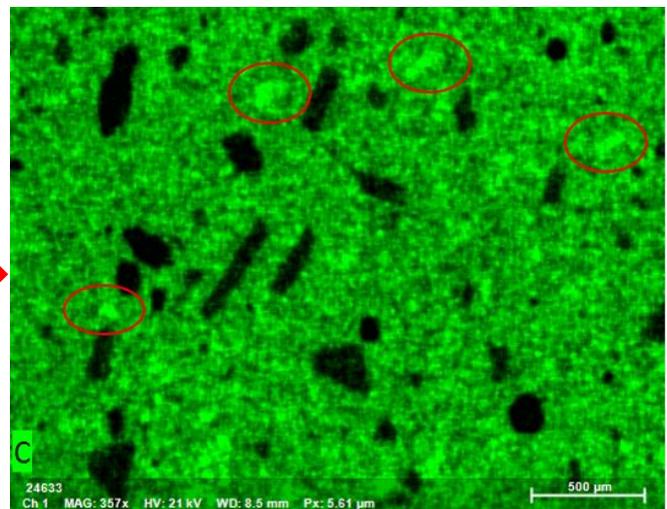
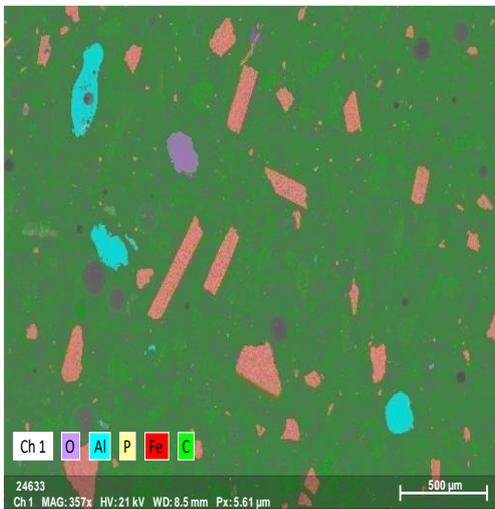


**Figure 20 : Particule métallique Cu libérée à 100%**



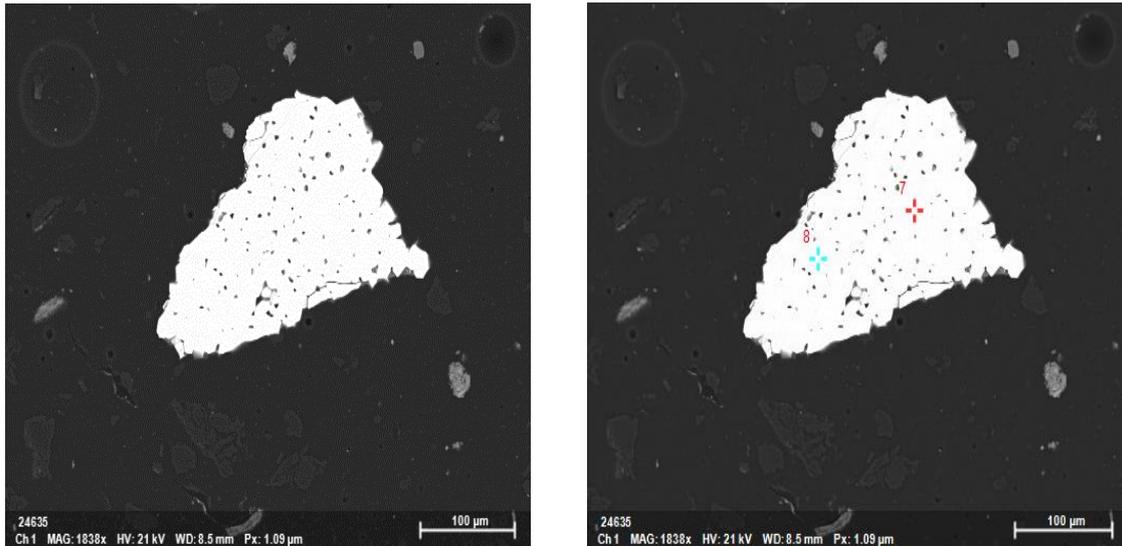
Spectre	Iron	Copper
1	0.64	99.36

**Figure 21 : Cu métallique avec faible présence de Fe**



**Figure 22 : Graphite libéré à 100% (particules plus brillantes en cercles rouges)**

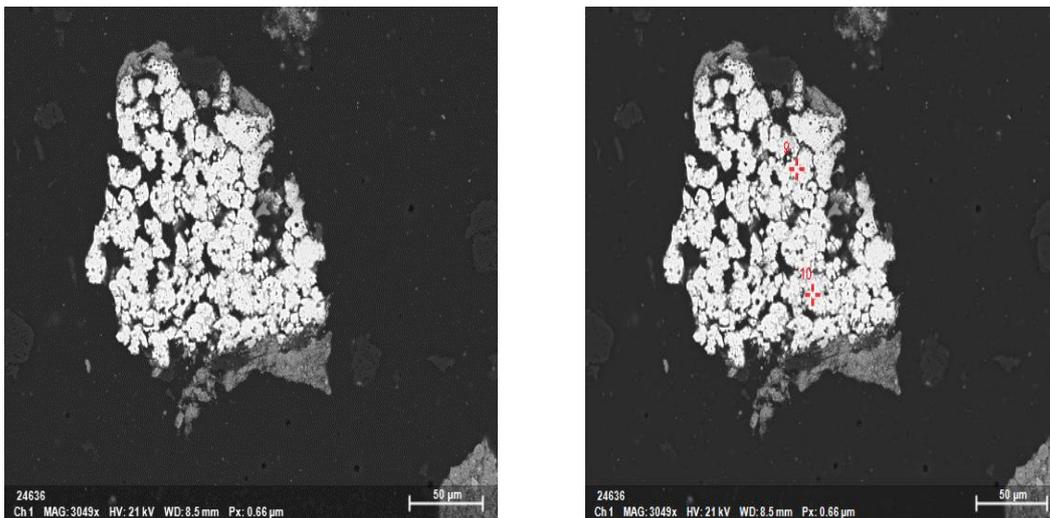
La Black Mass est également composée de nouvelles phases en présence d'impuretés telles que Na, Mn et Zn (Figure 23). Dans notre cas d'étude, les éléments, non-constitutifs des matériaux actifs, ont la connotation d'impuretés car, en général, ils ne sont pas valorisés dans les processus de recyclage des batteries LFP en fin de vie. Lesdites impuretés peuvent potentiellement provenir d'une contamination durant les manipulations et la production de la BM. D'une part, malgré l'absence du phosphore, le spectre EDS indique la présence de matériaux actifs à travers les fortes concentrations en fer et en oxygène, (voir Figure 23). L'absence du phosphore est une indication de la destruction de la liaison solide qui existe entre Fe et PO<sub>4</sub>, ce qui pourrait conduire à préconiser qu'il y a eu transformation morphologique de la matière active. D'autre part, les impuretés présentes pourraient avoir formé de nouvelles phases avec le fer suite à une fusion à haute température. Selon China et al. (2020), les batteries LFP, au cours de leur fabrication, sont dopées au Mn<sup>2+</sup> pour assurer une excellente performance électrochimique et contribuer à une meilleure stabilité thermique, d'où la source éventuelle du manganèse observé.



Spectrum	Oxygen	Sodium	Aluminium	Manganese	Iron	Zinc
7	21.74		0.33	12.53	53.4	12.01
8	20.66	5.37		11.88	50.79	11.3

**Figure 23 : Formation probable de nouvelles phases avec des impuretés (Na, Mn et Zn) en l'absence de P**

Contrairement à la Figure 23, la Figure 24 indique la présence du phosphore. Par conséquent, l'on peut supposer qu'ici, la morphologie LFP est plus ou moins conservée. On retrouve une faible concentration en aluminium comme en Figure 23. Etant donné que l'oxygène est présent, l'hypothèse que les particules d'Al aient été oxydées, fondues et recristallisées avec la matière active LFP est plausible. Les concentrations des impuretés Ca, Mn et Ti sont très peu significatives, leur présence dans les nouvelles phases est donc négligeable, contrairement à la Figure 23.



Spectrum	Oxygen	Aluminium	Phosphorus	Calcium	Titanium	Manganese	Iron
9	27.61	6.3	3.25	0.66	0.2	0.2	61.78
10	24.91	4.2	0.22			0.29	70.38

**Figure 24 : Formation probable de nouvelles phases avec des impuretés (Ca, Mn et Ti) en présence de P**

#### 4.1.4. Composition chimique

Une série d'analyses de tête (Tableaux 9 à 11) a été réalisée sur la Black Mass LFP afin d'appréhender la prépondérance des éléments d'intérêts et des impuretés en présence. Les compositions chimiques obtenues confirment la présence des éléments observés via les images MEB, à l'exception du graphite qui n'est pas détectable par les méthodes d'analyse utilisées.

Dans un premier temps, une méthode semi-quantitative rapide a été utilisée pour caractériser chimiquement la Black Mass. Il s'agit de la spectrométrie de fluorescence des rayons X (SFX ou FX, ou en anglais XRF pour X-Ray Fluorescence) qui a fourni les pourcentages en éléments d'intérêts suivants : 0.76% d'aluminium, 3.61% de cuivre, 21.1% de fer et 7.58% de phosphore (voir Tableau 9). En ce qui concerne le lithium, il n'est pas détectable par fluorescence X. Par ailleurs, les éléments mineurs et en traces contenus dans la Black Mass peuvent être consultés en Tableau 9.

**Tableau 9 : Analyse chimique de la Black Mass par fluorescence X**

Fe	P	Cu	Si	Al	S	Er
21,1 %	7,58 %	3,61 %	1,87 %	0,755 %	0,272 %	0,127 %
Ca	Mn	Ba	Zn	Cr	Ni	Mg
0,103 %	315 PPM	262 PPM	199 PPM	189 PPM	169 PPM	169 PPM
Cl	Ti	Pb	K	Ce	V	Ag
139 PPM	120 PPM	106 PPM	92,8 PPM	58,5 PPM	54,9 PPM	45,4 PPM
Br	Sr	Zr	As	Na	Sum	Tb
38,8 PPM	17,7 PPM	13,3 PPM	2,50 PPM	0,00000 %	100 %	0,0 PPM

Dans un second temps, étant donné les limites de la technique d'analyse chimique par fluorescence X, des méthodes d'analyses directes plus précises ont été adoptées. Il s'agit de :

- La méthode utilisée au sein du département GeMMe (Génie Minéral, Matériaux et Environnement) de l'Université de Liège (ULI ou ULG) : Digestion micro-ondes + spectrométrie à plasma à couplage inductif (ou ICP-OES en anglais pour Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectroscopy).
- La méthode utilisée au Centre Terre et Pierre (CTP) : Fusion alcaline + ICP-OES. Le CTP est un centre de recherche agréé sis à Tournai (Belgique).

Les compositions chimiques obtenues via les deux méthodes d'analyse directe figurent en Tableau 10. Il est possible de constater que les résultats divergent. Toutefois, la méthode CTP semble être plus tangible car, le total des teneurs obtenu avoisine 100%.

Par ailleurs, lorsqu'on compare les trois techniques d'analyse chimique (XRF, ULI et CTP), l'on s'aperçoit que seul l'aluminium garde une teneur sensiblement constante (environ 0.76%).

**Tableau 10 : Analyses directes des éléments principaux de la Black Mass LFP**

Analyses directes	Black Mass LFP - Composition chimique							Calcul stœchiométrique	Total (%)
	Al (%)	Cu (%)	F (%)	Fe (%)	Li (%)	P (%)	COT (%)	O (%)	
ULI - GeMMe CTP	0.75%	2.92%	-	15.77%	1.90%	5.07%	-	-	96.25%
	0.76%	1.05%	2.81%	17.80%	2.54%	10.20%	40.70%	20.39%	

En troisième lieu, un test de spéciation a été réalisé par la méthode Mössbauer dans l'optique de prendre connaissance de l'état de valence du fer contenu dans la Black Mass. En effet, comme l'ont démontré Li et al. (2017) dans leurs travaux, l'état de valence joue un rôle prépondérant dans la récupération du fer à partir des batteries LFP usagées. Au terme dudit test, 74% de fer ferreux ( $Fe^{2+}$ ) et 26% de fer ferrique ( $Fe^{3+}$ ) ont été obtenus pour 100% de contenu en fer (voir Tableau 11).

**Tableau 11 : Spéciation  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  sur BM de tête par spectroscopie Mössbauer**

Fe (%)	$Fe^{2+}$ (%)	$Fe^{3+}$ (%)
100%	74%	26%

#### 4.1.5. Réactifs

Plusieurs réactifs ont été utilisés pour récupérer les éléments d'intérêt par les techniques de lixiviation, d'oxydation et de précipitation. Il s'agit de l'acide sulfurique 96% (1761.6 g/L  $H_2SO_4$ ), de l'acide phosphorique 85% (1453.5 g/L  $H_3PO_4$ ), du peroxyde d'hydrogène (30%  $H_2O_2$ ), de l'hydroxyde de sodium (1 mol/L NaOH) et du phosphate de sodium dodécahydraté (0.25 mol/L  $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ ).

## 4.2. Méthodes

La Black Mass est une matière à caractères poussiéreux et volatil. Par conséquent, les équipements de protection individuels requis et une hotte ont été employés lors de toutes les manipulations opérées. En effet, les particules fines de la Black Mass peuvent constituer un danger pour la santé humaine lorsque ces dernières sont inhalées, ingérées ou quand celles-ci entrent en contact avec la peau ou les yeux. Il convient donc d'adopter toutes les mesures préventives nécessaires pour pallier, le plus possible, aux risques liés à la santé humaine.

### 4.2.1. Échantillonnage

Le processus de préparation d'échantillons représentatifs d'une population donnée (matière que l'on souhaite caractériser) peut être défini comme étant un échantillonnage. Il constitue une étape indispensable préalable à toute expérimentation visant à estimer les propriétés intrinsèques d'une matière donnée. En effet, un échantillonnage, mal ordonnancé, conduit à un biais systématique dans les estimations opérées.

Dans notre cas d'étude, en premier lieu, un diviseur à rifles a été utilisé pour préparer des échantillons de 150 g à partir d'une masse initiale d'environ 9.2 Kg de Black Mass LFP. Généralement, la technique de division à rifles est subséquente au quartage. Toutefois, étant

donné que la masse initiale de la population étudiée n'était pas conséquente, il a été décidé de procéder directement à une division à rifles.

Par ailleurs, le quartage et la division rotative ont été adoptées tout au long des travaux expérimentaux, subséquemment à la division à rifles, pour des fins de réajustement des échantillons afin d'obtenir les masses désirées.

#### 4.2.1.1. Diviseur à rifles

Le processus d'échantillonnage à l'aide du diviseur à rifles (consultable en Figure 25) est assez simple et rapide. La matière est versée uniformément le long du bac d'alimentation de sorte que toutes les ouvertures reçoivent une quantité égale de matériaux dans un flux régulier. Lorsque la totalité de la matière est versée dans le diviseur à rifles, le bac d'alimentation est secoué dans le sens de la longueur, d'un côté à l'autre, pour récupérer les fractions de matériaux restantes au niveau des ouvertures. Ensuite, l'un ou les deux bacs de récupération, dans lesquels les matériaux ont été divisés, sont remplacés par un ou deux bac(s) vide(s). Le processus est répété de la même manière que précédemment, en vidant le contenu de l'un des deux bacs (contenant les matériaux divisés) dans le diviseur à rifles (équipé maintenant d'un ou de deux bacs vides). Cette procédure est répétée jusqu'à ce que la quantité d'échantillon requise soit atteinte (voir Figure 26).

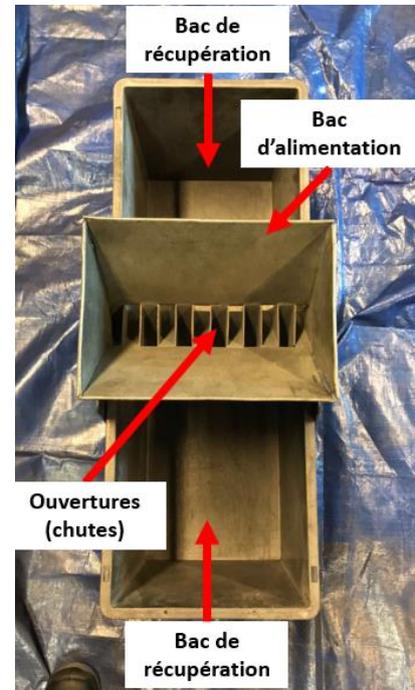


Figure 25 : Diviseur à rifles

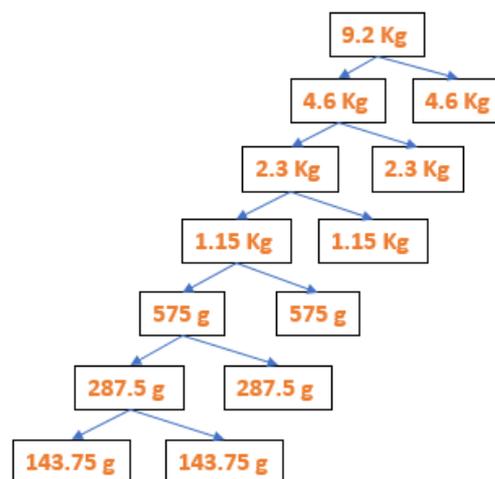
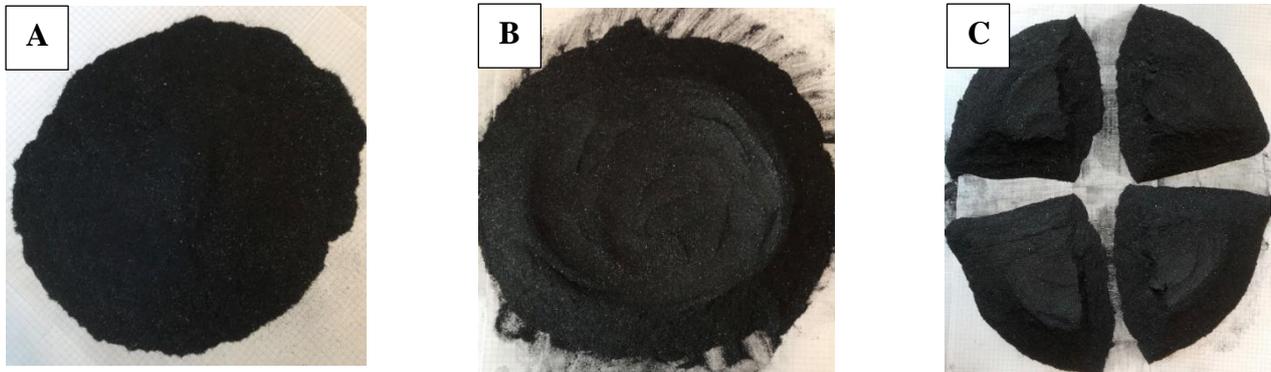


Figure 26 : Schéma de la division à rifles

#### 4.2.1.2. Quartage

Comme susmentionné, la méthode d'échantillonnage par quartage a été utilisée pour réajuster les quantités d'échantillons obtenues à partir de la division à rifles, afin d'atteindre les masses expérimentales désirées. La technique du quartage consiste, en un premier temps, à homogénéiser puis à former un tas sous forme de cône avec la population étudiée (voir Figure

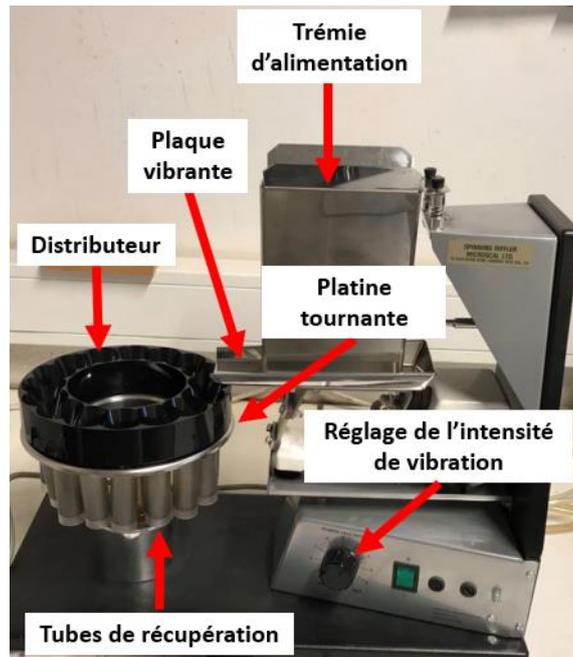
27.A). Ensuite, le tas, en forme de cône, est aplati à partir du sommet, en exerçant un mouvement circulaire uniforme (voir Figure 27.B). Troisièmement, la matière aplatie est séparée en quatre parts égales (voir Figure 27.C) : on obtient donc quatre sous-échantillons plus ou moins équivalents (en taille et en contenu). Enfin, deux sous-échantillons opposés diagonalement sont écartés et les deux autres sont maintenus pour la répétition de la procédure. Le quartage est répété jusqu'à ce que les quantités de matières désirées soient obtenues.



**Figure 27 : Méthode de quartage (A : formation du tas sous forme de cône, B : Aplatissement du tas conique et C : Séparation du tas aplati en quatre parts égales)**

#### **4.2.1.3. Diviseur rotatif**

Le diviseur rotatif (Figure 28) est souvent utilisé lorsque la population que l'on souhaite caractériser est sous forme de poudres telle que la Black Mass LFP dans notre cas d'étude. Cette technique permet d'obtenir des échantillons représentatifs de petites quantités, d'où son utilisation pour atteindre les masses expérimentales requises par réajustement des quantités d'échantillons obtenues via la division à rifles. Tout d'abord, l'intensité de vibration de la plaque vibrante est mise au point via un bouton de réglage (voir Figure 28). Ensuite, la matière est versée dans la trémie d'alimentation. Les mouvements de vibration de la plaque vibrante, sous-jacente à la trémie d'alimentation, font tombés les matériaux sur un distributeur. La matière est ainsi distribuée uniformément dans les tubes de récupération grâce à un mouvement de rotation assuré par la platine tournante. La vitesse de la platine tournante est constante et spécifique à l'appareil utilisé (Spinning Riffler Microscal dans notre cas).



**Figure 28 : Diviseur rotatif**

#### 4.2.2. Réduction en taille

L'implémentation des méthodes d'analyse telles que la fluorescence X, la spectrométrie à plasma à couplage inductif, etc., nécessite comme entrée, des matériaux possédant une taille de particules inférieure à 212 microns (au minimum). Par conséquent, tout au long des travaux expérimentaux, les matériaux ont été réduits en taille avant de les mettre en analyses chimiques ou physiques. Pour ce faire, des mortiers et pilons (voir Figure 29) ont été combinés à des tamis de 212 microns et de 150 microns.



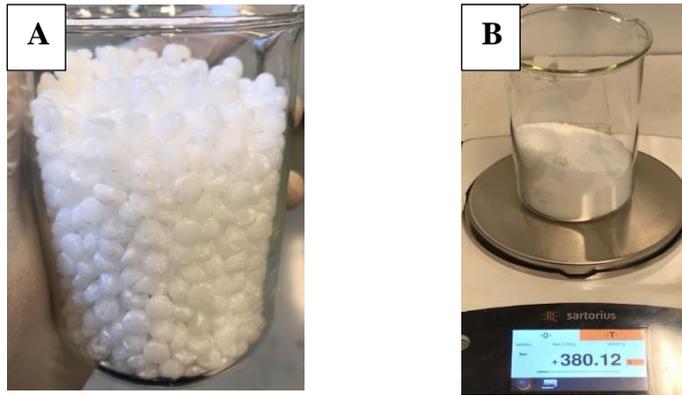
**Figure 29 : Mortiers et pilons**

#### 4.2.3. Préparation des réactifs

Durant les expérimentations, le choix s'est porté sur une utilisation des réactifs sous leur forme liquide. Par conséquent, une dissolution dans de l'eau déionisée a été opérée pour dissoudre des pellets de NaOH (voir Figure 30.A) et des cristaux de  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (voir Figure 30.B) afin d'obtenir des solutions liquides. Avant l'étape de dissolution, les masses de réactifs requises pour obtenir des solutions de 1 mol/L ont été calculées de la façon suivante :

$$n = \frac{m}{MM} \Rightarrow m_{(g)} = 1 \left( \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) \times MM \left( \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) \quad (13)$$

avec  $n$  : la molarité désirée (1 mol/L) ;  $m$  : la masse de réactif requise et  $MM$  : la masse molaire du réactif ( $MM_{\text{NaOH}} = 39.997 \text{ g/mol}$  et  $MM_{\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}} = 380.12 \text{ g/mol}$ ).



**Figure 30 : Pellets de NaOH (A) et cristaux de  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (B)**

Une fois les masses requises obtenues, celles-ci ont été prélevées et ajoutées dans 1 L d'eau déionisée. La solution a été homogénéisée par agitation à l'aide d'une spatule. Dans le cas du phosphate de sodium dodécahydraté, 1 L d'eau déionisée n'était pas suffisante pour dissoudre les 380.12 g requises car, le seuil de solubilité est de 110 g/L. Par conséquent, un volume d'eau supplémentaire de 3 L a été ajouté au mélange (1 L d'eau + 380.12 g de  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) pour atteindre l'état de dissolution totale. Une solution d'environ 0.25 mol/L de phosphate de sodium fut ainsi obtenue.

Par ailleurs, les autres réactifs (voir Figure 31) étaient déjà sous forme liquide et les concentrations de l'acide sulfurique et de l'acide phosphorique, en grammes par litre, ont été déterminées comme suit :

$$[\ ] \frac{g}{l} = [\ ] \frac{g}{cm^3} \times 10 \times \text{Taux de concentration} \quad (14)$$

avec [ ] : la concentration de la solution ( $[\ ]_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1.835 \frac{g}{cm^3}$  et  $[\ ]_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 1.71 \frac{g}{cm^3}$ ). Les taux de concentration étaient de 96 pour  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et 85 pour  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .



**Figure 31 : Acide sulfurique 96% (A), acide phosphorique 85% (B) et peroxyde d'hydrogène 30% (C)**

#### 4.2.4. Caractérisation

La caractérisation constitue une étape fondamentale et incontournable dans la conception d'un procédé chimique visant à récupérer des éléments économiquement intéressants à partir d'une matière donnée. Dans l'optique d'analyser la composition et le comportement (réactivité, temps de résidence optimal, ...) de la Black Mass LFP, différentes méthodes de caractérisation physiques, chimiques et physico-chimiques ont été employées tout au long des travaux pratiques. Ces dernières ont permis de mesurer l'efficacité des diverses hypothèses expérimentales formulées.

##### 4.2.4.1. Caractérisation physique

###### 4.2.4.1.1. Visualisation macroscopique

Avant toute manipulation expérimentale sur la Black Mass LFP, celle-ci fut examinée à l'œil nu afin d'avoir une idée sur sa distribution granulométrique, mais aussi d'examiner la présence d'éventuels corps étrangers. Pour ce faire, une masse quartée d'environ 4.6 Kg fut étalée sur un plateau, sous hotte, pour des fins d'inspection visuelle.

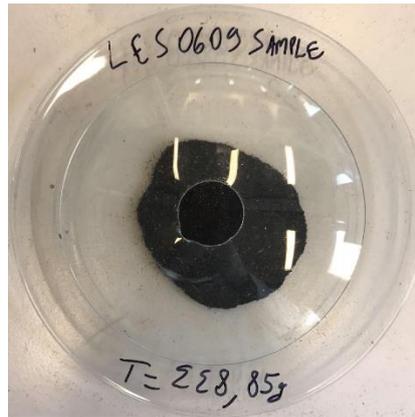
###### 4.2.4.1.2. Densité apparente Vs. Densité réelle

Des tests ont été effectués dans le but de prendre connaissance de la densité apparente et de la densité réelle de la Black Mass LFP. La densité apparente, généralement exprimée en  $\text{g/cm}^3$ , peut être définie comme étant le rapport entre la masse d'une matière donnée et le volume qu'occupe les particules de cette matière-là. Par conséquent, une masse d'environ 150 g de Black Mass quartée a été introduite dans une éprouvette de 250 mL pour estimer la densité apparente de cette dernière. La procédure a été répétée une deuxième fois, en utilisant cette fois-ci une masse de 50 g de Black Mass, pour des fins de comparaison et de reproductibilité. La densité apparente donne une idée sur le degré de compaction (ou encore la porosité) du matériau étudié.

Quant à la densité réelle, elle est également exprimée en  $\text{g/cm}^3$  de façon générale. Elle représente le rapport entre une masse de matière donnée, qui est immergée dans un certain volume d'eau, et le volume du mélange (matière + eau). Ceci étant, un volume de 300 mL d'eau déionisée a été mélangé à 50 g de Black Mass dans une éprouvette de 500 mL, et le volume du mélange a été reporté pour estimer la densité réelle. Par ailleurs, la densité apparente et la densité réelle sont deux paramètres physiques utiles qui peuvent aider à optimiser le transport ou le stockage, mais aussi à caractériser le comportement à la lixiviation d'un matériau donné.

###### 4.2.4.1.3. Test de séchage

Dans l'optique de déterminer le taux d'humidité résiduel de la Black Mass, un test de séchage a été effectué à  $105^\circ\text{C}$ , dans un four, pendant 2h. La quantité de matière séchée était de 31.76 g. Cette dernière fut placée sur un verre de montre « plein », puis recouverte d'un autre verre de montre « troué », afin d'éviter une perte de matière par volatilisation et d'assurer l'effectivité du test de séchage (voir Figure 32).



**Figure 32 : Echantillon séché à 105°C pendant 2h**

#### 4.2.4.1.4. Spectrométrie de fluorescence des rayons X (SFX)

La fluorescence X est une méthode d'analyse physique, semi-quantitative, rapide et non-destructive, exigeant en général une préparation d'échantillon limitée. Par conséquent, cette technique a été adoptée, en premier lieu, pour déterminer les éléments en présence dans la Black Mass. Par contre, il est utile de souligner que la fluorescence X ne permet pas de détecter les halogénures, O, C et les éléments légers tels que le lithium par exemple. La phase de préparation d'échantillon se déroule comme suit : une masse de 4.5 g de Black Mass est mélangée à 0.5 g de cire pour former des pastilles (pellets en anglais). Les pastilles sont obtenues en exerçant une charge de 12 t sur le mélange (Black Mass – Cire) à l'aide d'une presse. Les pastilles, ainsi confectionnées, sont placées dans l'analyseur SFX S8 Tiger de chez Bruker (voir Figure 33) afin d'analyser leur contenu.

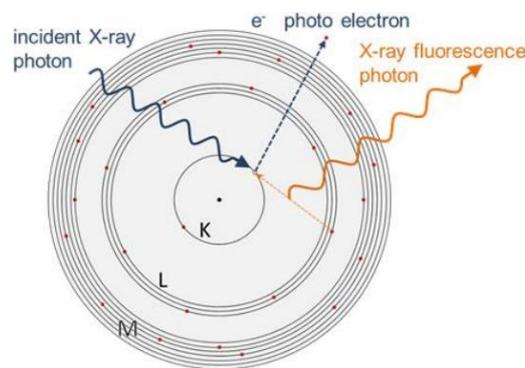


**Figure 33 : Analyseur SFX S8 Tiger**

La technique de fluorescence X consiste à bombarder l'échantillon avec un flux de photons X d'énergie suffisante, à la suite duquel bombardement, il y a émission de rayons X caractéristiques des éléments constitutifs de l'échantillon (voir Figure 34). En effet, lorsqu'on irradie un échantillon par un faisceau de photons X avec une énergie suffisante, cela peut provoquer l'expulsion d'un électron de sa couche orbitale au niveau de l'atome. Cette expulsion produit un trou vide à l'endroit d'une couche orbitale (par exemple au niveau de la couche K sur la Figure 34), mettant l'atome dans un état excité instable avec une énergie supérieure

qu'initialement. Le trou, généré au niveau de la couche orbitale K, est dénommé vacance initiale. Un électron est transféré à partir d'une orbitale supérieure (couche L sur la Figure 34) pour combler la vacance initiale car, l'atome veut toujours restaurer sa configuration de départ. Un électron issu de la couche L possède une énergie supérieure à celui provenant de la couche K. Par conséquent, lorsque l'électron issu de la couche L est transféré vers la couche K, le surplus d'énergie est émis comme un photon de rayons X. [Brouwer (2010) ; Bruker (2020)].

L'énergie des rayons X émis est proportionnelle à la différence d'énergie entre la couche comportant le trou initial et l'énergie de l'électron qui remplit ce trou (dans notre exemple, la différence entre l'énergie de la couche K et de la couche L). Chaque atome possède ses niveaux d'énergie spécifiques, le rayonnement émis est donc caractéristique de cet atome. Un atome émet plus d'une seule énergie car, différents trous peuvent être générés et différents électrons peuvent les remplir. L'ensemble des raies émises est ainsi caractéristique d'un élément donné et peut être considéré comme son empreinte digitale. (Brouwer, 2010).



**Figure 34 : Schéma explicatif du phénomène de la fluorescence X (Bruker, 2020)**

L'analyse des raies caractéristiques émises peut être effectuée par deux spectromètres distincts (Hasna, 2020) :

- L'un utilise les phénomènes de diffraction des rayons X produits par les systèmes cristallins en présence dans l'échantillon (Spectromètre de fluorescence X à dispersion de longueurs d'ondes, en anglais WD-XRF pour Wavelength Dispersion X-Ray Fluorescence Spectrometer) ;
- L'autre use de certains capteurs sensibles à l'énergie des photons caractéristiques émis (Spectromètre de fluorescence X à dispersion d'énergie, en anglais ED-XRF pour Energy Dispersion X-Ray Fluorescence Spectrometer).

#### 4.2.4.1.5. Diffraction des rayons X (DRX)

La Diffraction des rayons X est une technique d'analyse physique qui permet d'acquérir des informations structurales sur un échantillon donné. Cette méthode a donc été employée dans ce travail pour confirmer ou infirmer la présence d'espèces minérales spécifiques. L'implémentation de la DRX n'est possible que sur des matières cristallisées (minéraux, métaux, ...).

Dans la technique de la DRX, l'échantillon est bombardé par un faisceau de rayons qui, lorsqu'il rencontre la structure cristalline, est diffracté dans des directions spécifiques dépendamment de la longueur d'onde des rayons X, mais aussi de l'orientation et des dimensions du réseau cristallin (Hatert, 2021). La mesure des angles et de l'intensité des rayons diffractés, par une

chambre de diffraction (quand l'appareil est photographique) ou par un diffractomètre (détecteur ou compteur de photons), permet d'obtenir les informations structurales telles que la densité et les dimensions de la maille cristalline, la position moyenne des atomes ainsi que leur nature, etc. (Hatert, 2021).

#### 4.2.4.1.6. Spectroscopie Mössbauer

La méthode Mössbauer est une technique spectroscopique ne s'appliquant qu'aux échantillons solides et à une gamme restreinte d'éléments chimiques. Toutefois, elle est très utilisée pour étudier le fer (isotope  $^{57}\text{Fe}$ ) : d'où son application dans ce travail pour la spéciation des éléments  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  contenus dans des échantillons solides.

La spectroscopie Mössbauer consiste à mesurer l'énergie de photons gamma émise via des phénomènes d'absorption résonante sans recul (effet Mössbauer) provoqués par un rayonnement gamma. En effet, le bombardement d'un échantillon solide, avec un faisceau de rayons gamma, provoque l'émission de photons (via des transitions énergétiques préalablement explicitées) qui peuvent être absorbés de façon résonante par l'échantillon si ce dernier contient le même isotope. Rudolf Mössbauer (créateur à l'origine de la méthode Mössbauer) démontra que ces phénomènes d'émission et d'absorption se produisaient, pour la plupart du temps, sans recul. La grande sensibilité de cette technique permet d'investiguer l'état d'oxydation des atomes de l'échantillon solide étudié (Gütlich, 2017).

#### 4.2.4.2. Caractérisation chimique

##### 4.2.4.2.1. Spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP-OES)

La spectrométrie à plasma à couplage inductif est l'une des techniques d'analyse chimique les plus communément utilisées pour déterminer les éléments en présence dans un échantillon (information qualitative) et leur concentration (information quantitative). De plus, cette méthode permet de doser la quasi-totalité des éléments chimiques de façon simultanée et précise : c'est pourquoi elle a été choisie comme technique d'analyse chimique principale durant tout le travail. En effet, cette technique a été employée pour analyser toutes les solutions et résidus issus de tests de lixiviation et d'oxydation/précipitation.

L'implémentation de l'ICP-OES requiert que les échantillons à analyser soient sous forme liquide. Par conséquent, une dissolution des métaux d'intérêt à partir des échantillons solides est nécessaire. Au laboratoire GeMMe de l'ULiège, les échantillons solides, dont la granulométrie est inférieure à 212 microns, subissent une digestion acide micro-ondes, tandis que ceux, ayant une granulométrie supérieure à cette taille-là, subissent simplement une digestion acide (ou encore attaque acide).

D'une part, la digestion acide micro-ondes consiste à dissoudre 0.1 g d'échantillon solide dans une matrice composée d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique (8 mL  $\text{HNO}_3$  + 2 mL  $\text{HCl}$ ) via le système de digestion micro-ondes de type MARS 6<sup>TM</sup> fabriqué par « CEM Corporation ». Cette procédure (comme toutes les méthodes de digestion) a pour but de transférer complètement les analytes (éléments d'intérêt contenus dans l'échantillon solide) dans la solution d'acide forte par décomposition de la matrice solide, tout en évitant d'éventuelles pertes et contaminations (Kasar et al., 2020). L'augmentation de la température et de la pression dans les récipients de digestion, par irradiation micro-ondes, entraîne une augmentation de la dissolution des analytes (CEM Corporation, 2018).

D'autre part, concernant la digestion via attaque acide, une matrice d'acides (13 mL HCl 37% et 7 mL HNO<sub>3</sub> 65%) est ajoutée à 0.2-8 g d'échantillon (les volumes d'acides sont adaptés aux grammages des échantillons), puis le mélange est chauffé à 200°C pendant 2h. Ensuite, une solution de 10 mL HNO<sub>3</sub> 65% est introduite, puis le mélange total est porté à ébullition. Une fois que la pulpe obtenue a refroidi à température ambiante, cette dernière est filtrée sous-vide. Après filtration, la solution résultante est diluée 20 fois à l'aide d'une matrice d'eau déionisée et d'une solution HNO<sub>3</sub> 2%.

Par ailleurs, au Centre Terre et Pierre, la technique de digestion utilisée est la fusion alcaline. Dans un premier temps, une infime quantité d'échantillon (0.1 g en général) est vigoureusement mélangé avec une matrice alcaline (sous forme solide). En second lieu, le mélange obtenu est assujéti à un traitement thermique à très haute température (aux alentours de 1100°C) jusqu'à l'atteinte de l'état de fonte. Troisièmement, la masse fondue est trempée dans une matrice d'acide concentré et d'eau, et le tout est mélangé pendant un certain temps pour permettre la dissolution des analytes. Enfin, la mixture est filtrée, puis la partie liquide est récupérée pour des fins d'analyses élémentaires à l'ICP-OES (Chand et al., 2013).

La technique de l'ICP-OES consiste à ioniser (ou encore vaporiser) les échantillons liquides en introduisant ces derniers dans un plasma d'argon (chauffé à environ 6000 K). Ceci provoque la transformation des atomes de la matière en ions excités. Les concentrations élémentaires sont alors obtenues en mesurant les radiations caractéristiques émises lorsque les ions excités se désintègrent à des états énergétiques inférieurs (transitions énergétiques au niveau des couches électroniques des atomes) (Boss et al., 2004).

#### 4.2.4.2.2. Analyse de Carbone Organique Total (COT)

Dans le but principal d'estimer la teneur en graphite de la Black Mass étudiée, une analyse de Carbone Organique Total a été réalisée. Toutefois, l'analyse COT permet également de déduire les teneurs en carbone organique et inorganique. La procédure générale est la suivante :

- Tout d'abord, les échantillons sont pesés et placés dans des creusets pour leur préparation ;
- En second lieu, ils sont acidifiés en utilisant un ratio de H<sub>2</sub>O:HCl = 3:1 jusqu'à ce que les effervescences s'estompent ;
- Troisièmement, les échantillons sont laissés à sécher, puis ces derniers sont chargés dans des carrousels ;
- Enfin, ils sont brûlés dans un four (analyseur LECO), puis convertis en dioxyde de carbone. L'analyseur LECO est équipé d'une cellule de détection infrarouge non-dispersive qui quantifie la teneur en CO<sub>2</sub> et convertit la mesure en un poids d'échantillon sec de % COT.

#### 4.2.4.2.3. Estimation de la teneur en oxygène

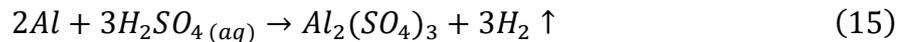
La teneur en oxygène a été estimée par calculs stœchiométriques sur la base de la molécule LiFePO<sub>4</sub>. Normalement dans LiFePO<sub>4</sub>,  $n_O = 4 \times n_{Fe} = 4 \times n_P$ , où  $n$  représente le nombre de moles. Etant donné que P peut être aussi présent dans l'électrolyte, c'est le nombre de moles de Fe qui fut utilisé pour calculer celui de O via la formule de l'éq. (13). Une fois le nombre de moles de O déterminé, ce dernier fut divisé par 100 pour obtenir le pourcentage massique de O dans 100g de Blass Mass.

#### 4.2.5. Traitement de la Black Mass par voie hydrométallurgique

La Black Mass LFP a été traitée en deux étapes successives : lixiviation acide et oxydation/précipitation. L'étape de la lixiviation acide a consisté à dissoudre les éléments d'intérêt, le plus efficacement possible, à l'aide d'acide sulfurique et/ou d'acide phosphorique. Subséquemment, la technique d'oxydation/précipitation fut employée pour récupérer sélectivement les différents éléments d'intérêt mis en solution.

##### 4.2.5.1. Lixiviation acide

Tout d'abord, des calculs stœchiométriques visant à déterminer la quantité d'acide requise ont été menés sur la base des équations 11 et 12. Dans le cas de la lixiviation à l'acide sulfurique, la consommation de l'aluminium a également été considérée dans les calculs stœchiométriques. L'équation bilan de la réaction, fournie par Lou et al. (2021), est la suivante :



Une fois que la quantité d'acide requise était connue, les masses liquides et solides étaient calculées comme suit :

$$wt(\%) = \frac{m_s(g)}{m_L(g) + m_s(g)} \quad (16)$$

où : wt(%) représente le pourcentage solide désiré,  $m_s$  la masse des solides (Black Mass) et la masse des liquides (eau + acide).

Le procédé expérimental, en lui-même, a consisté, dans un premier temps, à ajouter l'acide à l'eau dans un bécher (voir Figure 35). Etant donné que la réaction entre l'eau et l'acide peut être très exothermique, les ajouts étaient délicatement opérés. En second lieu, la Black Mass est ajoutée à la matrice eau-acide dans un réacteur double enveloppe de 2L sous une agitation mécanique continue (agitateur IKA EUROSTAR 40). Ledit réacteur était équipé d'un dispositif de chauffage à eau et d'un tuyau d'évacuation des gaz relié à une hotte (voir Figure 35). Le dispositif de chauffage avait pour but d'étudier l'influence de la température sur les rendements de lixiviation et le tuyau permettait de recueillir le gaz  $H_2$  qui se dégage lors de la réaction entre l'aluminium et l'acide sulfurique (voir eq. (15)). Au terme de la lixiviation acide, la pulpe, contenue dans le réacteur, est filtrée sous-vide : la PLS et les résidus de lixiviation étaient ainsi obtenus. Ensuite, les résidus de lixiviation étaient lavés à l'eau déionisée (ou à l'eau acidifiée dans certains cas) et une solution de lavage était récupérée via une seconde filtration sous-vide. Enfin, après l'étape de lavage, les résidus de lixiviation étaient séchés au four à environ  $65^\circ C$  pendant plus ou moins 24h. Les résidus de lixiviation secs ainsi que les solutions intermédiaires (prélevées pendant les tests de lixiviation pour étudier la cinétique de dissolution des éléments d'intérêt) et finales (PLS), ont été analysés par la technique ICP-OES (explicitée ci-avant).

Les différentes conditions opératoires, qui furent employées durant les tests de lixiviation, sont regroupées en Tableau 12.

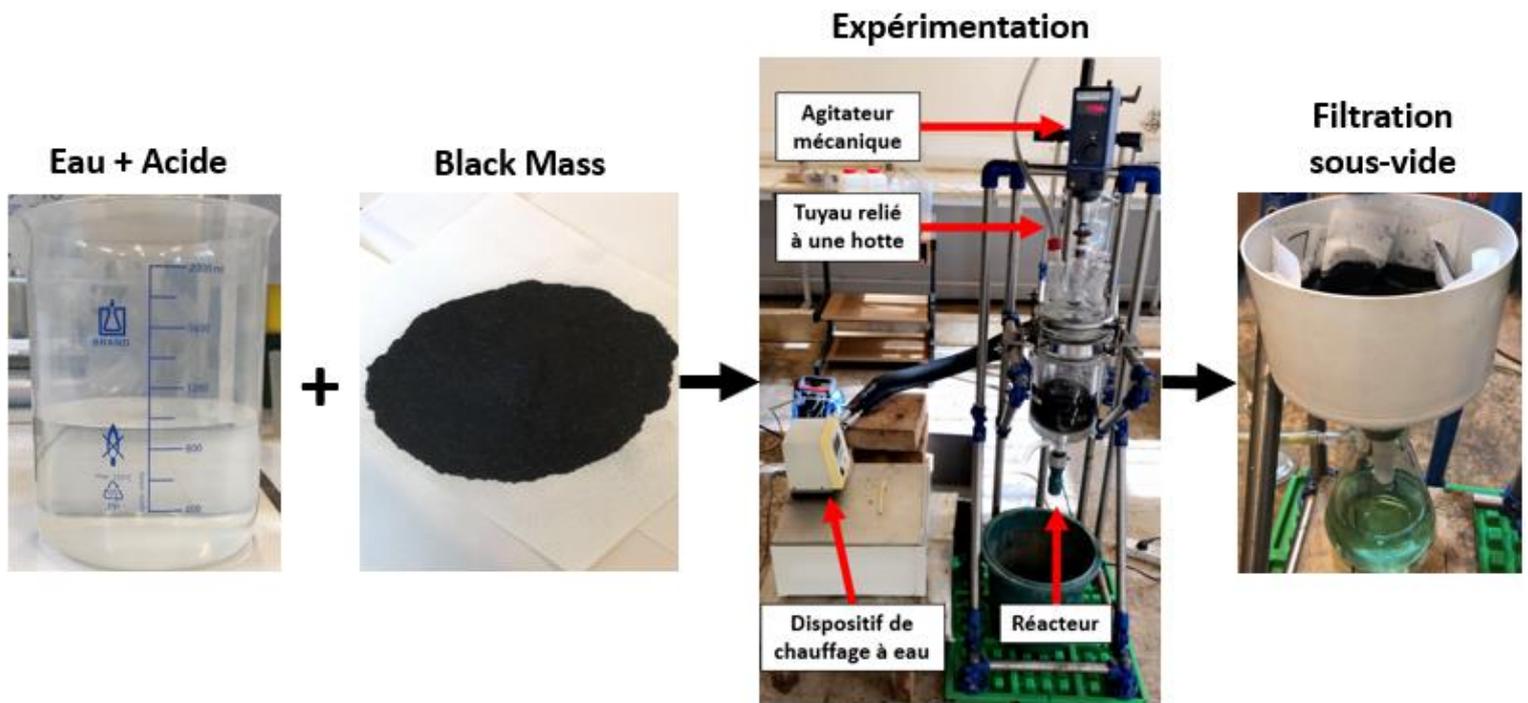


Figure 35 : Procédure suivie pour la réalisation des tests de lixiviation acide

Tableau 12 : Conditions opératoires appliquées durant les tests de lixiviation acide

Conditions opératoires	
Temps de résidence	2h/4h/6h
Température	TA/60°C
Densité de pulpe	15wt%/20wt%/25wt%
Vitesse de rotation	210 rpm/350 rpm/450 rpm
Pression	1 bar

Par ailleurs, le pH et le potentiel d'oxydoréduction des solutions (recueillies pendant et après les tests de lixiviation) ont été relevés via une sonde pH et une électrode de chlorure d'argent ( $E_{Ag/AgCl}$ ), respectivement. Avant chaque test, pour pallier les mesures biaisées, la sonde pH était calibrée et la dérive de l'électrode  $E_{Ag/AgCl}$  était mesurée via des solutions standards. Il est d'usage de rapporter les mesures de potentiel redox par rapport à l'électrode d'hydrogène standard ( $E_h$  ou encore SHE en anglais pour Standard Hydrogen Electrode). Les valeurs  $E_{Ag/AgCl}$  (prenant en compte la dérive) corrigées étaient converties en des valeurs  $E_h$  via la formule suivante :

$$E_h = E_{\frac{Ag}{AgCl}} \text{ corrigé} + E_{réf.} \quad (17)$$

où :  $E_{réf.}$  représente le potentiel développé par la portion d'électrode de référence à différentes températures de solution mesurée (voir Tableau 13).

En outre, une sonde de température a été plongée à l'intérieur du réacteur tout au long de certains essais pour reporter l'évolution de la température dans le temps à travers des lectures ponctuelles.

**Tableau 13 : Valeurs  $E_{ref}$  correspondantes à différentes températures (Aatach, 2019)**

Temperature (°C)	Electrode potential in mV ( $E_{ref}$ )
70	172.1
65	176.4
60	180.3
55	184.4
50	188.4
45	192.3
40	196.1
35	199.8
30	203.4
25	207.0
20	210.5
15	214.0
10	217.4
5	220.9
0	224.2

#### 4.2.5.2. Oxydation/Précipitation

Comme susmentionné, les tests d'oxydation/précipitation furent réalisés subséquentement aux tests de lixiviation acide afin de récupérer sélectivement les éléments d'intérêt ( $FePO_4$  et  $Li_3PO_4$  comme envisagé sur le flowsheet proposé en Figure 12). Ici, les quantités de solutions utilisées n'étaient pas initialement définies, elles étaient ajustées en fonction des gammes de pH et  $E_h$  recherchées (voir section 3.3.2). Pour ce faire, une sonde pH et une électrode  $E_{Ag/AgCl}$  furent utilisées.

Le procédé expérimental peut être catégorisé en trois étapes (voir Figure 36) :

- **Première étape** : précipitation du fer sous forme de  $FePO_4$  en ajoutant successivement du  $H_2O_2$  et du  $NaOH$  aux PLS obtenues via les tests de lixiviation acide.
- **Seconde étape** : purification de la solution obtenue après récupération des précipités  $FePO_4$  par filtration. Dans cette étape, les impuretés étaient éliminées par précipitation en introduisant du  $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ . Ensuite, une évaporation était opérée pour concentrer la solution purifiée en lithium.
- **Troisième étape** : précipitation du lithium sous forme  $Li_3PO_4$  en ajoutant du  $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$  à la solution purifiée et concentrée en lithium, puis en chauffant le mélange.

Par ailleurs, après chaque étape de précipitation, la séparation solides-liquide se faisait via une filtration sous-vide. Ensuite, les particules solides et les solutions liquides étaient envoyées en analyse ICP-OES pour établir l'efficacité des précipitations successives opérées.

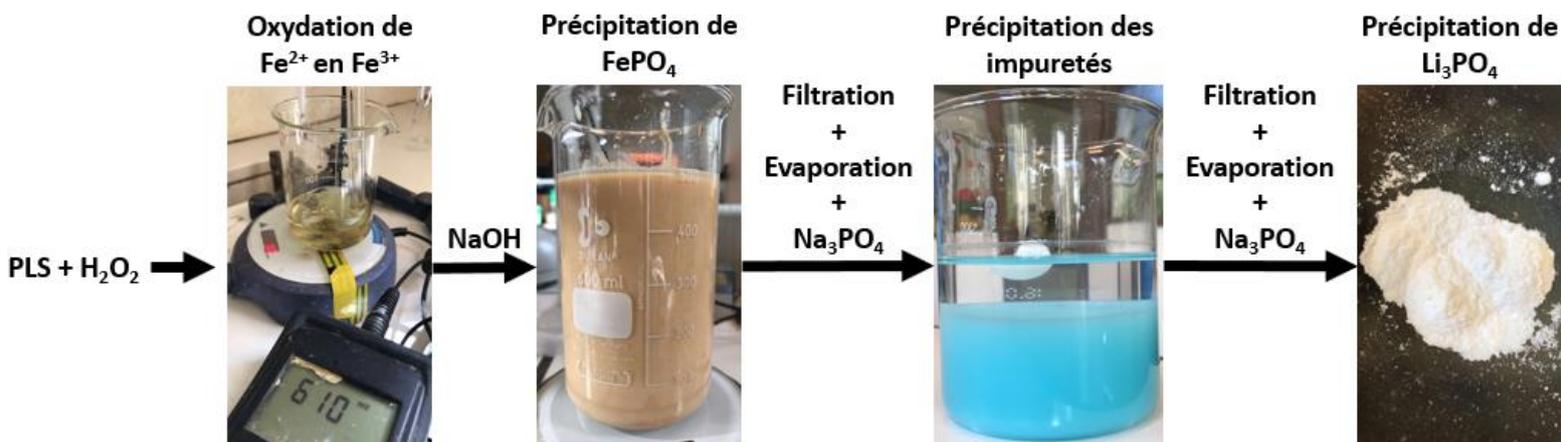


Figure 36 : Procédure suivie pour la réalisation des tests d'oxydation/précipitation

#### 4.2.6. Titrage

Dans le but de doser le fer ferreux, des titrages au chromate de potassium ( $K_2Cr_2O_7$ ) ont été opérés avant, pendant et après les tests de lixiviation et d'oxydation/précipitation. Avant de procéder aux différents titrages, la solution de chromate de potassium fut tout d'abord étalonnée à l'aide d'une solution de sel de Mohr ( $Fe(SO_4)(NH_4)_2(SO_4) \cdot 6H_2O$ ).

**Étalonnage de la solution de chromate de potassium :** 20 mL de solution d'acides et 5 mL de solution de sel de Mohr sont introduits dans un erlenmeyer de 100 mL à l'aide d'une éprouvette graduée et d'une pipette en verre double trait, respectivement. Les parois de l'erlenmeyer sont rincées avec environ 20 mL d'eau déionisée et 4 à 5 gouttes d'indicateur coloré (diphénylamine sulfonate de baryum) sont ajoutées. Ensuite, la burette de titrage est remplie avec la solution de  $K_2Cr_2O_7$ . Le titrage peut ainsi débiter en faisant couler goutte à goutte la solution de  $K_2Cr_2O_7$  dans l'erlenmeyer jusqu'au virage de l'indicateur (incolore  $\rightarrow$  violet). La procédure de titrage est répétée 3 fois :  $V_{K_2Cr_2O_7} = V_{moyen}$ . Le titrage est effectué sous agitation magnétique continue (voir Figure 36) afin que la solution soit instantanément homogénéisée après chaque goutte de solution  $K_2Cr_2O_7$  coulée : ceci permet de s'assurer que les volumes lus soient corrects et reproductibles.

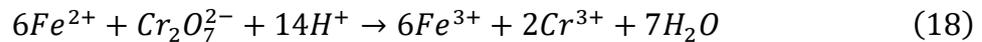


Figure 37 : Dosage du fer ferreux sous agitation magnétique continue

**Dosage de  $Fe^{2+}$  dans une solution donnée :** la procédure est la même que celle de l'étalonnage de la solution de  $K_2Cr_2O_7$ . Par contre, ici, la solution de sel de Mohr est remplacée par la solution

que l'on souhaite doser. De plus, durant les travaux pratiques, les titrages ont tous été réalisés en prélevant 1 mL de la solution à doser, contrairement aux 5 mL employés dans le processus d'étalonnage de la solution  $K_2Cr_2O_7$ .

Les calculs des différents titrages sont établis sur la base de l'équation suivante :



On obtient alors :

$$M_{Cr_2O_7^{2-}} = \frac{M_{S. de Mohr} \times V_{S. de Mohr}}{6} \times V_{Cr_2O_7^{2-}} \quad (19)$$

$$M_{Fe^{2+}} = 6 \times \frac{M_{Cr_2O_7^{2-}} \times V_{Cr_2O_7^{2-}}}{V_{Fe^{2+}}} \quad (20)$$

avec :  $M_{S. de Mohr} = m_{S. de Mohr} / MM_{S. de Mohr}$

M = molarité en mol/L ; m = masse en g ; MM = masse molaire en g/mol ; V = volume en L.

## 5. RÉSULTATS ET DISCUSSION

### 5.1. Composition chimique

Dans le but d'évaluer la fiabilité des analyses de tête qui ont été réalisées par l'ULG et le CTP, des rétrocalculs de la composition chimique de la Black Mass ont été effectués à partir des tests de lixiviation à l'acide sulfurique (Tests 1, 2, 3, 4, 5, 6 et 8) et à l'acide phosphorique (Tests 9, 10, 11 et 12). Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau 14. Il est possible de constater que les données CTP collent bien avec la composition chimique moyenne obtenue à partir des tests de lixiviation, contrairement aux données ULG qui semblent être biaisées (surtout dans les cas du cuivre et du phosphore qui sont triplement surestimé et doublement sous-estimé, respectivement). De plus, le total des données CTP boucle presque à 100%, par conséquent, les analyses chimiques fournies par le CTP sont considérées comme les plus fiables.

Par ailleurs, contrairement aux autres éléments (Al, Cu, Fe et Li), le calcul de la teneur moyenne en P a été effectué en se basant uniquement sur les compositions chimiques (en couleur bleue) résultantes des rétrocalculs à partir des tests de lixiviation à l'acide sulfurique. En effet, les compositions chimiques (en couleur rouge), issues des rétrocalculs basés sur les tests à l'acide phosphorique, sont surestimées. Cette surestimation est sûrement liée à la présence de phosphore additionnel (notamment dans la PLS) provenant de l'acide phosphorique concentré.

Etant donné que les données ULG obtenues (Tableau 14) étaient peu fiables, il a été décidé de procéder à une autre analyse de tête sur la Black Mass après un séchage à 105°C pendant 2h. Ainsi, après élimination de l'humidité résiduelle de la Black Mass, les compositions chimiques, obtenues par la technique ICP-OES, figurent dans le Tableau 15.

Les données ULG acquises après séchage (Tableau 15) sont bien plus proches des données CTP et des compositions moyennes obtenues par rétrocalculs (Tableau 15). Toutefois, la teneur en Fe est encore plus sous-estimée par rapport aux données ULG avant séchage. Il pourrait donc être avancé que l'humidité résiduelle a un impact sur les analyses chimiques opérées par l'ULG via la technique de l'ICP-OES.

Tableau 14 : Composition chimique de la Black Mass LFP

Chemical composition of the Black Mass LFP														
Backcalculation of the feed from the LFP leaching tests														
Direct analysis	Direct analysis	Test 1	Test 2	Test 3	Test 4	Test 5	Test 6	Test 8	Test 9	Test 10	Test 11	Test 12	Average	
ULG	CTP													
Al	0.75%	0.76%	0.98%	1.40%	1.20%	1.07%	0.97%	0.93%	0.97%	0.86%	0.97%	0.99%	0.90%	1.02%
Cu	2.92%	1.05%	1.17%	1.25%	1.21%	0.90%	0.96%	0.93%	1.03%	0.83%	1.09%	0.94%	0.84%	1.01%
Fe	15.77%	17.80%	16.86%	17.99%	18.39%	18.24%	17.17%	16.61%	17.23%	14.99%	15.57%	16.66%	16.52%	16.93%
Li	1.90%	2.54%	2.15%	2.23%	2.21%	2.22%	2.08%	2.08%	2.26%	2.06%	2.13%	2.20%	2.13%	2.16%
P	5.07%	10.20%	10.49%	10.64%	11.10%	11.27%	10.68%	10.12%	10.54%	19.94%	20.57%	22.48%	29.14%	10.69%
F		2.81%												
O *		20.39%												
COT		40.70%												
<b>Total</b>	<b>96.25%</b>													

(\*) Teneur obtenue par calcul stœchiométrique

**Tableau 15 : Composition chimique de la Black Mass après séchage**

<b>Analyse directe ULG (après séchage)</b>	
Al	0.89%
Cu	0.95%
Fe	14.20%
Li	2.10%
P	8.96%

### 5.2. Humidité résiduelle

Après le séchage de 31.76 g de Black Mass à 105°C pendant 2h, une masse de 31.56 g a été obtenue. Le taux d'humidité résiduelle de la Black Mass étudiée est donc de **0.63%**. Cette valeur a été obtenue comme suit :

$$\% \text{ Taux d'humidité} = \frac{m_{\text{humide}} - m_{\text{sèche}}}{m_{\text{humide}}} \times 100 \quad (21)$$

### 5.3. Densité apparente Vs. Densité réelle

Une masse quartée exacte de 150.11 g de Black Mass a été placée dans une éprouvette de 250 mL et un volume de 161.5 mL a été lu ; ce qui procure une densité apparente de **0.93 g/cm<sup>3</sup>** à la Black Mass. La même procédure a été répétée avec 50 g de Black Mass, et un volume de 54 mL a été reporté ; ce qui fournit également une densité apparente de **0.93 g/cm<sup>3</sup>** à la Black Mass étudiée : le résultat obtenu semble donc fiable. Quant à la densité réelle, un volume de 300 mL d'eau déionisée a été mélangé à 50 g de Black Mass. Le mélange a été placé dans une éprouvette de 500 mL et un volume de 327.5 mL a pu être relevé ; ce qui donne une densité réelle de **1.07 g/cm<sup>3</sup>** à la Black Mass.

### 5.4. Valeur intrinsèque

Le Tableau 16 fournit la répartition de la valeur intrinsèque par tonne de la Black Mass étudiée. Il est possible de constater que le lithium et le phosphate de fer sont les éléments qui ont les poids économiques les plus importants. Ceci vient pleinement conforter et justifier le flowsheet proposé (Figure 12) qui vise la récupération de Li et FePO<sub>4</sub>. Les calculs économiques ont été réalisés en se basant les compositions chimiques CTP. En ce qui concerne la teneur en FePO<sub>4</sub>, celle-ci fut déterminée par calcul stœchiométrique via la même technique utilisée pour estimer la teneur en oxygène (voir section 4.2.4.2.3). Quant au graphite, la teneur de ce dernier a été supposée être égale à 80% de la teneur en COT.

Par ailleurs, les prix des métaux inscrits dans le Tableau 16 proviennent de sources indépendantes. Bien que nous estimions que les informations fournies soient fiables, les hypothèses économiques sur lesquelles ces dernières s'appuient n'ont pas été vérifiées. Par conséquent, l'exactitude et l'exhaustivité des prix listés ne peuvent aucunement être garanties. Toutefois, les sources ont été choisies avec soin afin de fournir une indication plus ou moins fiable sur la valeur économique de la Black Mass étudiée dans ce travail. Dans les cas de l'aluminium et du cuivre, les prix ont été obtenus en faisant la moyenne des données disponibles (de 2017 à 2022) sur London Metal Exchange (LME, 2022). Les prix moyens de l'aluminium

et du cuivre sont matérialisés par un trait horizontal rouge sur la Figure 38 et la Figure 39, respectivement. Concernant le prix du phosphate de fer, ce dernier, vu à la hausse à cause de la guerre qui sévit en Ukraine, a été fourni par un collaborateur de chez Prayon (industrie belge évoluant dans le business du phosphore et de ses dérivés). Selon Nouveau Monde Graphite (NMG, 2021), le minerai tout venant de graphite naturel coûterait environ 1500 \$US/t. Il s'agit de graphite naturel sous forme de paillettes qui n'a subi aucun traitement après extraction. Les valeurs par tonne de Black Mass du lithium et du fluor ont été estimées à partir du prix du carbonate de lithium et de celui de la fluorite, respectivement. Les calculs ont été menés comme suit :

$$V = \frac{n \times MM}{1000} \times \frac{P}{y \times 1000} \quad (22)$$

où : V représente la valeur en dollar américain par tonne de Black Mass (V./t de BM) ; n, le nombre de moles du métal (Li ou F) ; MM, la masse molaire du composé chimique du minerai ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ou  $\text{CaF}_2$ ) ; P, le prix du minerai en \$US/t et y, le facteur du métal dans la formule chimique du minerai. Prenons le cas du lithium en guise d'exemple, on obtient :

$$V_{Li} = \frac{3659 \times 73.89}{1000} \times \frac{\text{Prix métal}}{2 \times 1000} \approx 10983 \text{ USD/t BM} \quad (23)$$

Comme il est possible de l'observer sur la Figure 40, le marché du lithium est très instable. Cet état de fait nous a conduit à ne considérer que le prix du carbonate de lithium au moment de la rédaction de ce travail. La volatilité des prix du lithium est liée à des transformations récentes du marché. De 2018 à 2020, malgré le triplement de la demande mondiale attendu à l'horizon 2030, le prix du lithium a baissé. Cette chute de prix est, en majeure partie, liée à la concentration du marché en Chine (en plus d'être producteur de lithium, la Chine importe les concentrés de lithium de « qualité technique » provenant de l'Australie, du Chili et de l'Argentine, afin de convertir ces derniers en concentrés lithium de « qualité batterie »). En effet, à partir de 2018, les technologies des usines de conversion chinoises se sont avérées être obsolètes pour le traitement de nouvelles sources de Li. Ceci a engendré un stock important de concentrés de Li non traités aux portes des usines chinoises. Cette surproduction, couplée à un démarrage moins rapide qu'espéré de la production de véhicules électriques, a perturbé l'équilibre offre-demande et conduit à la baisse des prix du lithium. (Mineralinfo, 2022). Toutefois, pendant la période de la pandémie Covid-19, les véhicules électriques ont suscité un grand intérêt à l'endroit de la population mondiale. Par conséquent, à la reprise économique, en 2021, les prix du lithium ont littéralement explosé (voir Figure 40). Enfin, une moyenne des données existantes sur la plateforme Statista (voir Figure 41) a constitué le prix de référence choisi pour la fluorite.

**Tableau 16 : Distribution de la valeur intrinsèque de la Back Mass LFP**

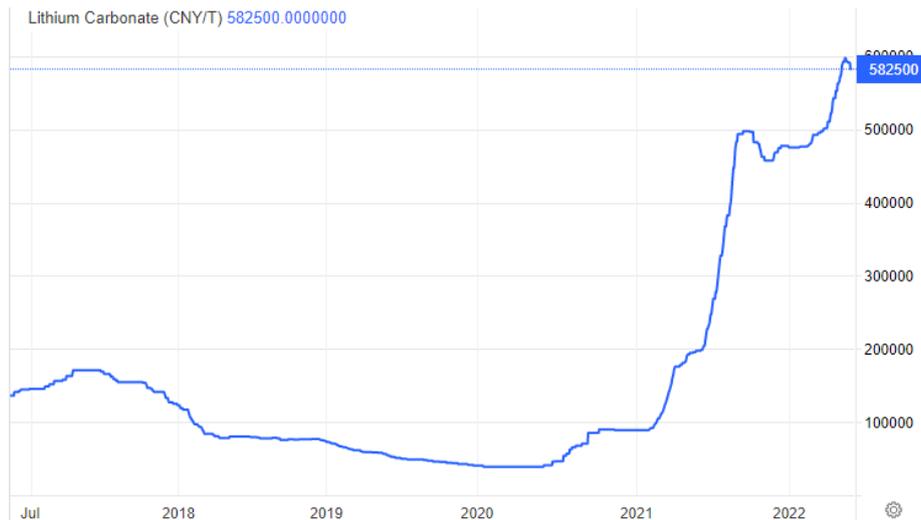
	Blackmass < 500 microns					Sources + Dates
	Teneur (%)	Teneur (kg)	Valeur métal (USD/t)	V./t de BM (USD)	V. intrinsèque (%)	
Al	0.76	7.6	2500	19	0.2%	LME (25/11/22)
Cu	1.05	10.5	7500	79	0.7%	LME (25/11/22)
FePO <sub>4</sub>	48.06	480.6	3629	1744	16.5%	Prayon (19/05/2022)
Li (vs Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	2.54	25.4	81233	8216	77.8%	Economics (25/11/22)
F (vs CaF <sub>2</sub> )	2.81	28.1	288	17	0.2%	Statista (25/11/22)
Graphite	32.56	325.6	1500	488	4.6%	NMG (2021)
<b>Total</b>				<b>10563</b>	<b>100.0%</b>	



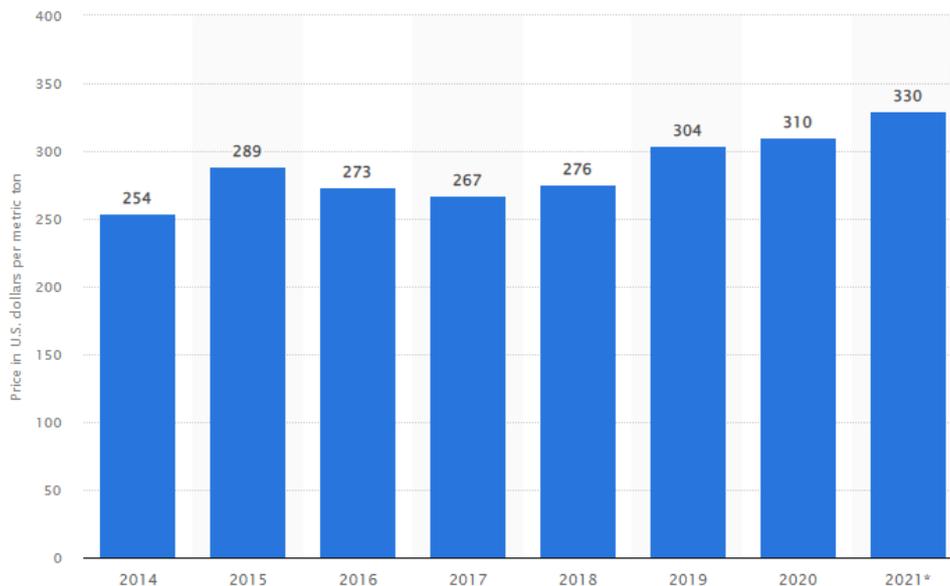
**Figure 38 : Graphique des prix officiels de l'aluminium de 2017 à 2022 (LME, 2022)**



**Figure 39 : Graphique des prix officiels du cuivre de 2017 à 2022 (LME, 2022)**



**Figure 40 : Graphique des prix officiels du carbonate de lithium de 2017 à 2022 (Trading Economics, 2022)**



**Figure 41 : Graphique des prix officiels de la fluorite de 2014 à 2021 (Statista, 2022)**

### 5.5. Voie acide sulfurique

Au total, 8 essais de lixiviation à l'acide sulfurique ont été effectués durant les travaux pratiques. Les différents tests de lixiviation, excepté le Test 5 bis (test de lixiviation du résidu issu du Test 5), ont consisté à faire varier des paramètres tels que la concentration d'acide, la densité de pulpe, le temps de résidence, la température et la vitesse de rotation afin d'étudier leur impact sur les rendements des métaux d'intérêt. Tous les tests ont été réalisés sous pression atmosphérique (1 bar). Le Tableau 17 synthétise les conditions opératoires utilisées durant les essais de lixiviation à l'acide sulfurique. Il fournit également les consommations en acide sulfurique (Kg 100%/t BM) ainsi qu'une comparaison entre les concentrations théoriques considérées (moles 100%/t BM) et les concentrations réellement employées (moles/t BM) durant les différents tests.

Par ailleurs, les consommations en acide sulfurique ont été calculées comme suit :

$$Kg\ 100\%/t\ BM = \frac{V_{acide} \times [ ]_{acide}}{m_{\acute{e}chantillon}} \quad (24)$$

où :  $V_{acide}$  est le volume de  $H_2SO_4$  (en Litres) ajouté pendant le test,  $[ ]_{acide}$  représente la concentration de  $H_2SO_4$  (convertie en Kg/Litres) et  $m_{\acute{e}chantillon}$  est la masse de la Black Mass utilisée au cours de l'essai (convertie de grammes en tonnes de BM).

En ce qui concerne les concentrations théoriques et réelles, ces dernières ont été obtenues à partir des équations 25 et 26, respectivement :

$$moles\ 100\%/t\ BM = \frac{z \times n_{Fe}}{m_{\acute{e}chantillon}} \times 10^6 \quad (25)$$

où :  $z$  est le coefficient stœchiométrique ( $z = 1.5$ , voir éq. (11)),  $n_{Fe}$  est le nombre de mole du fer et  $m_{\acute{e}chantillon}$  représente la masse de la Black Mass employée au cours de l'essai (en grammes).

$$moles/t\ BM = \frac{V_{acide} \times [ ]_{acide}}{MM_{acide} \times m_{\acute{e}chantillon}} \times 10^6 \quad (26)$$

où :  $MM_{acide}$  est la masse molaire de  $H_2SO_4$  (en grammes/mole).

Dans l'équation 25, le nombre de mole du fer a été choisi au détriment de ceux du lithium et du phosphore car, le lithium et le phosphore, en plus de faire partie intégrante de la matière active, peuvent être présents dans l'électrolyte. Par conséquent, les quantités d'acide requises pour les essais pourraient être surestimées si l'on venait à considérer le nombre de mole du lithium ou celui du phosphore.

Tableau 17 : Synthèse des tests de lixiviation à l'acide sulfurique

Tests de lixiviation	Milieu lixiviant	Température (°C)	Durée du test (h)	Vitesse de rotation (rpm)	% Solides dans la pulpe	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (Kg 100%/t BM)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (moles/t BM)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (moles 100%/t BM)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (% Excès)	Remarque
1	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 96%	22	4	210	15%	516	2993	4781	63%	En défaut
2	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 96%	22	4	450	15%	516	2993	4781	63%	En défaut
3	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 96%	22	4	450	15%	703	4071	4781	85%	En défaut
4	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 96%	22	4	450	20%	703	4028	4781	84%	En défaut
5	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 96%	22	4	450	25%	703	4023	4781	84%	En défaut
5 bis	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 96%	22	4	350	25%	703	3951	4781	83%	En défaut
6	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 96%	22	6	450	20%	516	5298	4781	111%	En excès
8	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 96%	60	2	450	20%	516	5298	4781	111%	En excès

### 5.5.1. Rendements des tests de lixiviation

La Figure 42 fournit les rendements LFP normalisés (rendements établis en considérant que les masses des métaux qui entrent dans le système de lixiviation sont égales à celles qui en sortent) des différents tests de lixiviation à l'acide sulfurique.

Dans notre cas d'étude, la tendance générale montre que Li se dissout plus facilement que Fe et P. En effet, il est possible d'observer sur La Figure 42 que les rendements de Li sont toujours supérieurs à ceux de Fe et P. De plus, les rendements de Fe et P sont sensiblement les mêmes. De façon générale, cela semble préconiser que les quantités d'acide utilisées durant les essais de lixiviation ont été capable de détruire la structure olivine LFP en séparant Li et FePO<sub>4</sub>. En effet, cette hypothèse semble logique car, Park et al. (2011) stipulent que les ions Li peuvent être extraits des sites cristallographiques FePO<sub>4</sub> sans altérer la structure olivine (voir Figure 9).

Un autre constat est que les conditions opératoires, qui ont été adoptées durant les travaux expérimentaux, n'ont pas permis d'atteindre 100% de taux de dissolution de Li, Fe et P. De plus, les rendements obtenus sont inférieurs à ceux de la littérature (voir Tableau 7). Une première cause pourrait être liée au fait que la quasi-totalité des essais réalisés était en défaut de concentration en acide (voir Tableau 17). Malgré les concentrations d'acide en excès (111%) ajoutées pendant les tests 6 et 8, les rendements sont restés en-deçà de 100%. De plus importantes quantités d'acide pourraient peut-être conduire à obtenir des rendements de 100%. Les analyses microscopiques (images SEM-EDS) ont révélé que la Black Mass étudiée comportait des fragments de matière active non-libérés à 100% (fractions LFP-Al). Ceci pourrait constituer une deuxième cause des rendements inférieurs à 100%. Les analyses d'images SEM-EDS ont également mis la lumière sur des transformations morphologiques de la matière active, la présence de fragments métalliques Cu faiblement contaminés par Fe et d'éventuelles nouvelles phases incluant des impuretés. Ces différents changements pourraient avoir conféré des caractères réfractaires à la Black Mass traitée vis-à-vis des conditions opératoires employées.

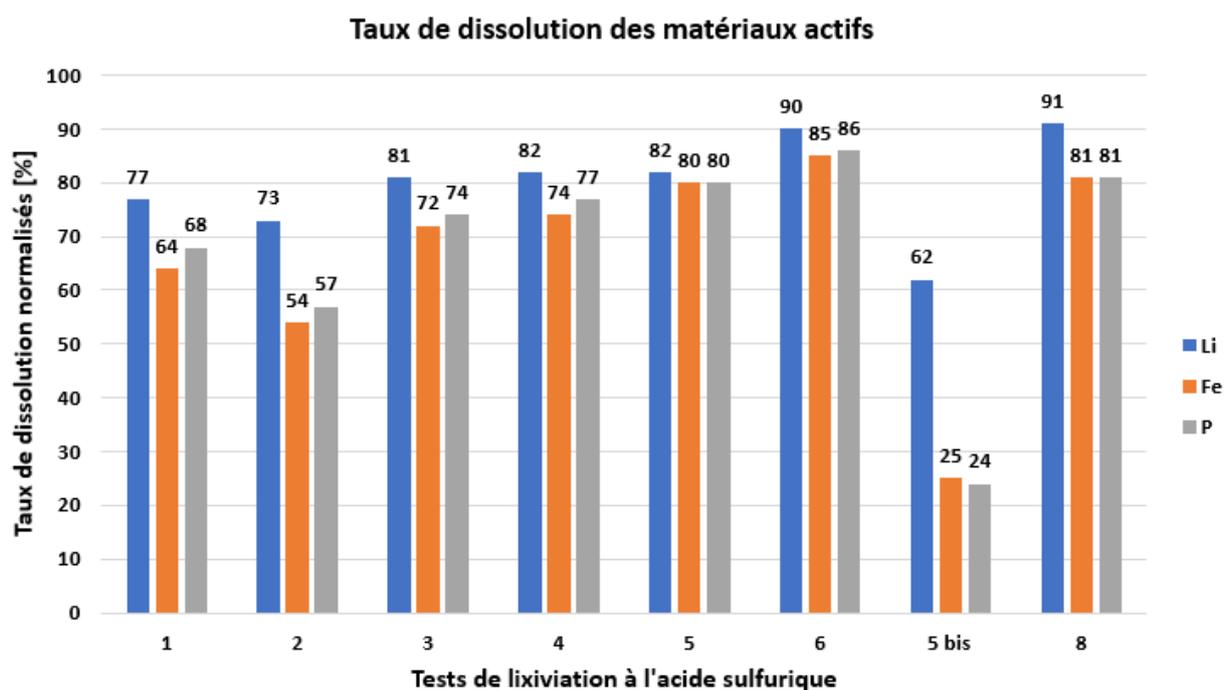


Figure 42 : Rendements des tests de lixiviation à l'acide sulfurique

Par ailleurs, dans l'optique d'atteindre des rendements de 100%, une re-lixiviation à l'acide sulfurique a été opérée à partir du résidu de lixiviation du Test 5 : il s'agit du Test 5 bis. Les conditions opératoires du Test 5 ont été maintenues, sauf dans le cas de la vitesse de rotation. En effet, la vitesse de rotation a été réduite à 350 rpm (au lieu de 450 rpm) lors du Test 5 bis parce que, l'expérimentation a été réalisée à une échelle réduite (dans un bécher de 500 mL au lieu du réacteur double enveloppe de 2L). Après calculs (ajout des rendements du Test 5 bis à ceux du Test 5), les taux de dissolution totaux normalisés obtenus sont les suivants : **93% Li**, **85% Fe** et **85% P** (contre 82% Li, 80% Fe et 80% P dans le Test 5). Par conséquent, malgré une re-lixiviation, les rendements demeurent inférieurs à 100%. Ce résultat indique qu'il est critique d'atteindre des rendements de 100% avec la Black Mass étudiée. Compte tenu des résultats SEM-EDS, il est fort probable que cette criticité soit liée aux conditions de prétraitement (thermique et mécanique) qui ont permis de générer la Black Mass LFP. En d'autres mots, les conditions de prétraitement appliquées pourraient ne pas être optimales pour le procédé de traitement hydrométallurgique adopté en aval. Il est également utile de souligner que des rendements de 100% n'ont pas pu être atteints par les auteurs qui ont utilisé de l'acide sulfurique pour traiter les batteries LFP usagées (voir Tableau 7). Il pourrait donc aussi être conclu que l'objectif d'atteindre 100% de rendements LFP serait trop optimiste.

#### **5.5.1.1. Influence de la concentration de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

En règle générale, plus la concentration d'acide augmente, plus la solution de lixiviation est apte à détruire la structure olivine LFP et par conséquent, plus les rendements sont élevés. En effet, plus la concentration d'acide est forte, plus il y a de protons H<sup>+</sup> disponibles pour attaquer les matériaux LFP et plus la réaction de lixiviation est effective. Gerold et al. (2022) confortent ces propos en stipulant que l'augmentation de la concentration d'acide augmente l'efficacité du processus de lixiviation. Il est possible de constater ce phénomène en comparant les rendements des tests 2 et 3 (Figure 42) où la concentration d'acide a été augmentée en gardant constant tous les autres paramètres (voir Tableau 17). De plus, ce sont les essais, qui ont été réalisés avec un excès de concentration en acide (Test 6 et Test 8), qui ont fourni les meilleurs rendements LFP. La concentration en acide constitue donc un paramètre très influent vis-à-vis des quantités de métaux d'intérêt récupérables à partir de la poudre de Black Mass.

#### **5.5.1.2. Influence de la vitesse de rotation**

L'impact de la vitesse de rotation sur les rendements ne peut pas être discuté de façon objective dans notre cas d'étude. En effet, ce paramètre n'a pas fait l'objet d'une étude à proprement dit. Après le test d'orientation (Test 1), une vitesse de rotation de 450 rpm a été maintenue pour tous les autres tests à l'exception du Test 5 bis, qui comme explicité ci-haut, a été réalisé sous agitation mécanique à vitesse moindre à cause de l'échelle réduite. Le choix s'est porté sur une vitesse de rotation constante de 450 rpm car, il a été subjectivement jugé que cette dernière permettait d'assurer un bon contact entre la solution de lixiviation et les particules de la Black Mass, mais aussi de prévenir toute éventuelle sédimentation de particules au fond du réacteur, quelle que soit la densité de pulpe du milieu lixiviant. Le Tableau 17 fournit que la vitesse de rotation est le seul paramètre qui a été varié entre le Test 1 et le Test 2. L'on pourrait donc se demander pourquoi une comparaison n'est pas faite entre ces deux derniers. La raison en est que le Test 1 a été effectué avec une tige d'agitation en acier, contrairement au Test 2 durant lequel la tige utilisée était plutôt en téflon. Aussi, les tiges en acier et en téflon ont des géométries différentes (pâles et longueurs), ce qui constitue un point de divergence plus important en matière d'impact sur les rendements de lixiviation. De plus, au cours du Test 2, la

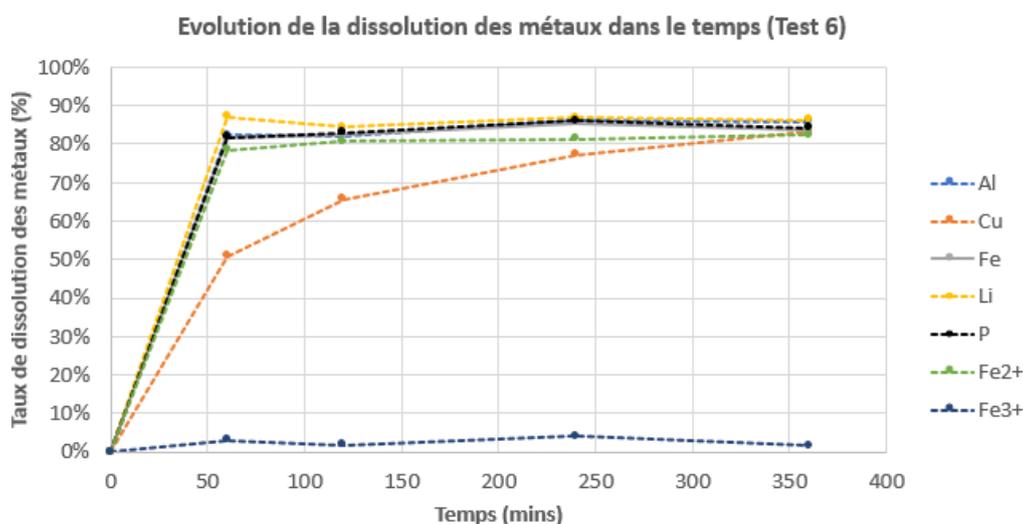
solution de lixiviation ( $H_2O + H_2SO_4$ ) a été laissée au repos pendant 24h avant l'essai, contrairement à tous les autres tests où la matrice eau-acide était préparée juste avant les expérimentations. Par conséquent, une évaluation de l'impact de la vitesse de rotation avec de telles divergences n'est point rationnelle et objective. Toutefois, Lou et al. (2021) ont pu démontrer que l'augmentation de la vitesse de rotation a un impact positif sur les rendements LFP jusqu'à 600 rpm. Les auteurs ont indiqué qu'au-delà de 600 rpm, l'influence de la vitesse de rotation est difficilement descriptible à cause d'une éventuelle cessation des réactions solides-liquide. En d'autres termes, une trop grande vitesse de rotation empêcherait un bon contact solides-liquide qui est nécessaire pour que la réaction de lixiviation se produise.

### 5.5.1.3. Influence de la densité de pulpe (pourcentage solide)

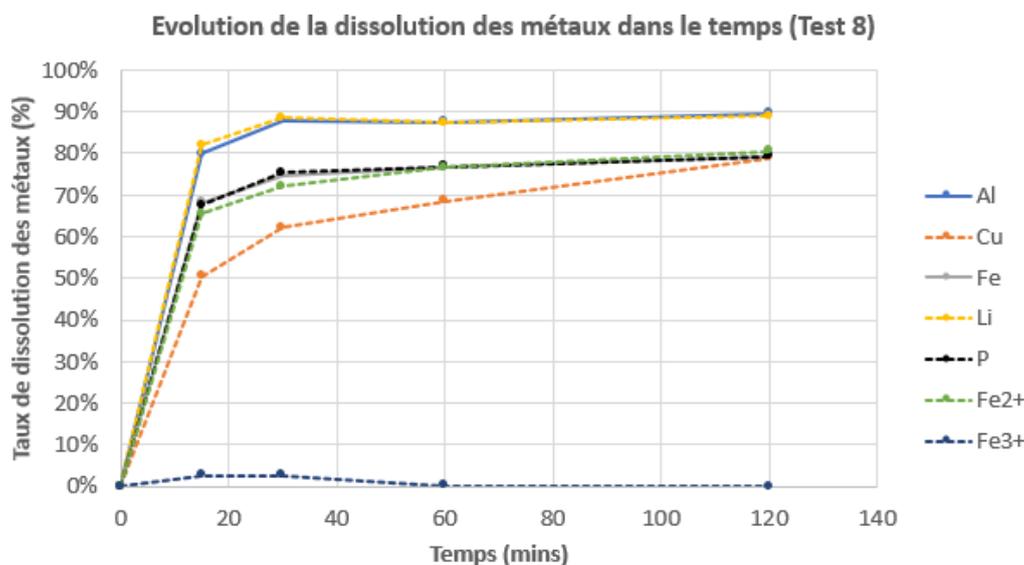
Dans notre cas d'étude, les Tests 3, 4 et 5 ont consisté à étudier l'effet du pourcentage solide sur les rendements LFP. Au cours desdits tests, le pourcentage solide a été varié (15 wt%, 20 wt% et 25 wt%, respectivement) tout en gardant les autres paramètres constants (voir Tableau 17). Les résultats, qui sont visibles en Figure 42, montrent que l'augmentation du pourcentage solide a plus d'influence sur les rendements de Fe et P que sur ceux de Li. En effet, les rendements de Li demeurent quasiment constants tandis que ceux de Fe et P augmentent. Gerold et al. (2022) ont démontré à travers leurs travaux qu'une densité de pulpe plus élevée avait un impact positif sur les rendements LFP, ce qui conforte les résultats obtenus.

### 5.5.1.4. Influence du temps de résidence

Dans le but de mesurer l'impact du temps de résidence sur les rendements LFP, une comparaison est faite entre les deux essais les plus représentatifs des travaux réalisés : Test 6 et Test 8 dont les temps de résidence étaient de 6h et 2h, respectivement. Les Figures 43 et 44 illustrent l'évolution de la dissolution des différents métaux lors des tests 6 et 8, respectivement. Il est possible de constater qu'au bout de 2h de réaction, un plateau est atteint : les rendements des métaux Li, Fe et P n'évoluent plus. Par conséquent, nous pouvons déduire que le temps de résidence optimal est de 2h dans le cas de la lixiviation de la Black Mass étudiée à l'acide sulfurique. Ce résultat est logique car, il est en phase avec les temps de résidence optimaux obtenus par les auteurs ayant traité la Black Mass LFP à l'aide de l'acide sulfurique (voir Tableau 7).



**Figure 43 : Evolution de la dissolution des métaux dans le temps (Test 6)**



**Figure 44 : Evolution de la dissolution des métaux dans le temps (Test 8)**

#### 5.5.1.5. Influence de la température

Une température de 60°C a été appliquée lors d'un essai de lixiviation (Test 8) afin d'évaluer son impact sur les rendements LFP. Exceptés les paramètres de température et de temps de résidence, le Test 8 a été réalisé dans les mêmes conditions opératoires que le Test 6. Etant donné qu'il a été démontré dans la section précédente qu'un temps de résidence de 2h était largement suffisant pour arriver à terme des réactions de dissolution de Li, Fe et P, il peut être considéré que la température est le seul paramètre variant entre le Test 6 et le Test 8. L'évaluation de l'impact de la température sur les rendements LFP peut donc être faite sur la base des résultats du Test 6 et du Test 8. Lorsqu'on compare les rendements du Test 6 à ceux du Test 8, l'on constate que l'augmentation de la température a permis d'accélérer la dissolution de Li, Fe et P. En effet, le plateau de dissolution est atteint aux alentours de 60 mins au lieu de 120 mins au cours du Test 6, ce qui semble indiquer qu'une augmentation de la température à 60°C permet d'atteindre le plateau de lixiviation deux fois plus rapidement.

En outre, l'élévation de la température a également eu pour conséquence d'accroître légèrement le taux de dissolution de Li (de 90% à 91%), par contre, les rendements de Fe et P ont diminué (de 85% et 86% à 81% et 81%, respectivement). D'une part, Li et al. (2017) ont démontré dans leurs travaux que l'augmentation de la température de réaction, de la température ambiante à 60°C, a peu d'influence sur la lixiviation de Li de Fe. D'autre part, Tao et al. (2019) ont trouvé que lorsqu'on élève la température de réaction, les taux de lixiviation de Li et de  $PO_4^{3-}$  augmentent en raison de l'augmentation de l'activation de la réaction de l'ion hydrogène ( $H^+$ ) dans la solution, par contre, le taux de lixiviation de Fe diminue en raison de l'augmentation de  $PO_4^{3-}$  dans la solution plus facile à combiner avec une certaine quantité de  $Fe^{3+}$  dissous pour former  $FePO_4$  à haute température. De plus, Zhang et al. (2016) ont pu prouver que la solubilité de  $FePO_4$  diminue lorsque la température augmente. Les résultats obtenus semblent donc être très logiques. En effet, il est possible de constater sur la Figure 43 qu'en fin d'essai, il n'y a plus de  $Fe^{3+}$  en solution : c'est la preuve que ce dernier pourrait avoir pu se former avec  $PO_4^{3-}$  pour précipiter à haute température.

### 5.5.2. Cinétique (mécanismes de lixiviation)

Cette section a pour but de comprendre les mécanismes qui gouvernent la lixiviation à l'acide sulfurique des matériaux actifs (Li, Fe et P) et des « impuretés » (Al et Cu). Pour ce faire, les profils d'évolution de la dissolution des métaux au cours du temps ainsi que les profils pH,  $E_h$  et de température, obtenus durant les différents tests, sont étudiés.

#### 5.5.2.1. Mécanisme de lixiviation de la matière active $\text{LiFePO}_4$

##### ❖ Mécanisme général

La dissolution des matériaux actifs  $\text{LiFePO}_4$  dans une solution d'acide sulfurique est un processus hétérogène et compliqué qui dépend de la concentration du réactif et son évolution au cours de la réaction de lixiviation [(Dyana et al., 2020) ; (Lou et al., 2021)]. Qin et al. (2019) ont prôné que la lixiviation d'une seule particule de  $\text{LiFePO}_4$  usagée implique les étapes suivantes : (1) diffusion d'ions réactifs dans le film liquide, (2) diffusion d'ions réactifs à travers la couche de la particule jusqu'à la surface du noyau interne, (3) réaction chimique à la surface du noyau interne.

Dans l'optique de décrire de la façon la plus exhaustive possible les tendances de dissolution des éléments Li, Fe et P dans le temps, les essais procurant le plus d'informations (tests durant lesquels les prélèvements, pour des fins d'analyses, ont été réalisés avec des pas de temps réduits) sont considérés. Il s'agit des tests 3,4,5 et 8 (Figure 45.C, Figure 45.D, Figure 45.E et Figure 44, respectivement). A température ambiante (Test 3, Test 4 et Test 5), l'évolution de la dissolution de Li, Fe et P peut être catégoriser en trois phases distinctes :

- Entre 0 et 15 mins : dissolution exponentielle ;
- Entre 15 et 120 mins : dissolution moyenne ;
- Entre 120 mins et 240 mins : dissolution faible.

Lorsqu'on chauffe le milieu lixiviant à  $60^\circ\text{C}$  (Test 8), les gammes de temps fournies ci-haut sont divisées par deux. Autrement dit, les réactions de lixiviation de Li, Fe et P deviennent deux fois plus rapides lorsqu'on augmente la température à  $60^\circ\text{C}$ . Il peut être déduit des différents profils de dissolution (à température ambiante ou à  $60^\circ\text{C}$ ) qu'une lixiviation sélective n'est pas envisageable avec les conditions opératoires qui ont été utilisées. En effet, en seulement 15 mins de réaction, entre 70 et 80% des rendements LFP sont déjà atteints.

D'une part, à travers leur étude cinétique, Dyana et al. (2020) ont pu démontrer que le processus de lixiviation de Li à l'aide de l'acide sulfurique est contrôlé par le phénomène de diffusion dans les particules solides avec une valeur d'énergie d'activation de  $E = 12.69 \text{ kJ/mol}$ . Les auteurs ont également obtenu une enthalpie de  $\Delta H = 10 \text{ kJ/mol}$  et une entropie de  $\Delta S = -264.54 \text{ kJ/mol}$ . Les valeurs des paramètres thermodynamiques indiquent que l'énergie libre de Gibbs de la réaction entre Li et  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , où T est la température en degré K) est positive, ce qui implique que cette dernière réaction ne peut pas être spontanée.

D'autre part, au terme de leurs analyses cinétiques, Qin et al. (2019) ont conclu que le procédé de lixiviation du fer pouvait être séparé en deux phases : avant 90 mins et après 90 mins de réaction. Dans les premières 90 mins, la lixiviation de Fe serait contrôlée par une réaction chimique de surface. Après 90 mins, le processus de lixiviation serait contrôlé par une combinaison de la réaction chimique de surface et du phénomène de diffusion des ions réactifs

Fe. Les valeurs d'énergie d'activation obtenues durant les deux phases étaient 74.72 kJ/mol et 11.65 kJ/mol, respectivement.

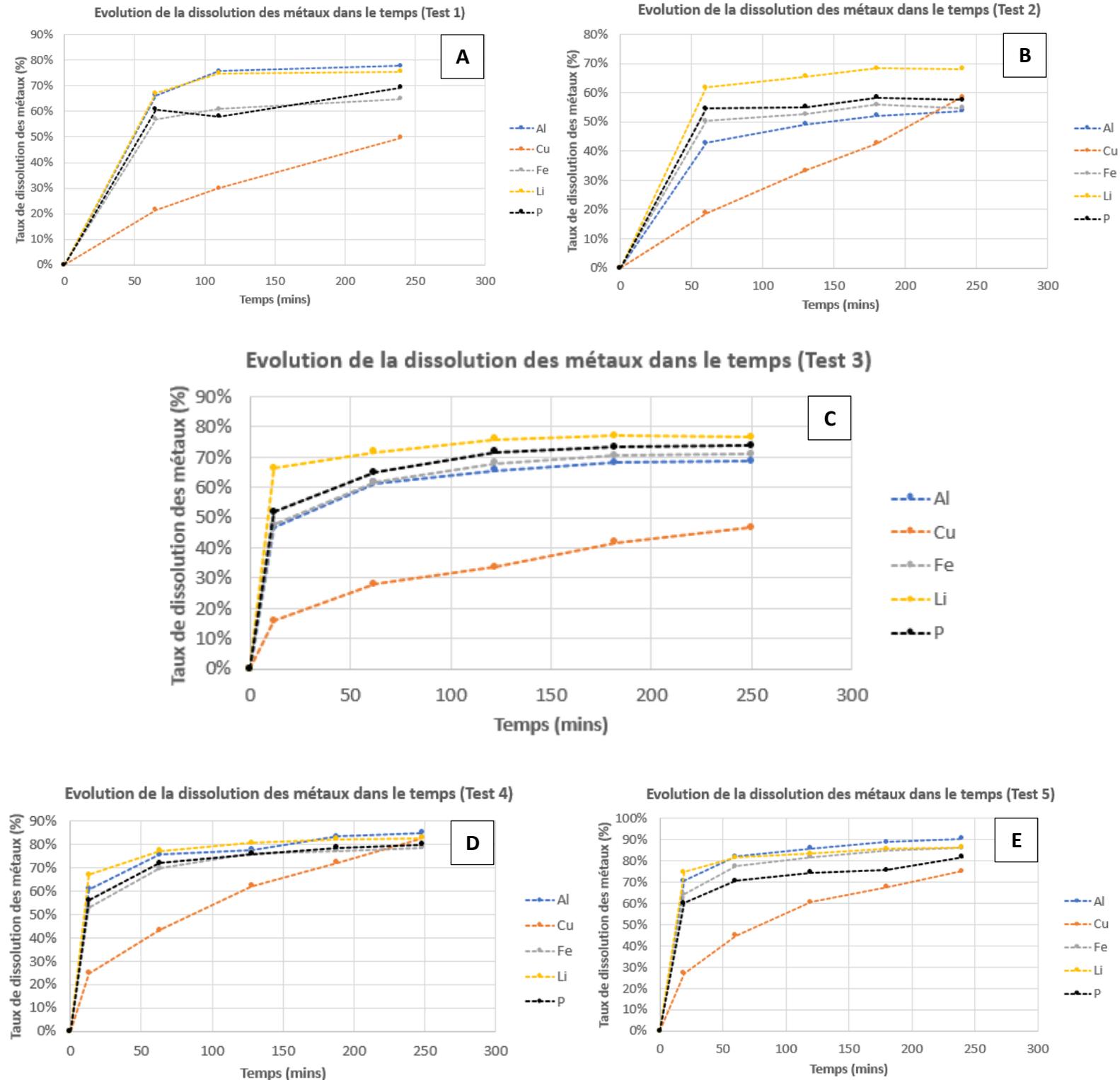
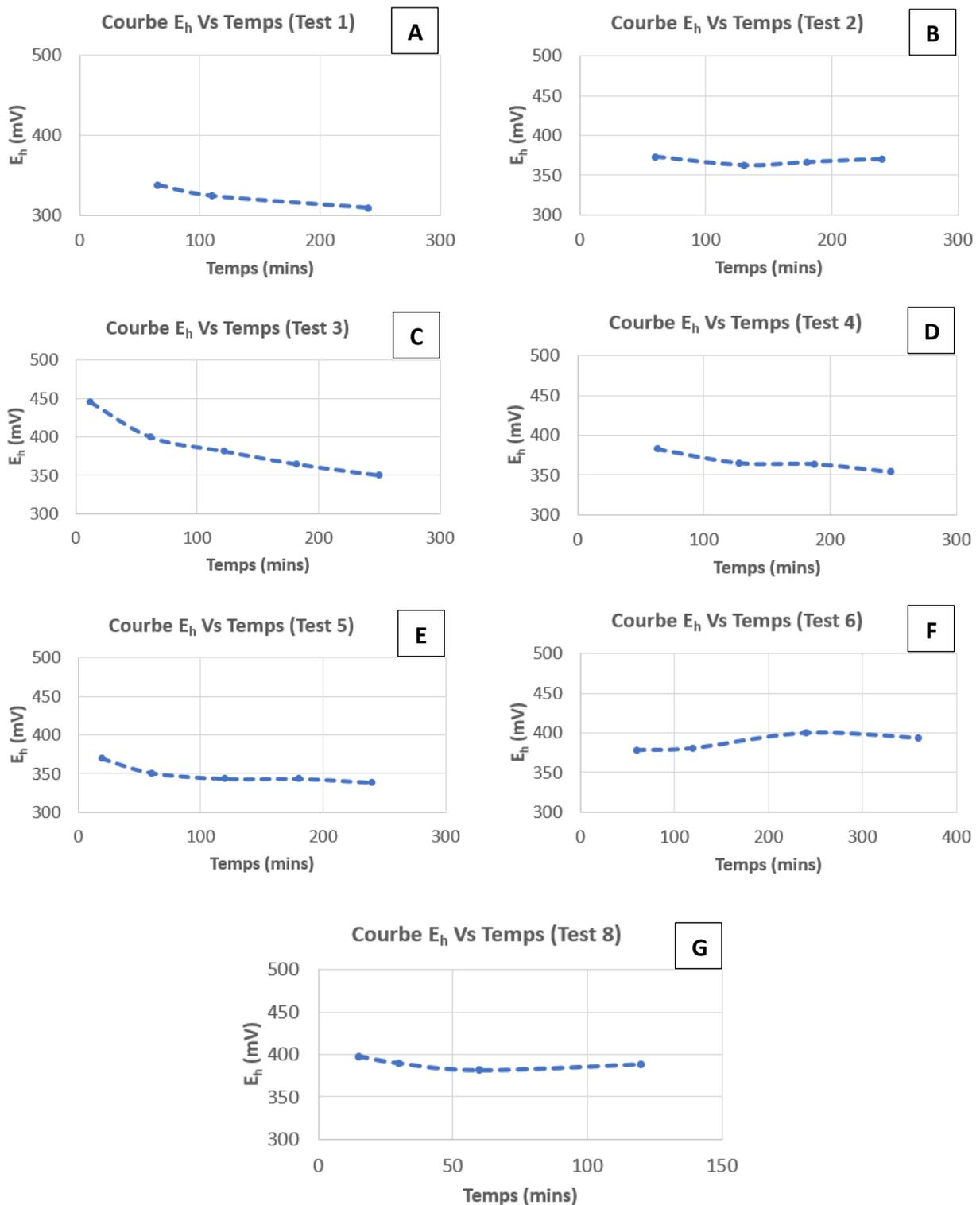


Figure 45 : Evolution de la dissolution des métaux dans le temps (A : Test 1, B : Test 2, C : Test 3, D : Test 4 et E : Test 5)

### ❖ Profils d'évolution du potentiel redox

Les Figures 46, 47 et 48 fournissent, respectivement, les profils d'évolution du potentiel d'oxydoréduction, du pH et de la température en fonction du temps.

Il est possible de constater que, de façon générale, le potentiel redox a tendance à diminuer au fur et à mesure que la réaction entre  $\text{LiFePO}_4$  et  $\text{H}_2\text{SO}_4$  prend place dans le temps. Ceci implique que le milieu lixiviant a tendance à devenir de plus en plus réducteur au fil du temps. Cette tendance semble logique car, l'équation de la réaction, fournie par Lou et al., 2021 (éq. (11)), préconise qu'au contact de l'acide sulfurique, la partie du fer à l'état ferrique dans  $\text{LiFePO}_4$  se réduit en fer ferreux sous forme de  $\text{FeSO}_4$  soluble. La consommation de proton  $\text{H}^+$  lors de la dissolution des métaux semble donc rendre le milieu lixiviant réducteur. Cependant d'autres tendances isolées sont observées en Figure 46.B, Figure 46.F et Figure 46.G. Concernant la Figure 46.B, le comportement non-univoque du potentiel redox peut être lié au fait que la solution de lixiviation n'était pas du tout stable pendant et après le Test 2. En effet, lorsque les solutions prélevées au cours de l'essai ou la PLS étaient laissées au repos, des précipités blanchâtres se formaient quasi systématiquement en leur sein. Lesdits précipités ont été filtrés et mis en analyses ICP-OES et les résultats indiquent qu'il pourrait s'agir de phosphate de fer puisque Fe et P sont les éléments majeurs présents (voir Tableau 18). Ceci pourrait impliquer qu'après un certain temps de réaction, le  $\text{Fe}^{3+}$  et le  $\text{PO}_4^{3-}$  dissouts commencent à s'associer pour former du  $\text{FePO}_4$  dont la solubilité est faible dans les gammes de pH du Test 2 (voir Figure 47.B). Cette formation de  $\text{FePO}_4$ , peu soluble, pourrait avoir créé un déséquilibre dans la réaction d'oxydoréduction entre  $\text{LiFePO}_4$  et  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , laissant place à une autre réaction inconnue. La courbe  $E_h$  illustrée en Figure 46.G (Test 8 où une température de  $60^\circ\text{C}$  a été appliquée pendant la lixiviation) décrit également une tendance mitigée. Etant donné qu'il a pu être établi dans la section 5.5.1.5, qu'il y avait précipitations de  $\text{FePO}_4$  à haute température, ces dernières pourraient être à la source d'un déséquilibre du système chimique de lixiviation comme dans le cas du Test 2, expliquant ainsi la tendance mitigée observée. Quant à la courbe  $E_h$  du Test 6 (Figure 46.F), la tendance singulière observée pourrait être liée à des mécanismes complexes inconnus ou tout simplement à l'enregistrement de mesures biaisées.



**Figure 46 : Evolution du potentiel redox en fonction du temps (A : Test 1, B : Test 2, C : Test 3, D : Test 4, E : Test 5, F : Test 6 et G : Test 8)**

**Tableau 18 : Composition chimique des précipités blanchâtres formés au sein de la PLS du Test 2**

Sample ID	Al	Cu	Fe	Li	P
LES 0606 RO1 ( > 212 $\mu\text{m}$ )	0.28%	0.18%	22.52%	0.39%	17.59%
LES 0606 PO1 ( < 212 $\mu\text{m}$ )	0.00%	0.00%	25.20%	0.12%	15.60%
<b>Composition totale</b>	0.06%	0.04%	<b>24.66%</b>	0.17%	<b>16.00%</b>

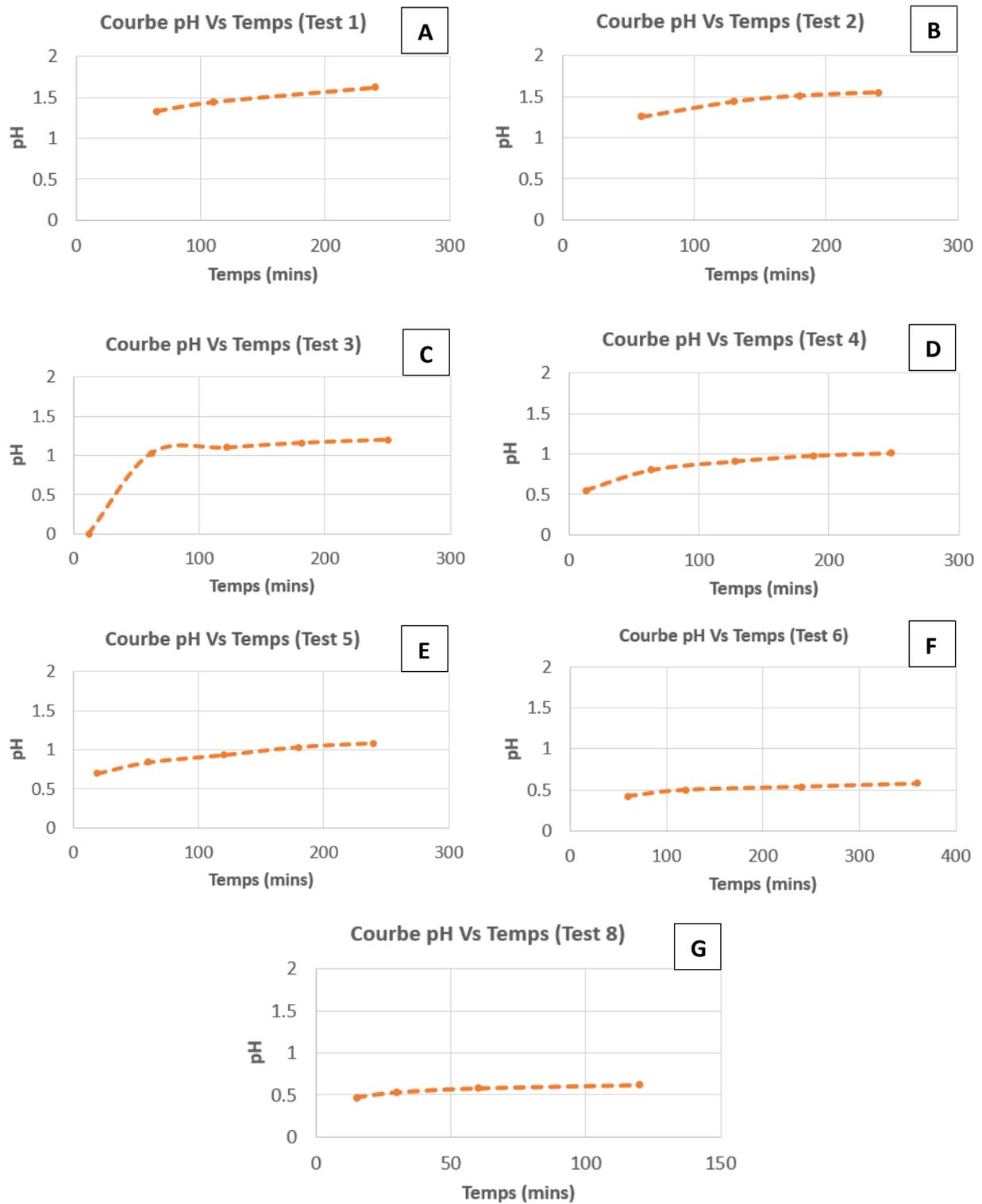
❖ **Impacts de la concentration d'acide et de la densité de pulpe sur le potentiel redox**

**Concentration  $\text{H}_2\text{SO}_4$**  Considérons les courbes  $E_h$  des tests 2 et 3 où la concentration d'acide a été augmentée en gardant constant tous les autres paramètres. Il est possible de remarquer sur les Figures 46.B et 46.C, qu'une augmentation de la concentration d'acide a tendance à élever le potentiel redox. Ceci semble être lié au fait que lorsque la concentration d'acide augmente, il y a plus d'ions  $\text{H}^+$  disponibles pour réagir avec une quantité de matière LFP donnée, par conséquent, la réaction d'oxydoréduction est moins intense, ce qui pourrait impliquer un potentiel redox plus élevé.

**Densité de pulpe** Considérons les courbes  $E_h$  des tests 3, 4 et 5 où le pourcentage solide a été varié de 15%, 20% et 25%, respectivement, tout en maintenant les autres paramètres constants. Les Figures 46.C, 46.D et 46.E nous renseignent que plus la densité de pulpe est élevée, plus le potentiel redox a tendance à diminuer. Ceci peut s'expliquer par le fait que plus il y a de particules présentes dans le milieu lixiviant, plus la réaction d'oxydoréduction est intense (consommation intense des ions  $\text{H}^+$ ), par conséquent, plus le potentiel redox diminue. Il est utile de souligner que cette tendance n'est valable que lorsque qu'il y a toujours des ions  $\text{H}^+$  disponibles pour réagir avec la matière quand le pourcentage solide augmente.

❖ **Profils d'évolution du pH**

La Figure 47 montre l'évolution du pH durant tous les essais effectués par la voie de l'acide sulfurique. Il est possible de constater que le pH décrit un comportement uniforme durant les tests de lixiviation. En effet, ce dernier s'élève au fur et à mesure que la réaction d'oxydoréduction entre  $\text{LiFePO}_4$  et  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a lieu dans le temps. Cela s'explique par le fait que la concentration de l'acide sulfurique diminue dans le temps à cause de la consommation des ions  $\text{H}^+$ . Il est donc très naturel d'observer une élévation du pH au cours du temps. Cette tendance vient conforter le comportement général observé sur les profils  $E_h$ , en confirmant que l'acidité du milieu lixiviant diminue tout au long de la réaction d'oxydoréduction.



**Figure 47 : Evolution du pH en fonction du temps (A : Test 1, B : Test 2, C : Test 3, D : Test 4, E : Test 5, F : Test 6, et G : Test 8)**

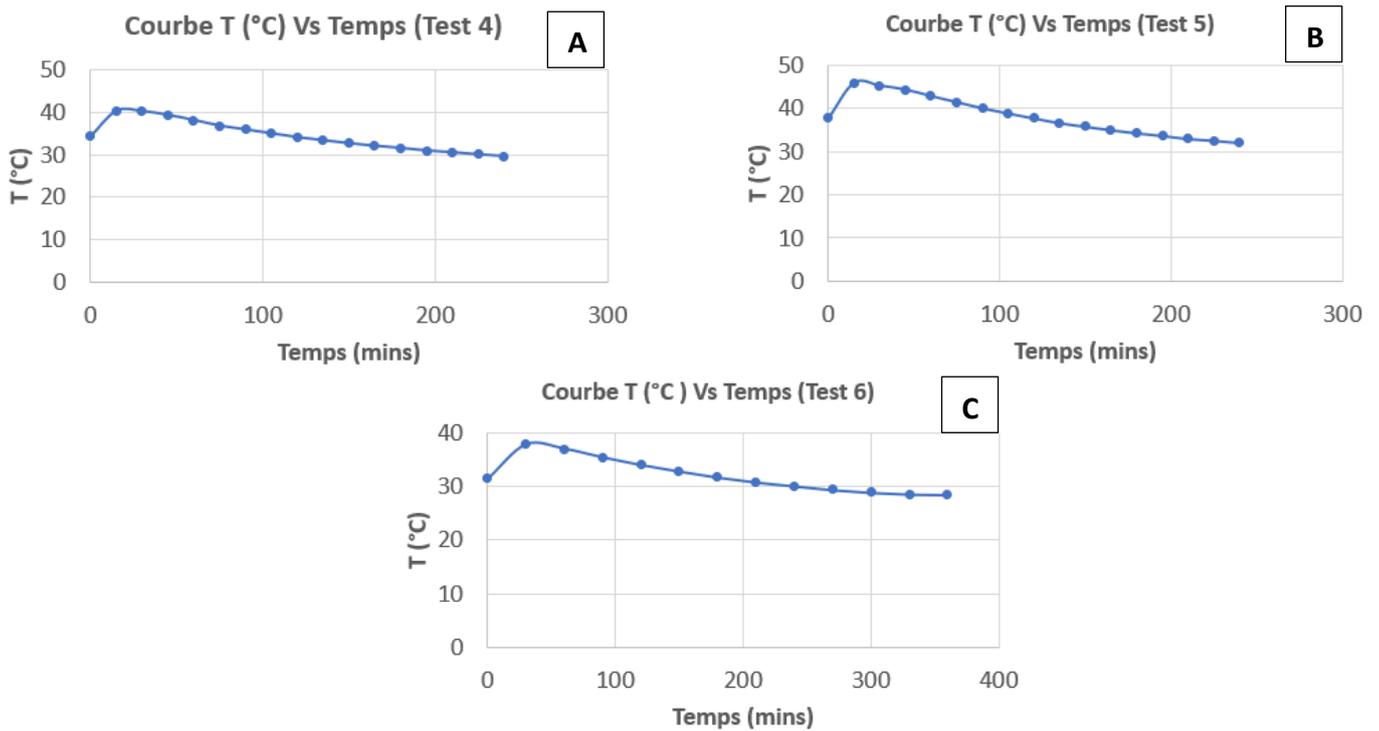
### ❖ Impacts de la concentration d'acide et de la densité de pulpe sur le pH

**Concentration  $H_2SO_4$**  En considérant toujours les tests 2 et 3, il peut être observé qu'une augmentation de la concentration d'acide a tendance à entraîner naturellement une diminution du pH car, l'acidité du milieu lixiviant augmente. Cette tendance est aussi constatable lorsque nous comparons les tests en défaut d'acide (tests 1 à 5) aux deux essais en excès d'acide (Test 6 et Test 8) où les expériences finissent à des valeurs de pH en-deçà de 1.

**Densité de pulpe** Pareillement, lorsque nous considérons les tests 3, 4 et 5, il peut être remarqué que quand la densité de pulpe augmente, le pH a tendance à augmenter aussi à cause de la consommation intensive des ions  $H^+$ . Ceci est attesté par les valeurs de pH relevées au début des tests 3, 4 et 5 qui sont : 0, 0.55 et 0.70, respectivement (voir Figure 47.C, Figure 47.D et Figure 47.E). La valeur de pH 0 obtenue au début du Test 3 (à  $t = 12$  mins) peut être expliquée par une faible consommation de protons  $H^+$  à cause du pourcentage solide du milieu lixiviant.

### ❖ Profils de température

Il est possible de déduire de la Figure 48, qui fournit l'évolution de la température au cours des tests 4, 5 et 6, que la réaction d'oxydoréduction entre  $LiFePO_4$  et  $H_2SO_4$  est exothermique. En effet, on observe qu'entre 0 et 30 mins de réaction, la température augmente. Après 30 mins, la température commence à baisser jusqu'à la fin des essais. Cette tendance de la température s'avère être en parfaite corrélation avec les profils de dissolution des métaux Li, Fe et P, de potentiel redox et de pH. Effectivement, le fait que la température augmente entre 0 et 30 mins implique que la majeure partie de la consommation des ions  $H^+$  se produit pendant cet intervalle de temps, d'où une croissance exponentielle des taux de dissolution comme fournit ci-dessus. La décroissance de la température après 30 mins de réaction témoigne d'une activité moindre des ions  $H^+$  à cause du changement de la concentration d'acide (ions  $H^+$  en consommation, donc  $E_h$  en décroissance et pH en croissance). Lorsque nous comparons les trois profils de température au temps  $t = 30$  mins (pic de la réaction d'oxydoréduction), il est possible de s'apercevoir que le Test 5 est plus exothermique que le Test 4 et le Test 6. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'activité des ions  $H^+$  est plus intensive durant le Test 5 en raison de la densité de pulpe plus élevée (plus de réaction due à la présence de plus de matière LFP).



**Figure 48 : Evolution de la température en fonction du temps (A : Test 4, B : Test 5, et C : Test 6)**

### 5.5.2.2. Mécanisme de lixiviation des « impuretés » (Al et Cu)

#### 5.5.2.2.1. Mécanisme de lixiviation de l'aluminium

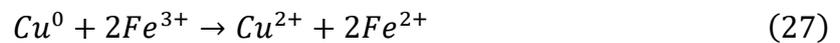
La dissolution de l'aluminium engendre une consommation supplémentaire d'acide. Dans la littérature, Yang et al. (2019) et Sangita et al. (2017) relèvent qu'il existe une différence fondamentale entre la lixiviation des matériaux actifs LFP et celle de l'aluminium. En effet, les auteurs affirment que la réaction de lixiviation de la poudre LFP est relativement douce tandis que celle de l'aluminium (voir éq. (15)) est accompagnée par des émissions de gaz et d'une grande quantité de chaleur exothermique. Il peut donc être supposé que ce soit la réaction entre Al et  $H_2SO_4$  qui contribue le plus aux pics de températures observés en Figure 48. En outre, lorsque nous observons les profils de dissolution (Figures 43, 44 et 45), il est possible de constater que Al se dissout de la même manière que Li, Fe et P (mêmes tendances de dissolution au cours du temps).

Par ailleurs, l'augmentation de la concentration d'acide (comparaison entre Figure 45.B et Figure 45.C), de la densité de pulpe (comparaison entre Figure 45.C, Figure 45.D et Figure 45.E) et de la température (comparaison entre Figure 43 et Figure 44) semble avoir un impact positif sur les rendements Al. Il peut donc être déduit que dans notre cas d'étude, le comportement à la lixiviation de l'aluminium s'apparente à celui du lithium. En effet, les rendements de Li sont proportionnels à l'élévation de la concentration d'acide, de la densité de pulpe et de la température, contrairement à  $FePO_4$  qui commence à précipiter à haute température. Selon Lou et al. (2021), la réaction de lixiviation entre Al et  $H_2SO_4$  devient de plus en plus agressive lorsque la température augmente, conduisant à la génération d'une quantité importante de bulles  $H_2$ . Les auteurs préconisent que pendant la lixiviation, les particules solides LFP pourraient être portées à la surface de la pulpe avec la remontée et le gonflement des bulles  $H_2$ . Ces dernières bulles finiraient par exploser et les particules solides retomberaient dans la pulpe. A des températures élevées, ces effets des bulles  $H_2$  sur le contact solide-liquide

sont supposés accroître à cause de leur grand nombre, ce qui pourrait également constituer la raison de la diminution des rendements de Fe et P lors du Test 8. Lou et al. (2021) ont trouvé que les énergies d'activation apparentes de LFP et Al sont 22.99 et 46.58 kJ/mol, respectivement. Ils ont conclu à partir de ces valeurs que la réaction de lixiviation d'Al est uniquement contrôlée par le phénomène de diffusion dans les particules solides, tandis que la dissolution de LFP est régie par une combinaison de la réaction chimique de surface et du phénomène de diffusion. Etant donné que Dyana et al. (2020) ont pu démontrer que la dissolution de Li est aussi gouvernée par le phénomène de diffusion comme Al, la similitude des comportements à la lixiviation de Li et Al, dans notre cas d'étude, semble logique.

#### 5.5.2.2. Mécanisme de lixiviation du cuivre

De manière générale, le cuivre est le métal qui se met le moins en solution dans notre cas d'étude (voir Figures 43, 44 et 45). En effet, contrairement aux autres métaux, le cuivre a besoin d'oxydant pour se mettre en solution. Le seul oxydant, disponible dans la matière active LFP étudiée, est le  $Fe^{3+}$  qui est présent avec une teneur de 26% (voir Tableau 11). L'équation de la réaction entre le cuivre métallique et le fer ferrique est la suivante :



Le Tableau 19 nous renseigne que durant tous les essais de lixiviation à l'acide sulfurique, la quantité de fer ferrique, présente dans le milieu lixiviant, était capable de mettre en solution toute la quantité de cuivre issue de la Black Mass LFP. Les capacités de dissolution théoriques du cuivre, liées à la présence du fer ferrique dans le milieu lixiviant, ont été calculées sur la base de l'éq. (27) comme suit :

$$C = \frac{0.26 \times [Fe]_{tot.}}{2 \times MM_{Fe}} \times MM_{Cu} \quad (28)$$

où : C désigne la capacité de dissolution de Cu,  $[Fe]_{tot.}$  représente la concentration du fer total (g/L),  $MM_{Fe}$  et  $MM_{Cu}$  sont les masses molaires du fer et du cuivre, respectivement.

Malgré que la quantité de  $Fe^{3+}$  présente soit capable de mettre la totalité du cuivre en solution, les rendements de ce dernier demeurent inférieurs à 100%. Ceci pourrait être lié à la complexité du système de lixiviation comme l'ont indiqué Dyana et al. (2020) et Lou et al. (2021). Le comportement à la lixiviation du cuivre lors du recyclage des batteries LFP usagées n'a pas pu être étayé à partir de la documentation scientifique existante. En effet, le mécanisme de lixiviation de Cu n'est pas étudié dans les revues scientifiques portant sur le traitement des batteries LFP en fin de vie, car, ce dernier est généralement séparé de la matière active lors de la phase de prétraitement (via des méthodes de séparation mécanique et/ou physique). Par ailleurs, comme dans le cas de l'aluminium et du lithium, l'augmentation de la concentration d'acide, de la densité de pulpe et de la température semble avoir une influence positive sur les rendements Cu.

**Tableau 19 : Capacité de dissolution du cuivre par le fer ferrique (voie H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)**

	Concentration de Cu (PLS + Solution de lavage) (g/L)	Capacité de dissolution de Cu liée à la présence de Fe <sup>3+</sup> dans le milieu (g/L)
Test 1	1.58	3.01
Test 2	1.66	2.64
Test 3	1.40	3.58
Test 4	2.21	5.56
Test 5	3.47	8.01
Test 6	3.04	5.67
Test 8	3.29	5.68

### 5.5.3. Caractérisation des sorties

#### 5.5.3.1. Solutions liquides

Les Tableaux 20 et 21 fournissent les gammes de volume, de pH, de potentiel redox, de densité et de concentration en métaux caractéristiques des solutions liquides (PLS et solutions de lavage) obtenues aux termes des essais de lixiviation à l'acide sulfurique. A l'échelle industrielle, les données des solutions de lavage (Tableau 21) ne sont pas exploitables car, l'étape de lavage des résidus de lixiviation n'est pas implémentée. Par contre, celles-ci sont utiles dans notre cas d'étude parce qu'en plus d'être non négligeables, elles permettent d'avoir une idée sur les quantités de métaux potentiellement récupérables dans les PLS. En effet, les solutions de lavage sont composées d'eau déionisée et de quantités de PLS résiduelles piégées dans les pores des résidus de lixiviation.

Par ailleurs, les PLS des tests 1 et 2, dont les pH respectifs étaient 1.62 et 1.55 (voir Tableau 20), n'étaient pas stables (précipitations éventuelles de FePO<sub>4</sub> liées aux gammes de pH). Par conséquent, dans le cas de la lixiviation à l'acide sulfurique, les précipités de phosphate de fer commenceraient à se former dans les PLS à partir d'un pH de 1.5. En outre, des précipités, s'apparentant à du FePO<sub>4</sub>, étaient également observés dans les solutions de lavage (Test 1 et Test 2) lorsque de l'eau déionisée était utilisée pour le lavage des résidus de lixiviation. Ceci s'explique par le fait que l'eau déionisée faisait monter le pH, ce qui provoquait lesdites précipitations. Pour pallier ce problème de précipitation, le pH de la solution de lavage était ajusté en fonction du pH de la PLS obtenue. L'ajustement du pH se faisait par ajout de quantités requises d'acide sulfurique dans de l'eau déionisée.

Quant à la présence des « impuretés » au sein des PLS, des masses comprises entre **7 et 8 Kg/t BM d'aluminium** et entre **5 et 7 Kg/t BM de cuivre** sont transférées. Ces quantités ne sont pas négligeables, surtout par rapport au cas du lithium (élément le plus économiquement intéressant de la matière étudiée) où seulement des masses allant de **14 à 18 Kg/t BM** sont lixiviées.

Enfin, les quantités de fluor et de carbone organique n'ont pas pu être analysées à cause de problèmes techniques. Cependant, il est important de rappeler que ces derniers éléments doivent être caractérisés et gérés de façon appropriée dans le souci de toujours préserver l'environnement et la santé humaine.

**Tableau 20 : Caractérisation des PLS obtenues via les essais à l'acide sulfurique**

Caractérisation des PLS obtenues via les essais à l'acide sulfurique														
Test 1		Test 2		Test 3		Test 4		Test 5		Test 6		Test 8		
V (m <sup>3</sup> /t): 4.90		V (m <sup>3</sup> /t): 4.90		V (m <sup>3</sup> /t): 4.57		V (m <sup>3</sup> /t): 3.13		V (m <sup>3</sup> /t): 2.30		V (m <sup>3</sup> /t): 3.28		V (m <sup>3</sup> /t): 3.19		
pH: 1.62		pH: 1.55		pH: 1.2		pH: 1.01		pH: 1.08		pH: 0.58		pH: 0.62		
E <sub>h</sub> (mV): 310		E <sub>h</sub> (mV): 371		E <sub>h</sub> (mV): 350		E <sub>h</sub> (mV): 354		E <sub>h</sub> (mV): 339		E <sub>h</sub> (mV): 394		E <sub>h</sub> (mV): 389		
M.V (g/cm <sup>3</sup> ): 1.07		M.V (g/cm <sup>3</sup> ): 1.07		M.V (g/cm <sup>3</sup> ): 1.09		M.V (g/cm <sup>3</sup> ): 1.14		M.V (g/cm <sup>3</sup> ): 1.21		M.V (g/cm <sup>3</sup> ): 1.17		M.V (g/cm <sup>3</sup> ): 1.18		
Eléments d'intérêt	[g/L]	Kg/t BM	[g/L]	Kg/t BM										
	Al	1.4	7	1.4	7	1.5	7	2.4	7	3.2	7	2.2	7	2.4
Cu	1.1	5	1.4	7	1.1	5	2.0	6	2.6	6	2.1	7	2.3	7
Fe	20.3	100	17.9	88	24.2	111	37.6	118	54.2	124	38.4	126	38.4	123
Li	3.0	15	2.8	14	3.1	14	4.8	15	6.4	15	4.9	16	5.7	18
P	13.5	66	11.1	54	15.1	69	23.6	74	31.2	71	23.5	77	23.5	75

**Tableau 21 : Caractérisation des solutions de lavage obtenues via les essais à l'acide sulfurique**

Caractérisation des solutions de lavage obtenues via les essais à l'acide sulfurique														
Test 1		Test 2		Test 3		Test 4		Test 5		Test 6		Test 8		
V (m <sup>3</sup> /t): 2.47		V (m <sup>3</sup> /t): 4.00		V (m <sup>3</sup> /t): 4.93		V (m <sup>3</sup> /t): 2.96		V (m <sup>3</sup> /t): 1.55		V (m <sup>3</sup> /t): 1.5		V (m <sup>3</sup> /t): 1.75		
pH: 2.1		pH: 1.95		pH: /		pH: 1.12		pH: 1.33		pH: 0.85		pH: 0.78		
M.V (g/cm <sup>3</sup> ): 1.00		M.V (g/cm <sup>3</sup> ): 0.99		M.V (g/cm <sup>3</sup> ): 1.00		M.V (g/cm <sup>3</sup> ): 1.01		M.V (g/cm <sup>3</sup> ): 1.03		M.V (g/cm <sup>3</sup> ): 1.03		M.V (g/cm <sup>3</sup> ): 1.03		
Eléments d'intérêt	[g/L]	Kg/t BM	[g/L]	Kg/t BM										
	Al	0.2	1	0.1	1	0.2	1	0.4	1	0.6	1	0.5	1	0.5
Cu	0.5	1	0.3	1	0.3	2	0.3	1	0.9	1	0.9	1	1.0	2
Fe	2.3	6	1.0	4	3.9	19	5.2	15	9.3	14	8.7	13	8.2	14
Li	0.6	1	0.5	2	0.6	3	0.9	3	1.3	2	1.4	2	1.2	2
P	1.7	4	0.6	3	2.3	11	3.6	11	8.3	13	5.6	8	4.8	8

### 5.5.3.2. Résidus solides

Le Tableau 22 nous renseigne sur les masses sèches (M. s.), les masses humides (M. h.), les taux d'humidité ainsi que les concentrations en métaux des différents résidus de lixiviation issus des essais à l'acide sulfurique. Les tests 3, 4 et 5 affichent des taux d'humidité élevés par rapport aux autres essais. La raison en est que durant ces tests-là, les volumes d'eau déionisée employés pour laver les résidus de lixiviation étaient conséquents (voir Tableau 21). Cette utilisation de grands volumes d'eau déionisée s'explique par le fait que durant le lavage des résidus de lixiviation des tests 3, 4 et 5, les papiers filtres ont craqués, conduisant à l'introduction de résidus solides dans les PLS filtrées. Par conséquent, à chaque fois, une seconde re-filtration était nécessaire pour récupérer lesdits résidus dans les PLS concernées, ce qui a impliqué des lavages secondaires : d'où l'origine des taux d'humidité élevés.

Par ailleurs, les résultats regroupés dans le Tableau 22 sont en parfaite corrélation avec les discussions fournies dans les sections précédentes. Lorsque la concentration d'acide augmente (comparaison entre Test 2 et Test 3), les contenus en Li, Fe et P dans les résidus diminuent, ce qui confirme leur transfert dans les solutions liquides (PLS et solutions de lavage). La même tendance est observée quand la densité de pulpe augmente (comparaison entre Test 3, Test 4 et

Test 5), à l'exception du lithium qui ne bouge pratiquement pas, comme il l'a été explicité dans la section 5.5.1.3. Quant à l'effet de l'augmentation de la température, il est possible d'établir la précipitation probable de FePO<sub>4</sub> à haute température. En effet, lorsque nous comparons les résultats des tests 6 et 8 (Tableau 22), il est possible de s'apercevoir que seules les quantités de Fe et P augmentent avec l'élévation de la température. Il est également facile de constater la précipitation éventuelle de FePO<sub>4</sub> lors des tests 1 et 2 en comparant les contenus en Fe et P des résidus de lixiviation de ces derniers à ceux des autres essais. Par conséquent, tout semble indiquer que les discussions menées, qui ont été confortées par la littérature scientifique, sont robustes et fiables.

**Tableau 22 : Caractérisation des résidus de lixiviation obtenus via les essais à l'acide sulfurique**

Caractérisation des résidus de lixiviation obtenus via les essais à l'acide sulfurique														
Test 1		Test 2		Test 3		Test 4		Test 5		Test 6		Test 8		
M. h. (Kg/t BM): 983		M. h. (Kg/t BM): 945		M. h. (Kg/t BM): 1278		M. h. (Kg/t BM): 1693		M. h. (Kg/t BM): 2134		M. h. (Kg/t BM): 1070		M. h. (Kg/t BM): 1110		
M. s. (Kg/t BM): 611		M. s. (Kg/t BM): 640		M. s. (Kg/t BM): 566		M. s. (Kg/t BM): 766		M. s. (Kg/t BM): 955		M. s. (Kg/t BM): 700		M. s. (Kg/t BM): 731		
Humidité (%): 38		Humidité (%): 32		Humidité (%): 56		Humidité (%): 55		Humidité (%): 55		Humidité (%): 35		Humidité (%): 34		
Eléments d'intérêt	[%] Kg/t BM		[%] Kg/t BM		[%] Kg/t BM		[%] Kg/t BM		[%] Kg/t BM		[%] Kg/t BM		[%] Kg/t BM	
	[%]	Kg/t BM	[%]	Kg/t BM	[%]	Kg/t BM	[%]	Kg/t BM	[%]	Kg/t BM	[%]	Kg/t BM	[%]	Kg/t BM
Al	0.35%	2	0.99%	6	0.64%	4	0.34%	2	0.26%	1	0.22%	1	0.15%	1
Cu	0.84%	5	0.68%	4	0.98%	6	0.35%	2	0.38%	2	0.15%	1	0.20%	1
Fe	9.97%	61	12.95%	83	9.08%	51	8.12%	47	6.17%	35	4.68%	25	5.93%	33
Li	0.82%	5	0.94%	6	0.76%	4	0.71%	4	0.67%	4	0.41%	2	0.36%	2
P	5.42%	33	7.19%	46	5.08%	29	4.60%	26	3.67%	21	2.68%	14	3.70%	20

## 5.6. Voie acide phosphorique

L'acide phosphorique a également été employé comme agent lixiviant pour dissoudre les métaux d'intérêt. A cet effet, 4 différents tests ont été réalisés : Test 9, Test 10, Test 11 et Test 12. Toutefois, il n'a pas été jugé nécessaire de prendre en compte les résultats du Test 9 et ceux du Test 10, car, les analyses ICP-OES réalisées dans le cadre de ces derniers tests n'étaient pas fiables. En effet, lors des essais 9 et 10, les solutions prélevées étaient très instables (des précipités se formaient systématiquement et ceci même après filtration), conduisant à des mesures ICP-OES biaisées. Pour pallier ce problème, les échantillons liquides prélevés durant le Test 11 (essai qui a été réalisé dans les mêmes conditions que les tests 9 et 10) et le Test 12 étaient systématiquement dilués 20 fois dans une matrice d'acide nitrique (HNO<sub>3</sub> 65%) et d'eau déionisée pour assurer la stabilité des solutions dans le temps.

Par ailleurs, dans cette partie, seule la concentration d'acide phosphorique a été modifiée pour étudier le comportement à la lixiviation de la Black Mass LFP. Les conditions opératoires, les consommations d'acide, les concentrations théoriques et les concentrations réelles des tests 11 et 12 sont fournies dans le Tableau 23. Les conditions opératoires ont été calquées sur celles du Test 6 (essai le plus représentatif de la voie acide sulfurique). Cependant, une durée d'expérimentation deux fois plus longue (4h au lieu de 2h) a été choisie pour pouvoir appréhender correctement le temps de résidence optimal dans le cas de la lixiviation à l'acide phosphorique. Les consommations en acide phosphorique, les concentrations théoriques et les concentrations réelles ont été calculées à l'aide des équations 24, 25 et 26, respectivement. Enfin, tous les essais ont été réalisés sous pression atmosphérique.

**Tableau 23 : Synthèse des tests de lixiviation à l'acide phosphorique**

Tests de lixiviation	Milieu lixiviant	Température (°C)	Durée du test (h)	Vitesse de rotation (rpm)	% Solides dans la pulpe	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Remarque			
						(Kg 100%/t BM)	(moles/t BM)	(moles 100%/t BM)	(% Excès)	
Test 11	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 85%	22	4	450	20%	344	3505	3187	110%	En excès
Test 12	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 85%	22	4	450	20%	688	7010	3187	220%	En excès

### 5.6.1. Rendements des tests de lixiviation

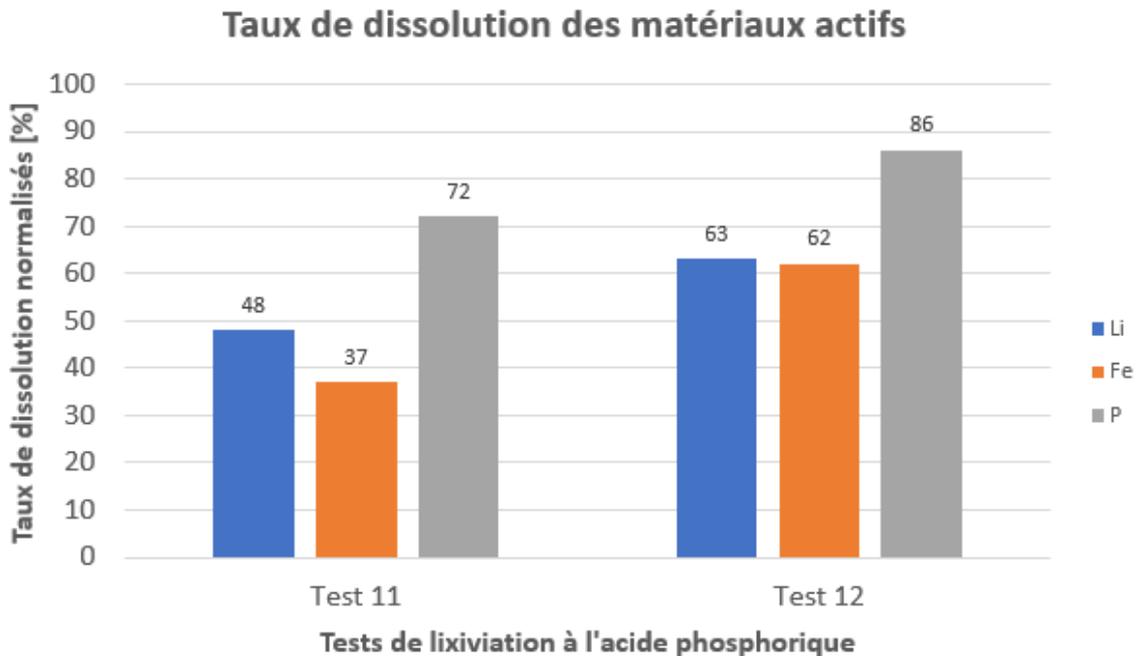
La Figure 49 nous renseigne que P se dissout beaucoup plus que Li et Fe lorsqu'on utilise l'acide phosphorique comme agent lixiviant, ce qui constitue une tendance paradoxale à celle observée durant les tests de lixiviation à l'acide sulfurique. Ceci peut être expliqué par le fait qu'ici, les taux de dissolution de P sont surestimés à cause du phosphore contenu dans l'acide phosphorique. En effet, les taux de dissolution de P, apparaissant en Figure 49, tiennent compte de la quantité de phosphore provenant de l'acide phosphorique utilisé. Malgré cela, les taux de dissolution de P restent anormalement élevés, ce qui conduit à déduire que les estimations du phosphore, recueillies via la technique ICP-OES, étaient biaisées. En outre, les taux de dissolution anormaux de P peuvent aussi être liés à des erreurs induites lors des manipulations de soustraction des moles de P issues de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. En effet, il peut être possible que la concentration réelle de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> soit différente de celle théorique annoncée.

Par ailleurs, malgré que les tests 11 et 12 aient été réalisés avec des concentrations d'acide en excès (voir Tableau 23), les rendements obtenus sont restés inférieurs à 100% (voir Figure 49). Cela pourrait être lié aux différentes causes probables qui ont été mentionnées dans la section 5.5.1, à savoir : la présence de fragments de matière active non-libérés à 100% (alliages LFP-Al), la présence de fractions Cu métalliques contaminées par une faible quantité de Fe, les transformations morphologiques avec la formation d'éventuelles nouvelles phases incluant des impuretés. Les rendements inférieurs à 100% peuvent également être liés aux instabilités des espèces FePO<sub>4</sub> ou Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> conformément à leurs fenêtres respectives de prédominance.

En outre, les rendements sont également en-deçà de ceux obtenus dans la littérature. Yang et al. (2017) ont procédé à une lixiviation directe (sans prétraitement mécano-chimique) des matériaux actifs LFP à l'aide de l'acide phosphorique, et environ 60% de lithium et moins de 40% de fer ont pu être dissouts, ce qui colle plus ou moins avec les rendements obtenus en Figure 49. Les auteurs ont pu démontrer qu'en procédant à une activation mécano-chimique de la Black Mass avant sa lixiviation à l'acide phosphorique, les rendements de Li et de Fe pouvaient augmenter considérablement (> 90%, voir Tableau 7). En effet, Yang et al. (2017) ont co-broyé LiFePO<sub>4</sub> et EDTA-2Na (considéré comme étant un excellent réactif chélatant les métaux), ce qui a permis d'accélérer l'extraction des métaux lors du processus de lixiviation. Ce comportement est dû au fait que les forces mécaniques, exercées sur les matériaux actifs durant le co-broyage, transfèrent de l'énergie à la matière poudreuse, diminuent les tailles de particules et détruisent la structure olivine LFP (Yang et al., 2017).

Il est également possible de constater que les rendements obtenus via les tests de lixiviation à l'acide phosphorique sont inférieurs à ceux obtenus par la voie acide sulfurique. Ceci est logique car, Swain et al. (2015) préconisent que les acides moyennement forts ou faibles, tels que H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> concentré ou dilué, procurent des rendements Li et Fe moins efficaces que les acides forts tels que H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Un acide fort peut être défini comme étant un acide associé à un couple

acide/base de  $pK_a < 0$  et donc qui se transforme totalement en ions  $H_3O^+$  en milieu aqueux, contrairement à un acide faible qui appartient à un couple acide/base de  $pK_a > 0$  (voir le digramme de distribution de l'acide phosphorique en Figure 13), d'où ce dernier n'est que partiellement transformé en ions  $H_3O^+$  en milieu aqueux (Prigent, n.d.).



**Figure 49 : Rendements des tests de lixiviation à l'acide phosphorique**

#### 5.6.1.1. Influence de la concentration de $H_3PO_4$

Le Test 12 a consisté à doubler la concentration d'acide qui fut employée lors du Test 11, tout en gardant constant les autres paramètres. Il est possible d'observer sur la Figure 49 que l'augmentation de la concentration d'acide a permis d'extraire les métaux Li, Fe et P à des taux plus élevés. Par contre, en doublant la concentration d'acide, des taux d'extraction plus importants étaient naturellement attendus, surtout dans le cas du lithium qui est plus soluble que Fe et P. Selon Chen et al. (2017), généralement, l'augmentation de la concentration d'acide facilite la dissolution des métaux à cause de l'augmentation du réactif dans le système de réaction. Cependant, ces derniers auteurs ont démontré que dans le cas de l'acide phosphorique, lorsqu'un certain seuil de concentration est dépassé, les taux de dissolution de Li et Fe évoluent peu ou restent constants. Zhang et al. (2016) appuient ces propos en affirmant que quand la concentration de  $H_3PO_4$  augmente, la solubilité de  $FePO_4$  augmente également, mais cette tendance devient lisse au bout d'un certain moment. Ce comportement pourrait probablement être lié aux interactions thermodynamiques entre l'ionisation de l'acide phosphorique et la réaction de lixiviation de  $LiFePO_4$  (Yang et al., 2017). En effet, selon Yang et al. (2017), l'ionisation de l'acide phosphorique est contrôlée par un équilibre thermodynamique à une certaine température donnée.

#### 5.6.2. Cinétique (mécanismes de lixiviation)

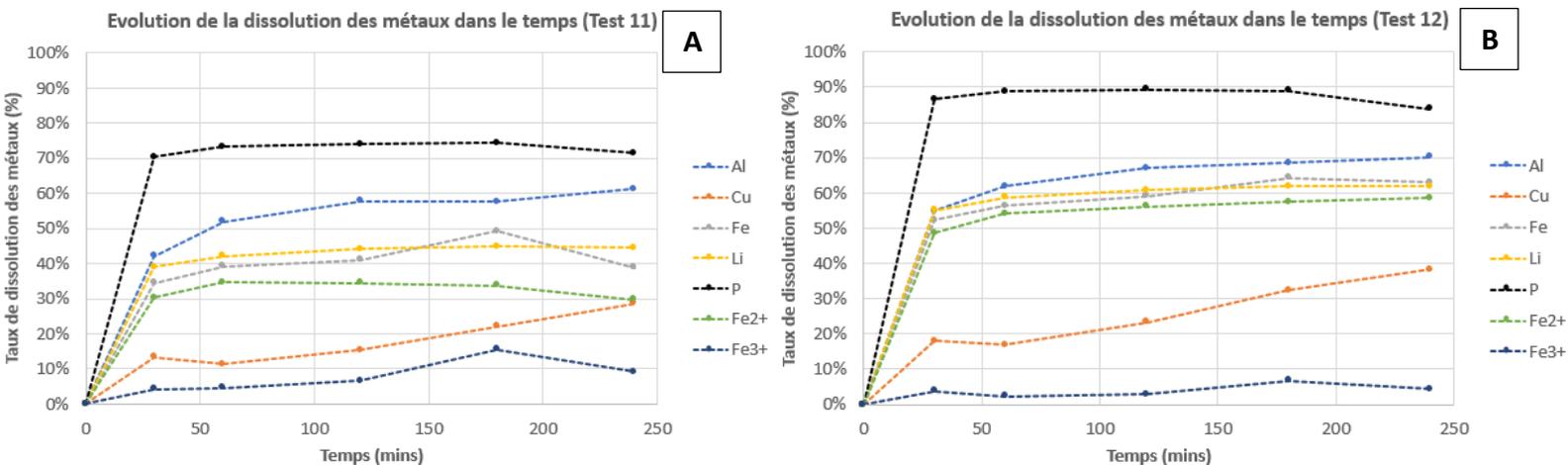
##### 5.6.2.1. Mécanisme de lixiviation de la matière active $LiFePO_4$

Lorsque l'acide phosphorique concentré (acide moyennement fort) est mis en contact avec une solution aqueuse (de l'eau déionisée dans notre cas d'étude), ce dernier produit suffisamment de protons  $H^+$  par ionisation. L'introduction de la Black Mass dans la matrice  $H_3PO_4-H_2O$

provoque la dissolution de  $\text{LiFePO}_4$  sous forme d'ions  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{PO}_4^{3-}$  (Bian et al., 2016). Selon Bian et al. (2016), en solution aqueuse, l'ion  $\text{Fe}^{3+}$  formerait des composés complexes transparents tels que  $[\text{Fe}(\text{HPO}_4)]^+$  ou  $[\text{Fe}(\text{HPO}_4)_2]^-$  avec des anions phosphates générés par l'ionisation de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  et la dissolution de  $\text{LiFePO}_4$ . Quant au lithium, les espèces telles que  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{HPO}_4$  et  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$  sont celles qui sont susceptibles d'être formées en milieu aqueux (Bian et al., 2016).

Par ailleurs, la Figure 50 montre qu'au bout de 120 mins de réaction, les taux de dissolution de Li et P atteignent un plateau. Par contre, la dissolution de Fe continue graduellement jusqu'à 180 mins de réaction, puis cette dernière a tendance à diminuer jusqu'à la fin de l'expérimentation. Etant donné que l'étape de lixiviation a pour but de maximiser les taux de dissolution des éléments Li, Fe et P, ici, il peut être déduit des observations que le temps de résidence optimal est de 180 mins. Après 180 mins de réaction, le phosphore décrit le même comportement (tendance décroissante) que le fer ferrique, ce qui laisse présager que  $\text{FePO}_4$  précipite.

La Figure 50.A montre des courbes d'évolution LFP dispersées, tandis que ces dernières concourent de façon groupée en Figure 50.B. Ce phénomène pourrait être lié à l'instabilité de la solution de lixiviation durant le Test 11. En effet, la PLS du Test 11 n'était pas stable car ce dernier a été réalisé dans les mêmes conditions opératoires que les essais 9 et 10. Les précipités qui se sont formés au sein de la PLS ont été filtrés, puis mis en analyse ICP-OES. Les résultats obtenus montrent une prédominance très claire de Fe et P (voir Tableau 24), il pourrait donc s'agir de précipités  $\text{FePO}_4$

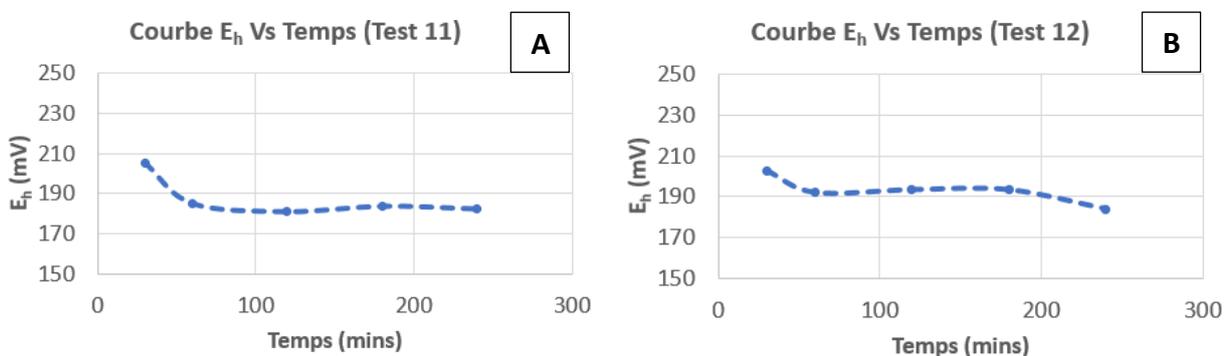


**Figure 50 : Evolution des taux de dissolution des métaux dans le temps (A : Test 11 et B : Test 12)**

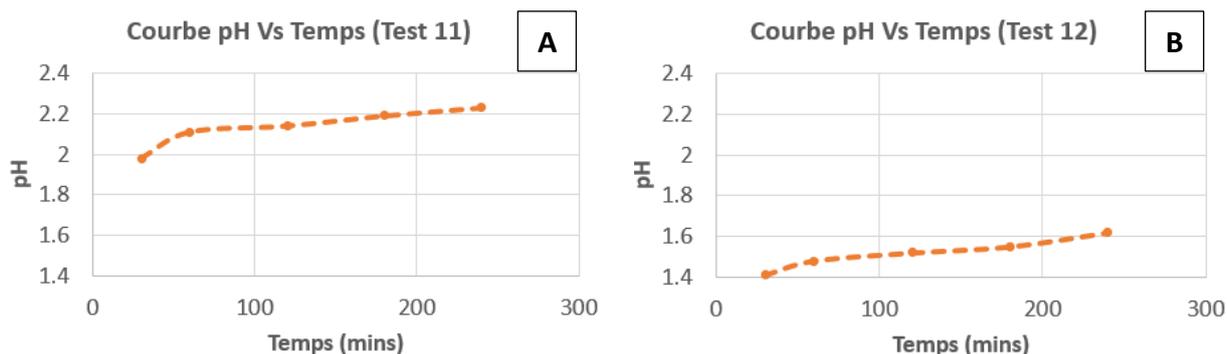
**Tableau 24 : Composition chimique des précipités formés au sein de la PLS du Test 11**

Sample ID	Al	Cu	Fe	Li	P
LES 1509 SO2 (< 212 µm)	0.63%	1.19%	20.54%	0.65%	22.05%
LES 1509 SO3 (> 212 µm)	0.73%	1.09%	19.93%	0.82%	23.26%
<b>Composition totale</b>	0.68%	1.14%	<b>20.22%</b>	0.74%	<b>22.69%</b>

Les Figures 51 et 52 fournissent les profils d'évolution du potentiel d'oxydoréduction et du pH durant les essais réalisés à l'acide phosphorique, respectivement. Les tendances générales sont les mêmes qui ont été observées lors des tests de lixiviation à l'acide sulfurique. En effet, le potentiel redox a tendance à diminuer au fur et à mesure que la réaction de lixiviation prend place dans le temps, ce qui prouve que les protons  $H^+$  sont consommés via l'activité de dissolution de  $LiFePO_4$ . Les essais de lixiviation par la voie acide sulfurique ont fourni des valeurs de potentiels redox comprises entre 300 et 450 mV (voir Figure 46), tandis qu'ici, celles-ci varient entre 180 et 210 mV (voir Figure 51). Ceci semble indiquer que le milieu lixiviant devient plus réducteur lorsqu'on emploie l'acide phosphorique comme réactif de lixiviation. Toutefois, étant donné la formation de plusieurs composés complexes durant la lixiviation à l'acide phosphorique, ce résultat est à prendre avec une grande précaution. Quant au pH, il a tendance à croître dans le temps, ce qui semble tout à fait logique, car, comme dans le cas de l'acide sulfurique, la concentration de l'acide phosphorique change au cours de la réaction de lixiviation à cause de la consommation des ions  $H^+$ . Les gammes de pH, obtenues à l'issue des tests de lixiviation par voie  $H_2SO_4$ , sont comprises entre 0.4 et 1.6 (voir Figure 47), pendant que celles obtenues par voie  $H_3PO_4$  varient entre 1.4 et 2.3. Ceci semble indiquer que  $H_2SO_4$  est un acide plus fort que  $H_3PO_4$ , par conséquent, les différences de rendements obtenus par les deux voies semblent être logiques. En effet, plus un acide est fort, plus ce dernier sera apte à détruire la structure olivine  $LiFePO_4$  et plus ses capacités d'extraction des métaux, lors de la réaction lixiviation, seront élevées.



**Figure 51 : Evolution du potentiel redox en fonction du temps (A : Test 11 et B : Test 12)**



**Figure 52 : Evolution du pH en fonction du temps (A : Test 11 et B : Test 12)**

### 5.6.2.2. Mécanisme de lixiviation des « impuretés » (Al et Cu)

#### 5.6.2.2.1. Mécanisme de lixiviation de l'aluminium

Ici, contrairement à la voie acide sulfurique, la réaction de dissolution de l'aluminium à l'aide de l'acide phosphorique n'a pas pu être établie. Toutefois, l'aluminium semble se dissoudre de la même manière que lors des essais à l'acide sulfurique. La Figure 50 montre une tendance de dissolution d'Al similaire à celle de Li, Fe et P. Il est également possible de constater que l'augmentation de la concentration a permis d'accroître le taux de lixiviation de l'aluminium. Par ailleurs, très peu de recherches expérimentales ont été orientées sur le traitement des batteries LFP en fin de vie par voie acide phosphorique, par conséquent, aucun comportement particulier à la lixiviation de l'aluminium n'a pu être reporté. En d'autres termes, dans le cas de la lixiviation à l'acide phosphorique, nous sommes incapables de déterminer si la présence de l'aluminium conduit à une consommation additionnelle d'acide, s'il y a émission d'un gaz quelconque ou si la réaction est exothermique. Le manque d'informations scientifiques pourrait être justifié par la complexité de la réaction (y compris les mécanismes thermodynamiques) entre  $\text{LiFePO}_4$  et  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

#### 5.6.2.2.2. Mécanisme de lixiviation du cuivre

Le comportement du cuivre à la lixiviation est identique à celui de la voie acide sulfurique, c'est-à-dire qu'il se lixivie moins que tous les autres métaux (voir Figure 50). Lorsque nous nous prêtons au même exercice effectué dans la section 5.5.2.2.2, le résultat est identique : le fer ferrique (agent oxydant) présent dans le milieu lixiviant est capable de mettre totalement en solution le cuivre provenant de la Black Mass (voir Tableau 25). Et pourtant, seulement 30 à 40% du cuivre initial ont pu être lixiviés avec l'acide phosphorique. Ces rendements assez limités sont probablement liés aux mécanismes complexes de lixiviation de  $\text{LiFePO}_4$  par  $\text{H}_3\text{PO}_4$  qui sont très peu reportés dans la littérature.

**Tableau 25 : Capacité de dissolution du cuivre par le fer ferrique (voie  $\text{H}_3\text{PO}_4$ )**

	Concentration de Cu (PLS + Solution de lavage) (g/L)	Capacité de dissolution de Cu liée à la présence de $\text{Fe}^{3+}$ dans le milieu (g/L)
Test 11	1.11	2.61
Test 12	1.86	4.40

### 5.6.3. Caractérisation des sorties

#### 5.6.3.1. Solutions liquides

Les tableaux 26 et 27 fournissent les données caractérisant les PLS (dont les volumes sont fournis en m<sup>3</sup>/t BM) et les solutions de lavage issues des tests 11 et 12, respectivement. Lorsque nous calculons les nombres de mole de Fe et P sur la base des concentrations en fer et en phosphore dans les différentes PLS, nous obtenons : 0.20 et 0.90 pour le Test 11, 0.31 et 1.29 pour le Test 12, respectivement. Ces nombres de mole divergent de la stœchiométrie théorique dans LiFePO<sub>4</sub>, ce qui constitue une preuve que le contenu en phosphore dans les PLS est surestimé avec la voie acide phosphorique. Comme susmentionné, la PLS du Test 11, dont la valeur du pH était 2.23, n'était pas stable. En doublant la concentration d'acide (Test 12), le pH de la PLS (stable cette fois-ci) est descendu à 1.62. Ceci semble indiquer que la PLS est stable à des valeurs de pH inférieures ou égales à 1.6, ce qui est très proche du cas de l'acide sulfurique où la stabilité de la PLS semble intervenir à des gammes de pH ≤ 1.5. Comme dans le cas des tests 1 et 2, des précipités blanchâtres (FePO<sub>4</sub>) étaient également observés dans les solutions de lavage des tests 11 et 12, car c'est de l'eau déionisée simple qui fut utilisée pour les lavages des résidus respectifs.

Par ailleurs, malgré une augmentation drastique de la concentration d'acide, les quantités d'aluminium transférées au sein des PLS sont restées plus ou moins constantes : **5 Kg/t BM** (voir Tableau 26). Cependant, les quantités de cuivre transférées ont varié de **2 à 3 Kg/t BM** (voir Tableau 26).

**Tableau 26 : Caractérisation des PLS obtenues via les essais à l'acide phosphorique**

Caractérisation des PLS obtenues via les essais à l'acide phosphorique					
		Test 11		Test 12	
		V (m <sup>3</sup> /t): 3.20		V (m <sup>3</sup> /t): 2.88	
		pH: 2.23		pH: 1.62	
		E <sub>h</sub> (mV): 182		E <sub>h</sub> (mV): 184	
		M.V (g/cm <sup>3</sup> ): 1.07		M.V (g/cm <sup>3</sup> ): 1.16	
Eléments d'intérêt	[g/L]	Kg/t BM	[g/L]	Kg/t BM	
Al	1.7	5	1.8	5	
Cu	0.7	2	0.9	3	
Fe	17.7	56	29.8	86	
Li	2.7	9	3.8	11	
P	43.9	140	69.2	199	

**Tableau 27 : Caractérisation des solutions de lavage obtenues via les essais à l'acide phosphorique**

Caractérisation des solutions de lavage obtenues via les essais à l'acide phosphorique					
		Test 11		Test 12	
		V (m <sup>3</sup> /t): 2.24		V (m <sup>3</sup> /t): 1.58	
		pH: 2.48		pH: 1.80	
		M.V (g/cm <sup>3</sup> ): 0.98		M.V (g/cm <sup>3</sup> ): 1.02	
Eléments d'intérêt	[g/L]	Kg/t BM	[g/L]	Kg/t BM	
Al	0.3	1	0.6	1	
Cu	0.4	1	0.9	1	
Fe	1.0	2	7.3	12	
Li	0.6	1	1.3	2	
P	5.5	12	23.6	37	

#### 5.6.3.2. Résidus solides

Les séparations solides-liquide (filtrations sous-vide) se sont bien déroulées, d'où les taux d'humidité des résidus de lixiviation inférieurs ou égaux à 40% (voir Tableau 28). Les résultats obtenus sont en phase avec les comportements à la lixiviation observés ci-dessus. En effet, le Tableau 28 affiche des excès de quantités de fer et de phosphore dans le résidu de lixiviation du Test 11, ce qui atteste la précipitation de FePO<sub>4</sub>. Ensuite, quand la concentration d'acide est

doublée, il peut être constaté que la majeure partie des précipités  $\text{FePO}_4$  est transférée en solution. L'augmentation de la concentration d'acide engendre également plus de transfert en solution de Li, Al et Cu ; néanmoins les masses dissoutes sont moins importantes que celles du phosphate de fer (voir Tableau 28).

**Tableau 28 : Caractérisation des résidus de lixiviation obtenus via les essais à l'acide phosphorique**

Caractérisation des résidus de lixiviation obtenus via les essais à l'acide phosphorique					
		Test 11		Test 12	
		M. h. (Kg/t BM): 1381		M. h. (Kg/t BM): 1464	
		M. s. (Kg/t BM): 1041		M. s. (Kg/t BM): 883	
		Humidité (%): 25		Humidité (%): 40	
Eléments d'intérêt		[%]	Kg/t BM	[%]	Kg/t BM
	Al	0.48%	4	0.38%	3
	Cu	0.77%	6	0.62%	4
	Fe	13.34%	104	9.44%	62
	Li	1.48%	12	1.18%	8
	P	8.08%	63	6.10%	40

### 5.7. Oxydation/précipitation

Dans cette partie subséquente aux tests de lixiviation, l'objectif ultime était de récupérer le fer sous forme de  $\text{FePO}_4$  et le lithium sous forme de  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ , via les techniques d'oxydation et de précipitation, en se basant sur le diagramme de Pourbaix (Figure 14) et sur la littérature existante. Etant donné que les rendements obtenus avec la voie acide sulfurique étaient supérieurs à ceux résultant des essais à l'acide phosphorique, il a été naturellement décidé de procéder aux tests d'oxydation/précipitation à partir des PLS issues des tests à l'acide sulfurique. Pour ce faire, une solution mixte (solution initiale) fut préparée en mélangeant les PLS des tests 3, 4, 5, 6 et 8.

Par ailleurs, les essais d'oxydation/précipitation se sont déroulés en trois phases principales :

- La première phase (Etape 1) avait pour but de récupérer  $\text{FePO}_4$  en ajoutant successivement les quantités requises de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%) et de  $\text{NaOH}$  (1 mol/L) pour atteindre les gammes de  $E_h$  et pH indiquées sur le diagramme de Pourbaix (Figure 14). En effet, la Figure 14 préconise que  $\text{FePO}_4$  est prépondérant dans le milieu lorsque  $E_h > 0.5 \text{ V}$  et  $\text{pH} < 3$ .
- La deuxième phase consista à éliminer les « impuretés » (Al et Cu). Celle-ci fut réalisée en deux étapes arbitraires successives (Etape 2 et Etape 3). En effet, aucune revue scientifique n'avait pu être relevée pour établir le pH optimal permettant d'éliminer Al et Cu à partir d'une PLS issue d'une lixiviation acide de Black Mass LFP. De ce fait, l'Etape 2 visait à faire précipiter Al et Cu autour d'un pH 4 en ajoutant du  $\text{NaOH}$  (1 mol/L). Cette étape s'est malheureusement révélée être inefficace. Par conséquent, il a été décidé de procéder à une autre étape (Etape 3) où du  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (0.25 mol/L) a été introduit pour rehausser davantage le pH afin de faire précipiter plus d'Al et de Cu.

- La troisième et dernière phase (Etape 4) avait pour but de récupérer le lithium sous forme de  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  en introduisant la quantité requise de  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (0.25 mol/L) conformément aux gammes de pH proposées sur la Figure 14 ( $\text{pH} > 10.5$ ).

### 5.7.1. Caractérisation de la solution initiale

La densité, le potentiel d'oxydoréduction, le pH et les concentrations en métaux de la solution mixte sont regroupés dans le Tableau 29. Le dosage au chromate de potassium a révélé une concentration en  $\text{Fe}^{2+}$  de 22.48 g/L. Lorsqu'on déduit cette concentration en  $\text{Fe}^{2+}$  du contenu total en fer (voir Tableau 29), une concentration en  $\text{Fe}^{3+}$  de 14.63 g/L est obtenue.

**Tableau 29 : Caractéristiques de la solution mixte**

Caractéristiques de la solution mixte		
M.V ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	1.19	
$E_h$ (mV)	487	
pH	0.8	
Eléments d'intérêt	Concentration	
	g/L	Kg/t BM
Al	2.14	2
Cu	1.96	2
Fe	37.11	31
Li	5.06	4
P	22.33	19

### 5.7.2. Caractérisation des sorties

#### 5.7.2.1. Solutions liquides

Les Tableaux 30 et 31 fournissent les quantités de réactifs utilisés ainsi que les volumes, pH,  $E_h$ , masses volumiques et les concentrations en métaux des différentes PLS obtenues après chaque étape de traitement.

**Tableau 30 : Caractérisation des PLS obtenues via les tests d'oxydation/précipitation**

Caractérisation des PLS obtenues via les tests d'oxydation/précipitation								
Eléments d'intérêt	Etape 1		Etape 2		Etape 3		Etape 4	
	[g/L]	[g]	[g/L]	[g]	[g/L]	[g]	[g/L]	[g]
	V_PLS (mL) : 303		V_PLS (mL) : 318		V_PLS (mL) : 237		V_PLS (mL) : 948	
	V_H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mL): 8		V_H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mL): /		V_H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mL): /		V_H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mL): /	
	V_NaOH (mL): 260		V_NaOH (mL): 35		V_Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (mL): 100		V_Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (mL): 930	
	pH: 1.81		pH: 3.94		pH: 8.37		pH: 11.87	
	$E_h$ (mV): 557		$E_h$ (mV): 452		$E_h$ (mV): 99		$E_h$ (mV): /	
	M.V ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ): 1.04		M.V ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ): 1.04		M.V ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ): 1.06		M.V ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ): 1.03	
Al	0.85	0.26	0.68	0.22	0.11	0.03	0.00	0.00
Cu	0.84	0.25	0.68	0.22	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe	0.28	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Li	2.54	0.77	2.27	0.72	2.66	0.63	0.13	0.12
P	0.53	0.16	0.26	0.08	2.99	0.71	8.27	7.84

**Tableau 31 : Caractérisation des solutions de lavage obtenues via les tests d'oxydation/précipitation**

Caractérisation des solutions de lavage obtenues via les tests d'oxydation/précipitation								
Etape 1		Etape 2		Etape 3		Etape 4		
V_Wash (mL) : 92		V_Wash (mL) : 52		V_Wash (mL) : 58		V_Wash (mL) : 135		
V_H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mL) : 8		V_H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mL) : /		V_H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mL) : /		V_H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mL) : /		
V_NaOH (mL) : 260		V_NaOH (mL) : 35		V_Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (mL) : 100		V_Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (mL) : 930		
M.V (g/cm <sup>3</sup> ) : 1.02		M.V (g/cm <sup>3</sup> ) : 0.97		M.V (g/cm <sup>3</sup> ) : 1.01		M.V (g/cm <sup>3</sup> ) : 1.02		
Eléments d'intérêt	[g/L]	[g]	[g/L]	[g]	[g/L]	[g]	[g/L]	[g]
	Al	0.74	0.07	0.12	0.01	0.11	0.01	0.00
Cu	0.70	0.06	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe	0.31	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Li	2.12	0.19	0.28	0.01	0.66	0.04	0.02	0.00
P	0.49	0.05	0.06	0.00	0.95	0.06	0.48	0.06

Les volumes de réactifs utilisés lors de l'Etape 1 ont été obtenus par le biais de tests d'orientation. En effet, dans l'optique de définir les volumes optimaux de réactifs à employer, des essais préalables ont été effectués. Durant les tests d'orientation, un volume de 100 mL de la solution initiale a été prélevé. Il s'est avéré qu'en ajoutant un volume de 4 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%), aux 100 mL de PLS mixte, sous agitation magnétique continue, la plus grande valeur de E<sub>h</sub> était obtenue (957 mV). Subséquemment, toujours sous agitation magnétique continue, un volume de 130 mL de NaOH (1 mol/L) fut introduit à la solution oxydée, ce qui a conduit à faire grimper le pH à 2. Ceci a provoqué la formation de précipités de couleur jaune (voir Figure 53). Après analyses ICP-OES, les prédominances de Fe et P obtenues indiquent qu'il pourrait s'agir de FePO<sub>4</sub>. Un échantillon desdits précipités a également été assujetti à une analyse DRX pour confirmer la présence de FePO<sub>4</sub>. Malheureusement, aucun résultat n'a pu être obtenu car, le dernier échantillon s'est révélé être amorphe (aucune structure cristalline présente). Toutefois, la texture des précipités obtenus (voir Figure 53) est similaire à celle observée dans les travaux de Li et al. (2017), ce qui conforte le fait que ce soit éventuellement du FePO<sub>4</sub> qui ait été précipité dans les conditions opérations employées à l'Etape 1.

Par ailleurs, une fois que les paramètres optimaux de l'Etape 1 furent établis via les tests d'orientation, il a été décidé d'utiliser un volume de 200 mL de solution initiale pour procéder à la série proprement dite des tests d'oxydation/précipitation successifs dont les résultats figurent dans les Tableaux 30 et 31. Par conséquent, les volumes de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et NaOH, employés durant l'Etape 1, ont été adaptés de façon linéaire : 8 mL et 260 mL, respectivement (voir Tableau 30). Au terme de l'Etape 1, les résultats montrent que les concentrations de Fe et P sont passées de 37.11 et 22.33 g/L (voir Tableau 29) à 0.28 et 0.53 g/L (voir Tableau 30), respectivement, ce qui laisse présager la précipitation de FePO<sub>4</sub>. Il est également important de constater qu'à l'issue de l'Etape 1, presque la moitié de la quantité du lithium, qui était contenue dans la solution de départ, est passée dans la solution de lavage (voir Tableau 31). Après avoir récupéré le phosphate de fer via une filtration sous-vide, 35 mL de NaOH (1 mol/L) ont été introduits dans la PLS de l'Etape 1, ce qui a permis d'atteindre une valeur de pH 4. Il est possible de constater dans le Tableau 30 (Etape 2) que cela n'a pas eu un impact significatif sur la concentration des « impuretés » Al et Cu. Malgré tout, l'Etape 2 a produit des précipités qui ont

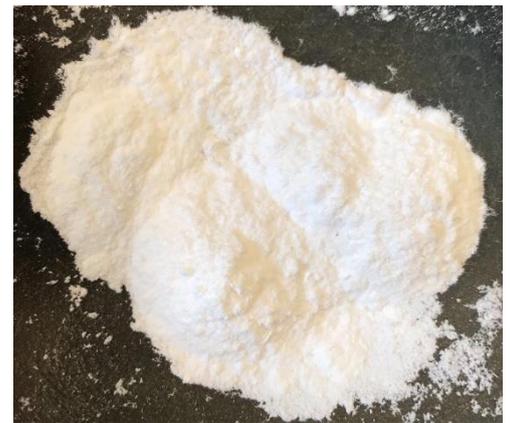
été récupérés après filtration. Ensuite, la PLS de l'Etape 2 a été chauffée pendant environ 3h de temps à 70°C à l'aide d'une plaque chauffante, ce qui a permis de concentrer cette dernière-là. Pendant le chauffage, des précipités avaient déjà commencé à se former. Après l'étape d'évaporation, un volume de 100 mL de  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  (0.25 mol/L) a été ajouté à la PLS concentrée de l'Etape 2. Comme l'on peut le constater dans le Tableau 30 (Etape 3), ceci a conduit à faire précipiter la quasi-totalité d'Al et la totalité de Cu. Après filtration, les précipités récupérés avaient une teinte bleuâtre (couleur typique des sels de cuivre, voir Figure 54). Ces derniers sont supposés être sous la forme phosphate ( $\text{AlPO}_4$  et  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ ). Enfin, la dernière étape (Etape 4) consista à faire monter le pH de la PLS de l'Etape 3 (essentiellement constituée de Li et de P, voir Tableau 30) jusqu'à 12.5 pour récupérer le lithium sous forme de  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ . En effet, cette décision fut basée sur les travaux de Mahandra et al. (2021) qui ont pu récupérer Li sous forme de  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  à un pH=12.5 et à une température de 60°C. Pour atteindre un pH=12.5, il a fallu ajouter 930 mL de  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  (0.25 mol/L) à la PLS de l'Etape 3. Après l'introduction de la solution de phosphate de sodium, aucun précipité n'était visible. La solution (PLS de l'Etape 3 +  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ) a donc été chauffée à 70°C pendant 3h. A l'issue du chauffage, des précipités blanchâtres sont apparus au sein de la solution (voir Figure 55). Les analyses ICP-OES qui furent réalisées sur ces derniers précipités blanchâtres ont montré que Li et P étaient les éléments majeurs, il pourrait donc s'agir de  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ .



**Figure 53 : Précipités de  $\text{FePO}_4$  obtenus à l'Etape 1**



**Figure 54 : Précipités de  $\text{AlPO}_4$  et  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$  obtenus à l'Etape 3**



**Figure 55 : Précipités de  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  obtenus à l'Etape 4**

#### 5.7.2.2. Résidus solides

De manière générale, les filtrations successives, durant les quatre différentes étapes d'oxydation/précipitation, se sont bien déroulées. Toutefois, il est possible de remarquer dans le Tableau 32, des taux d'humidité très élevés (> 80%) à chaque étape. Ces taux d'humidité importants peuvent être expliqués par des temps de filtration insuffisants ou par le comportement des différents types de précipités lors des filtrations. En effet, au bout d'un certain temps de filtration, les précipités devenaient compacts, et par la suite, ceux-ci se détachaient du papier-filtre : lorsque les matières n'ont plus une surface de contact suffisante avec le papier-filtre, les filtrations deviennent très peu efficaces et donc les taux d'humidité sont importants.

**Tableau 32 : Caractérisation des résidus solides obtenus via les tests d'oxydation/précipitation**

Caractérisation des résidus solides obtenus via les tests d'oxydation/précipitation								
Eléments d'intérêt	Etape 1		Etape 2		Etape 3		Etape 4	
	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]	[g]
	M. h. (g): 194.3		M. h. (g): 4.0		M. h. (g): 14.2		M. h. (g): 10.0	
	M. s. (g): 34.42		M. s. (g): 0.46		M. s. (g): 1.62		M. s. (g): 1.10	
	Humidité (%): 82		Humidité (%): 89		Humidité (%): 89		Humidité (%): 89	
Al	0.22%	0.07	2.63%	0.01	8.51%	0.14	0.05%	0.00
Cu	0.11%	0.04	1.96%	0.01	12.15%	0.20	0.00%	0.00
Fe	23.06%	7.94	21.00%	0.10	0.29%	0.00	0.00%	0.00
Li	0.50%	0.17	0.05%	0.00	1.27%	0.02	18.27%	0.20
P	13.01%	4.48	14.64%	0.07	9.00%	0.15	24.43%	0.27

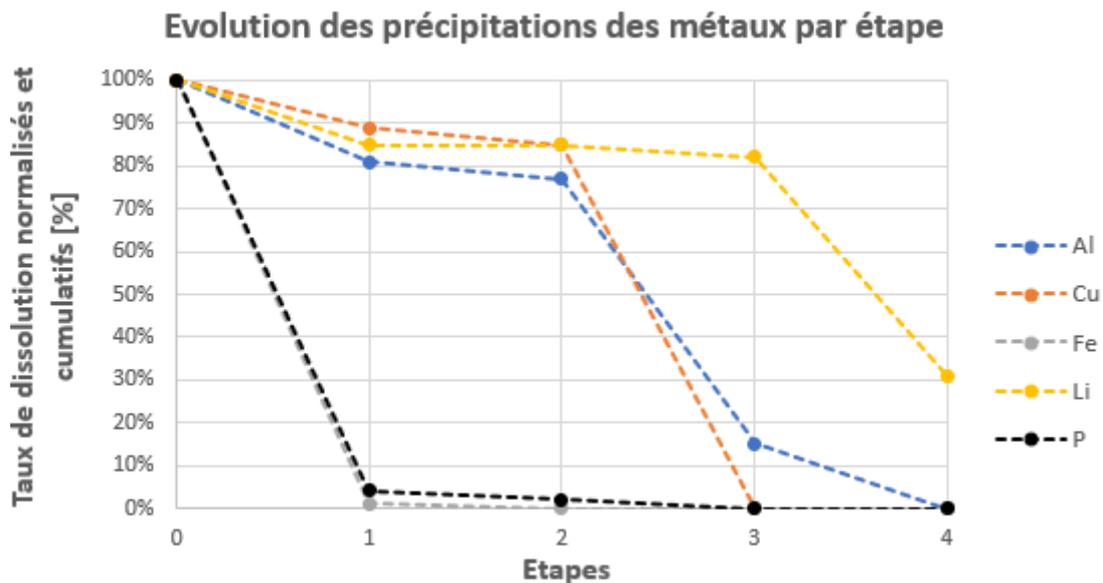
Par ailleurs, le Tableau 33 fournit les taux de précipitation normalisés (100% de précision) et cumulés après chaque étape d'oxydation/précipitation. Il est utile de souligner que les taux de précipitation de P, qui y sont renseignés, concernent uniquement le phosphore provenant de la solution initiale. Autrement dit, le Tableau 33 ne tient pas compte du phosphore émanant de la solution de phosphate de sodium qui fut ajoutée à l'Etape 3 et à l'Etape 4. Le Tableau 33 fournit que **99%** de **Fe** et **96%** de **P** ont précipité durant l'Etape 1, ce qui indique un excellent taux de récupération du fer et du phosphore. Les nombres de mole de Fe et P, basés sur les masses listées en Tableau 32, sont **0.1422 mole** et **0.1447 mole**, respectivement, ce qui confirme que le fer a belle et bien précipité sous forme de  $\text{FePO}_4$ . Toutefois, une étape supplémentaire sera nécessaire pour purifier les précipités  $\text{FePO}_4$  car, ceux-ci sont contaminés par l'aluminium, le cuivre et le lithium (voir les taux de contamination dans le Tableau 33). A l'Etape 2, l'aluminium et le cuivre ont très peu précipité par rapport à l'Etape 1, tandis que le lithium n'a pas du tout bougé. Par contre, à l'Etape 3, la totalité du cuivre a précipité ainsi que la majeure partie de l'aluminium (85%). Quant au lithium, celui-ci est resté plus ou moins stable en solution. Les nombres de mole d'Al, Cu et P obtenus à partir du Tableau 32 sont : **0.0052 mole**, **0.0031 mole** et **0.0048 mole**, respectivement. Ces derniers collent très bien avec la stoechiométrie théorique des espèces  $\text{AlPO}_4$  et  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ , ce qui confirme que les précipités d'aluminium et de cuivre obtenus à l'Etape 3 sont bien sous la forme phosphatée. Enfin, à l'Etape 4, le reste de l'aluminium en solution a précipité avec le lithium et le phosphore provenant de la solution  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  qui fut ajoutée. En effet, à la fin de l'Etape 3, la PLS obtenue ne comprenait plus de phosphore provenant de la solution initiale (voir Tableau 33 qui fournit, à l'Etape 3, 100% de précipitation du phosphore provenant de la solution de départ). Après calculs du nombre de mole de Li et de P à partir de leurs masses respectives figurant dans le Tableau 32, on obtient : **0.0288 mole** et **0.0087 mole**, respectivement, ce qui est parfaitement similaire à la stoechiométrie dans  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ . Par conséquent, le lithium a belle et bien précipité sous forme de  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  à l'Etape 4. Par ailleurs, au terme de l'Etape 4, seulement **51%** ( $69\% - 18\% = 51\%$ ) du lithium a pu être récupéré sous forme de  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ . Ce taux aurait pu être amélioré si près de 42% de la quantité initiale de lithium n'avaient pas été perdus dans la solution de lavage à l'Etape 1 (voir Tableau 31). En outre, les analyses ICP-OES ont révélé que la solution finale (après récupération du phosphate de lithium) contenait environ **25 g/L** de **Na**

et **8 g/L** de **P**. Cette dernière doit donc être gérée de la façon la plus appropriée possible dans le but de toujours préserver l'environnement et la santé humaine.

**Tableau 33 : Taux de précipitation normalisés et cumulatifs des métaux par étape**

Taux de précipitation normalisés et cumulatifs des métaux par étape					
Etapes	Al	Cu	Fe	Li	P
0	0%	0%	0%	0%	0%
1	19%	11%	99%	15%	96%
2	23%	15%	100%	15%	98%
3	85%	100%	-	18%	100%
4	100%	-	-	69%	-

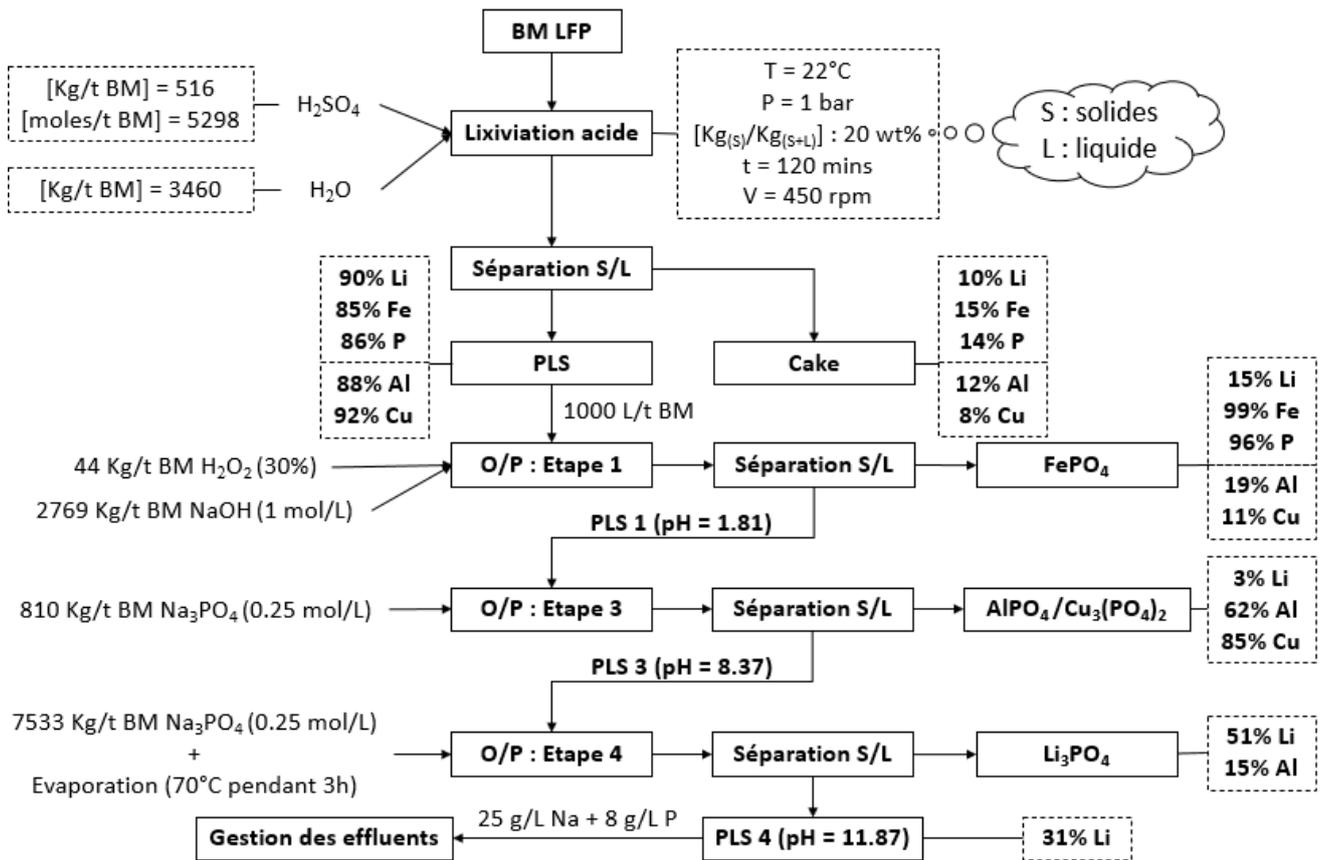
La Figure 56 montre l'évolution des taux de précipitation, normalisés et cumulatifs, des métaux en fonction des étapes d'oxydation/précipitation sous forme graphique. Il est possible de constater qu'à la fin de la dernière étape d'expérimentation (Etape 4), il reste encore **31%** de **Li** en solution.



**Figure 56 : Evolution des précipitations des métaux par étape d'oxydation/précipitation**

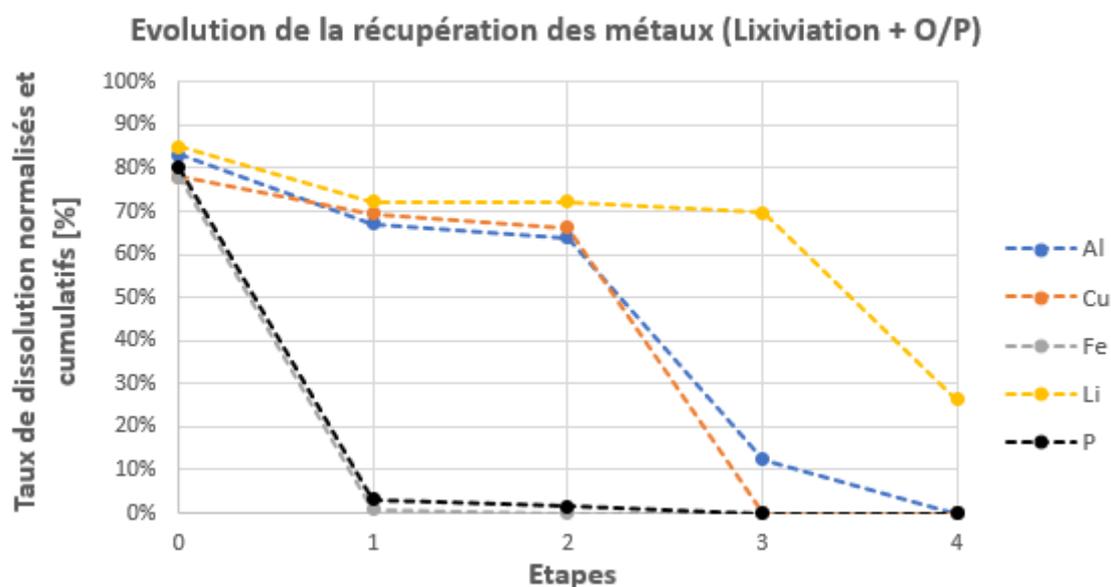
### 5.8. Route de traitement finale proposée

La Figure 57 illustre le schéma de traitement (optimisé) qui fut adopté durant les travaux expérimentaux réalisés. Elle reprend les conditions optimales qui ont été utilisées à chaque étape de traitement et procure les différents produits finaux avec les teneurs en métaux d'intérêt. Une caractérisation de l'effluent final (PLS 4) est également fournie afin de permettre une gestion efficace de ce dernier. L'Etape 2 des tests d'oxydation/précipitation (O/P) a été omise sur la Figure 6, car comme explicité dans la section précédente, celle-ci a un impact peu significatif sur les rendements escomptés.



**Figure 57 : Route de traitement finale proposée pour le traitement de la Black Mass LFP par voie hydrométallurgique**

La Figure 58 fournit l'évolution des taux de récupération (précipitation), normalisés et cumulatifs, des différents métaux en fonction des étapes d'oxydation/précipitation en tenant compte des rendements de lixiviation obtenus via la voie  $H_2SO_4$ . Etant donné que les tests d'oxydation/précipitation ont été réalisés à partir d'une solution mixte (mélange des PLS des tests 3, 4, 5, 6 et 8), les rendements considérés ont été obtenus en procédant à une moyenne des rendements normalisés des tests concernés (voir Tableau 34) : 83% d'Al, 78% de Cu, 78% de Fe, 85% de Li et 80% de P.



**Figure 58 : Evolution de la récupération des métaux par étape d’O/P en partant des rendements obtenus via la voie H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

**Tableau 34 : Taux de dissolution normalisés des métaux durant les tests 3, 4, 5, 6 et 8**

	Test 3	Test 4	Test 5	Test 6	Test 8	Moyenne
<b>Al</b>	70%	82%	85%	88%	92%	<b>83%</b>
<b>Cu</b>	54%	78%	77%	92%	89%	<b>78%</b>
<b>Fe</b>	72%	74%	80%	85%	81%	<b>78%</b>
<b>Li</b>	81%	82%	82%	90%	91%	<b>85%</b>
<b>P</b>	74%	77%	80%	86%	81%	<b>80%</b>

### 5.9. Etude économique simplifiée de la route de traitement finale proposée

Le Tableau 35 fournit une évaluation simplifiée des coûts liés aux quantités totales de réactifs qui furent utilisées dans le procédé de traitement optimisé (Figure 57). Malgré que l’Etape 2 des tests d’oxydation/précipitation ait été omise dans le schéma de traitement final, les quantités de NaOH qui y ont été utilisées, ont été prises en compte dans les calculs. Il est utile de souligner que les hypothèses ou scénarios, qui régissent les prix des réactifs indiqués, n’ont pas fait l’objet d’enquête approfondie. Par conséquent, l’exhaustivité et la fiabilité des prix fournis ne sauraient être garanties. En effet, ceux-ci sont donnés à titre indicatif dans le but de pouvoir quantifier approximativement les coûts opérationnels (OPEX, pour Operational Expenditure en anglais) de la route de traitement finale proposée.

Par ailleurs, le prix de l’eau (environ 5 €/m<sup>3</sup>) a été relevé à partir de la plateforme de la Société Wallonne des Eaux (SWDE). Quant à l’acide sulfurique concentré à 96%, un prix moyen (145 \$US/t) sur le marché chinois a été considéré. Les prix de la soude caustique et du peroxyde d’hydrogène ont été reportés à partir d’une plateforme collaborative qui fournit des analyses, tendances, prévisions et taille des marchés mondiaux en matière de produits chimiques. Les prix de NaOH et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%), qui sont listés dans le Tableau 35, sont des prix moyens résultant du marché européen (prix basés sur les exportations et importations des produits chimiques respectifs au sein de l’UE). Enfin, le prix du phosphate de sodium, qui a été fourni, est un prix moyen (400 \$US/t) qui a été reporté à partir de la même plateforme commerciale chinoise où le prix de l’acide sulfurique concentré relevé.

La valeur totale des dépenses liées à la consommation des réactifs s'élève à **4134 dollars américains** par tonne de Black Mass traitée (voir tableau 35). Lorsque ce montant est comparé à la valeur intrinsèque totale de la Black Mass étudiée (**10563 USD/t BM**, voir Tableau 16), il semble que dans notre cas d'étude, les coûts relatifs à la consommation des réactifs représentent moins d'**un-demi** de la valeur économique intrinsèque de la Black Mass. Ceci pourrait être un bon indicatif pour la rentabilité de la route de traitement finale proposée.

**Tableau 35 : Coûts des réactifs utilisés par tonne de Black Mass traitée**

	Volume du réactif (mL/200 g BM)	Densité du réactif (g/cm <sup>3</sup> )	Consommation du réactif (Kg/t BM)	Prix du réactif (USD/t)	Valeur (USD/t BM)	Sources + Dates
H <sub>2</sub> O	692	1	3460	5	17	SWDE (22/12/22)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (96%)	59	1.835	516	145	75	Made-in-China (22/12/22)
NaOH	295	2.13	3142	217	682	Indexbox (22/12/22)
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (30%)	8	1.11	44	511	23	Indexbox (22/12/22)
Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1030	1.62	8343	400	3337	Made-in-China (22/12/22)
<b>Total</b>					<b>4134</b>	

## 6. CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Au terme des investigations, une route optimisée de traitement d'une Black Mass LFP usagée, par voie hydrométallurgique, est proposée (voir Figure 57).

Dans un premier temps, le traitement consista à dissoudre tous les éléments d'intérêts dans une matrice H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O à partir de la poudre de Black Mass LFP. Les conditions optimales de lixiviation obtenues (1.05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, T = 22°C, P = 1 bar, [Kg/Kg] = 20 wt%, t = 120 mins, V = 450 rpm) apparaissent en Figure 56. Il s'agit des conditions opératoires du Test 6 qui ont fourni les meilleurs rendements avec des taux de lixiviation de **90%**, **85%** et **86%** de **Li**, **Fe** et **P**, respectivement. Toutefois, ces rendements peuvent être améliorés en optimisant d'avantage les conditions opératoires. Pour ce faire, les perspectives suivantes peuvent être envisagées :

- Un prétraitement efficace constitue la première étape déterminante pour atteindre des rendements LFP maximaux. En effet, les contenus en impuretés, telles que l'aluminium et le cuivre dans notre cas d'étude, doivent être minimisés de la façon la plus optimale possible afin que les traitements en aval soient plus efficaces. Par exemple, le cuivre peut être récupéré par des méthodes de séparation physiques telles que la séparation magnétique ou électrostatique. Par contre, l'élimination de l'aluminium peut s'avérer être plus compliquée. En effet, la poudre LFP et la « poudre » d'aluminium sont intrinsèquement liées et ont une échelle physique similaire (Lou et al., 2021), ce qui complique l'efficacité du tri de l'aluminium.
- Une étude de sensibilité paramétrique plus poussée et mieux élaborée est nécessaire pour une meilleure compréhension du comportement à la lixiviation de la Black Mass LFP. Par exemple, l'impact de la vitesse de rotation, qui pourrait s'avérer être un facteur déterminant dans la récupération des métaux d'intérêt, n'a pas pu être étudié dans le cadre de ce travail. Il pourrait donc être intéressant de faire varier la vitesse de rotation tout en maintenant tous les autres paramètres constants afin d'appréhender son effet.
- Dans notre cas d'étude, la majorité des essais de lixiviation a été réalisée en défaut de concentration d'acide car, les calculs étaient basés sur les données ULG qui se sont

avérées être biaisées. Et pourtant, les résultats ont montré que la concentration d'acide est l'un des paramètres qui influencent le plus les rendements des métaux d'intérêts. Il est donc essentiel de s'assurer que les concentrations réelles d'acide, employées durant les expérimentations, soient suffisantes pour dissoudre efficacement tous les éléments d'intérêt en présence.

- Li et al. (2017) sont parvenus à séparer sélectivement Li et  $\text{FePO}_4$  en une seule étape de traitement. En effet, les auteurs ont réussi à dissoudre près de 97% de Li tout en gardant  $\text{FePO}_4$  dans les résidus de lixiviation. Pour ce faire, ils ont conjointement employé  $\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durant la lixiviation des matériaux actifs LFP à une température de  $60^\circ\text{C}$ . Il serait donc intéressant d'investiguer cette piste, en utilisant directement le peroxyde d'hydrogène durant les essais de lixiviation. En effet, ceci pourrait s'avérer être très bénéfique, tant sur le plan économique que sur le plan environnemental.

Dans un second temps, les travaux consistèrent à récupérer sélectivement le fer sous forme de  $\text{FePO}_4$  et le lithium sous forme de  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  à partir d'une mixture de PLS obtenues via les essais à l'acide sulfurique. Pour ce faire, 4 étapes successives d'oxydation/précipitation ont été nécessaires. L'Étape 1 (voir conditions opératoires en Figure 57) a permis de récupérer 99% de Fe et 96% de P sous forme de  $\text{FePO}_4$ . Cependant, les précipités  $\text{FePO}_4$  récupérés sont contaminés par 15% du Li, 19% de l'Al et 11% du Cu. Par conséquent, cette étape doit être améliorée afin de minimiser les diverses contaminations. Pour ce faire, des investigations sur des paramètres influents tels que le mode d'ajout des réactifs, le temps de résidence, la vitesse de rotation, la température sont nécessaires. Par exemple, durant l'Étape 1,  $\text{H}_2\text{O}_2$  fut introduit dans la PLS mixte avant NaOH. Cet ordre peut être interverti (ajout de NaOH avant  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) afin d'appréhender son impact sur les rendements. Quant à l'Étape 2, cette dernière n'a pas produit de résultats significatifs, c'est pourquoi, elle a été omise dans le schéma de traitement proposé en Figure 57. En effet, durant l'Étape 2, le lithium est resté stable dans la PLS et seulement 4% d'aluminium et de cuivre ont précipité (voir Figure 56). Contrairement à l'Étape 2, l'Étape 3 a permis de faire précipiter Al et Cu de façon significative : à hauteur de 62% et 85%, respectivement. Il a pu être établi que les précipités étaient sous forme phosphatée, à savoir :  $\text{AlPO}_4$  et  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ .

En troisième lieu, 51% de Li ont pu être récupérés sous forme de  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  à l'Étape 4. Ce taux de récupération, assez bas, peut être amélioré en limitant les pertes de quantités de lithium lors des filtrations (dans notre cas d'étude, environ 42% de Li ont été perdus dans la solution de lavage à l'Étape 1) et des étapes de traitement en amont. De plus,  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  a précipité avec 15% d'Al. Des améliorations sont donc nécessaires au niveau des étapes précédentes pour limiter les contaminations d'Al dans les précipités  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ . En outre, le volume de l'effluent final obtenu (PLS 4) est assez conséquent et ce dernier comporte environ 25 g/L de sodium et 8 g/L de phosphore. Par conséquent, une gestion appropriée de ce dernier est nécessaire, ce qui implique des coûts de traitement supplémentaires. Pour minimiser les quantités d'eaux à gérer, une solution pourrait être l'utilisation des réactifs sous leur forme solide. Aussi, étant donné que la PLS 4 est riche en Na et en P et qu'elle contient toujours 31% du Li, cette dernière pourrait éventuellement être réintroduite dans le système pour récupérer plus de lithium.

Par ailleurs, les tests d'oxydation/précipitation se sont basés sur un diagramme de Pourbaix qui ne reflétait aucunement les conditions de la solution de PLS mixte. Ceci pourrait expliquer les taux de récupération des métaux d'intérêt (notamment le cas de Li) et les taux de contamination observés. Par conséquent, une amélioration globale du procédé pourrait être obtenue si les tests

d'oxydation/précipitation se basaient sur les conditions réelles du milieu aqueux (notamment les concentrations en lithium, fer et phosphore).

En définitif, à l'issue de l'étude économique simplifiée du procédé optimal proposé, les coûts liés à la consommation des réactifs, qui ont été obtenus, sont inférieurs à la moitié de la valeur économique intrinsèque de la Black Mass étudiée. Ceci pourrait constituer un bon indicateur sur la rentabilité de la route de traitement proposée. Toutefois, une étude économique plus approfondie, tenant compte des dépenses liées aux équipements utilisés (CAPEX, pour Capital Expenditure en anglais) et de la consommation électrique, devra être menée pour confirmer la transposabilité du procédé proposé à l'échelle industrielle.

## 7. Références bibliographiques

Aatach Mohamed, 2019, « Drifting and Conversion to SHE Reference », Practical Work document made for the course : Solid Waste and By-products Processing GEOL0315-1, GeMME department, Faculty of Applied Sciences, University of Liège

Agence internationale de l'énergie, 2022, « World Energy Outlook 2022 », rapport 2022, IEA. CC BY 4.0, p. 32 | <https://iea.blob.core.windows.net/assets/c282400e-00b0-4edf-9a8e-6f2ca6536ec8/WorldEnergyOutlook2022.pdf>

Alliance Européenne des batteries, 2020, « Enjeux et Perspectives européennes », Observatoire de la sécurité des flux et des matières énergétiques, Rapport #6, p. 8-60

Ambesh Dixit, 2019, « Cathode Materials for Lithium Ion Batteries (LIBs): A Review on Materialsrelated aspects towards High Energy Density LIBs », SMC Bulletin Vol. 10 (No. 3), p.153

Avicenne Energy, 2018, « Study of large format EV lithium-ion battery recycling in China », prepared by Christophe PILLOT, p. 1-32

Bian D., Sun Y., Li S., Tian Y., Yang Z., Fan X. et Zhang W., 2016, « A novel process to recycle spent LiFePO<sub>4</sub> for synthesizing LiFePO<sub>4</sub>/C hierarchical microflowers », *Electrochimica Acta*, 190, 134–140 | <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.12.114>

Boss C. B. et Fredeen K. J., 2004, « Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry », Third Edition, PerkinElme, 005446B, p. 14

Brouwer Peter, 2010, « Theory of XRF, Getting acquainted with the principles », ISBN: 90-9016758-7, 3<sup>rd</sup> edition

Bruker, 2020, « Introduction to micro-XRF », document provided during the course of Process Mineralogy, Université de Liège, Faculté des Sciences Appliquées

Buchmann I., 2001, « Batteries in a portable world: A handbook on rechargeable batteries for non-engineers » Cadex Electronics Inc.

Burheim O.S, 2017, « Engineering Energy Storage », Chapter 7 - Secondary Batteries, p. 111-145 | <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814100-7.00007-9>

Carsten Gandenberger, Frank Marscheider Weidemann et Luis Tercero, 2010, « Les matières premières critiques selon l'Union européenne », *La Vie économique : Revue de politique économique*, p. 12-15

Celibashi K., 2022, « Mechanical processing of thermally treated lithium iron phosphate batteries », Ingénieure chercheuse à l'Université de Liège, au sein du Département Génie Minéral, Matériaux et Environnement (GeMME) de la Faculté des Sciences Appliquées

CEM Corporation, 2018, consulté le 11/11/2022 | [https://cem.com/media/contenttype/media/literature/Broch\\_MARS6\\_B098\\_English\\_8.pdf](https://cem.com/media/contenttype/media/literature/Broch_MARS6_B098_English_8.pdf)

Chen J., Li Q., Song J., Song D., Zhang L. et Shi X., 2016, « Environmentally friendly recycling and effective repairing of cathode powders from spent LiFePO<sub>4</sub> batteries », *Green Chemistry*, 18(8), 2500–2506 | <https://doi.org/10.1039/C5GC02650D>

Chen X., Ma H., Luo C., Zhou T., 2017, « Recovery of valuable metals from waste cathode materials of 526 spent lithium-ion batteries using mild phosphoric acid », *Journal of hazardous materials*, 326, 527 77-86 | DOI: 10.1016/j.jhazmat.2016.12.021.

China P. R. et Zhao S., 2020, « Mn-doped LiFePO<sub>4</sub>/C Composite with Excellent High-Rate Performance as Lithium Ion Batteries Cathode », *China National Quality Supervision Testing Center for Industrial Explosive Materials, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing, 210094, Int. J. Electrochem. Sci*, 8873-8882 | Doi : 10.20964/2020.09.18

Commission Européenne, 2017, « Étude sur la révision de la liste des Matières Premières Critiques », *Résumé analytique*, p. 2-10

Commission Européenne, 2018, « Report on Critical Raw Materials and the Circular Economy », ISBN 978-92-79-94626-4, p. 5-46 | doi:10.2873/167813

Commission Européenne, 2020a, « Résilience des matières premières critiques : la voie à suivre pour un renforcement de la sécurité et de la durabilité », *Communication de la commission au parlement européen, au conseil, au comité économique et social européen et au comité des régions, COM(2020) 474 final*, p. 1-25

Commission Européenne, 2020b, « Règlement du parlement européen et du conseil relatif aux batteries et aux déchets de batteries, abrogeant la directive 2006/66/CE et modifiant le règlement (UE) 2019/1020 », *Texte présentant de l'intérêt pour l'EEE, COM(2020) 798 final, 2020/0353 (COD)*, p. 1-25

Chand V. et Prasad S., 2013, « ICP-OES assessment of heavy metal contamination in tropical marine sediments: A comparative study of two digestion techniques », *Microchemical Journal* 111, 53–61 | <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2012.11.007>

Conseil Economique, Social et Environnemental (CESE), 2019, « La dépendance aux métaux stratégiques : quelles solutions pour l'économie ? », *journal officiel de la République française, présenté par Philippe Saint-Aubin au nom de la section des activités économiques, NOR : CESL1100003*, p. 6-25

Costa C, Silva M, Lanceros-Méndez S, 2015, « Battery separators based on vinylidene fluoride (VDF) polymers and copolymers for lithium ion battery applications » | <https://doi:10.1039/C3RA40732B>

Dai Y., Xu Z., Hua D., Gu H. et Wang N., 2020, « Theoretical-molar Fe<sup>3+</sup> recovering lithium from spent LiFePO<sub>4</sub> batteries: an acid-free, efficient, and selective process », *Journal of Hazardous Materials* 396, 122707 | <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122707>

Dyana Z. N. F., Perdana, I. et Prasetya A., 2020, « Kinetics Study on Lithium Leaching of Spent Lithium Iron Phosphate Batteries in Low Concentration of Sulfuric Acid », *Jurusan Teknik Kimia, FTI, UPN "Veteran" Yogyakarta*, ISSN 1693-4393

Elwert T., Romer F., Schneider K., Hua Q., et Buchert M., 2018, « Recycling of batteries from electric vehicles. In: Pistoia, G., & Liaw, B. (Eds.), *Behaviour of lithium-ion batteries in electric vehicles - Battery health, performance, safety, and cost* », Springer International Publishing | <https://doi.org/10.1007/978-3-319-69950-9>

Euractiv, 2020, « Europe faces up to China's supremacy on raw materials », Critical raw materials, Special report, By Frédéric Simon, p. 5-18 | <https://eurac.tv/9R-g>

Fan E., Li L., Zhang X., Bian Y., Xue Q., Wu J., Wu F. et Chen R., 2018, « Selective recovery of Li and Fe from spent lithium-ion batteries by an environmentally friendly mechanochemical approach », ACS Sustain Chem Eng. 6, 11029–11035

Fan E., Li L., Wang Z., Lin J., Huang Y., Yao Y., Chen R., et Wu F., 2020, « Sustainable recycling technology for Li-Ion batteries and beyond: Challenges and future prospects », Chemical Reviews | <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00535>

Federica Forte, Massimiliana Pietrantonio, Stefano Pucciarmati, Massimo Puzone et Danilo Fontana, 2020, « Lithium iron phosphate batteries recycling: An assessment of current status », Critical Reviews in Environmental Science and Technology | <https://doi.org/10.1080/10643389.2020.1776053>

Florian Schipper, Prasant Kumar Nayak, Evan M. Erickson, S. Francis Amalraj, Onit Srur-Lavi, Tirupathi Rao Penki, Michael Talianker, Judith Grinblat, Hadar Sclar, Ortal Breuer, Christian M. Julien, Nookala Munichandraiah, Daniela Kovacheva, Mudit Dixit, Dan Thomas Major, Boris Markovsky et Doron Aurbach, 2017, « Study of Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries: Recent Progress and New Challenges », Inorganics 2017, 5, 32 | <https://doi:10.3390/inorganics5020032>

Gaines, L. et Cuenca, R., 2000, « Costs of lithium-ion batteries for vehicles » | <https://doi.org/10.2172/761281>

Groupe Comète, 2022, visité le 05/11/2022 | <https://www.cometgroup.be/?lang=en>

Gütlich Philipp, 2017, « Mössbauer Spectroscopy – Principles and Applications », University of Mainz, Lecture Notes | [https://www.blogs.uni-mainz.de/fb09akguetlich/files/2017/11/Moessbauer\\_Lectures.pdf](https://www.blogs.uni-mainz.de/fb09akguetlich/files/2017/11/Moessbauer_Lectures.pdf)

Hart J. R., Zhu Y. et Pirard E., 2010, « Particle Size and Shape Characterisation, Current Technology and Practice »

Hasna Ait Bouh, 2020, « X-Ray fluorescence Technique Analysis (Principles and instrumentations) », ISBN: 978-620-2-78771-0

Hatert Frédéric, 2021, « X-ray diffraction techniques », Université de Liège, Faculté des Sciences, Département de Géologie, Laboratoire de Minéralogie, lecture document from Prof. Hatert Frédéric

He K., Zhang Z.-Y. et Zhang F.-S., 2020, « Selectively peeling of spent LiFePO<sub>4</sub> cathode by destruction of crystal structure and binder matrix for efficient recycling of spent battery materials », J Hazardous Mater. 386, 121633 | <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121633>

Hu J.F., Zhang H.N., Yi S.Z. et Tu J.J., 2009, « A novel process to recycle spent LiFePO<sub>4</sub> », Patent Chin 2009801009123

Indexbox, 2022, « Price of hydrogen peroxyde in EU » | <https://www.indexbox.io/store/eu-caustic-soda-market-report-analysis-and-forecast-to-2020/>, consulté le 22/12/22

Indexbox, 2022, « Price of caustic soda in EU » | <https://www.indexbox.io/store/eu-caustic-soda-market-report-analysis-and-forecast-to-2020/>, consulté le 22/12/22

IndustriAll Europe Executive Committee, 2021, « Securing sustainable raw materials supply in Europe », IndustriAll Europe's recommendations for 'Critical Raw Materials Resilience', Position Paper 2021/129, p. 1-7

Ineris, 2014, « Déchets de batteries au lithium : classement et état des lieux des filières de gestion », Rapport d'étude, DRC-14-141681-06454A, p. 7-10

InnoEnergy, 2020, Critical raw materials in Li-ion batteries | <https://www.innoenergy.com/media/5817/critical-raw-materials-in-li-ion-batteries.pdf>

Jiang X., Wang P., Li L., Yu J., Yin Y. et Hou F., 2019, « Recycling process for spent cathode materials of LiFePO<sub>4</sub> batteries », Materials Science Forum, 943, 141–148 | <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.943.141>

Kasar S., Murugan R., Arae H., Aono T. et Sahoo S. K., 2020, « A Microwave Digestion Technique for the Analysis of Rare Earth Elements, Thorium and Uranium in Geochemical Certified Reference Materials and Soils by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry », Molecules 25, 5178 | [doi:10.3390/molecules25215178](https://doi.org/10.3390/molecules25215178)

Kim S., J. Bang, J. Yoo, Y. Shin, J. Bae, J. Jeong, K. Kim, P. Dong et K. Kwon, « A comprehensive review on the pretreatment process in lithium-ion battery recycling, J. Cleaner Product » 294 (2021) 126329 | <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126329>

Kuang G., Li H., Hu S., Jin R., Liu S., Guo H., « Recovery of aluminium and lithium from gypsum residue obtained in the process of lithium extraction from lepidolite », Hydrometallurgy, 157, 214–218.

Kumar J., Neiber R. R., Park J., Soomro R. A., Greene G. W., Mazari S. A., Seo H. Y., Lee J. H., Shon M., Chang D. W. et Cho K. Y., 2022, « Recent progress in sustainable recycling of LiFePO<sub>4</sub>-type lithium-ion batteries: Strategies for highly selective lithium recovery », Chemical Engineering Journal 431, 133993

Kumar J., Shen X., Li B., Liu H. et Zhao J., 2020, « Selective recovery of Li and FePO<sub>4</sub> from spent LiFePO<sub>4</sub> cathode scraps by organic acids and the properties of the regenerated LiFePO<sub>4</sub> », Waste Management 113, 32–40 | <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.05.046>

Li H., Xing S., Liu Y., Li F., Guo H. et Kuang G., 2017, « Recovery of Lithium, Iron, and Phosphorus from Spent LiFePO<sub>4</sub> Batteries Using Stoichiometric Sulfuric Acid Leaching System », ACS Sustainable Chem. Eng., 5, 8017–8024 | DOI: 10.1021/acssuschemeng.7b01594

Li L., Bian Y., Zhang X., Yao Y., Xue Q., Fan E., Wu F. et Chen R., 2019, « A green and effective room-temperature recycling process of LiFePO<sub>4</sub> cathode materials for lithium-ion batteries », Waste Management 85, 437–444 | <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.01.012>

Li J., Wang Y., Wang L., Liu B. et Zhou H., 2019, « A facile recycling and regeneration process for spent LiFePO<sub>4</sub> batteries », Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 30(15), 14580–14588 | <https://doi.org/10.1007/s10854-019-01830-y>

- Li L., Lu J., Zhai L., Zhang X., Curtiss L., Jin Y., Wu F., Chen R. et Amine K., 2018, « A facile recovery process for cathodes from spent lithium iron phosphate batteries by using oxalic acid », *CSEE Journal of Power and Energy Systems*, 4(2), 219–225 | <https://doi.org/10.17775/CSEEPES.2016.01880>
- Li L., Zhang X., Li, M., Chen R., Wu F., Amine K., et Lu J., 2018, « The recycling of spent lithium-ion batteries: A review of current processes and technologies », *Electrochemical Energy Reviews*, 1(4), 461–482 | <https://doi.org/10.1007/s41918-018-0012-1>
- Liang L.J., 2012, « Studies on Recovery and Synthetic of Anode Materials LiFePO<sub>4</sub> for Waste Lithium Ion Battery », Dalian Jiaotong University.
- Liu K., Liu L., Tan Q. et Li J., 2021, « Selective extraction of lithium from a spent lithium iron phosphate battery by mechanochemical solid-phase oxidation », *Green Chem.*, 2021, 23, 1344–1352 | DOI: 10.1039/d0gc03683h
- Liu K., Tan Q., Liu L et Li J., 2019, « Acid-Free and Selective Extraction of Lithium from Spent Lithium Iron Phosphate Batteries via a Mechanochemically Induced Isomorphic Substitution », *Environ. Sci. Technol.* 2019, 53, 9781–9788 | DOI: 10.1021/acs.est.9b01919
- Liu K., Yang S., Lai F., Li Q., Wang H., Tao T. et Xiang D., 2021, « Application of H<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> as leaching acid in one-step selective recovery for metals from spent LiFePO<sub>4</sub> batteries », *Ionics* (2021) 27:5127–5135 | <https://doi.org/10.1007/s11581-021-04273-w>
- London Metal Exchange (LME), 2022, « Prix officiels de l'Aluminium de 2017 à 2022 » | <https://www.lme.com/Metals/Non-ferrous/LME-Aluminium#Trading+day+summary>, consulté le 25/11/2022
- London Metal Exchange (LME), 2022, « Prix officiels du Cuivre de 2017 à 2022 » | <https://www.lme.com/Metals/Non-ferrous/LME-Copper#Trading+day+summary>, consulté le 25/11/2022
- Lou W., Yang Z., Ying Z., Shi-li Z., Pei S., Xiao-jian W., Jian-zhong L., Shan Q., Yi Z., Marco W. et Jan J. W., 2021, « Leaching performance of Al-bearing spent LiFePO<sub>4</sub> cathode powder in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aqueous solution », 1003-6326 | DOI: 10.1016/S1003-6326(21)65541-3
- Lu J, Chen Z, Pan F, Cui Y et Amine K, 2018, « High-performance anode materials for rechargeable lithium-ion 1505 batteries », *Electrochemical Energy Reviews* 1.1 (2018), p. 35-53
- Lv W., Wang Z., Cao H., Sun Y., Zhang Y. et Sun Z., 2018, « A critical review and analysis on the recycling of spent lithium-ion batteries », *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6(2), 1504–1521 | <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b03811>
- Made-in-China, 2022, « High quality (96%) sulfuric acid price » | [https://www.made-in-china.com/products-search/hot-china-products/sulfuric\\_acid\\_price.html](https://www.made-in-china.com/products-search/hot-china-products/sulfuric_acid_price.html), consulté le 22/12/22
- Made-in-China, 2022, « Price of sodium phosphate dodecahydrate » | [https://www.made-in-china.com/products-search/hot-china-products/Na3po4.12h2o\\_Price.html](https://www.made-in-china.com/products-search/hot-china-products/Na3po4.12h2o_Price.html), consulté le 22/12/22

- Mahandra H. et Ghahreman A., 2021, « A sustainable process for selective recovery of lithium as lithium phosphate from spent LiFePO<sub>4</sub> batteries », *Resources, Conservation and Recycling* 175, 105883 | <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2021.105883>
- Manh-Kien Tran, Andre DaCosta, Anosh Mevawalla, Satyam Panchal et Michael Fowler, 2021, « Comparative Study of Equivalent Circuit Models Performance in Four Common Lithium-Ion Batteries: LFP, NMC, LMO, NCA », *Batteries* 2021, 7, 51 | <https://doi.org/10.3390/batteries7030051>
- Mancini, M., 2008, « Improved anodic materials for lithium-ion batteries: Surface modification by metal deposition and electrochemical characterization of oxidized graphite and titanium dioxide electrodes », [Doctoral dissertation], Camerino University
- Marcin Szczepański, 2020, « Critical raw materials for the EU Enablers of the green and digital recovery », European Parliamentary Research Service (EPRS), PE 659.426, p. 1-10
- Merkus Henk G., 2009, « Particle Size Measurements », book series (POTS, volume 17)
- Meshram P., Abhilash B.D., Pandey T.R.M. et Deveci H., 2016, « Comparison of different reductants in leaching of spent lithium ion batteries », *JOM*. 68, 2613–2623 | <https://doi.org/10.1007/s11837-016-2032-9>
- Mihaela Girtan, Antje Wittenberg, Maria Luisa Grilli, Daniel P. S. de Oliveira, Chiara Giosuè et Maria Letizia Ruello, 2021, « The Critical Raw Materials Issue between Scarcity, Supply Risk, and Unique Properties », *Materials* 2021, 14, 1826 | <https://doi.org/10.3390/ma14081826>
- Mineralinfo, 2022, « Le marché du lithium en 2020 : enjeux et paradoxes », le portail français des ressources minérales non énergétiques | <https://www.mineralinfo.fr/fr/ecomine/marche-du-lithium-2020-enjeux-paradoxes>, consulté le 25/11/2022
- Musariri B., Akdogan G., Dorfling C. et Bradshaw S., 2019, « Evaluating organic acids as alternative leaching reagents for metal recovery from lithium ion batteries », *Minerals Engineering*, 137, 108–117 | <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.03.027>
- Neidhardt M., Mas-Peiro J., Schulz-Moenninghoff M., Pou J.O., Gonzalez-Olmos R., Kwade A. et Schmuelling B., 2022, « Forecasting the Global Battery Material Flow: Analyzing the Break-Even Points at Which Secondary Battery Raw Materials Can Substitute Primary Materials in the Battery Production », *Appl. Sci.*, 12, 4790 | <https://doi.org/10.3390/app12094790>
- Nie H., Xu L., Song D., Song J., Shi X., Wang X., Zhang L. et Yuan, Z., 2015, « LiCoO<sub>2</sub>: Recycling from spent batteries and regeneration with solid state synthesis. *Green Chemistry*, 17(2), 1276–1280 » <https://doi.org/10.1039/C4GC01951B>
- Nouveau Monde Graphite (NMG), 2021, « Graphite 101 Propulser la transition vers l'énergie propre », NMG.com + NYSE : NMG | TSXV : NOU | FSE : NM9A | <https://nmg.com/wp-content/uploads/2021/08/NMG-Graphite-101-August-2021.08.04-FRA.pdf>, consulté le 25/11/2022
- Palacín M. R. et Guibert A., 2016, « Why do batteries fail ? », *Science*, 351 (6273), 1253292

Park O.K., Cho Y., Lee S., Yoo H.-C., Song H.-K. et Cho J., 2011, « Who will drive electric vehicles, olivine or spinel? », *Energy Environ Sci.* 4, 1621–1633 | <https://doi.org/10.1039/C0EE00559B>

Pistoia G, 2005, « Batteries for Portable Devices : Chapter 1 - Basic Battery Concepts », ISBN 9780444516725 | <https://doi.org/10.1016/B978-044451672-5/50001-6>

Prigent Isabelle, n.d., « Les dosages par titrages acido-basiques », *Chimie et développement durable, Terminale STL SPCL, Partie 1/ Chimie minérale, Fiche 7* | <http://leonardvinci.e-monsite.com/medias/files/07.dosages-acide-base.pdf>, consulté le 11/11/2022

Qin X., Yang G., Cai F., Wang B., Jiang B., Chen H. et Tan C., 2019, « Recovery and Reuse of Spent LiFePO<sub>4</sub> Batteries », *Vol.22, No.3, July, 2019, pp. 119-124* | <http://iicta.org/journals/jnmes>

Raphaël Danino-Perraud, 2018, « Face au défi des métaux critiques, une approche stratégique du recyclage s'impose », *Édito Énergie, Ifri*, p. 1-6

Sangita S., Nayak N., Panda C R., 2017, « Extraction of aluminium as aluminium sulphate from thermal power plant fly ashes », [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 27(9): 2082–2089

Service central de législation, 2008, « Recueil de législation », *MEMORIAL Journal Officiel du Grand-Duché de Luxembourg, A — N° 219* | <https://legilux.public.lu/eli/etat/leg/loi/2008/12/19/n18/jo>

Sethurajan M., Van H. E. D., Fontana D., Akcil A., Devenci H., Batinic B., Leal J. P., Gasche T. A., Kucuker M. A., Kuchta K., Neto I. F. F., Soares H. M. V. M. et Chmielarz A., 2019, « Recent advances on hydrometallurgical recovery of critical and precious elements from end of life electronic wastes-A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* », 49(3), 212–275 | <https://doi.org/10.1080/10643389.2018.1540760>

Shin E. J., Kim S., Noh J. K., Byun D., Chung K. Y., Kim H. S. et Cho B. W., 2015, « A green recycling process designed for LiFePO<sub>4</sub> cathode materials for Li-ion batteries », *Journal of Materials Chemistry A*, 3(21), 11493–11502 | <https://doi.org/10.1039/C5TA02540K>

Société Wallonne Des Eaux (SWDE), 2022, « Le prix de l'eau en Belgique » | <https://www.swde.be/fr/le-prix-de-leau-en-belgique#:~:text=Le%20CVD%202022%20s'%C3%A9%20ve,2%20C62%20%E2%82%AC%20%2F%20m%C2%B3.>, consulté le 22/12/22

Song J., Jiang Y, Hengxing J. et Yanlin Y., 2018, « Advanced 3D Current Collectors for lithium-Based Batteries », *Advanced Materials* :30

Song X., Hu T., Liang C., Long H. L., Zhou L., Song W., You L., Wu Z. S., et Liu J. W., 2017, « Direct regeneration of cathode materials from spent lithium iron phosphate batteries using a solid phase sintering method », *RSC Advances*, 7(8), 4783–4790 | <https://doi.org/10.1039/C6RA27210J>

Sonoc A., Jeswiet J. et Soo, V. K., 2015, « Opportunities to improve recycling of automotive lithium ion batteries », *Procedia Cirp*, 29, 752–757 | <https://doi.org/10.1016/j.procir.2015.02.039>

- Stanley Whittingham, 2004, « Lithium Batteries and Cathode Materials », *Chem. Rev.* 2004, 104, 4271–4301
- Statista, 2022, « Cours de la fluorite aux États-Unis de 2014 à 2021(*en dollars américains par tonne métrique*) » | <https://www.statista.com/statistics/1051742/fluorspar-price-us/>, consulté le 25/11/2022
- Sun Q., Li X., Zhang H., Son, D., Shi X., Song J., Li C. et Zhang L., 2020, « Resynthesizing LiFePO<sub>4</sub>/C materials from the recycled cathode via a green full-solid route », *Journal of Alloys and Compounds*, 818, 153292 | <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153292>
- Swain B., 2017, « Recovery and recycling of lithium: A review », *Sep. Purif. Technol.*, 172, 388–403
- Swain B., Mishra, C., Kang L., Park K.-S., Lee C. G., Hong H. S., Park J.-J., 2015, « Recycling of metal-organic chemical vapor deposition waste of GaN based power device and LED industry by acidic leaching: Process optimization and kinetics study », *Journal of Power Sources*, 281, 265-271 | DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.01.189
- Tao S., Li J., Wang L., Hu L., et Zhou H., 2019, « A method for recovering Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> from spent lithium iron phosphate cathode material through high-temperature activation »
- Tarascon J.M. et Armand M., 2001, « Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries » *Nature* 414, 359–367. T
- Tarascon J.-M., 2010, « Is lithium the new gold ? », *Nat. Chem.*, 2 (6), 510–510
- Trading Economics, 2022, « Cours du carbonate de lithium (CNY/t) de 2017 à 2022 » | <https://tradingeconomics.com/commodity/lithium>, consulté le 25/11/2022
- USGS (United States Geological Survey), 2021, « Mineral Commodity Summaries : cobalt » | <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2021/mcs2021-cobalt.pdf>
- Wang J. et Sun X., 2012, « Understanding and recent development of carbon coating on LiFePO<sub>4</sub> cathode materials for lithium-ion batteries », *Energy Environ. Sci.*, 5 (1), 5163–5185
- Wang L., Li J., Zhou H., Huang Z., Tao S., Zhai B., Liu L. et Hu L., 2018, « Regeneration cathode material mixture from spent lithium iron phosphate batteries », *J Mater Sci: Mater in Electron.* 29 (11), 9283–9290 | <https://doi.org/10.1007/s10854-018-8958-7>
- Wang. W., Yufeng W, 2017, « An Overview of Recycling and Treatment of Spent LiFePO<sub>4</sub> Batteries in China », *Resources, Conservation and Recycling* 127 (100) : 233–43 | <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.08.019>
- Wu Y., Pei F., Jia L. L. et Tian X., 2014, « Recovery of aluminum, iron and lithium from spent lithium iron phosphate batterie », *Chin. J. Power Source* 38 (4), 629-631
- Xie Y.H., Yu H.J., Ou Y.N., Li C.D., 2014, « Recovery and preparation of LiFePO<sub>4</sub> from used traction battery », *Chin. J. Power Source* 38, 2239–2241
- Xu C., Dai Q., Gaines L., Hu M., Tukker A. et Steubing B., 2020, « Future material demand for automotive lithium-based batteries », *Communications Materials* | <https://doi.org/10.1038/s43246-020-00095-x>

- Yang Q., Li Q., Zhang G.-f., Sgi Q., Feng H.-g., 2019, « Investigation of leaching kinetics of aluminum extraction from secondary aluminum dross with use of hydrochloric acid », [J]. Hydrometallurgy, 187: 158–167.
- Yang Y., Meng X., Cao H., Lin X., Liu C., Sun Y., Zhang Y. et Sun Z., 2018, « Selective recovery of lithium from spent lithium iron phosphate batteries: A sustainable process », Green Chemistry, 20(13), 3121–3133 | <https://doi.org/10.1039/C7GC03376A>
- Yang Y., Zheng X., Cao H., Zhao C., Lin X., Ning P., Zhang Y., Jin W., et Sun Z., 2017, « A Closed-loop process for selective metal recovery from spent lithium iron phosphate batteries through mechanochemical activation », ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 5(11), 9972–9980 | <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b01914>
- Yang Z.H., Zhang J., Wu Q., Zhi L.H., Zhang W.X., 2013, « Electrochemical regeneration of LiFePO<sub>4</sub>/C cathode materials from spent lithium ion batteries », J. Chin. Ceram. Soc. 41 (8), 1051–1056
- Yao L.P., Q. Zeng, T. Qi et J. Li, 2020, « An environmentally friendly discharge technology to pretreat spent lithium-ion batteries », J. Cleaner Product. 245, 118820
- Yao Y., Zhu M., Zhao Z., Tong B., Fan Y. et Hua Z., 2018, « Hydrometallurgical processes for recycling spent Lithium-ion batteries: A critical review », ACS Sustain Chem Eng. 6 (11), 13611–13627 | <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b03545>
- Yixu Wang et Hsiao-Ying Shadow Huang, 2011, « An Overview of Lithium-Ion Battery Cathode Materials », Materials Research Society Vol. 1363 | <https://doi.org/10.1557/opl.2011.1363>
- Younesi R, Veith G.M, Johansson P et Edström K, 2015, « Lithium salts for advanced lithium batteries : Li–metal, Li–O<sub>2</sub>, and Li–S », Energy Environ, Sci. 2015, 8, p :1905–1922
- Yu M, Hynan P, von Jouanne A et Yokochi A, 2019, « Current Li-Ion Battery Technologies in Electric Vehicles and Opportunities for Advancements », Energies. 12. 1074-1094 | <https://doi.org/10.3390/en12061074>
- Yuanyuan Liu, 2017, « The Development History of Cathode and Anode Materials of Lithium Ion Battery » | <http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>
- Zeng X., Li J. et Singh N., 2014, « Recycling of Spent Lithium-Ion Battery: A Critical Review », Crit. Rev. Environ. Sci. Technol., 44 (10), 1129–1165.
- Zhang J., Hu J., Liu Y., Jing Q., Yang C. et Chen Y., 2019, « Sustainable and Facile Method for the Selective Recovery of Lithium from Cathode Scrap of Spent LiFePO<sub>4</sub> Batteries », ACS Sustainable Chem. Eng. 2019, 7, 5626–5631 | DOI: 10.1021/acssuschemeng.9b00404
- Zhang T., He, Y., Wang F., Ge L., Zhu X. et Li H., 2014, « Chemical and process mineralogical characterizations of spent lithium-ion batteries: An approach by multianalytical techniques », Waste Management (New York, N.Y.), 34(6), 1051–1058 | <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.01.002>
- Zhang T., Lu Y., Luo G., 2016, « Effects of temperature and phosphoric acid addition on the solubility of iron phosphate dihydrate in aqueous solutions », S1004-9541(16)30228-2, CJCHE 611 | doi: 10.1016/j.cjche.2016.06.00

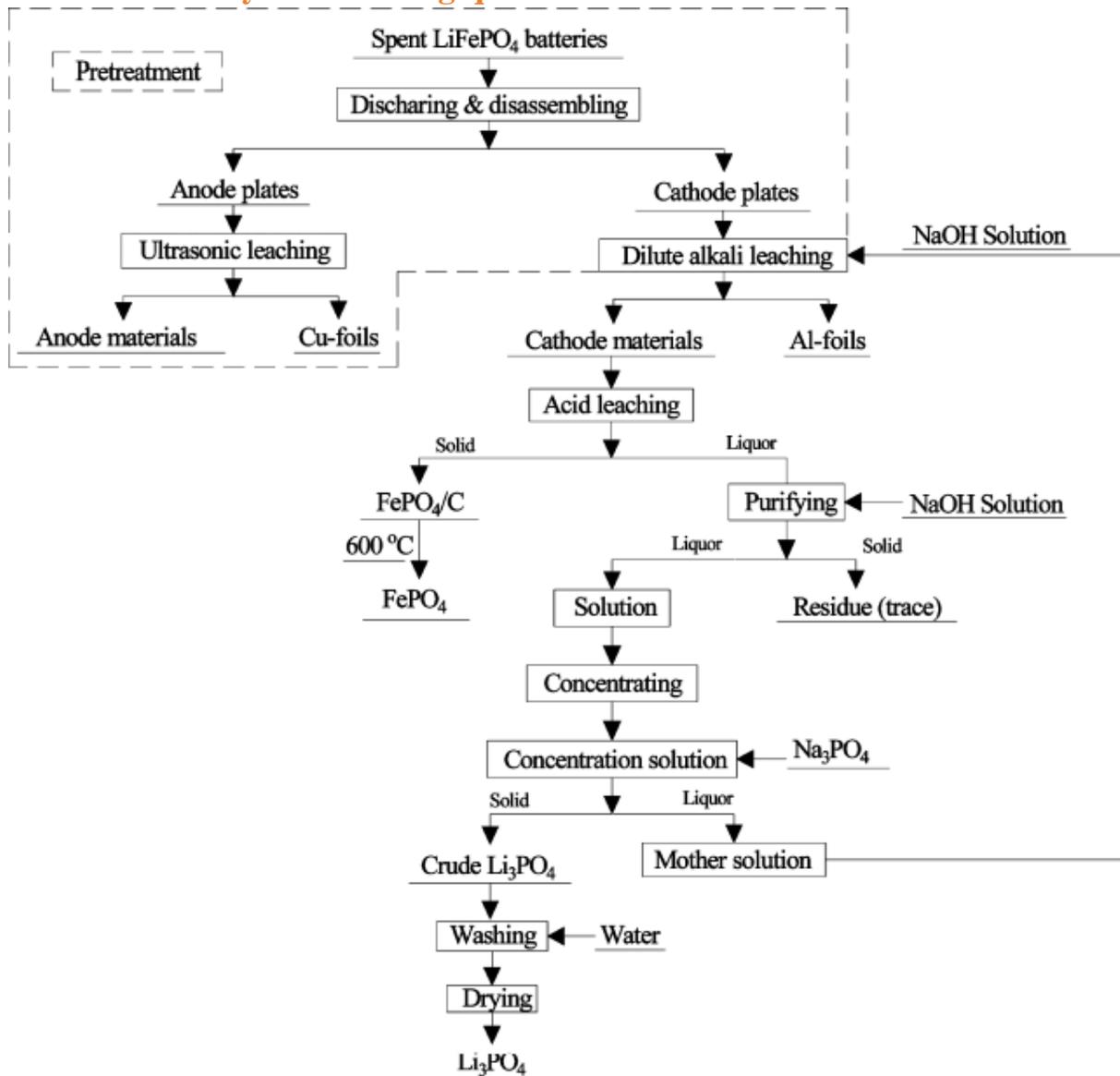
Zhao Y, Pohl O, Bhatt A.I, Collis G.E, Mahon P.J, R  ther T et Hollenkamp A.F, 2021, « A Review on Battery Market Trends, Second-Life Reuse, and Recycling », *Sustain. Chem.* 2021, p. 167–205 | <https://doi.org/10.3390/suschem2010011>

Zheng R., Zhao L., Wang W., Liu Y., Ma Q., Mu D., Li R. et Dai C., 2016, « Optimized Li and Fe recovery from spent lithium-ion batteries via a solution-precipitation method » *RSC Advances*, 6(49), 43613–43625| <https://doi.org/10.1039/C6RA05477C>

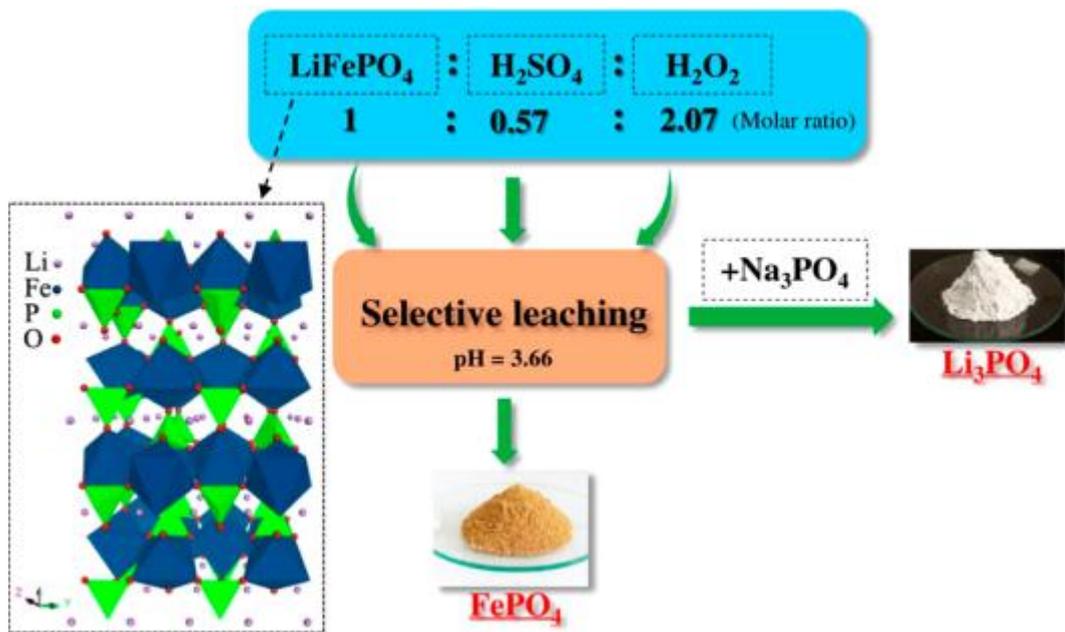
Zhi L.H., 2014, « Regeneration of Spent LiFePO<sub>4</sub> Cathode Materials and Synthesis of LiNi<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.1</sub>Co<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> », Hefei University of Technology

## 8. Annexes

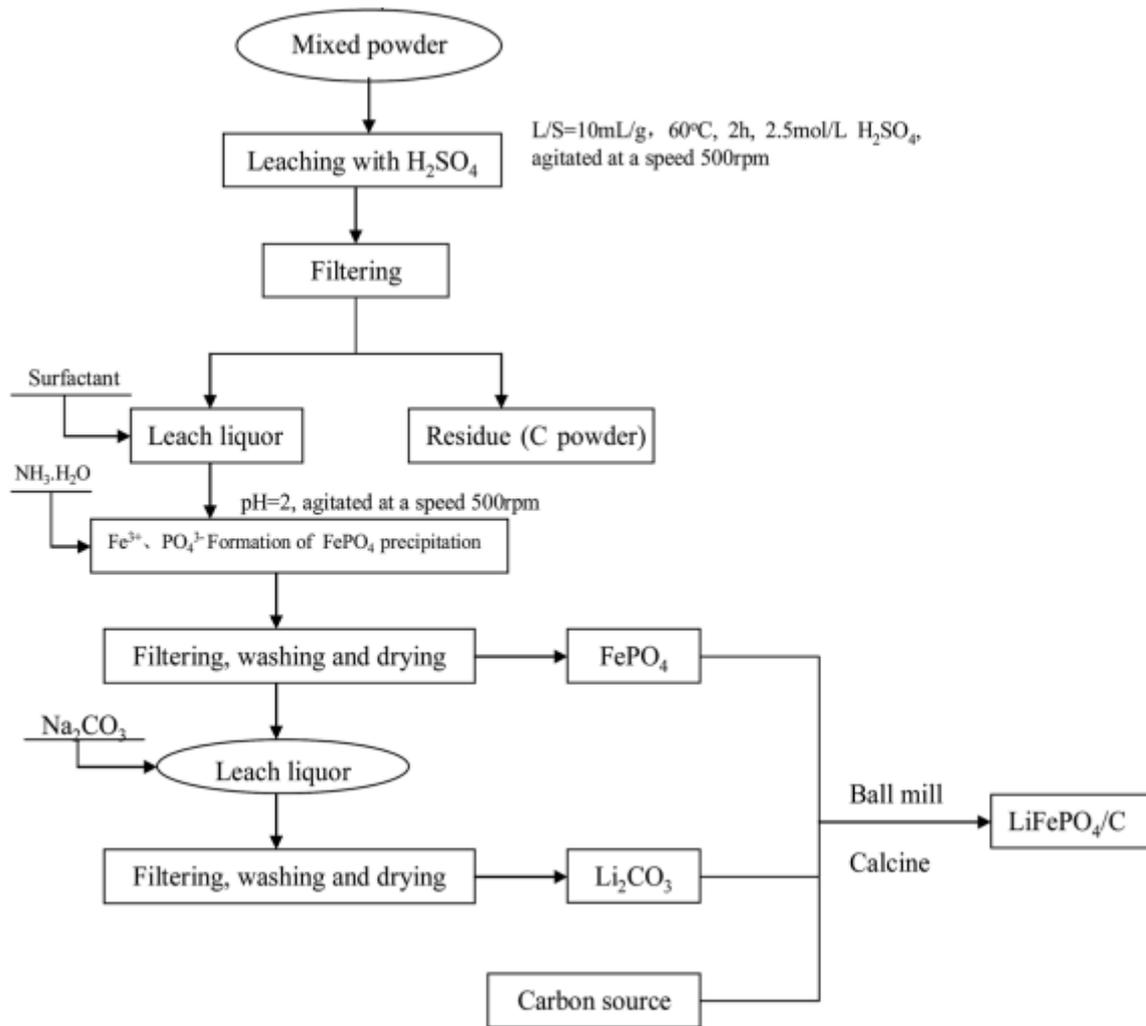
### 8.1. Méthodes hydrométallurgiques



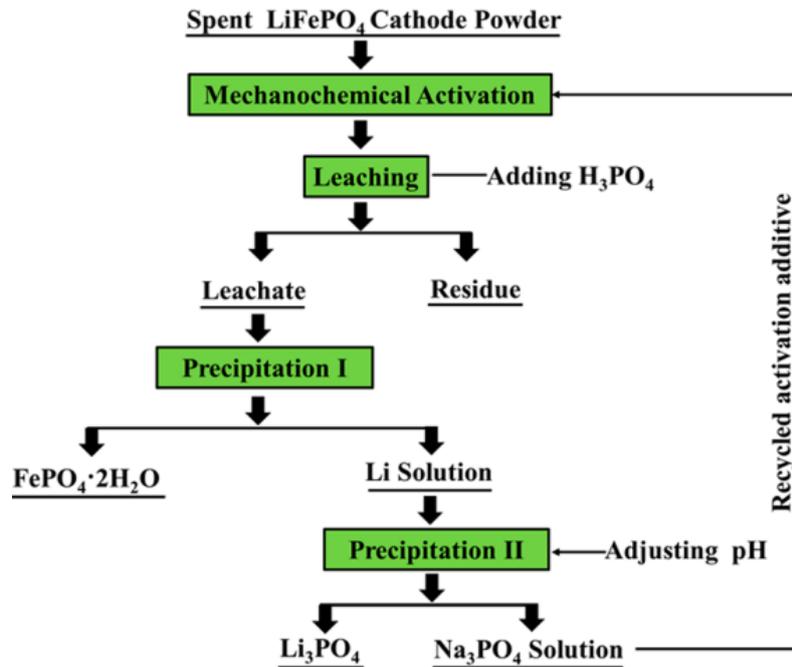
Annexe A-1 : Schéma détaillé de récupération de Li, Fe et P via un système de lixiviation stœchiométrique (Huan et al., 2017)



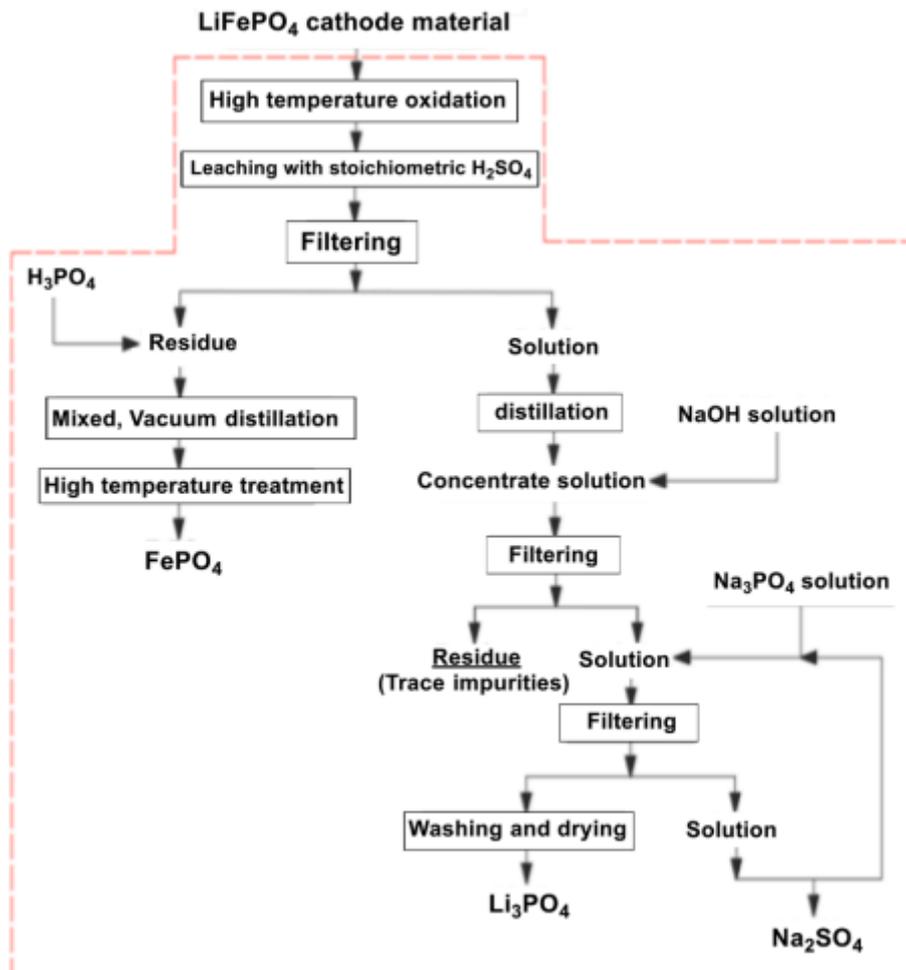
Annexe A-2 : Schéma simplifié de récupération de Li, Fe et P via un système de lixiviation stœchiométrique (Huan et al., 2017)



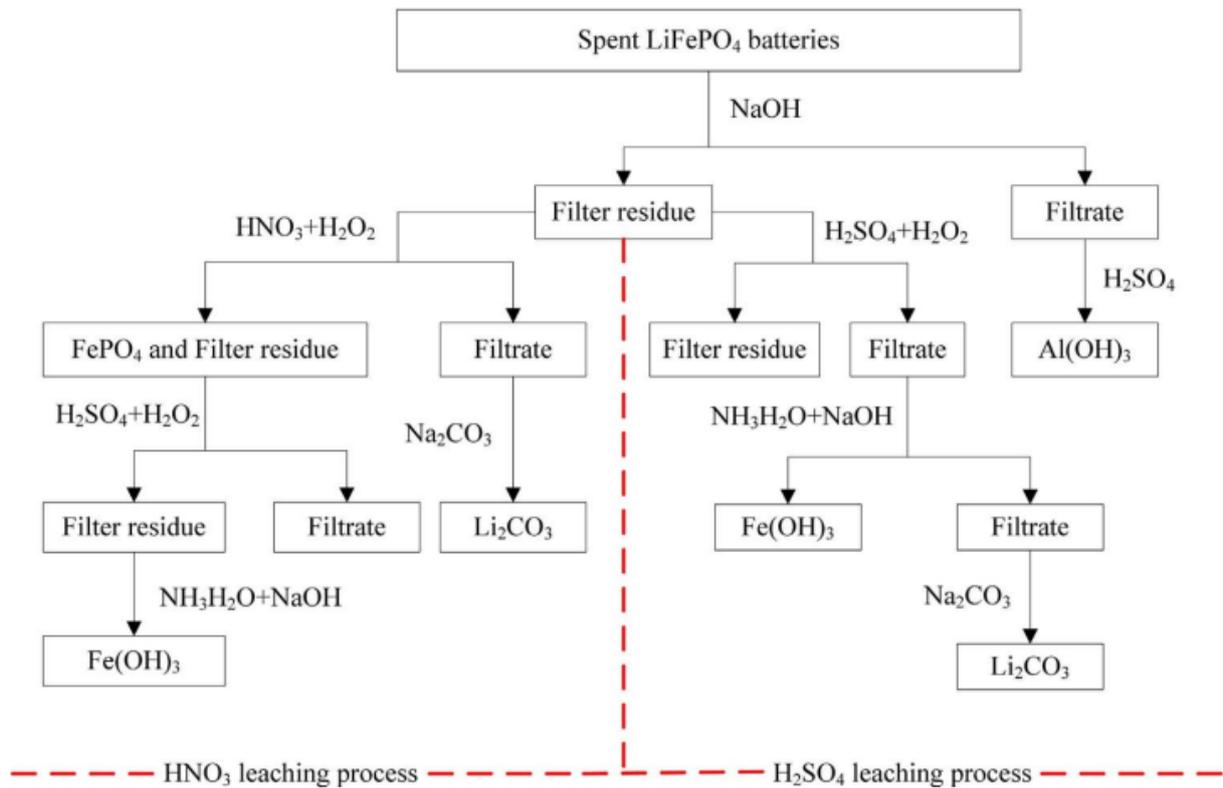
**Annexe A-3 : Procédé de récupération de Li et de FePO<sub>4</sub> via une lixiviation à l'acide sulfurique (Zheng et al., 2016, modifié)**



Annexe A-4 : Schéma de récupération de Li, Fe et P à l'aide d'une activation mécano-chimique et de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (Yang et al., 2017)



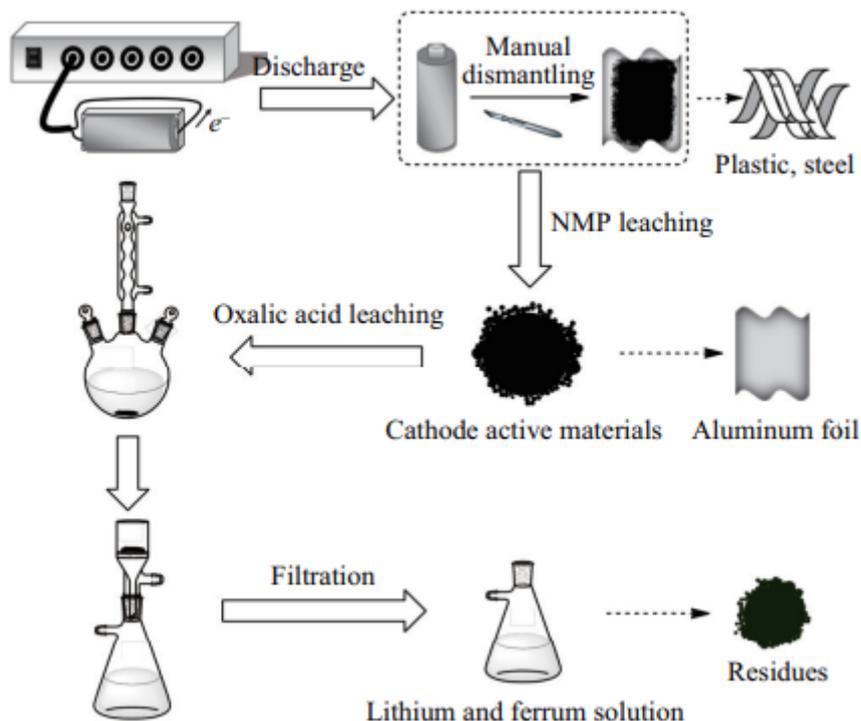
Annexe A-5 : Schéma de récupération sélective de Li par oxydation à haute température suivie d'une lixiviation acide (Tao et al., 2019, modifié)



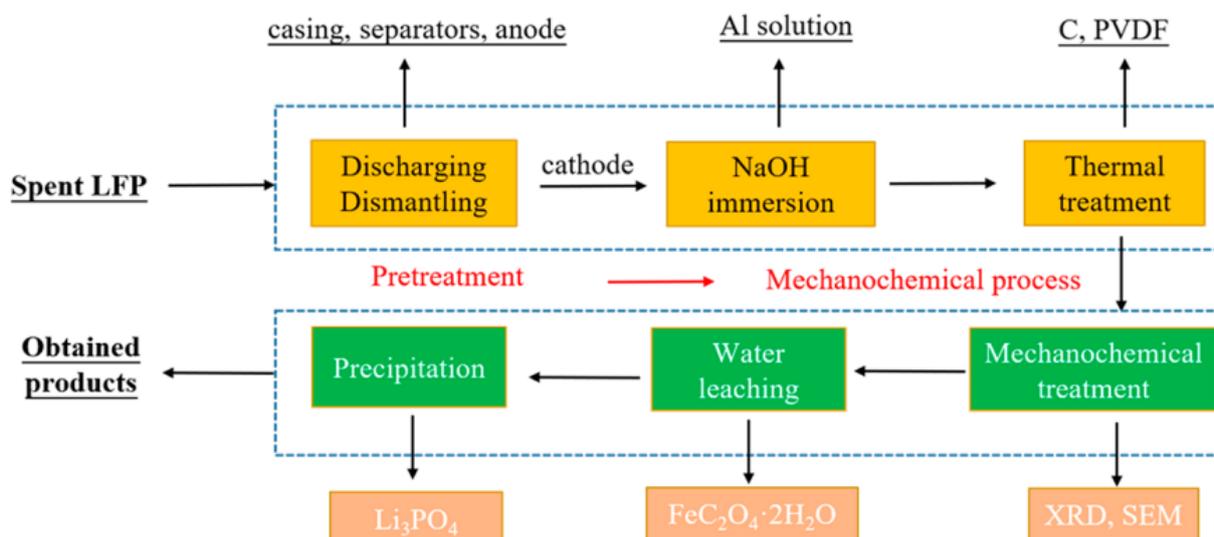
**Annexe A-6 : Schéma de récupération de Li, Fe et Al à l'aide de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et de HNO<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Wu et al., 2014)**



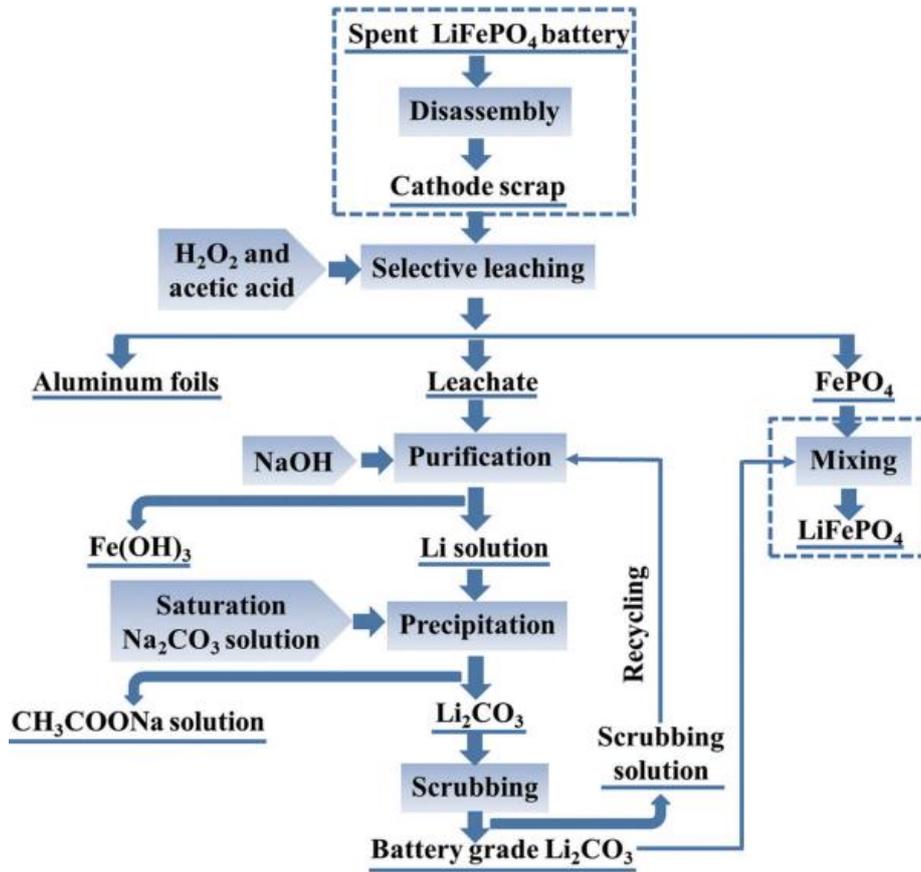
**Annexe A-7 : Schéma de récupération de Li, Fe et P à l'aide de H<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Liu, Yang et al., 2021)**



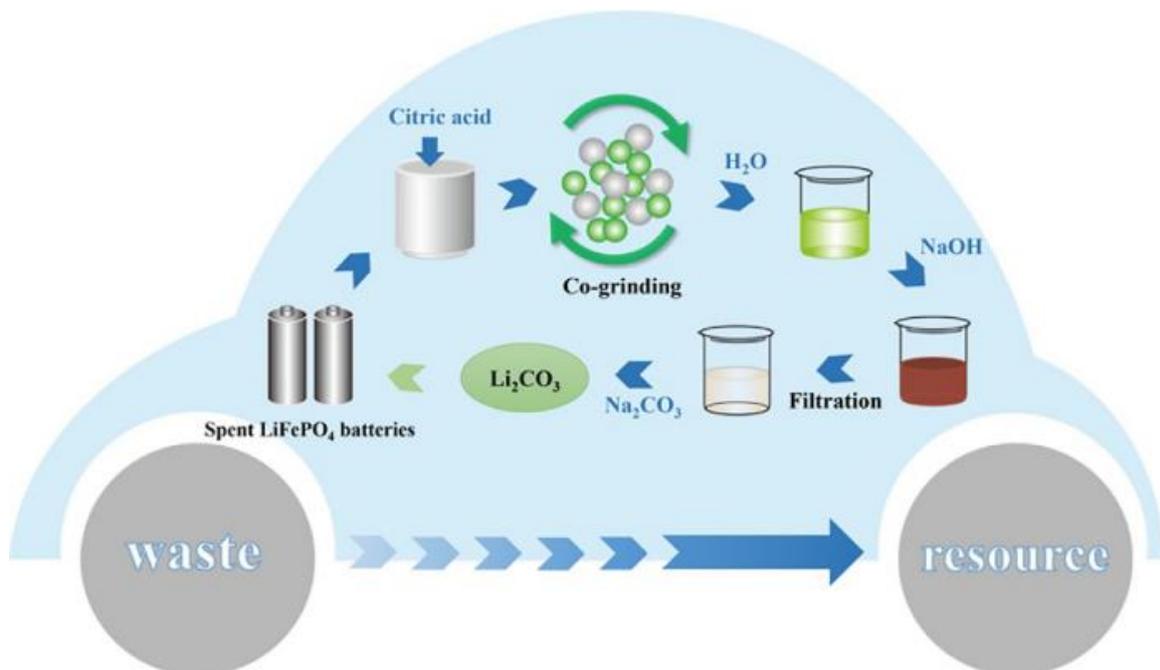
Annexe A-8 : Procédé de lixiviation de Li à l'aide de l'acide oxalique (Li et al., 2018)



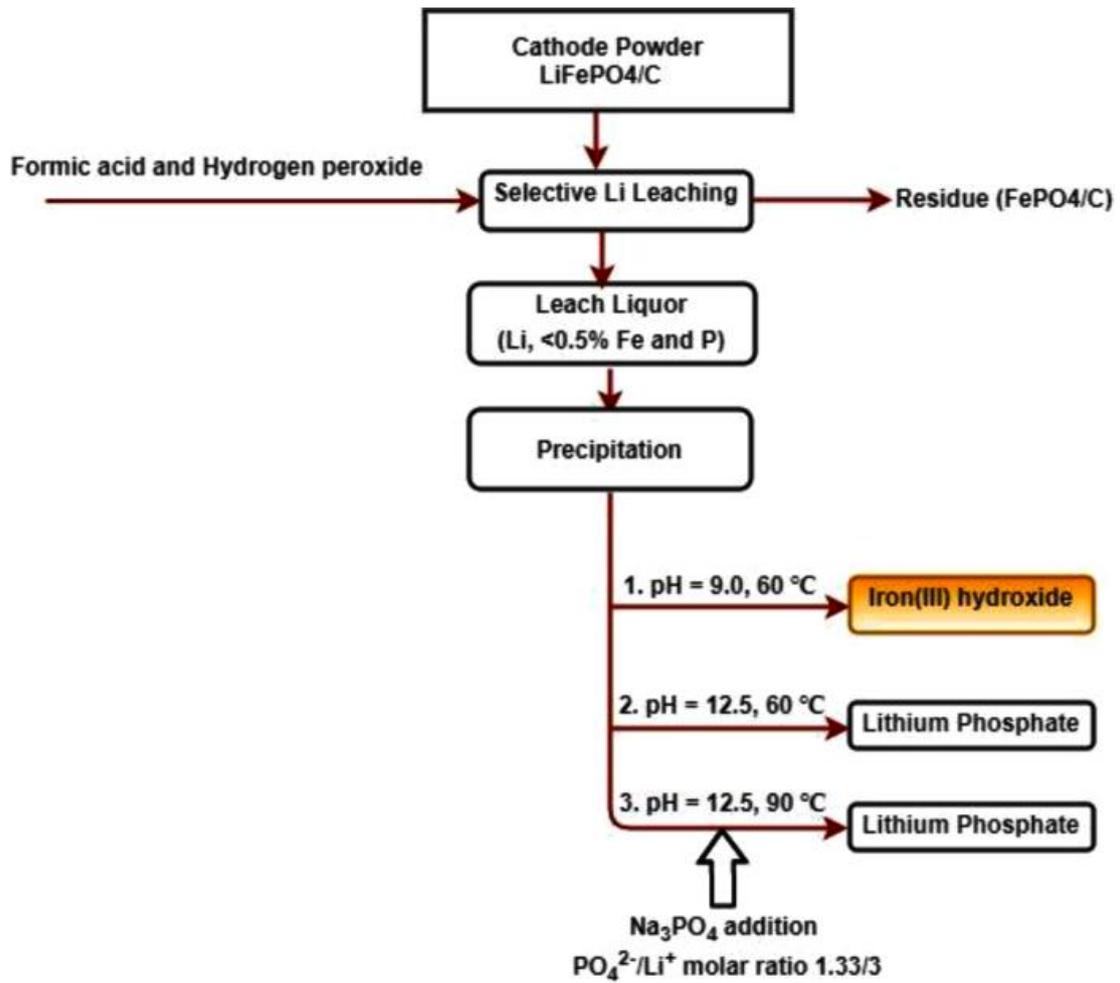
Annexe A-9 : Procédé de récupération de Li par activation mécano-chimique avec de l'acide oxalique (Fan et al., 2018)



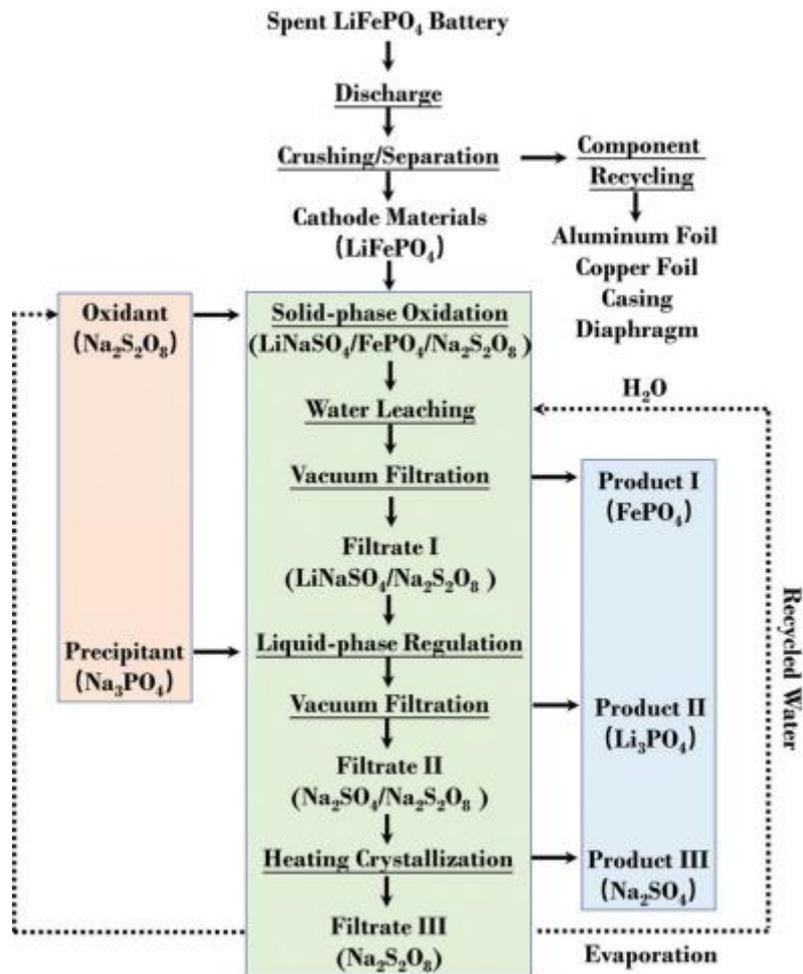
Annexe A-10 : Procédé de récupération de Li à l'aide de l'acide acétique et de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Yang et al., 2018)



Annexe A-11 : Procédé de récupération de Li à l'aide de l'acide citrique et de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Li et al., 2019)



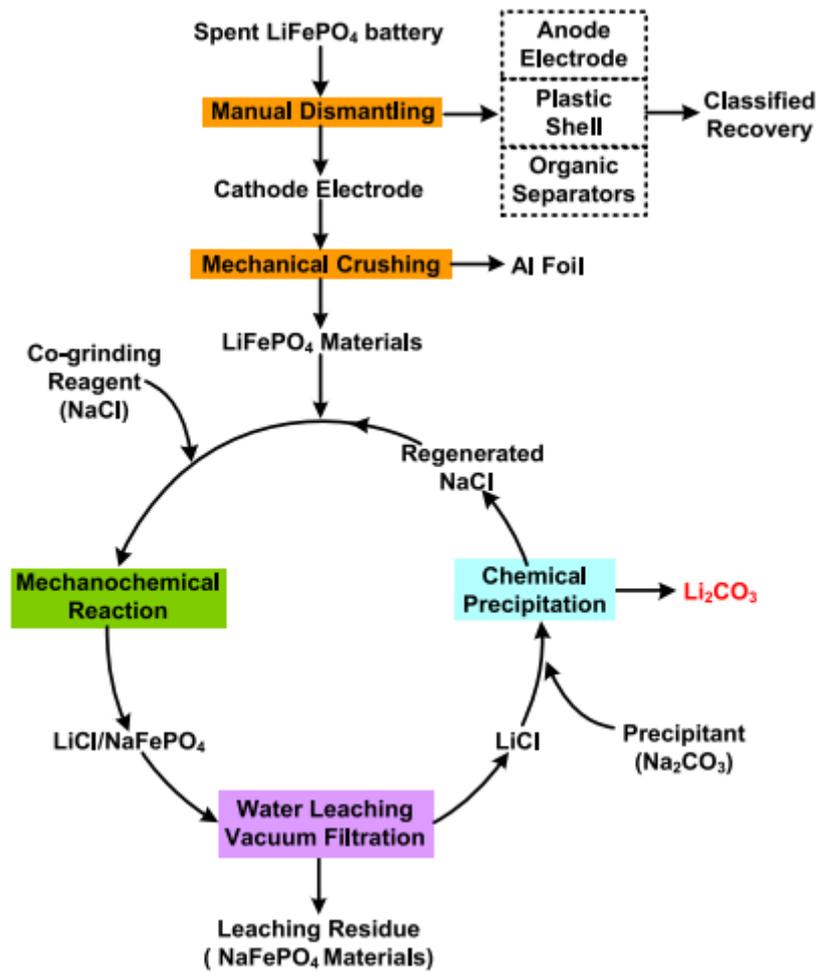
Annexe A-12 : Schéma de traitement des batteries LFP usagées via un système de lixiviation acide formique -  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Mahandra et al., 2021)



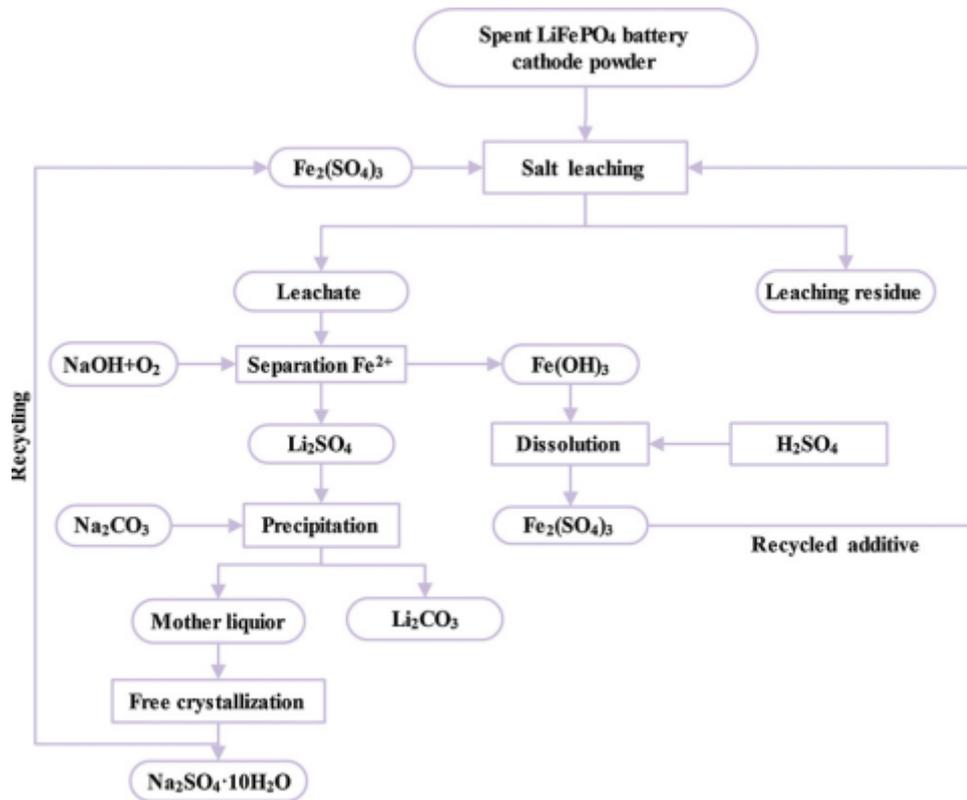
Annexe A-13 : Schéma de récupération sélective de Li par oxydation mécano-chimique en phase solide à l'aide de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (Liu, Liu, Tan et al., 2021)



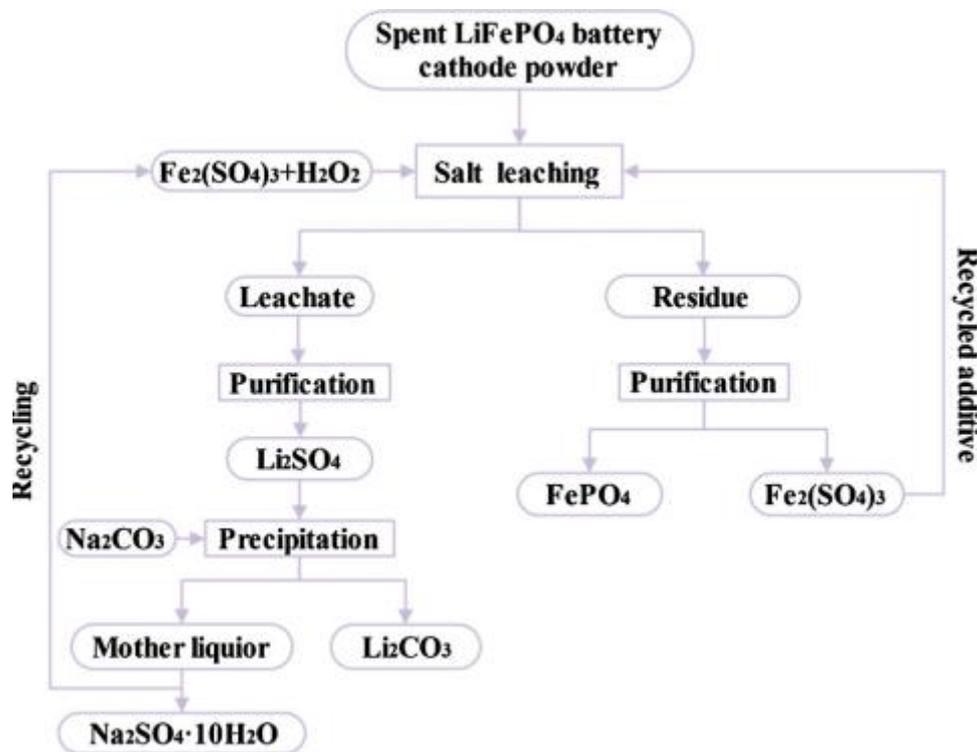
Annexe A-14 : Procédé de lixiviation sélective de Li à l'aide de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (Zhang et al., 2019)



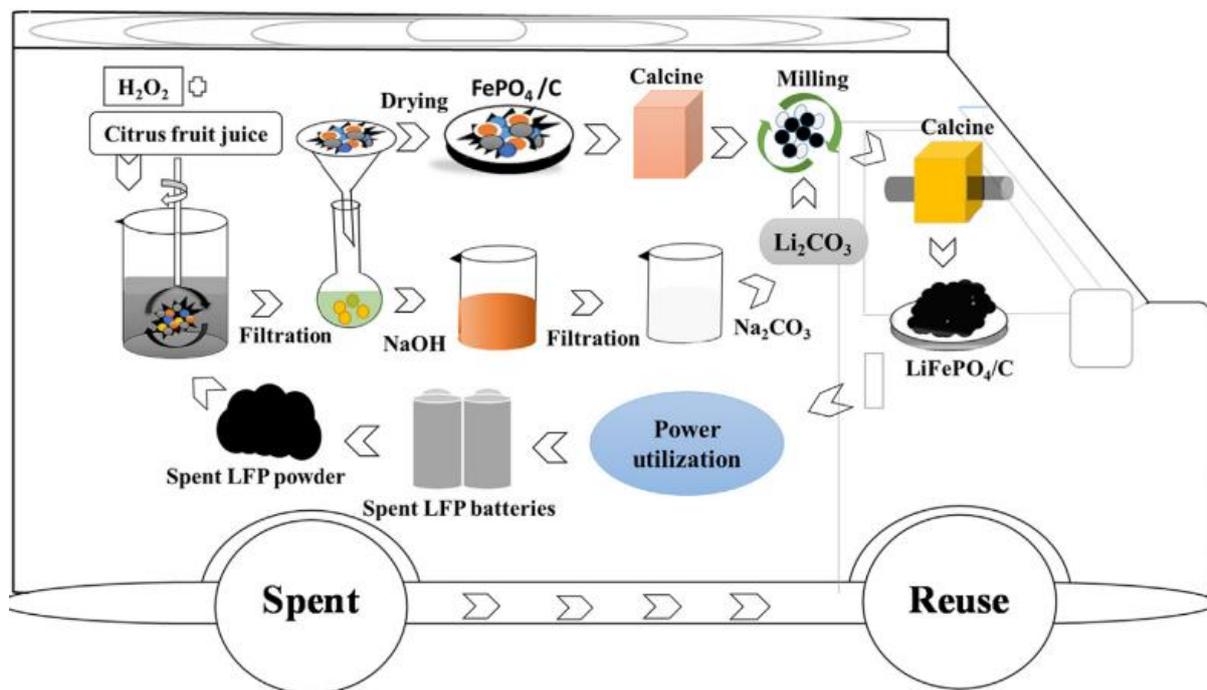
Annexe A-15 : Procédé de récupération sélective de Li par activation mécano-chimique à l'aide de NaCl (Liu et al., 2019)



Annexe A-16 : Méthode de lixiviation sélective de Li à l'aide de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  (Dai et al., 2020)

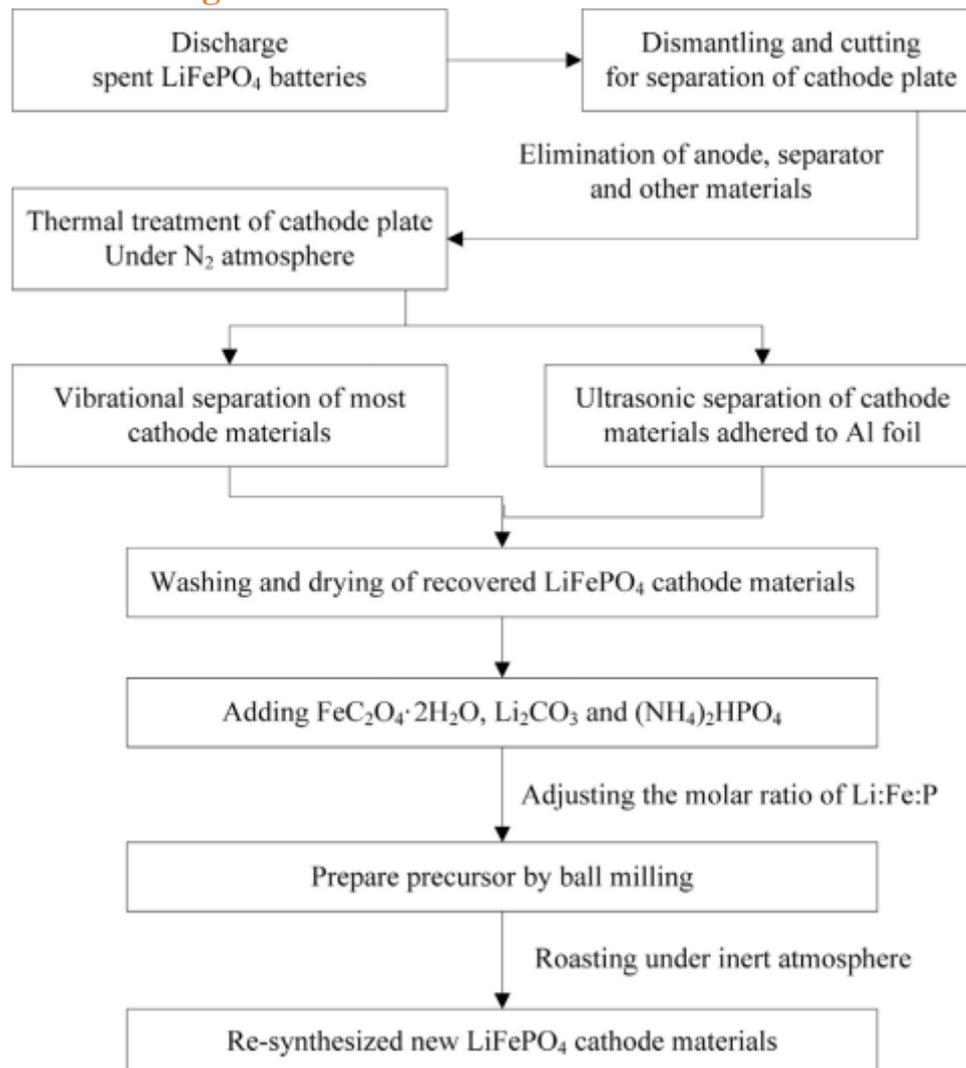


Annexe A-17 : Méthode de lixiviation sélective de Li à l'aide de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Dai et al., 2020)

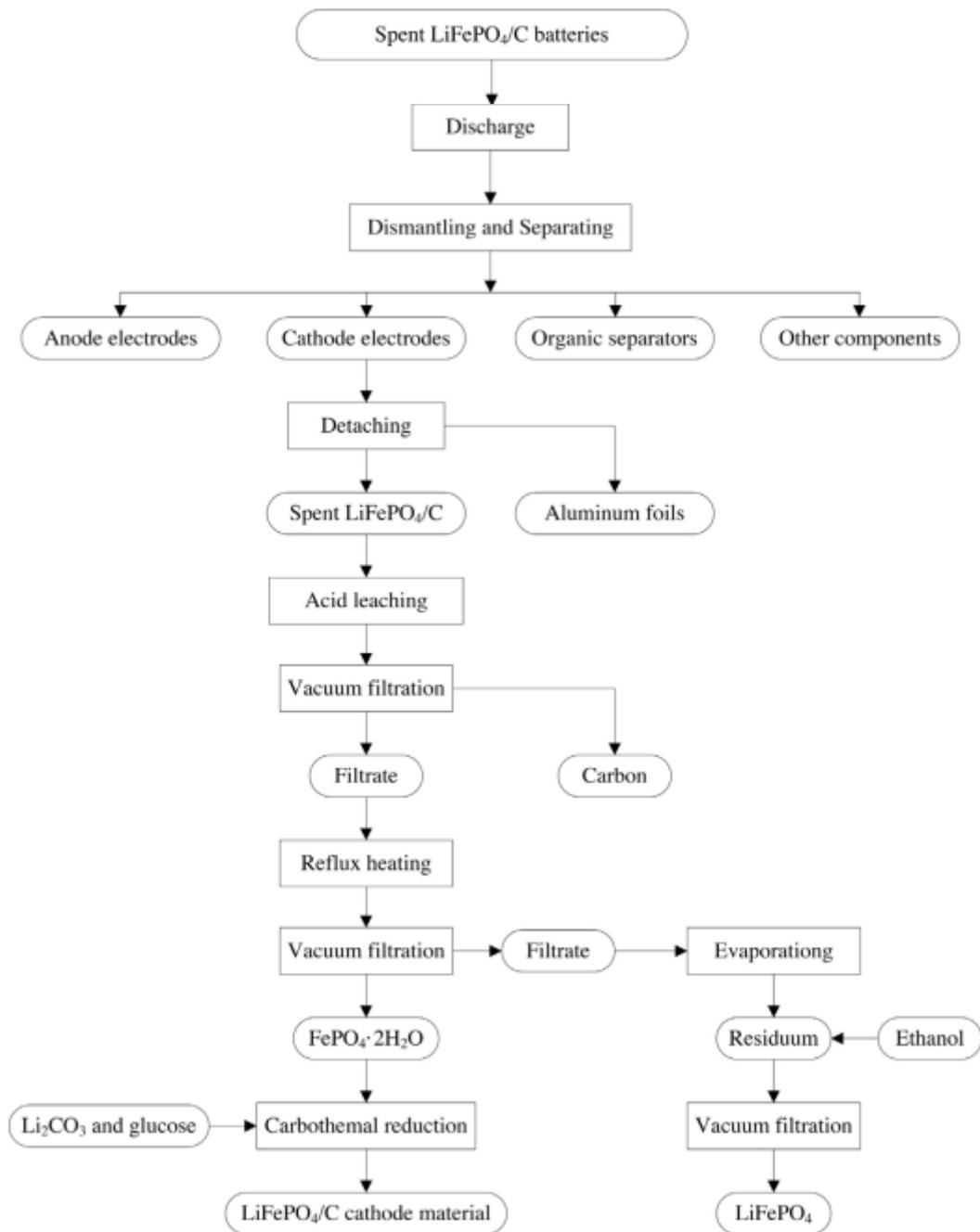


**Annexe A-18 : Procédé de récupération sélective de Li et de FePO<sub>4</sub> à l'aide de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et d'acides organiques (Kumar et al., 2020)**

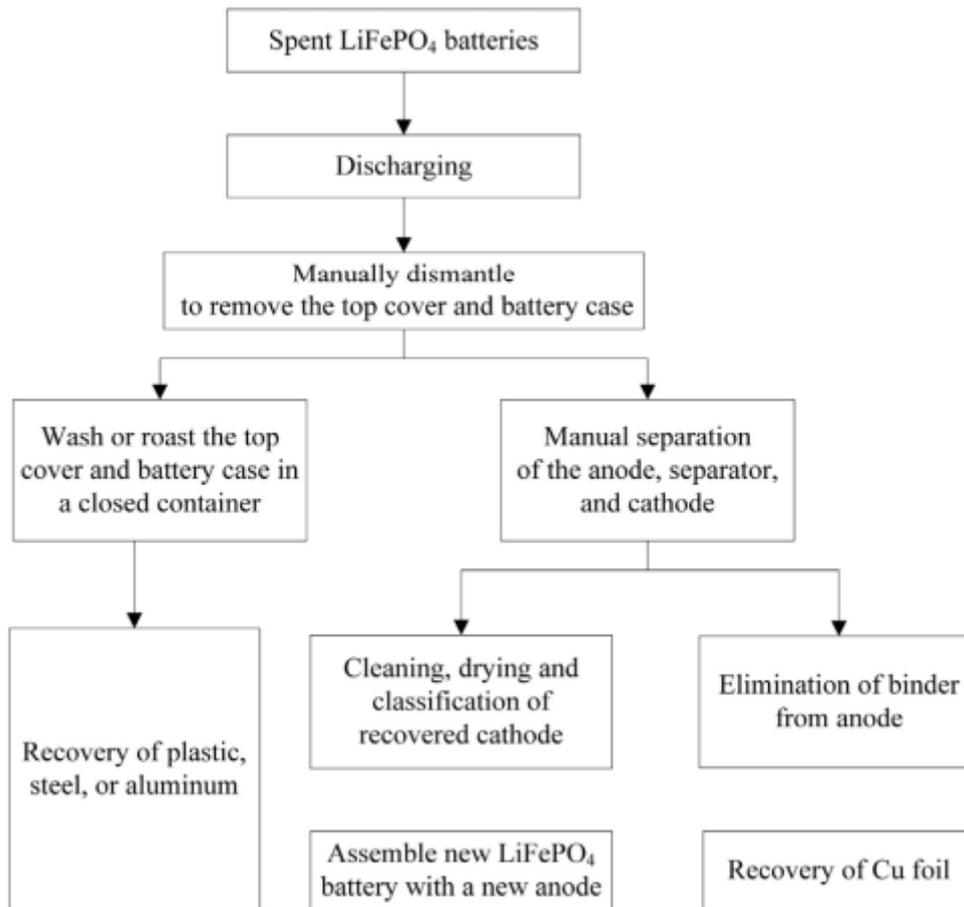
## 8.2. Méthodes de régénération de la matière active $\text{LiFePO}_4$



Annexe B-1 : Schéma de régénération de la matière active  $\text{LiFePO}_4$  par la méthode du frittage en phase solide (Xie et al., 2014)



**Annexe B-2 : Schéma de régénération de la matière active  $\text{LiFePO}_4$  par la méthode de la réduction carbothermique après une lixiviation acide (Bian et al., 2016)**



**Annexe B-3 : Schéma de régénération de la matière active LiFePO<sub>4</sub> par la méthode de traitement sous-vide (Hu et al., 2009)**