

Optimisation du procédé de valorisation de la black mass par l'intégration d'un traitement thermique avant l'hydrométallurgie

Auteur : Farcas, Maria

Promoteur(s) : Gaydardzhiev, Stoyan

Faculté : Faculté des Sciences appliquées

Diplôme : Master : ingénieur civil en chimie et science des matériaux, à finalité spécialisée en Chemical Engineering

Année académique : 2024-2025

URI/URL : <http://hdl.handle.net/2268.2/24703>

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.

Optimisation du procédé de valorisation de la black mass par l'intégration d'un traitement thermique avant l'hydrométallurgie

FARCAS Maria

Travail de fin d'études présenté en vue de l'obtention du grade de :
Ingénieur Civil en chimie et science des matériaux

Promoteur :
GAYDARDZHIEV Stoyan

Maître de stage :
CABEZA Bruno

Co-superviseuses :
BATUTIAKO Michèle
LAMBERT Fanny

Remerciements

Je tiens à exprimer ma gratitude à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire, et plus largement, à l'aboutissement de mon parcours académique.

Je remercie tout d'abord mon promoteur Stoyan Gaydardzhiev, professeur à l'Université de Liège, pour son soutien et ses encouragements tout au long de ce mémoire.

Je tiens aussi à remercier mon maître de stage Bruno Cabeza du *CRM Group* et mes co-superviseuses Fanny Lambert et Michèle Batutiako du *GeMMe*, pour leur encadrement, leurs conseils avisés et leur expertise. Ils ont répondu à toutes mes questions avec énormément de patience et de bienveillance. Cela a été déterminant pour l'avancement de ce mémoire. Merci également aux équipes du *CRM Group* et du *GeMMe* de m'avoir apporté un environnement de travail stimulant. Je remercie tout particulièrement Nadim Calismaz qui m'a beaucoup aidée lors des traitements thermiques, Seydou Landouré qui m'a accompagnée au laboratoire et a répondu à toutes mes questions, Hassan Bouzahzah qui a mis à ma disposition toute son expertise dans le domaine de la microscopie électronique à balayage, les techniciens du laboratoire GeMMe, Sabrina Blasutig, Sébastien Blasutig et Lorella Caruana qui ont fait toutes les analyses nécessaires à mon mémoire.

Étant arrivée au bout de ces années d'études, c'est le moment de remercier les professeurs du Département de Génie Chimique qui ont contribué à ma formation en tant qu'ingénierie chimiste.

Enfin, merci à ma sœur, Olivia, et à mes parents pour leur soutien indéfectible au quotidien, notamment durant mon parcours universitaire. Je profite aussi de cette occasion pour remercier mes amis qui, pendant ces nombreuses années d'études, m'ont toujours soutenue et aidée dans les moments difficiles, et plus particulièrement Jean Lefèvre, ami et colocataire ainsi que Gilles, Isaline et Maxine. Sans eux, je ne serais pas la personne que je suis maintenant et je suis vraiment reconnaissante pour ce qu'ils m'ont apporté.

Résumé

La demande accrue en batteries lithium-ion (BLI) entraîne une forte consommation de métaux critiques tels que le lithium, le nickel, le manganèse et le cobalt, des ressources limitées et considérées comme stratégiques par l'Union européenne. Le recyclage des batteries en fin de vie constitue donc un levier essentiel pour sécuriser l'approvisionnement tout en réduisant l'impact environnemental de leur gestion.

C'est dans ce contexte que ce travail propose une approche visant à optimiser la récupération des métaux valorisables contenus dans la black mass, un concentré de métaux sous forme de poudre noire, obtenu après le broyage et la séparation physique des constituants des batteries. Actuellement, l'hydrométallurgie est l'une des voies les plus prometteuses pour valoriser cette matière, car elle permet d'obtenir des métaux de haute pureté compatibles avec la réutilisation industrielle ainsi que de recycler le graphite. Ce travail propose d'intégrer un traitement thermique de la black mass sous atmosphère CO₂ (pour convertir le lithium en carbonate de lithium lixiviable à l'eau) avant l'hydrométallurgie. L'objectif est d'étudier l'influence de ce traitement thermique sur la sélectivité, les rendements de récupération des métaux, la consommation de réactifs, etc.

Pour ce faire, dans un premier temps, la black mass a subi un traitement thermique à différentes températures (600, 700 et 800 °C) et pour différents temps de séjour (1 h, 2 h et 4 h), sous atmosphère de CO₂. De surcroît, des traitements thermiques ont été effectués sous un flux minimum d'azote (20 L/h) afin d'avoir une base de comparaison. Dans un second temps, la black mass préalablement traitée thermiquement a été soumise au procédé hydrométallurgique, consistant en une lixiviation de quatre heures à différents pH constants (pH 1, 4 et 8), maintenus grâce à l'ajout continu d'acide sulfurique (H₂SO₄) concentré. À titre comparatif, de la black mass non traitée a été lixiviée. Finalement, les effets des paramètres du traitement thermique et de la lixiviation sur les taux de récupération des métaux ont été analysés.

Le travail expérimental a permis de suggérer une route de traitement thermique avec des conditions opératoires optimisées. La première approche consistait à traiter thermiquement la black mass à 600 °C 2 h sous une atmosphère de CO₂ puis de la lixivier à pH 1 constant en ajoutant de l'acide sulfurique concentré pendant quatre heures. Cette route de traitement permet de récupérer le lithium, le nickel, le manganèse et le cobalt à des taux supérieurs à 96 %, cependant, sans qu'aucune sélectivité ne soit cependant observée. Une autre route de traitement a aussi été proposée, permettant d'avoir une bonne sélectivité du lithium, mais avec un rendement plus faible (56 %). Cette deuxième approche consiste à traiter thermiquement la black mass à 700 °C 2 h sous une atmosphère de CO₂ puis de la lixivier à pH 8 constant en ajoutant de l'acide sulfurique concentré durant quatre heures.

Ces approches offrent des indications précises pour l'optimisation du recyclage des batteries lithium-ion, en permettant d'adapter le procédé selon que l'objectif soit l'efficacité globale ou la récupération ciblée de métaux critiques. Finalement, ce travail propose des pistes concrètes pour optimiser le recyclage des métaux critiques et renforcer la durabilité des chaînes d'approvisionnement, en conciliant performance, sélectivité et responsabilité environnementale.

Abstract

Increased demand for lithium-ion batteries (LIBs) is leading to high consumption of critical metals such as lithium, nickel, manganese, and cobalt, which are limited resources considered strategic by the European Union. Recycling end-of-life batteries is therefore an essential lever for securing supply while reducing the environmental impact of their management.

It is in this context that this work proposes an approach aimed at optimizing the recovery of valuable metals contained in black mass, a concentrate of metals in the form of black powder obtained after grinding and physically separating the components of batteries. Currently, hydrometallurgy is one of the most promising ways to recover this material, as it allows for the production of high-purity metals compatible with industrial reuse, as well as the recycling of graphite. This work proposes to integrate a thermal treatment of black mass under a CO₂ atmosphere (to convert lithium into water-leachable lithium carbonate) prior to hydrometallurgy. The objective is to study the influence of this thermal treatment on selectivity, metal recovery yields, reagent consumption, etc.

To do this, the black mass was first subjected to heat treatment at different temperatures (600, 700, and 800 °C) and for different lengths of time (1 hour, 2 hours, and 4 hours) in a CO₂ atmosphere. In addition, heat treatments were carried out under a minimum nitrogen flow (20 L/h) in order to have a basis for comparison. In a second step, the previously heat-treated black mass was subjected to a hydrometallurgical process consisting of four hours of leaching at different constant pH levels (pH 1, 4, and 8), which were maintained by continuously adding concentrated sulfuric acid (H₂SO₄). For comparison, untreated black mass was leached. Finally, the effects of the heat treatment and leaching parameters on metal recovery rates were analyzed.

Experimental work has suggested a thermal treatment route with optimized operating conditions. The first approach consisted of heat treating the black mass at 600 °C for 2 hours in a CO₂ atmosphere, then leaching it at a constant pH of 1 by adding concentrated sulfuric acid for four hours. This treatment process allows lithium, nickel, manganese, and cobalt to be recovered at rates greater than 96 %, but without any selectivity being observed. Another treatment process has also been proposed, allowing good lithium selectivity but with a lower yield (56 %). This second approach consists of heat treating the black mass at 700 °C for 2 hours in a CO₂ atmosphere, then leaching it at a constant pH of 8 by adding concentrated sulfuric acid for four hours.

These approaches offer precise guidelines for optimizing lithium-ion battery recycling, allowing the process to be adapted depending on whether the objective is overall efficiency or the targeted recovery of critical metals. Finally, this work proposes concrete avenues for optimizing the recycling of critical metals and strengthening the sustainability of supply chains, reconciling performance, selectivity, and environmental responsibility.

Table des matières

Introduction	1
1 État de l'art	4
1.1 Matières premières des batteries lithium-ion	4
1.2 État du marché	5
1.3 Composition et fonctionnement d'une batterie lithium-ion	8
1.3.1 Composition	8
1.3.2 Fonctionnement	9
1.4 Recyclage des batteries lithium-ion	10
1.5 Recyclage industriel	11
1.6 Traitement thermique	14
2 Matériel et méthode	20
2.1 Matériel	20
2.1.1 Black Mass	20
2.1.2 Dangerosité de la black mass	22
2.1.3 Boîte à batteries	22
2.1.4 Réacteur	24
2.2 Méthode	25
2.2.1 Mode opératoire du traitement thermique de la black mass	25
2.2.2 Mode opératoire de la lixiviation de la black mass	26
2.2.3 Choix du pH	30
2.2.4 Caractérisations	30
3 Résultats et discussions	37
3.1 Résultats du traitement thermique	37
3.1.1 Perte de masse	40
3.2 Analyse fluor	43
3.3 Résultats de la lixiviation	44
3.3.1 Consommation d'acide	44
3.4 Cinétique	47
3.4.1 Profils d'évolution du pH	47
3.4.2 Profils d'évolution de la température	52
3.4.3 Profils d'évolution du potentiel redox	56
3.5 Rendements	60
3.5.1 Rendements globaux	60
3.5.2 Cinétique des rendements	63
3.5.3 Conclusion de l'analyse des rendements	73
3.6 Analyse au SEM	73
3.6.1 Black mass non-traitée	73

TABLE DES MATIÈRES

3.6.2	600 °C 2 h	76
3.6.3	600 °C 4 h	78
3.6.4	700 °C 1 h	80
3.6.5	700 °C 4 h	82
3.6.6	800 °C 2 h	84
3.6.7	Blanc 800 °C 2 h	88
3.6.8	Conclusions de l'analyse SEM	90
3.7	Routes de traitement	90
4	Conclusions et perspectives	93
Annexe		96
4.1	Répartition mondiale des métaux de transition	96
4.2	Réactifs envisageables - Schémas des installations	97
4.2.1	SO ₂	97
4.2.2	H ₂	98
4.2.3	Vapeur d'eau	98
4.3	Cinétique	99
4.3.1	Profils d'évolution de la température - Enthalpie de formations	99
4.3.2	Profils d'évolution du potentiel redox - Diagramme de Pourbaix	100
4.4	Rendements	100
4.4.1	Bilans	100
4.4.2	Rendements par heure de chaque élément	123
Bibliographie		134

Table des figures

1.1	Prédiction de l'évolution de la taille du marché des batteries	5
1.2	Prévision de la demande mondiale des batteries à partir de matières premières transformées (kt)	6
1.3	Prévision du bilan mondiale de l'offre et de la demande pour le lithium (t)	6
1.4	Prévision du bilan mondiale de l'offre et de la demande pour le nickel (t)	7
1.5	Estimation de la consommation des matières premières pour les batteries (t) et du potentiel d'approvisionnement à partir de matières premières secondaires (vieilles et nouvelles) (%) dans l'Union européenne	8
1.6	Composition d'une cellule lithium-ion	8
1.7	Schéma du recyclage des BLI	10
2.1	Schéma du prétraitement de la black mass	21
2.2	Image de la black mass (taille creuset : 120 mm x 60 mm)	22
2.3	Image de la boîte à batterie sans laine isolante (gauche) et avec laine isolante (droite) . .	23
2.4	Image des vannes	23
2.5	Image des bulleurs (non reliés à la boîte à batteries)	24
2.6	Réacteur à double enveloppe	25
2.7	Échantilleur rotatif utilisé	27
2.8	Schéma du SEM	32
2.9	Principe de la XRF	33
2.10	Schéma du dispositif ISE	34
3.1	Résultats des essais de traitement thermique - partie 1	38
3.2	Résultats des essais de traitement thermique - partie 2	39
3.3	Perte de masse à chaque creuset	40
41		
3.5	Consommation d'acide pour chaque lixiviation	45
3.6	Profils d'évolution du pH pour les black mass traitées thermiquement à pH 1	49
3.7	Profils d'évolution du pH pour les black mass traitées thermiquement à pH 4	50
3.8	Profils d'évolution du pH pour les black mass traitées thermiquement à pH 8	51
3.9	Profils d'évolution de la température pour les black mass traitées thermiquement à pH 1 .	53
3.10	Profils d'évolution de la température pour les black mass traitées thermiquement à pH 4 .	54
3.11	Profils d'évolution de la température pour les black mass traitées thermiquement à pH 8 .	55
3.12	Profils d'évolution du potentiel redox pour les black mass traitées thermiquement à pH 1 .	57
3.13	Profils d'évolution du potentiel redox pour les black mass traitées thermiquement à pH 4 .	58
3.14	Profils d'évolution du potentiel redox pour les black mass traitées thermiquement à pH 8 .	59
3.15	Résumé des rendements des métaux valorisables	62
3.16	Profils d'évolution de la concentration des éléments pour les black mass traitées thermiquement à pH 1	64

LISTE DES FIGURES

3.17 Profils d'évolution de la concentration des éléments pour les black mass traitées thermiquement à pH 4	65
3.18 Profils d'évolution de la concentration des éléments pour les black mass traitées thermiquement à pH 8	66
3.19 Rendement des métaux d'intérêt à pH 1	68
3.20 Rendement des métaux d'intérêt à pH 4	68
3.21 Rendement des métaux d'intérêt à pH 8	69
3.22 Profils d'évolution des rendements des métaux valorisables pour les black mass traitées thermiquement à pH 1	70
3.23 Profils d'évolution des rendements des métaux valorisables pour les black mass traitées thermiquement à pH 4	71
3.24 Profils d'évolution des rendements des métaux valorisables pour les black mass traitées thermiquement à pH 8	72
3.25 Analyses au SEM de la black mass non traitée thermiquement	75
3.26 Analyses au SEM de la black mass traitée thermiquement à 600 °C 2 h	77
3.27 Analyses au SEM de la black mass traitée thermiquement à 600 °C 4 h	79
3.28 Analyses au SEM de la black mass traitée thermiquement à 700 °C 1 h	81
3.29 Analyses au SEM de la black mass traitée thermiquement à 700 °C 4 h	83
3.30 Analyses au SEM de la black mass traitée thermiquement à 800 °C 2 h - partie 1	85
3.31 Analyses au SEM de la black mass traitée thermiquement à 800 °C 2 h - partie 2	86
3.32 Analyses au SEM de la black mass traitée thermiquement à 800 °C 2 h - partie 3	87
3.33 Analyses au SEM de la black mass traitée thermiquement à Blanc 800 °C 2 h	89
3.34 Route de traitement thermique pour une black mass traitée thermiquement à 600 °C 2 h lixivierée à pH 1 permettant de récupérer tous les métaux d'intérêt à haut rendement	91
3.35 Route de traitement thermique pour une black mass traitée thermiquement à 700 °C 2 h et lixivierée à pH 1 permettant de récupérer sélectivement le lithium	92
4.1 Répartition du lithium à travers le monde	96
4.2 Répartition du nickel à travers le monde	96
4.3 Répartition du cobalt à travers le monde	97
4.4 Schéma de l'installation pour le traitement thermique au SO ₂	97
4.5 Schéma de l'installation pour le traitement thermique au SO ₂ avec un mélange d'argon et d'oxygène	98
4.6 Schéma de l'installation pour le traitement thermique à l'H ₂ avec un mélange d'argon . .	98
4.7 Schéma de l'installation pour le traitement thermique à la vapeur d'eau	98
4.8 Diagramme de Pourbaix pour le nickel	100
4.9 Diagramme de Pourbaix pour le manganèse	100
4.10 Diagramme de Pourbaix pour le cobalt	100
4.11 Diagramme de Pourbaix pour le nickel, le manganèse et le cobalt	100
4.12 Bilan métal et bilan global de la black mass non traitée à pH 1	101
4.13 Bilan métal et bilan global de la black mass non traitée à pH 4	102
4.14 Bilan métal et bilan global de la black mass non traitée thermiquement à 600 °C 1 h à pH 1 . .	103
4.15 Bilan métal et bilan global de la black mass non traitée thermiquement à 600 °C 1 h à pH 4 . .	104
4.16 Bilan métal et bilan global de la black mass non traitée thermiquement à 600 °C 2 h à pH 1 . .	105
4.17 Bilan métal et bilan global de la black mass non traitée thermiquement à 600 °C 2 h à pH 4 . .	106
4.18 Bilan métal et bilan global de la black mass non traitée thermiquement à Blanc 600 °C 2 h à pH 1 . .	107
4.19 Bilan métal et bilan global de la black mass non traitée thermiquement à Blanc 600 °C 2 h à pH 4 . .	108
4.20 Bilan métal et bilan global de la black mass non traitée thermiquement à 600 °C 4 h à pH 1 . .	109
4.21 Bilan métal et bilan global de la black mass non traitée thermiquement à 600 °C 4 h à pH 4 . .	110

LISTE DES FIGURES

4.22 Bilan métal et bilan global de la black mass non traitée thermiquement à 700 °C 1 h à pH 1111	
4.23 Bilan métal et bilan global de la black mass non traitée thermiquement à 700 °C 1 h à pH 4112	
4.24 Bilan métal et bilan global de la black mass non traitée thermiquement à 700 °C 2 h à pH 1113	
4.25 Bilan métal et bilan global de la black mass non traitée thermiquement à 700 °C 2 h à pH 8114	
4.26 Bilan métal et bilan global de la black mass non traitée thermiquement à 700 °C demi 2 h à pH 1	115
4.27 Bilan métal et bilan global de la black mass non traitée thermiquement à 700 °C demi 2 h à pH 8	116
4.28 Bilan métal et bilan global de la black mass non traitée thermiquement à 700 °C 4 h à pH 1117	
4.29 Bilan métal et bilan global de la black mass non traitée thermiquement à 700 °C 4 h à pH 8118	
4.30 Bilan métal et bilan global de la black mass non traitée thermiquement à 800 °C 2 h à pH 1119	
4.31 Bilan métal et bilan global de la black mass non traitée thermiquement à 800 °C 2 h à pH 8120	
4.32 Bilan métal et bilan global de la black mass non traitée thermiquement à Blanc à 800 °C 2 h à pH 1	121
4.33 Bilan métal et bilan global de la black mass non traitée thermiquement à Blanc 800 °C 2 h à pH 8	122
4.34 Profils d'évolution des rendements de tous les éléments pour les black mass traitées thermiquement à pH 1 - partie 1	124
4.35 Profils d'évolution des rendements de tous les éléments pour les black mass traitées thermiquement à pH 1 - partie 2	125
4.36 Profils d'évolution des rendements de tous les éléments pour les black mass traitées thermiquement à pH 4	126
4.37 Profils d'évolution des rendements de tous les éléments pour les black mass traitées thermiquement à pH 8 - partie 1	127
4.38 Profils d'évolution des rendements de tous les éléments pour les black mass traitées thermiquement à pH 8 - partie 2	128

Liste des tableaux

2.1	Composition chimique de la black mass étudiée	22
2.2	Tableau récapitulatif des essais effectués	26
2.3	Tableau récapitulatif des tests de lixiviation effectués	29
3.1	Tableau récapitulatif des résultats des essais effectués	41
43		
3.3	Tableau de l'analyse fluor dans les gaz	43
3.4	Comparaison des méthodes de caractérisation	44
3.5	Tableau de consommation de protons H ⁺ par essai de black mass	46
3.6	Tableau des spectres de la black mass non traitée thermiquement	74
3.7	Tableau des spectres de la black mass traitée thermiquement à 600 °C 2 h	76
3.8	Tableau des spectres de la black mass traitée thermiquement à 600 °C 4 h	78
3.9	Tableau des spectres de la black mass traitée thermiquement à 700 °C 1 h	80
3.10	Tableau des spectres de la black mass traitée thermiquement à 700 °C 4 h	82
3.11	Analyses au SEM de la black mass traitée thermiquement à 800 °C 2 h	84
3.12	Analyses au SEM de la black mass traitée thermiquement à Blanc 800 °C 2 h	88
4.1	Enthalpie standard de réaction des éléments dans la black mass	99

Acronymes

Al aluminium. 13

BLI batteries lithium-ion. ii, 1–5, 8–10, 12–14, 20, 93

Co cobalt. 1

CT carbone total. 22, 35

CTR réduction carbothermique. 15, 16

Cu cuivre. 13

EDXRF energy-dispersive detection. 33

HF acide fluorhydrique. 1, 11

ICP plasma à couplage inductif. 29

ISE ion-selective electrode. 34

LCO oxyde de lithium-cobalt. 9

LFP lithium fer phosphate. 8, 9

Li lithium. 1

LMO oxyde de lithium-manganèse. 8, 9

Mn manganèse. 1

NCA oxyde de nickel-cobalt-aluminium. 9

Ni nickel. 1

NiMH nickel-hydrure métallique. 13

NMC oxyde de nickel-manganèse-cobalt. 5, 8, 9, 17

PAF perte au feu. 22, 35

PLS pregnant leach solution. 29, 63

PVDF polyfluorure de vinylidène. 2, 9, 14

RF radiofréquence. 32, 33

SEI solid electrolyte interphase. 9

SEM scanning electron microscopy. 2, 26, 94

WDXRF wavelenght-dispersive detection. 33

WSH wash solution. 29

XRF spectrométrie de fluorescence X. 33

Introduction

Contexte

La transition énergétique et la numérisation de nos sociétés reposent de plus en plus sur le stockage électrochimique. Les batteries lithium-ion (BLI) connaissent un essor sans précédent avec l'augmentation et le développement accru de la mobilité électrique, du stockage stationnaire d'énergie, mais aussi pour les téléphones portables et autres appareils électriques portables. La demande croissante en BLI s'accompagne d'une augmentation rapide du nombre de batteries hors d'usage, alors que les capacités industrielles de traitement et de recyclage peinent encore à suivre ce rythme.

Une BLI est constituée de plusieurs composants principaux : une cathode (souvent à base d'oxydes de métaux comme le lithium, le nickel, le manganèse et le cobalt), une anode (souvent en graphite), un électrolyte liquide contenant du sel de lithium (LiPF_6), un séparateur polymère, des collecteurs de courant en cuivre pour l'anode et en aluminium pour la cathode, ainsi qu'une enveloppe métallique, le plus souvent en acier ou en aluminium, qui assure la protection mécanique et la sécurité de la cellule. Plusieurs cellules sont ensuite assemblées pour former un module, et plusieurs modules sont regroupés afin de constituer un pack de batteries intégrant des dispositifs de gestion, de refroidissement et de protection.

Comme la quantité de batteries usagées augmente rapidement, il est crucial de gérer ce volume croissant pour des aspects sécuritaires car les BLI présentent des risques d'emballement thermique, de formation de gaz toxiques (acide fluorhydrique (HF)), et de génération de poussières explosives lors de leur manipulation. Des aspects environnementaux rentrent aussi en jeu car les composants organiques, fluorés et métalliques des BLI sont potentiellement polluants et corrosifs. Enfin, il y a les aspects liés aux ressources où les BLI contiennent des métaux critiques comme le lithium (Li), le nickel (Ni), le cobalt (Co) et le manganèse (Mn), identifiés comme *Critical Raw Materials (CRM)* par l'Union européenne. La gestion des batteries est encadrée par un cadre législatif strict, qui renforce l'importance d'optimiser les procédés de recyclage. Une directive européenne (Regulation (EU) 2023/1542), entrée en vigueur le 17 août 2023, établit des exigences strictes en matière de durabilité et de circularité. Elle fixe des objectifs d'efficacité globale du recyclage des batteries usagées 70 % d'ici 2030. Concernant la récupération des matériaux spécifiques, des taux minimaux sont imposés avec, dès 2027, des rendements de 50 % pour le lithium, et de 90 % pour le cobalt, le nickel et le cuivre, et dès 2031, des rendements de 80 % pour le lithium et 95 % pour le cobalt, le nickel et le cuivre. La réglementation prévoit également des taux d'incorporation minimaux de matériaux recyclés dans les nouvelles batteries. Dès 2031, les nouvelles batteries lithium-ion (BLI) devront contenir au minimum 16 % de cobalt, 6 % de lithium et 6 % de nickel recyclés. En 2036, les pourcentages augmenteront à 26 % de cobalt, 12 % de lithium et 15 % de nickel [1]. De ce point de vue législatif, l'hydrométallurgie est la voie la plus apte à atteindre ces objectifs, notamment pour le lithium, qui est récupéré avec une qualité suffisante pour réintégrer la chaîne de production des batteries, contrairement à la pyrométallurgie où il est souvent perdu.

Le recyclage des BLI à l'échelle industrielle est actuellement réalisé soit par pyrométallurgie (fusions des métaux et scorification des impuretés à haute température), soit par hydrométallurgie (dissolution des

INTRODUCTION

métaux et récupération de ceux-ci par des procédés chimiques). La pyrométallurgie est une voie bien établie et polyvalente, cependant, elle ne permet généralement pas une récupération matière du graphite (consommé comme agent réducteur et source d'énergie), ni une récupération du lithium, qui finit dans les scories d'où il sera difficilement récupérable. L'hydrométallurgie, en revanche, est une stratégie qui permet d'obtenir des sels métalliques de haute pureté et une sélectivité élevée pour le cobalt, le nickel, et le lithium, avec une consommation d'énergie et des émissions de gaz à effet de serre généralement plus faibles que la pyrométallurgie. Cette approche étant de plus en plus privilégiée pour ses avantages en termes de récupération de matériaux de haute qualité et de respect des nouvelles réglementations environnementales. Actuellement, le recyclage des batteries lithium-ion s'oriente majoritairement vers une combinaison de prétraitements (mécanique, thermique ou les deux) et de procédés hydrométallurgiques.

Le point de départ des processus hydrométallurgiques et de certains processus de recyclage direct est la *black mass*. La black mass est principalement constituée de poudres fines contenant les matières actives des électrodes. Cette poudre est obtenue après le traitement mécanique initial des BLI usagées où les composants tels que les boîtiers, collecteurs de courant, séparateurs sont séparés des autres constituants. La black mass contient, en plus des métaux d'intérêt, des impuretés organiques (liants, électrolytes), fluorées (issues du polyfluorure de vinylidène (PVDF), du LiPF₆) et phosphorées. Au cœur de la filière hydrométallurgique se trouve l'étape de lixiviation, qui consiste à dissoudre les matières actives de la cathode dans une solution aqueuse afin de les récupérer sous forme de sels métalliques. L'acide sulfurique (H₂SO₄) est l'agent lixiviant le plus couramment utilisé pour cette opération.

Objectif

L'objectif général de ce travail est d'évaluer l'impact du traitement thermique de la black mass (et non des batteries hors d'usage) sur les performances du procédé de lixiviation. Ces sous-objectifs seront abordés :

- Analyser la réduction des métaux au cours du traitement thermique, à l'aide de caractérisations (scanning electron microscopy (SEM) notamment) et en étudiant l'impact sur la lixiviation sous différentes conditions (pH 1, 4 et 8).
- Étudier la faisabilité d'une lixiviation sélective du Li en tête, en analysant l'influence de l'atmosphère de CO₂ sur la sélectivité des métaux et en particulier sur la mise en solution du Li. Pour ce faire, des lixiviations à pH 8 seront effectuées.
- Proposer une voie optimisée intégrant traitement thermique et hydrométallurgie, en variant les paramètres de chaque étape.

Stratégie

Afin de répondre à ces objectifs, une démarche expérimentale a été suivie.

Concernant l'analyse de la réduction des métaux au cours du traitement thermique, différentes conditions de traitement thermique ont été étudiées, en faisant varier la température (600, 700 et 800 °C) et le temps de séjour (1 h, 2 h et 4 h) sous atmosphère de CO₂. Les échantillons obtenus ont ensuite été caractérisés (SEM notamment) et soumis à des lixiviations sous différentes conditions de pH (1, 4 et 8), afin d'évaluer l'influence des paramètres de traitement thermique sur la solubilisation des métaux.

Pour étudier la faisabilité d'une lixiviation sélective du lithium en tête, des essais ont été réalisés à pH 8, en tenant compte de l'influence de l'atmosphère de CO₂ sur la sélectivité des métaux et en particulier sur la mise en solution du lithium. L'hypothèse est que le CO₂ permet la formation de carbonate de lithium, directement lixiviable à l'eau.

INTRODUCTION

Enfin, afin de proposer une voie optimisée intégrant traitement thermique et hydrométaux critiques. Les résultats obtenus sur les deux volets précédents ont été croisés. Les paramètres les plus pertinents de chaque étape (température, temps de séjour, conditions de lixiviation) ont été comparés, dans le but de maximiser la récupération des métaux critiques.

Cette stratégie vise à mieux comprendre les limites actuelles du recyclage de la black mass et à proposer une approche intégrée, associant traitement thermique et hydrométaux critiques, afin d'optimiser la récupération des métaux critiques.

Pour mener à bien ce mémoire, une première partie sera consacrée à la présentation des BLI, ainsi que de la black mass, afin d'avoir une meilleure compréhension du sujet abordé. Deuxièmement, le matériel utilisé et la méthodologie seront détaillés : la nature de la black mass étudiée sera précisée, tout comme les équipements employés lors des étapes de traitement thermique et de lixiviation. Les protocoles expérimentaux ainsi que certains choix méthodologiques seront également expliqués. Parallèlement, les techniques de caractérisation utilisées seront présentées. Dans une troisième partie, les résultats obtenus au cours des traitements thermiques et hydrométaux critiques seront exposés et analysés. Pour finir, une conclusion incluant les perspectives d'amélioration des traitements sera proposée.

Chapitre 1

État de l'art

1.1 Matières premières des batteries lithium-ion

Les BLI connaissent une forte croissance sur le marché mondial, en particulier dans le secteur des véhicules électriques, ce qui témoigne de l'essor de cette technologie, le but étant de réduire l'impact écologique de l'industrie automobile. En raison de leur fiabilité, de leur capacité de charge rapide, de leur densité énergétique élevée, de leur longue durée de vie et de leur légèreté, les BLI sont largement utilisées dans ce secteur. Cependant, cette expansion pose problème en matière d'approvisionnement durable et sécurisé en matières premières telles que le lithium, le nickel, le manganèse et le cobalt, d'autant plus que les risques d'approvisionnement varient fortement d'une région à l'autre [2, 3].

Comme mentionné, les métaux de transition ne sont pas répartis uniformément dans le monde. En 2020, 44 % des réserves de lithium provenaient du Chili et 22 % de l'Australie. Celles du nickel provenaient à 22 % de l'Indonésie et à 21 % de l'Australie, tandis que plus de 50 % du cobalt provenaient de la République démocratique du Congo et 20 % de l'Australie [4], comme l'indiquent les figures 4.1, 4.2 et 4.3 de l'annexe à la section 4.1 [2]. En 2018, 20,3 millions de tonnes de manganèse étaient produites dans le monde, principalement en Afrique du Sud (7000 kt), en Australie (3500 kt), au Gabon (2100 kt), en Chine (1300 kt) et au Brésil (1300 kt) [3, 5].

Il y a donc une demande bien réelle de ces métaux. La demande du lithium devrait continuer de croître fortement, presque proportionnellement à la demande globale des batteries. Il est estimé qu'environ 150 kt de lithium sont nécessaires pour les batteries et cette demande devrait atteindre 350 kt d'ici 2030 [4]. Actuellement, moins de 1 % du lithium est recyclé [2]. Son prix a atteint un pic de 82,5 \$US/kg en 2022. Les prévisions pour 2030 indiquent une tendance à la baisse [6]. La capacité de production du nickel est 25 fois plus élevée que celle du lithium et la quantité de nickel extraite devrait atteindre 850 kt d'ici 2030 [4]. En ce qui concerne son prix, il était en 2023 à 20 \$US/kg mais, vu l'augmentation de la demande des véhicules électriques, les prix pourraient augmenter dans les prochaines années [6]. Le cobalt, lui, est l'une des matières les plus chères et sa demande mondiale pour la production de batteries devrait atteindre 300 kt d'ici 2030 [4]. Son prix a connu un pic à 81,7 \$US/kg en avril 2022. Les prédictions sont complexes en raison de l'instabilité politique de la République démocratique du Congo mais il est peu probable que le cobalt passe à une tendance de prix élevée [6]. Pour ce qui est du manganèse, il est rarement présent sous forme élémentaire, il se présente sous forme de dioxyde de manganèse dans les BLI [5]. Pour ce qui est de son prix, il est projeté à 5 \$US/kg d'ici 2030 [6].

1.2 État du marché

La première BLI a été créée en 1991 par *SONY* [7]. Depuis, le volume des BLI en fin de vie ne fait qu'augmenter [8] et cette tendance semble se confirmer pour les années à venir. En effet, d'ici 2030, plus de 1000 GWh de nouvelles BLI seront mises sur le marché. Environ 10 % de ces dernières seront installées dans des systèmes de stockage d'énergie fixe tandis que le reste sera utilisé pour des véhicules électriques. Étant donné que la demande est en forte hausse, que les matières premières critiques utilisées dans les batteries font face à des risques d'approvisionnement, que leur disponibilité est limitée (ou préoccupante) face à l'explosion de la demande et que le taux de dépendance à l'égard des importations en Europe est élevé, l'industrie est invitée à augmenter sa capacité de recyclage des BLI et donc à fournir des matières premières secondaires [9].

Le marché mondial des batteries oxyde de nickel-manganèse-cobalt (NMC) était estimé à 30,5 milliards de dollars en 2024, avec une prévision d'atteindre 123,4 milliards de dollars en 2034 [10]. La prévision de l'évolution de la taille du marché des batteries NMC est montrée dans la Figure 1.1.

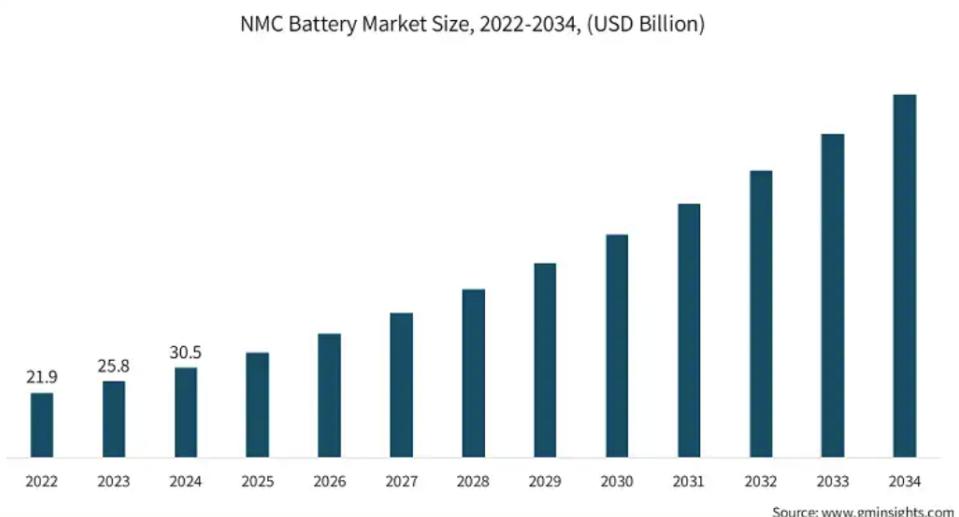


Figure 1.1 – Prédiction de l'évolution de la taille du marché des batteries NMC [10]

Une augmentation comme celle-ci tient compte de la demande croissante de ce genre de piles, en raison d'une meilleure stabilité thermique et d'un cycle de vie plus long. De plus, les batteries NMC offrent une plus grande densité d'énergie, un faible taux d'autodécharge et des performances élevées [10].

Concernant la demande mondiale en matières premières pour les batteries, une hausse significative est attendue d'ici 2040 : elle devrait être multipliée par 20 pour le nickel, par 19 pour le graphite et par 14 pour le lithium, comparé à 2020, comme l'illustre la Figure 1.2 [11].

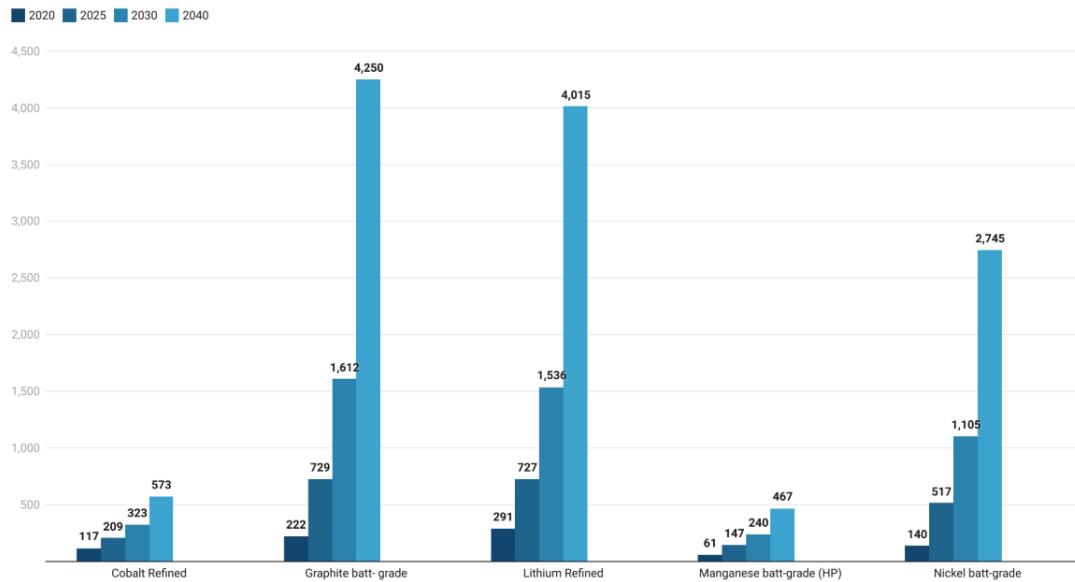


Figure 1.2 – Prévision de la demande mondiale des batteries à partir de matières premières transformées (kt) [11]

De 2009 à 2019, la Chine était le plus grand producteur de batteries pour les véhicules électriques, avant d'être dépassée par l'Europe en 2020. Cependant, en 2022, la Chine dominait ce secteur en concentrant à elle seule 60 % de la capacité de production mondiale [2]. Ainsi, il peut être présumé que la Chine continuera à être le principal fournisseur de matières premières destinées aux batteries au-delà de 2030, bien que l'offre mondiale de ces matériaux soit de plus en plus diversifiée. La diversification géographique de l'offre augmentera principalement pour le lithium raffiné, ainsi que pour le graphite, le cobalt, le nickel et le manganèse. Pour les matières premières, à l'exception du graphite, au-delà de 2030, la demande dépassera l'offre. En clair, les bilans du marché du lithium et du nickel soulèvent des préoccupations quant à leur disponibilité pour les années 2030-2040, en raison de la croissance accrue de la demande de lithium et d'un développement de l'offre de nickel qui peine à suivre le rythme de cette demande croissante (voir figures 1.3 et 1.4) [11].

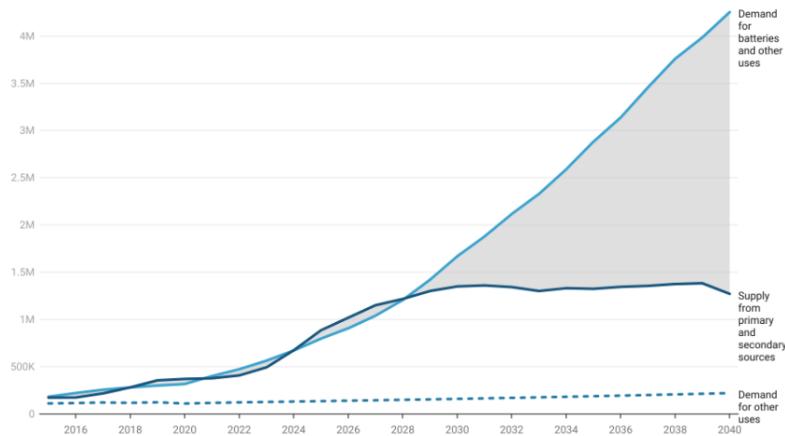


Figure 1.3 – Prévision du bilan mondiale de l'offre et de la demande pour le lithium (t) [11]

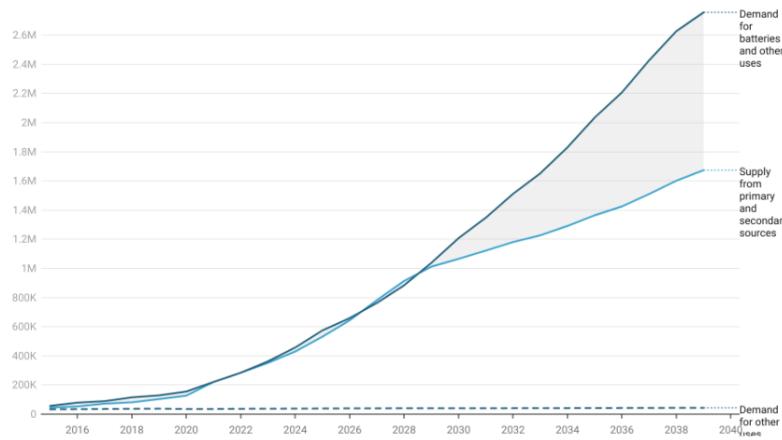


Figure 1.4 – Prévision du bilan mondiale de l'offre et de la demande pour le nickel (t) [11]

Bien que la production intérieure de cellules de batterie dans l'Union européenne devrait être en mesure de couvrir les besoins de consommation des véhicules électriques et du stockage électrique, l'Union européenne dépend, à divers degrés, des importations de matières premières (notamment le cobalt et le nickel). Cependant, la plupart des intrants nécessaires à la production de composés de lithium raffinés devraient provenir du développement de nouvelles mines de lithium dans l'Union européenne. Toutefois, il est important de noter que le niveau d'approvisionnement pour l'ensemble des matières premières après 2030 est jugé incertain, car les nouveaux projets sont souvent à un stade précoce de développement et manquent de documentation adéquate. Pour le manganèse, l'Union européenne est susceptible d'être autosuffisante tant pour les matières premières primaires que pour les matières raffinées [11].

Comme autres potentiels fournisseurs, l'Australie et le Canada pourraient apporter des approvisionnements supplémentaires à l'Union européenne avec un faible niveau de risque pour la quasi-totalité des matières premières utilisées dans les batteries. L'Argentine et le Chili sont des producteurs qui pourraient aussi réduire les risques d'approvisionnement dans l'Union européenne pour les produits chimiques à base de lithium, le Mozambique et la Tanzanie concernant le graphite naturel et les États-Unis pour le graphite raffiné. Du côté de l'Europe, la Serbie serait une source de minéraux contenant du lithium et la Norvège pour le graphite [11].

Pour réduire la dépendance de l'Union européenne vis-à-vis de l'approvisionnement, l'amélioration de la circularité des chaînes de valorisation des batteries est envisagée. D'ici 2040, le recyclage pourrait contribuer à hauteur de 51 % et 42 % respectivement de la demande de cobalt et de nickel dans l'Union européenne (voir Figure 1.5). Prolonger la durée de vie des batteries et le recyclage sont des stratégies d'économie circulaire visant à diminuer la demande de matière première pour les batteries [11].

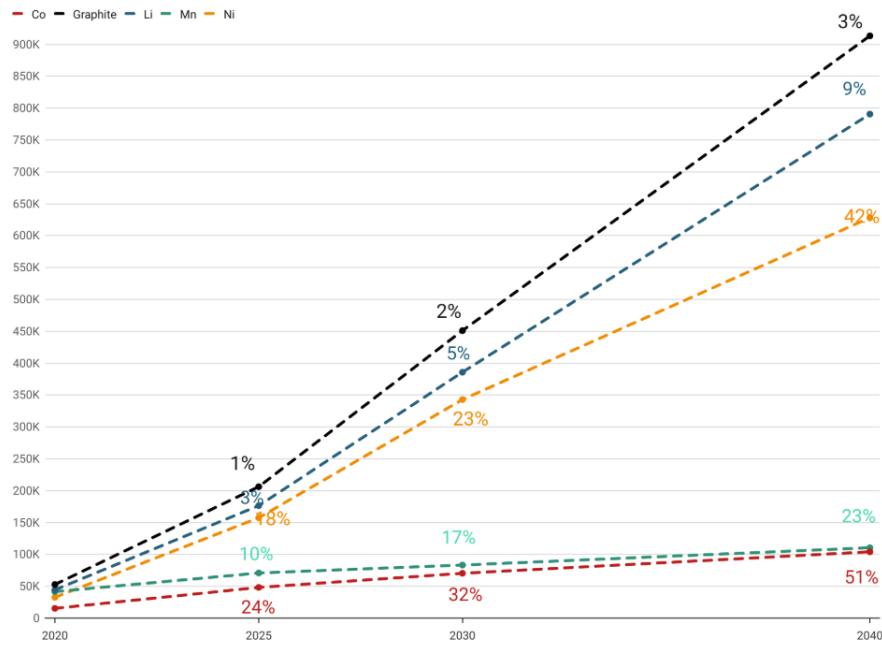


Figure 1.5 – Estimation de la consommation des matières premières pour les batteries (t) et du potentiel d'approvisionnement à partir de matières premières secondaires (vieilles et nouvelles) (%) dans l'Union européenne [11]

Compte tenu de la croissance rapide de la demande sur le marché et du déséquilibre existant avec l'approvisionnement, il devient essentiel de développer des solutions de recyclage efficaces pour les BLI, tout en veillant à minimiser leur impact environnemental.

1.3 Composition et fonctionnement d'une batterie lithium-ion

1.3.1 Composition

Les BLI sont des accumulateurs rechargeables où les ions lithium se déplacent de l'électrode positive - souvent un oxyde de métal de lithium comme LiCoO₂, un NMC, un oxyde de lithium-manganèse (LMO) ou encore un lithium fer phosphate (LFP) - vers l'électrode négative, composée généralement de graphite, en traversant un électrolyte [12]. De manière générale, une cellule lithium-ion pendant la décharge et la charge se présente comme suit :

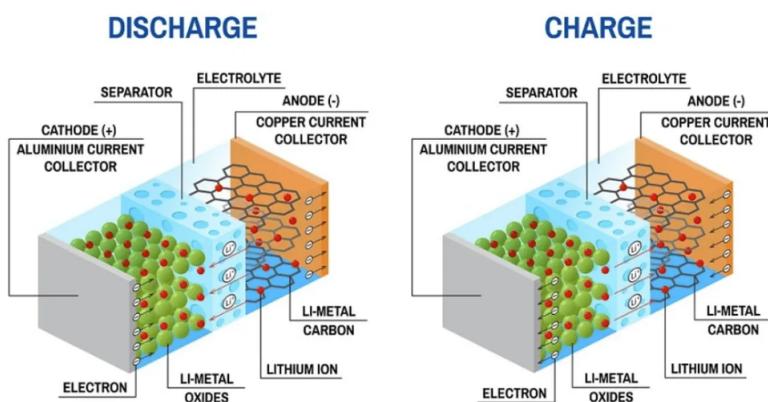


Figure 1.6 – Composition d'une cellule lithium-ion [13]

Une cellule lithium-ion est constituée de deux électrodes : une cathode, chargée positivement, et une anode, chargée négativement. Concernant les matières actives à la cathode, plusieurs types peuvent être envisagés : les NMC, les LFP, les oxyde de nickel-cobalt-aluminium (NCA), les LMO et les oxyde de lithium-cobalt (LCO) [13]. À noter que la formule générale pour les NMC est $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$ et pour les NCA, la formule générale est $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y})\text{O}_2$. Concernant les matières actives à l'anode, le graphite est l'élément principal. Du silicium peut également être ajouté à l'anode en moindre quantité pour augmenter la densité d'énergie [8].

Le collecteur de courant à la cathode est composé d'aluminium tandis que celui à l'anode est composé de cuivre. Sur ces collecteurs de courant, un mélange de matières actives de cathode, de liant, à savoir le PVDF, et de conducteur de courant (noir de carbone) est déposé du côté de la cathode et, alors qu'un mélange de matières actives d'anode (graphite), de liant et de conducteur de courant [14] est déposé du côté de l'anode [8]. Le liant est utilisé pour assurer une bonne cohésion des matières actives et une bonne adhérence au collecteur de courant. Quant au noir de carbone, il est utilisé comme additif conducteur électrique dans les électrodes [15].

De part et d'autre du séparateur, un électrolyte s'y retrouve. Le rôle de l'électrolyte est de transporter les ions lithium entre les électrodes. Il s'agit d'un sel, par exemple le LiPF_6 , dissous dans un solvant organique, comme le carbonate d'éthylène. Le solvant est à la fois aprotique et possède une polarité élevée [13]. Le sel de lithium doit correspondre à certains critères comme une solubilité maximale ainsi qu'une dissociation complète dans le solvant aprotique afin que les ions Li^+ aient une mobilité élevée. Il doit aussi avoir une bonne stabilité chimique par rapport au solvant et doit être compatible avec tous les composants de la cellule, en particulier avec les collecteurs de courant et le séparateur [15].

Pour isoler les électrodes l'une de l'autre et ainsi éviter les courts-circuits, un séparateur est utilisé [15]. Ce dernier est une membrane microporeuse (souvent en polypropylène ou en polyéthylène) permettant ainsi le passage des ions Li^+ où ils peuvent s'intercaler dans les matières actives [13, 15].

Dans certaines BLI, il peut y avoir la présence d'une interface d'électrolyte solide, en anglais *solid electrolyte interphase (SEI)*. Il s'agit d'une couche de passivation qui se forme à la surface de l'électrode négative à partir des produits de décomposition des électrolytes. Cette interface permet le passage des Li^+ tout en bloquant les électrons. Cela a pour but d'empêcher toute décomposition ultérieure de l'électrolyte et de garantir la suite des réactions électrochimiques [15].

Les BLI utilisent des boîtiers et des matériaux d'emballage métalliques pour empêcher l'entrée d'humidité et la perte de solvant par diffusion. Les boîtiers peuvent être rigides ou souples [15].

1.3.2 Fonctionnement

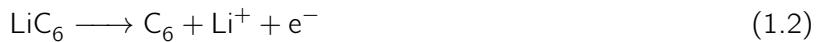
Lors de la décharge des BLI, les ions Li^+ se déplacent de l'anode à la cathode à travers l'électrolyte tandis que les électrons font le chemin opposé. Lors de la charge, le phénomène inverse se produit [16].

Au sein d'une BLI, des réactions d'oxydoréduction ont lieu.

Du côté de la cathode, la réduction se produit, c'est-à-dire que de l'oxyde de lithium-cobalt se forme à partir de la combinaison entre l'oxyde de cobalt et l'ion Li^+ pour donner la demi-réaction suivante :



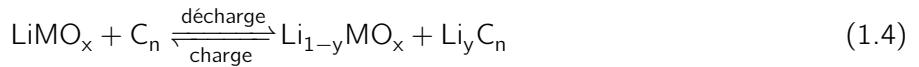
Du côté de l'anode, c'est l'oxydation qui a lieu. Le graphite et les ions Li^+ forment le composé d'intercalation de graphite, comme le montre la demi-réaction suivante :



Finalement la réaction complète est [16] :



De manière plus générale, la réaction complète peut s'écrire [14] :



1.4 Recyclage des batteries lithium-ion

Comme montré sur la Figure 1.7, le recyclage des batteries lithium-ion se présente de la manière suivante :



Figure 1.7 – Schéma du recyclage des BLI [17]

Étant donné le cycle de vie limité des BLI de 8 à 10 ans environ et la production grandissante des BLI [18], le recyclage est nécessaire pour récupérer les matières premières des batteries et par la suite, pour les réintroduire à nouveau dans le processus de production [8].

Tout d'abord, des minéraux de lithium, de nickel, de cobalt et de manganèse sont extraits. Ces métaux sont des ressources valorisables, mais non renouvelables [18]. Une fois les batteries BLI produites, elles sont utilisées jusqu'à leur fin de vie. Pour les batteries qui présentent encore des propriétés suffisantes en fin de vie, elles peuvent être encore utilisées dans des systèmes de stockage stationnaire ou être reconditionnées en remplaçant les composants endommagés [17, 18].

Lorsqu'il n'est plus possible de réutiliser les BLI, ces dernières sont alors déchargées et démantelées. Il est important de décharger les batteries en profondeur afin de réduire les risques d'explosion ou d'incendie. La décharge profonde commence à une tension de 2,5 V par cellule. À savoir qu'une cellule de 2,5 V a une tension trop élevée pour un broyage en toute sécurité. En effet, le potentiel entre l'anode et la cathode

est suffisamment élevé pour provoquer un emballement thermique ou des étincelles durant le broyage. La décharge a pour avantage de permettre une manipulation sûre tout en évitant le risque d'emballement thermique. Ainsi, le démontage peut être effectué de manière sécuritaire [8]. Il faut cependant faire attention au fait que, lorsque la batterie repose à 0 V après la décharge, la tension augmente, le cuivre précipite et entraîne sa distribution dans la cellule et, par conséquent, conduit à la contamination des produits en aval [8, 19]. Deux technologies visant la décharge de batteries peuvent être envisagées. La première est la décharge avec récupération d'énergie optionnelle et la deuxième est la décharge au moyen d'une solution saline. En ce qui concerne la décharge saline, les cellules de la batterie sont immergées dans une solution saline pendant une durée pouvant aller jusqu'à 24 heures. Le sel agit comme un électrolyte subissant une électrolyse et conduisant les électrons entre les pôles dans un lent court-circuit [8].

Le démantèlement, quant à lui, sert à la séparation précoce des composants et des matériaux avant un traitement thermique ultérieur, mais sert aussi dans le cadre de réutilisation et de refabrication. Le désassemblage permet une séparation facile et une amélioration de la qualité des matériaux. Un autre avantage est l'économie des coûts, car cela permet d'obtenir des produits de grande pureté et un rendement plus élevé. Un grand défi reste l'automatisation du démantèlement, car pour l'instant, le démantèlement est toujours fait manuellement et peut comporter des risques, par exemple, le contact avec des électrolytes toxiques [8].

Le prétraitement consiste en une séparation pouvant être mécanique, thermique ou les deux, qui permet d'obtenir la black mass [12]. La black mass se définit comme un mélange de matériaux d'anode, de cathode, d'électrolytes et d'autres composants produits lors du recyclage. Comme traitement mécanique, il peut être cité le déchiquetage, la fragmentation, le tamisage et la séparation par densité et magnétique. Comme traitement thermique, il peut être cité le séchage, ainsi que la pyrolyse et la calcination [8].

La pyrométaux est une étape clé du recyclage. Elle consiste en la fonte de batteries lithium-ion ou de black mass à haute température, ce qui produit du nickel, du cobalt, du cuivre, des sous-produits comme des scories et des poussières. À haute température, les composants organiques, tels que le plastique, l'électrolyte et le graphite, sont brûlés et utilisés pour produire de l'énergie. Les sous-produits contiennent des métaux comme le lithium et le manganèse qui doivent être traités dans une étape ultérieure, l'hydro-métallurgie [8].

En ce qui concerne l'extraction des métaux, le procédé hydrométaux est indispensable pour l'affinage final et l'obtention de produits de "qualité batterie", c'est-à-dire de haute pureté, essentiels pour la fabrication de nouvelles batteries [8, 12, 20]. L'hydrométaux peut être employée de deux manières principales dans le recyclage des batteries lithium-ion : d'une part, en complément de la pyrométaux, c'est-à-dire pour affiner les alliages et les scories métalliques issus de la fusion initiale. D'autre part, comme voie principale de traitement. Les étapes clés de l'hydrométaux sont ensuite la flottation par mousse, la lixiviation, dont la méthode sera détaillée dans la suite de ce travail, l'extraction par solvant, la précipitation et la cristallisation [8]. Bien que l'hydrométaux permette de récupérer une plus grande variété de métaux de valeur, y compris le lithium, elle présente des défis. La présence de fluor dans la "black mass" peut entraîner la formation d'HF pendant la lixiviation, causant de la corrosion et nécessitant des mesures de sécurité et des traitements spécifiques. Les impuretés organiques, si le prétraitement thermique est insuffisant, peuvent également compliquer le processus et augmenter les coûts d'exploitation [12, 20].

1.5 Recyclage industriel

Le traitement pyrométaux suivi du traitement hydrométaux est la voie principale mise en œuvre industriellement [20].

Ces traitements sont précédés par un prétraitement mécanique et/ou thermique pour des raisons de sécurité et d'efficacité. Les BLI, même partiellement chargées, contiennent une énergie électrique et chimique significative ainsi que des électrolytes inflammables. Un broyage direct sans prétraitement peut provoquer des réactions incontrôlées, un emballement thermique, des incendies, des explosions, et la libération d'acide fluorhydrique gazeux corrosif au contact de l'humidité. Le prétraitement thermique permet de neutraliser ces dangers en réduisant l'énergie et en décomposant les composants organiques des BLI de manière contrôlée. Cette étape sécurise le matériau et facilite un meilleur détachement des matières actives des feuilles d'électrodes, améliorant ainsi les rendements du recyclage. Après cette étape de sécurisation, le prétraitement mécanique commence par la comminution, c'est-à-dire par un broyage/concassage où le matériau broyé est trié en fonction de sa taille, sa forme, sa densité, ou encore ses propriétés électriques et magnétiques. Les fractions communes obtenues sont les feuilles et les métaux non ferreux grossiers composés d'aluminium et de cuivre, et de black mass [8, 20].

La pyrométaux offre plusieurs avantages. Cette méthode est très robuste, capable de traiter tous les types de déchets de BLI, cependant, dans certaines limites. Elle permet aussi d'éliminer efficacement les halogènes et les métaux lourds volatils. Les composants organiques et le graphite peuvent servir en tant que combustibles ou en tant qu'agents réducteurs. Néanmoins, la voie pyrométaux présente des inconvénients. L'aluminium et le lithium sont souvent perdus dans les scories ou volatilisés. Le procédé hydrométaux est alors nécessaire, car les produits de la pyrométaux ne sont pas des produits finis. De plus, cette méthode nécessite un traitement des flux gazeux sortants. Le fluor et le lithium peuvent corroder les réfractaires des fours [20].

La voie pyrométaux offre plusieurs avantages. Cette méthode est très robuste, capable de traiter tous les types de déchets de BLI, cependant, dans certaines limites. Elle permet aussi d'éliminer efficacement les halogènes et les métaux lourds volatils. Les composants organiques et le graphite peuvent servir en tant que combustibles ou en tant qu'agents réducteurs. Néanmoins, la voie pyrométaux présente des inconvénients. L'aluminium et le lithium sont souvent perdus dans les scories ou volatilisés. Le procédé hydrométaux est alors nécessaire, car les produits de la pyrométaux ne sont pas des produits finis. De plus, cette méthode nécessite un traitement des flux gazeux sortants. Le fluor et le lithium peuvent corroder les réfractaires des fours [20].

L'hydrométaux sert à dissoudre les métaux, généralement à l'aide d'un acide, d'une base, ou d'un sel, c'est l'étape de lixiviation. Les métaux sont séparés via des réactions chimiques sélectives. Les métaux d'intérêt sont ensuite récupérés sous forme solide via une cristallisation [20].

Les avantages de l'hydrométaux sont la production de produits de plus grande pureté, une meilleure capacité à récupérer le lithium, le manganèse et le graphite. L'hydrométaux offre également la possibilité de produire des sels métalliques. Toutefois, il existe encore des défis à relever. Un prétraitement thermique est nécessaire pour éliminer les organiques qui pourraient interférer avec la méthode de l'extraction par solvant et qui pourraient nécessiter un traitement des eaux usées. Du HF peut se former durant la lixiviation et agir comme un agent complexant, il faut donc prévoir des mesures de sécurité pour éviter la corrosion. D'un point de vue industriel, la récupération du manganèse est coûteuse, alors que sa valeur est faible. La récupération du lithium et du graphite est moins établie et économiquement difficile [20].

De nombreuses industries, qu'elles soient européennes ou internationales, proposent différentes voies de recyclage. Cependant, il est important de mentionner le fait qu'elles ne sont pas toutes à l'échelle industrielle, mais ne sont encore qu'au stade de pilotage ou au stade de laboratoire. En outre, les entreprises gardent leur technologie confidentielle.

Les entreprises ci-dessous donnent des informations détaillées et sont confirmées par plusieurs sources [12] :

Umicore est une multinationale belge, notamment connue pour son recyclage de BLI ou de batteries nickel-hydrure métallique (NiMH). Le procédé utilisé par cette entreprise se compose principalement d'une étape de traitement pyrométallurgique et d'une étape de traitement hydrométallurgique. Les batteries entières sont placées directement dans un four en fusion sans traitement particulier avec des additifs tels que du coke, du sable et du calcaire [12, 21]. L'étape pyrométallurgique permet de séparer un alliage métallique (contenant principalement du cobalt, du nickel, du cuivre et du fer) du concentré de lithium. Ces deux flux sont ensuite affinés par hydrométallurgie : l'alliage est d'abord transformé en particules fines, puis soumis à un procédé de lixiviation pour extraire les métaux de haute pureté, tandis que le concentré de lithium est traité pour obtenir un lithium de qualité « batterie » [12, 21]. Les rendements annoncés dépassent 95 % pour le cobalt, le nickel et le cuivre, et 70 % pour le lithium. Ce procédé, dit « pyro-hydro », présente aussi l'avantage d'être 20 à 30 % plus rentable que les alternatives, tout en ayant une empreinte carbone réduite : l'énergie contenue dans les composants organiques (plastiques, graphite, électrolyte) est utilisée pour alimenter le four, pouvant même produire de la vapeur ou de l'électricité [21, 22]. Les scories issues du procédé, contenant notamment de l'aluminium, du manganèse et des traces de lithium, peuvent être valorisées. Les gaz d'échappement produits, comprenant des halogènes, comme le fluor, sont traités dans un système de nettoyage qui décompose complètement les composés organiques et prévient la formation de composés volatils nocifs [12, 21].

Accurec, une entreprise allemande qui propose un recyclage des BLI via un traitement thermique et une séparation mécanique suivis par un processus de pyrométallurgie et d'hydrométallurgie [12, 23]. Le processus commence par le tri, le démontage et la décharge manuelle des batteries usagées, suivis d'un traitement thermique sous vide à environ 250 °C, destiné à éliminer l'électrolyte, les solvants et les hydrocarbures volatils [23]. Les cellules sont ensuite broyées et soumises à des opérations de séparation mécanique comprenant tamisage, séparation magnétique et classification en zigzag, permettant de récupérer des fractions métalliques telles que le fer-nickel, l'aluminium et les alliages aluminium-cuivre. Le matériau restant est dirigé vers une étape pyrométallurgique en deux temps : un passage dans un four rotatif à environ 800 °C, suivi d'un traitement dans un four à arc électrique, ce qui conduit à la formation d'un alliage métallique riche en cobalt ou en manganèse, selon la composition du laitier¹ [23]. Les fumées et les scories issues de la fusion, riches en lithium, sont ensuite traitées hydrométallurgiquement par lixiviation à l'acide sulfurique et précipitation, afin de produire du carbonate de lithium (Li_2CO_3) de haute pureté, avec un rendement revendiqué d'environ 90 % [23].

Nickelhütte, également une compagnie allemande, applique un prétraitement thermique, un procédé pyrométallurgique et hydrométallurgique. Les batteries sont fondues dans un four à tambour court ou sont prétraitées thermiquement dans un four rotatif et pour produire une matte NiCoCu [12].

D'un point de vue international, la compagnie *SungEel HiTech* peut être mentionnée. Il s'agit d'une entreprise sud-coréenne spécialisée dans le recyclage des ressources pour récupérer les métaux précieux. Le procédé proposé par cette entreprise consiste en un prétraitement mécanique et un procédé hydrométallurgique. Les batteries sont broyées dans l'eau pour éviter un potentiel incendie. Ensuite, le matériau broyé est séparé mécaniquement en plusieurs parties, à savoir la fraction de métal ferreux, les feuilles de cuivre (Cu), aluminium (Al), et la matière active de la batterie qui sera lixivie et précipité pour la récupération finale des sels métalliques [12]. Dans les installations hydrométallurgiques, la "black mass" est dissoute dans un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), suivie d'une séparation par extraction par solvant pour isoler les différents métaux. Les métaux extraits sont ensuite récupérés sous forme de sels métalliques ou par électrolyse, prêts à être réutilisés dans la fabrication de nouvelles batteries [24].

1. En anglais : slag.

Brump, une entreprise chinoise, propose un procédé qui inclut la décharge, le prétraitement thermique, le traitement mécanique et hydrométallurgique. La partie hydrométallurgique comprend la lixiviation acide/basique, l'extraction par solvant et la cristallisation. Les produits de *Brump* sont les hydroxydes de nickel-cobalt-manganèse, les sulfates de nickel et de cobalt et des chlorures de cobalt [12].

GEM, également une compagnie chinoise, procède à la comminution primaire des BLI et des déchets contenant du nickel et du cobalt, suivie d'une séparation mécanique et d'un traitement hydrométallurgique. Le processus débute par une comminution primaire des batteries et des déchets, suivie d'une séparation mécanique précise qui permet de distinguer les fractions ferreuses, le cuivre, l'aluminium et les matières actives concentrées. La fraction riche en métaux stratégiques est ensuite traitée par un procédé hydrométallurgique complexe incluant la lixiviation, l'extraction par solvant et la précipitation. Cette chaîne de traitement aboutit à la récupération efficace de sels de nickel et de cobalt de haute pureté, ainsi que d'autres métaux tels que le lithium et le manganèse [12].

Il peut également être mentionné que plusieurs entreprises opèrent à plus petite échelle et testent de nouvelles technologies, comme celles-ci dessous [12] :

Une entreprise française qui *EDI* inclut le tri, le déchiquetage et la séparation mécanique dans son procédé. Les batteries sont déchiquetées dans un processus utilisant un flux d'eau pour capter les solvants électrolytiques et réduire les incidents d'emballage thermique. Ils produisent de la poudre de matières actives d'électrode qui est censée être traitée ultérieurement pour récupérer le cobalt et le cuivre par pyrométaux [12].

Duesenfeld, une compagnie allemande qui propose un broyage mécanique sous atmosphère inerte à basse température, un traitement thermique doux et un procédé hydrométallurgique [25, 26]. Le procédé de *Duesenfeld* n'implique pas la désactivation thermique traditionnelle et n'émet pas d'acide fluorhydrique, ce qui rend la purification des électrolytes plus sûre et supprime le besoin de filtration des gaz d'échappement [26, 27]. Le procédé commence par une décharge profonde des batteries, suivie d'un broyage sous atmosphère contrôlée et d'un séchage à basse température, ce qui facilite la récupération de l'électrolyte évaporé, condensé, et collecté sans dommage [28]. Le processus mécanique et thermodynamique à basse température permet une récupération des matériaux de l'ordre de 91 %, incluant le graphite, les électrolytes et les métaux comme le lithium, le cobalt et le nickel, avec une validité démontrée à l'échelle pilote [28, 29].

1.6 Traitement thermique

Le traitement thermique est connu pour être une manière simple et efficace d'améliorer l'efficacité du recyclage [30]. L'étape de traitement thermique permet d'éliminer les composants indésirables tels que les composés organiques et leurs liaisons avec d'autres éléments tels que le PVDF. Ce dernier se décompose à 400 °C [12, 19, 30]. En effet, le PVDF a une grande force de liaison et une grande stabilité thermique et chimique, ce qui rend difficile la séparation entre les collecteurs de courant et les matériaux de l'électrode. Le traitement thermique permet donc d'oxyder ce liant et de détruire sa liaison carbone-fluor. Concernant le graphite, il peut être oxydé (en présence d'un agent oxydant, comme par exemple l'air ou l'oxygène) et éliminé pour former du CO/CO₂ [30].

L'anode et la cathode peuvent, quant à elles, être traitées thermiquement (à l'air, sous une atmosphère inerte ou sous vide) pour séparer les matières actives des électrodes du collecteur de courant. Sous vide, l'oxygène contenu dans les oxydes métalliques de lithium réagit avec le noir de carbone ou le carbone contenu dans le liant polymère (PVDF) pour réduire le matériau cathodique. En d'autres termes, le LiCoO₂ se réduit en Li₂CO₃ et en CoO [31, 32]. Le traitement thermique montre une transformation de

la matière, comme la décomposition des matières actives et l'agglomération des particules [31].

Par ailleurs, faire un traitement thermique sous une atmosphère spécifique est aussi possible et fait l'objet d'études dans de nombreuses recherches. Cette manière de traitement thermique est passée en revue ci-dessous.

Réactifs envisageables

Lors d'un traitement thermique sous atmosphère spécifique, plusieurs réactifs sont envisageables. Cela permet d'obtenir différentes espèces chimiques qui impactent différemment le procédé hydrométallurgique. Ces réactifs peuvent être gazeux ou solides. Bien que moins connus, il existe des réactifs liquides, souvent sous forme de sels fondus (AlCl_3 , NaCl). Ces derniers sont explorés comme milieux de réaction pour diverses raisons, telles que l'abaissement des températures de décomposition du liant PVDF, la prévention de la corrosion des équipements due à la volatilisation de l'HF, ou encore pour des opérations avancées de grillage assistées par des sels dans les approches pyrométallurgiques [33].

— Réactifs gazeux

— Atmosphères inertes telles que le N_2 et l' Ar

Une atmosphère inerte, comme l'azote ou l'argon, est utilisée pour la pyrolyse, un traitement thermique qui vise à décomposer les composés organiques (liants, électrolytes, séparateurs) en l'absence d'oxygène [30, 33–38]. Ce milieu permet également d'étudier les réactions de réduction (carbothermique ou par hydrogène) de manière contrôlée, en évitant l'oxydation des métaux ou des collecteurs de courant [30, 35–46]. Sous atmosphère inerte, on observe la décomposition des liants polymères, la carbonisation des résidus organiques, et la libération de composés volatils potentiellement nocifs comme le HF [30, 33, 35–38]. Les oxydes métalliques des matériaux cathodiques peuvent être réduits en métaux (Ni, Co) ou en oxydes de valence inférieure (MnO) [33, 35, 38, 43, 44, 47]. Le lithium est souvent converti en Li_2CO_3 , un composé soluble dans l'eau [35, 38, 40, 44, 47]. L'intégrité de la feuille d'aluminium du collecteur de courant est généralement maintenue [47].

— Atmosphère oxydante (air ambiant)

L'air ambiant est utilisé pour l'incinération, un processus où l'oxygène réagit avec les composés organiques et le carbone pour les éliminer complètement par oxydation [30, 33, 34, 38]. Cette méthode entraîne une perte de masse importante due à la gazéification du graphite et à l'oxydation des liants [33, 44, 47]. Cependant, elle peut conduire à la formation d'oxydes métalliques stables de valence supérieure (par exemple, Co_3O_4 , MnO_2) [33] et à l'oxydation des collecteurs de courant (l'aluminium en Al_2O_3 , le cuivre en CuO). L'incinération peut parfois entraîner une moins bonne lixiviation des métaux précieux, si des phases stables et moins solubles (comme CoMn_2O_4 , NiMn_2O_4 , LiF ou LiAlO_2) se forment [34, 47].

— CO_2

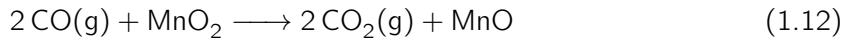
Le CO_2 est un milieu réactionnel intéressant, parce qu'il s'agit d'une approche non dangereuse, fiable et efficace pour la récupération des métaux de valeur. Le CO_2 est considéré comme non dangereux, car il permet d'éviter la libération de gaz explosifs (H_2) pendant le processus de lixiviation acide. Le CO_2 joue un rôle important dans le cas du processus de la réduction carbothermique (CTR), de la réduction alumino-thermique et de la réduction par gaz réducteur (CO généré dans le processus) [47].

Lors de ce procédé, la réduction du CO_2 conduit à la génération de CO , utile à la décomposition du matériel à la cathode, et donc à la réaction de Boudouard ($\text{CO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons 2 \text{CO}$) qui est

thermodynamiquement spontanée à partir de 600 °C. La CTR peut se produire par deux voies principales : la réduction directe par le carbone, notamment le graphite de l'anode, le noir de carbone et le carbone de type graphite issu de la décomposition du liant PVDF présents dans le matériau et la réduction indirecte par le CO. La première voie génère des phases métalliques de Ni et Co à des températures d'environ 600 °C. Les réactions associées à la réduction directe sont [47] :

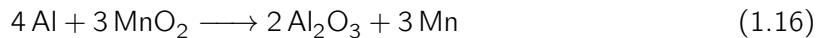


Pour la deuxième voie, le CO est généré par la réaction de Boudouard entre le CO₂ et le carbone solide (graphite ou autres formes de carbone résiduel). Le CO réagit ensuite comme un agent réducteur, comme le montrent les réactions suivantes [47] :

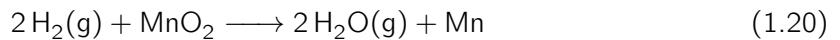


Le processus CTR sous une atmosphère CO₂ permet également une élimination améliorée du carbone résiduel et la formation du Li₂CO₃ qui est par la suite facilement soluble dans l'eau. L'élimination du carbone est bénéfique, car ce dernier peut avoir une influence négative sur l'efficacité de la lixiviation. Pour ce qui est de la formation du Li₂CO₃, elle est spontanée en présence du CO₂ à des températures supérieures à 600 °C. La formation de Li₂CO₃ est aussi améliorée et stabilisée sous atmosphère CO₂, comparée à une atmosphère inerte [40].

La réduction-alumino implique l'utilisation de la feuille d'aluminium comme agent réducteur. Les réactions alumino-thermiques ont une énergie de Gibbs beaucoup plus faible, ce qui les rend thermodynamiquement favorables. Ce type de réduction se passe généralement au-dessus de 660 °C (le point de fusion de l'aluminium est de 660 °C). Les réactions alumino-thermiques sont :



La réduction par gaz réducteur est utilisée pour convertir les oxydes métalliques, lorsque la température est inférieure à 660 °C. Le CO (déjà mentionné) et l'H₂ peuvent être cités. L'hydrogène réduit les oxydes métalliques comme le montrent les réactions ci-dessous [47] :



En ce qui concerne les autres métaux d'intérêt, grâce au CO₂, des oxydes métalliques à faible valence, plutôt que des métaux, sont formés, comme le NiO, le CoO et le MnO₂. Ces oxydes

sont lixiviables à l'acide sulfurique à température ambiante, ce qui est thermodynamiquement favorable et réduit la consommation d'énergie [40, 47].

Cependant, la littérature fait référence au matériau de cathode sans prendre en compte la black mass dans sa globalité, ou alors parle de la black mass synthétique [40, 47]. Dans le cadre de ce travail, cette atmosphère a été choisie et investiguée pour évaluer l'impact sur la lixiviation en utilisant des vraies batteries usagées.

— **SO₂**

La finalité du traitement thermique sous atmosphère SO₂ (procédé aussi appelé *grillage par sulfatation*) est de former des sulfates métalliques [48]. À noter qu'il est possible de mélanger le SO₂ avec de l'argon et de l'oxygène en entrée du procédé. La composition spécifique des gaz est souvent déterminée à partir des diagrammes de stabilité thermodynamique qui ciblent la formation sélective de sulfates (diagrammes de Kellogg) [45]. Les températures employées sont plutôt élevées, entre 700 et 900 °C avec des temps de grillage assez variés, allant de 60 minutes à 2 heures, voire 4 heures [45, 46, 48]. En sortie du procédé, trois bouteilles s'y trouvent : deux vides et une remplie de NaOH au centre [45, 46]. Le NaOH est présent afin de capter le SO₂ en sortie du traitement thermique, car ce dernier est un gaz toxique et corrosif.

Avant d'obtenir les sulfates métalliques, le matériau cathodique se décompose en oxydes complexes, puis en oxydes plus simples, tels que CoO, Co₃O₄, NiO, MnO₂, Li₂O [45, 46, 48]. À noter qu'en présence d'oxygène, le SO₂ réagit avec pour former le SO₃ qui est un agent de sulfatation efficace. Les oxydes métalliques réagissent avec le SO₃ pour obtenir des sulfates [46].

Concernant la lixiviation, les sulfates de lithium se lixivient à l'eau. La lixiviation à l'eau du cobalt et du nickel est très faible, alors que le manganèse peut co-lixivier avec le lithium dans le cas des NMC [45, 48]. Lorsque la lixiviation à l'acide sulfurique est utilisée, les sulfates de nickel, de cobalt et de manganèse se lixivient. Il est ainsi possible de récupérer ces métaux valorisables [48]. Une illustration du schéma de l'installation se trouve en annexe à la section 4.2.1.

— **H₂**

La réduction par l'hydrogène est une méthode de traitement thermique considérée comme étant une alternative plus écologique, car elle génère de la vapeur d'eau comme seul sous-produit gazeux. Cela permet de limiter les émissions polluantes et d'éviter la contamination du produit final. De plus, cette méthode propose des cinétiques de réaction plus rapides. L'hydrogène est également connu pour être un excellent agent réducteur. Ce dernier est souvent mélangé à l'argon pour un meilleur maintien d'une atmosphère contrôlée et inerte, ainsi qu'à la dilution de l'hydrogène. Cependant, ce processus opère généralement à des températures élevées (entre 600 et 1000 °C), ce qui engendre une consommation énergétique notable. Des préoccupations de sécurité sont également associées à l'utilisation de l'hydrogène, en raison de son caractère explosif [42, 43, 49].

Le processus de réduction se déroule en plusieurs étapes. Entre 195 et 475 °C, le matériau à la cathode se décompose, entraînant la production de H₂O gazeux. La formation d'oxydes métalliques et de composés complexes intermédiaires est également observée. Entre 475 et 685 °C, les oxydes de nickel et de cobalt résultants sont réduits et la teneur en oxygène diminue davantage. Entre 685 et 880 °C, le LiMnO₂ et les oxydes de nickel et de cobalt résiduels (Ni, CoO ou Co₃O₄) se réduisent en leurs formes métalliques. Du LiMnO₂ peut se former à plus basse température et peut être réduit dans cette gamme de température [42]. Le lithium, sous forme de Li₂O ou de LiOH, est récupéré via une lixiviation à l'eau, tandis que le nickel et le

cobalt sont séparés magnétiquement de l'oxyde de manganèse (la réduction de l'oxyde de manganèse en sa forme métallique n'est pas thermodynamiquement favorable dans cette gamme de température) [42, 49].

En ce qui concerne les conditions optimales de traitement thermique, la littérature indique des températures au-dessus de 700 °C [42, 43, 49]. Cependant, à une température trop élevée, cela peut entraîner un frittage excessif, gêner la réduction complète, ou former des composés intermédiaires de lithium comme le LiAlO₂ et le LiMnO₂, insolubles dans l'eau [49]. Le temps de séjour peut varier entre 60 et 90 minutes selon les études [43, 49]. Il est important de mentionner que la littérature fait référence au matériau de cathode et non à la black mass dans sa globalité. Une illustration du schéma de l'installation se trouve en annexe à la section 4.2.2.

— Cl₂

Le chlore est utilisé ici comme agent de chloration pour récupérer le lithium, le nickel, le manganèse et le cobalt sous forme de chlorures. Cette méthode, aussi appelée *grillage par chloration*, est efficace notamment pour son taux de chloration élevé grâce à la réactivité élevée du Cl₂. D'autres agents chlorurants (tels que NH₄Cl, HCl, CCl₄, NaCl, CaCl₂, MgCl₂ et FeCl₃) à faible coût peuvent être utilisés pour leurs propriétés physiques et chimiques (faibles points de fusion et facilité de traitement des déchets) [41].

L'étude faite sur un matériau cathodique traité thermiquement dans un flux gazeux de chlore dilué à l'azote indique que le chlore réagit avec les métaux valorisables à différentes températures : à 400 °C, du LiCl est obtenu, à 500 °C, du MnCl₂ et du NiCl₂ en plus du LiCl sont obtenus et à 600 °C du CoCl₂ ainsi que du MnCl₂, du NiCl₂ et du LiCl sont obtenus. Il est aussi remarqué que lorsque la température augmente, les rendements des métaux augmentent également. Le rendement est maximal à haute température, c'est-à-dire à 900 °C. Le chlore gazeux montre des temps de réaction relativement courts sans besoin d'un autre réactif. Par exemple, un rendement maximal pour tous les métaux (Li, Mn, Ni, Co) peut être atteint en 90 minutes à 900 °C, tandis que des rendements élevés de Li et Co (plus de 90 %) sont observés en 5 à 20 minutes à 350 °C [41]. Il est important de mentionner que la littérature fait référence au matériau de cathode et non à la black mass dans sa globalité.

— Vapeur d'eau

L'utilisation de la vapeur d'eau dans un cadre de grillage par réduction permet, à la fois, d'éliminer le carbone provenant principalement de l'anode et de récupérer les métaux valorisables. L'H₂O réagit avec l'anode à partir de 750 °C. Le carbone gazéifié par la vapeur d'eau produit de l'H₂ et du CO qui sont de puissants agents réducteurs et qui accélèrent le processus de réduction du CoO et du NiO. Il peut aussi être souligné que l'utilisation de la vapeur d'eau n'introduit pas d'impuretés ou de contamination dans le processus de grillage [37].

Le matériau cathodique utilisé dans l'étude se décompose pendant le grillage pour former des oxydes métalliques tels que NiO, CoO, MnO et Li₂O. À 850 °C, il peut être observé une élimination efficace du carbone en présence de vapeur d'eau à 84 %. Par comparaison, en présence d'azote, l'élimination du carbone est réalisée à 27 %. Les produits finaux de récupération seraient le Co, le Ni et le Li₂CO₃. Le MnO formé n'est pas réduit dans ces conditions. De plus, à 850 °C, le carbone disparaît presque complètement. Le cobalt et le nickel peuvent alors être récupérés par la voie magnétique humide tandis que le lithium est récupéré par dissolution dans l'eau et évaporation [37]. Une illustration du schéma de l'installation se trouve en annexe à la section 4.2.3.

— Réactifs solides

— NH₄Cl

Le NH₄Cl représente un réactif solide intéressant. En effet, cet agent de chloration est considéré comme non toxique et non corrosif [50]. Il possède l'avantage de réagir à basse température (250 °C et 600 °C), et donc de consommer moins d'énergie. Néanmoins, avant de réagir avec le matériau de cathode, le NH₄Cl serait sublimé à basse température [50] et transformé en complexe NH₃ · HCl qui réagit ensuite avec le matériau de cathode pour former des oxydes métalliques (Li₂O, NiO, CoO, Co₃O₄, MnO₂, et MnO) [51]. Ces oxydes métalliques réagissent avec du NH₄Cl ou du HCl et forment des complexes chlorés de métal-ammonium (tels que (NH₄)₂MCl₄ · 2 H₂O et NH₄MCl₃, où M représente Ni, Co, Mn) ou des chlorures métalliques (tels que LiCl) qui, au-dessus de 600 °C, sont convertis en chlorures métalliques solubles (comme CoCl₂, NiCl₂ et MnCl₂) [52].

Les études montrent que la température optimale est autour de 350 °C, car en dessous de cette température, la réaction peut être incomplète et au-dessus, une légère diminution des rendements peut être observée due à la volatilisation des agents de chloration ou des produits [51,52]. Des temps de séjour de 20 à 30 minutes sont suffisants pour atteindre des rendements élevés [50–52] car les réactions de chloration sont relativement rapides [50]. En général, un excès de NH₄Cl est nécessaire pour une conversion complète [50].

Les chlorures métalliques sont facilement lixiviables à l'eau, sans besoin d'acide [50], à température ambiante pendant 15 à 30 minutes et avec un ratio liquide/solide de 40 : 1 ou de 30-40 : 1 [50–52]. Une température trop élevée peut entraîner la précipitation d'hydroxydes, réduisant l'extraction de certains métaux [52]. Le lixiviat riche en Li, Ni, Mn et Co obtenu, peut être séparé ou précipité pour récupérer chaque métal d'intérêt [50–52].

— Agents sulfatants tels que le (NH₄)₂SO₄ et le NH₄HSO₄

Le but des agents sulfatants est de récupérer les métaux valorisables à basse température. Ces deux agents sulfatants sont également des agents réducteurs qui sont capables de décomposer le matériau de cathode en sulfates solubles dans l'eau tels que le Li₂SO₄, le NiSO₄, le MnSO₄ et le CoSO₄ [39,53]. Les cinétiques de réactions sont thermodynamiquement spontanées [39], sans qu'il y ait une certaine sélectivité vis-à-vis d'un métal en particulier.

Le (NH₄)₂SO₄, en plus d'être un agent sulfatant, est aussi un agent réducteur. Le grillage avec du (NH₄)₂SO₄ se passe à basse température, autour de 350 °C, dans une atmosphère d'air, pendant 90 minutes pour avoir des hauts rendements. À noter qu'une température trop élevée peut entraîner une perte de réactif par vaporisation et par décomposition, ce qui diminue les taux de récupération des métaux. Cependant, la présence de (NH₄)₂SO₄ liquide au-dessus de 300 °C accélère la cinétique de réaction. La structure du matériau cathodique se brise pour générer des sulfates de lithium, de nickel, de manganèse et de cobalt solubles dans l'eau, sans utilisation d'acide [39].

Le NH₄HSO₄ est utilisé à basse température (400 °C), pendant 90 minutes, comme agent de grillage pour former des sulfates métalliques et des sels complexes métal-amine-sulfate, réduisant les métaux à des états de valences inférieurs [53].

Chapitre 2

Matériel et méthode

Dans cette section seront abordés, d'une part, le matériel utilisé, tel que la matière de base et les équipements mis à disposition. D'autre part, il sera expliqué les modes opératoires du traitement thermique, de la lixiviation et les techniques de caractérisation pour analyser les échantillons traités thermiquement et lixiviés.

2.1 Matériel

2.1.1 Black Mass

La BLI usée provient de stockage stationnaire. À savoir que la BLI étudiée est de type NMC111. Avant de subir le traitement thermique, la BLI a subi plusieurs étapes de prétraitement selon le schéma 2.1 se trouvant ci-dessous.

Les modules de batteries sont introduits dans un broyeur à couteaux. Après cette opération de broyage, ces modules de batteries sont appelés modules déchiquetés humides. Au niveau du condenseur, de l'eau a été ajoutée. À la sortie, sont retrouvés du gaz et des solvants organiques, ainsi que les modules déchiquetés secs. Ces derniers passent à travers un tamis de maillage 300 µm. Les particules inférieures à 300 µm constituent la black mass. Les particules supérieures à 300 µm sont envoyées dans un tamis en zigzag où les fractions lourde et légère sont séparées. La fraction légère est broyée en particules plus fines et est passée à travers deux tamis (de maillage 300 et 800 µm) où trois fractions sont obtenues. La fraction inférieure à 300 µm est la black mass, celle entre 300 et 800 µm est une fraction mixte contenant de l'aluminium, du cuivre et de la black mass et enfin la fraction supérieure à 800 µm qui est envoyée sur un plateau vibrant où le cuivre, l'aluminium et le plastique sont séparés.

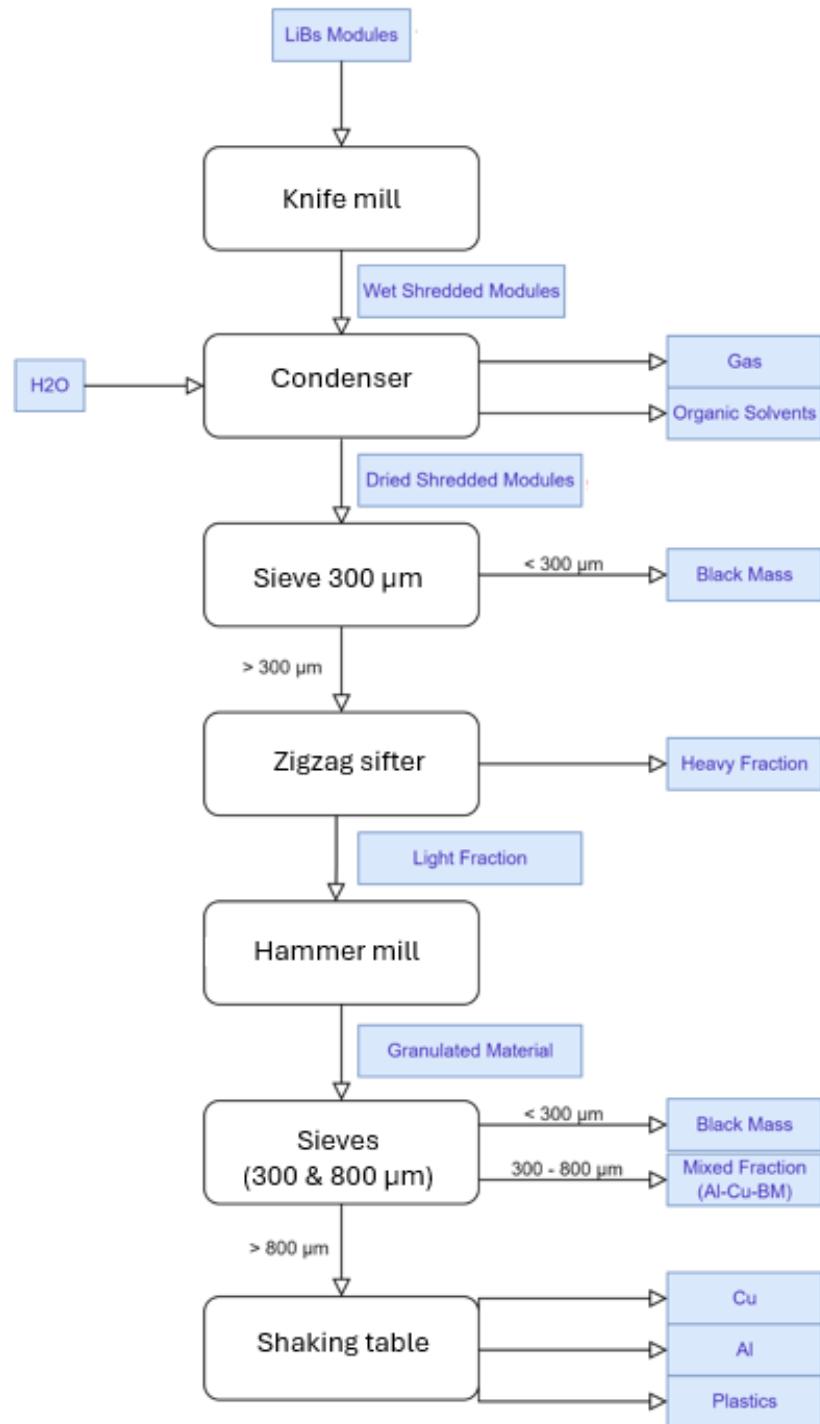


Figure 2.1 – Schéma du prétraitement de la black mass [54]

Comme montré à la Figure 2.2, la black mass avait cette apparence :



Figure 2.2 – Image de la black mass (taille creuset : 120 mm x 60 mm)

Enfin, la composition chimique de la black mass utilisée, donnée en pourcentage massique, est la suivante :

Éléments	Al	Co	Cu	F	Fe	Li	Mn	Ni	P	C
wt. %	3,23	9,54	1,20	2,78	0,08	3,90	8,93	10,94	0,61	33,76

Tableau 2.1 – Composition chimique de la black mass étudiée

La méthode de digestion acide assistée par micro-ondes suivie d'une analyse par spectroscopie d'émission optique avec et sans perte au feu (PAF) a été utilisée pour connaître les concentrations en poids de l'aluminium, du cobalt, du cuivre, du fer, du lithium, du manganèse et du nickel. Une analyse au carbone total (CT) a été utilisée pour le carbone. Pour connaître la concentration en fluor, une fusion alcaline suivie d'une chromatographie ionique a été effectuée.

2.1.2 Dangereuxité de la black mass

Issue du broyage de batteries en fin de vie, la black mass est une poudre très fine, mais aussi toxique, représentant un risque cancérogène, mutagène et reprotoxique [55]. Par conséquent, cette matière exige donc des mesures de sécurité particulières, car elle représente un danger non négligeable. En effet, la black mass peut provoquer des irritations au niveau des voies respiratoires (si formation de poussière), cutanées, oculaires et au niveau du système gastro-intestinal [56]. En cas d'inhalation, il faut se déplacer à l'air frais [57]. En cas de contact cutané, cela peut provoquer des allergies. Sinon, il faut retirer les vêtements contaminés et laver la zone affectée avec de l'eau et du savon, ainsi que les vêtements contaminés avant réutilisation. De même, si les yeux ont été en contact avec la black mass, il faut rincer les yeux pendant plusieurs minutes [56]. Si de la matière a été ingérée, cela peut causer des nausées, de la diarrhée et des vomissements. Il faut rincer la bouche immédiatement avec de l'eau. Si une quelconque irritation persiste, il est fortement conseillé d'aller voir un professionnel de la santé [56, 57].

Cependant, il existe des moyens pour se protéger le plus possible lors de la manipulation de la black mass. D'un point de vue respiratoire, il est recommandé d'utiliser un masque FFP3 ou un masque à ventilation assistée. Des lunettes de protection sont obligatoires afin d'éviter tout contact des yeux avec la poussière. Les mains doivent également être protégées en utilisant des gants. Enfin, il existe des combinaisons complètes visant à la protection de tout le corps [56, 57].

2.1.3 Boîte à batteries

Le dispositif pour le traitement thermique se présente comme suit :

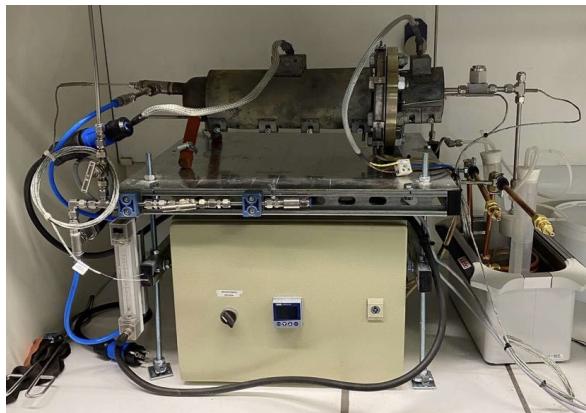


Figure 2.3 – Image de la boîte à batterie sans laine isolante (gauche) et avec laine isolante (droite)

En amont du dispositif, se trouve une bonbonne de gaz qui va faire passer un flux de gaz à travers le four. Dans le cadre de ce mémoire, le gaz utilisé est le CO₂. Pour les tests effectués "à blanc", une bonbonne de diazote (N₂) a été utilisée. Comme le montre la Figure 2.4, la première vanne (2) permet de faire entrer le flux de gaz, la deuxième vanne (3) permet de modular la pression et la molette du rotamètre (1) permet de faire varier le débit de gaz. Le four est à la pression atmosphérique.

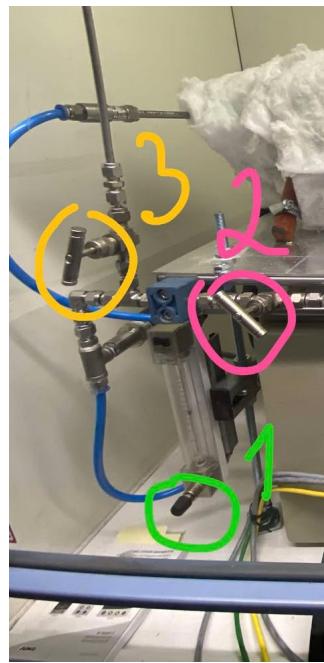


Figure 2.4 – Image des vannes

Le débit de gaz balaie ensuite la black mass dans le four. En sortie, le dispositif est muni d'un filtre pour stopper les particules et de trois bulleurs mis dans une cuve pour piéger une partie des gaz d'échappement. À noter que la cuve était remplie d'eau du robinet et que les bulleurs étaient remplis d'eau désionisée (pH ≈ 5-6). Concernant l'ordre des bulleurs reliés à la boîte à batterie, le bulleur central, donc le bulleur 2, est celui qui bulle en premier, suivi par le bulleur avant (bulleur 1) et le bulleur arrière (bulleur 3), comme le

montre la Figure 2.5 :

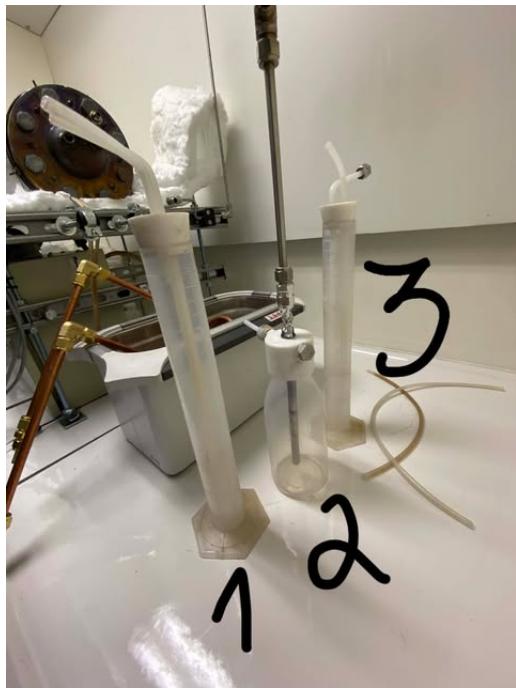


Figure 2.5 – Image des bulleurs (non reliés à la boîte à batteries)

Le reste des gaz s'échappe à travers la hotte par un conduit vertical. Un *data logger* est connecté au dispositif afin de suivre l'évolution de la température et de la pression dans le four. De la laine recouvre le four afin d'avoir une meilleure isolation thermique. L'écran au milieu du caisson permet de programmer la rampe de température ainsi que la température cible.

2.1.4 Réacteur

Le réacteur utilisé pour la lixiviation se présente comme ceci :



Figure 2.6 – Réacteur à double enveloppe

Le réacteur à double enveloppe possède, en son centre, un agitateur à hélice afin d'assurer un mélange intime entre la black mass et la solution pendant la lixiviation. Le dispositif est fermé au moyen d'un couvercle par le haut et par un robinet par le bas. Le couvercle a plusieurs ouvertures possibles pour plusieurs fonctions. Celle du centre est dédiée à l'agitateur, une est reliée par un tuyau à la hotte pour l'évacuation des gaz, les deux autres ouvertures sont utilisées pour y mettre une sonde mesurant le pH et la température et une autre sonde mesurant le potentiel redox. Les ouvertures non utilisées sont fermées à l'aide d'un bouchon en verre.

2.2 Méthode

2.2.1 Mode opératoire du traitement thermique de la black mass

Environ 300 g de black mass sont répartis dans trois creusets (environ 100 g par creuset) et insérés dans la boîte à batteries (four). Plusieurs échantillons de black mass ont été traités thermiquement selon différents paramètres :

Réactif	Débit (L/h)	Température (°C)	Rampe de température (°C/min)	Masse totale de black mass en entrée (g)	Temps de séjour (h)
CO ₂	20	600	10	255,60	1
		700		244,38	2
		800		255,60	4
	Blanc	800		218,03	1
		600		222,23	
				136,32	2
				160,34	
				296,14	4
				240,69	
				261,22	2
				271,96	

Tableau 2.2 – Tableau récapitulatif des essais effectués

Une fois le traitement thermique effectué, la laine est retirée afin de laisser le four se refroidir plus rapidement. Afin d'évaluer l'impact de l'épaisseur du lit de black mass sur le traitement thermique, deux tests ont été effectués à 700 °C pendant deux heures avec deux fois moins de matière dans les creusets¹. En effet, il se pourrait que le CO₂ ne réagisse qu'en surface. Pour avoir une base de comparaison, deux traitements thermiques à blanc ont été effectués à 600 °C et à 800 °C pendant deux heures avec 100 g par creuset. Pour réaliser les tests à blanc, un inertage à l'azote a été effectué pendant 10 minutes avec un débit de 30 L/h. Ensuite, pendant toute la durée de l'essai, un débit minimum d'N₂ (\approx 5 L/h) était présent.

Afin de calculer la perte de masse moyenne, les masses de chaque creuset ont été relevées avant et après le traitement thermique. Par ailleurs, le pH des trois bulleurs a également été mesuré à l'issue du traitement. Afin d'apercevoir les changements de phases dus au traitement thermique, certains échantillons de black mass ont été analysés, après traitement thermique, au SEM, à savoir ceux traités à 600 °C 2 h, 600 °C 4 h, à 700 °C 1 h, 700 °C 4 h, 800 °C 2 h sous atmosphère CO₂ et le blanc aux mêmes conditions que ce dernier. Pour avoir un point de comparaison, un échantillon de black mass non traité a aussi été analysé au SEM.

2.2.2 Mode opératoire de la lixiviation de la black mass

Avant l'opération de lixiviation, chaque black mass issue du traitement thermique est échantillonnée afin d'avoir une bonne homogénéité et représentativité de la matière. La division se fait au moyen d'un échantillonneur rotatif montré à la Figure 2.7. Les échantillons de black mass provenant du même traitement thermique sont lixiviés à pH 1 et à pH 4 ou à pH 8.

1. Il sera noté "demi" pour parler des black mass traitées thermiquement à ces conditions

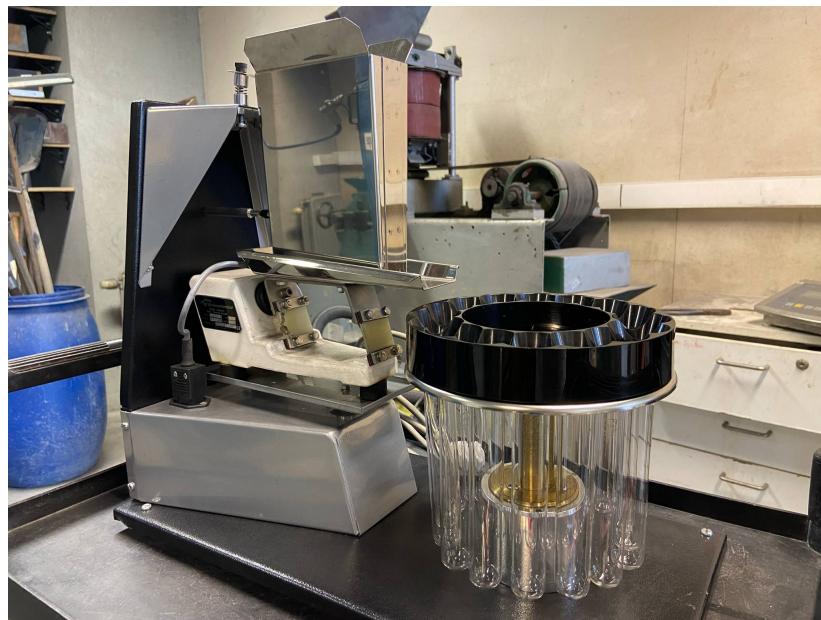


Figure 2.7 – Échantillonneur rotatif utilisé

Il est aussi nécessaire de préparer une solution lixivante à pH 1 et à pH 4 ou à pH 8 à partir de l'eau déionisée et de l'acide H₂SO₄ (concentré à 95-97 %).

— Solution lixivante à pH 1 :

Pour ce faire, une dilution est nécessaire. La formule utilisée est la suivante :

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2 \quad (2.1)$$

avec C_1 (mol/L), la concentration de H₂SO₄ concentré, V_1 (L), le volume d'acide sulfurique concentré à prélever, C_2 (mol/L), la concentration d'acide dilué et V_2 (L), le volume de solution lixivante.

Comme cette solution a été préparée dans une fiole jaugée d'un litre, $V_2 = 1$ L. Étant donné que la densité du H₂SO₄ est de 1,84 g/cm³, un litre de H₂SO₄ pèse 1840 g. Ainsi,

$$C_1 = [\text{H}_2\text{SO}_4] = \frac{1840 \text{ g} \cdot 1 \text{ L}}{98,07 \text{ g/mol}} = 18,76 \text{ M} \quad (2.2)$$

Étant donné que la solution lixiviée doit être à pH 1 :

$$\text{pH} = 1 = -\log[\text{H}^+] \quad (2.3)$$

$$[\text{H}^+] = 0,1 \text{ M} \quad (2.4)$$

De plus, comme H₂SO₄ est un diacide :



Ce qui veut dire qu'une mole de H₂SO₄ libère deux moles de H⁺. Ainsi,

$$C_2 = [\text{H}_2\text{SO}_4] = \frac{[\text{H}^+]}{2} = \frac{0,1}{2} = 0,05 \text{ M} \quad (2.6)$$

Finalement,

$$V_1 = \frac{C_2 \cdot V_2}{C_1} = \frac{0,05 \cdot 1}{18,76} = 2,67 \cdot 10^{-3} \text{ L} \quad (2.7)$$

Ainsi, pour obtenir une solution à pH 1, il faut ajouter 2,67 mL d'acide sulfurique concentré et de l'eau déionisée dans un volume total d'un litre.

— Solution lixivante à pH 4 :

La marche à suivre est la même que pour pH 1 mais comme le pH change,

$$\text{pH} = 4 = -\log[\text{H}^+] \quad (2.8)$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-4} \text{ M} \quad (2.9)$$

Dès lors,

$$C_2 = [\text{H}_2\text{SO}_4] = \frac{[\text{H}^+]}{2} = \frac{10^{-4}}{2} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M} \quad (2.10)$$

Ainsi,

$$V_1 = \frac{C_2 \cdot V_2}{C_1} = \frac{5 \cdot 10^{-5} \cdot 1}{18,76} = 2,67 \cdot 10^{-6} \text{ L} \quad (2.11)$$

Ainsi, pour obtenir une solution à pH 4, il faut ajouter 2,67 µL d'acide sulfurique concentré et de l'eau déionisée dans un volume total d'un litre.

Une autre manière plus simple de préparer la solution à pH 4 est d'ajouter 1 mL de solution à pH 1 d'acide sulfurique (de concentration 0,05 M) et de l'eau déionisée dans un volume total d'un litre.

— Solution lixivante à pH 8 :

Étant donné que cette solution ne nécessite pas d'ajout d'acide sulfurique, seul de l'eau déionisée (pH ≈ 5-6) est introduite directement dans le réacteur. Néanmoins, lorsque la black mass sera ajoutée dans le réacteur, le pH augmentera et l'ajout d'acide sulfurique concentré sera nécessaire pour maintenir le pH à 8.

Pour effectuer les dilutions au moyen d'un ballon jaugé, de l'eau déionisée est d'abord ajoutée, ensuite l'acide, et enfin de l'eau pour arriver au trait. La solution est ensuite homogénéisée et son pH est mesuré afin de s'assurer que le pH est bien à 1 ou à 4.

La prochaine étape est de déterminer la masse de liquide à ajouter dans le réacteur avec une densité de pulpe (concentration massique) de 10 %. Cette densité de pulpe a été choisie pour éviter un trop grand moussage et une viscosité trop élevée. La formule utilisée est la suivante :

$$\text{densité de pulpe (\%)} = \frac{m_S}{m_S + m_L} \cdot 100 \quad (2.12)$$

où m_S est la masse de solide (black mass) et m_L est la masse de liquide (eau déionisée et H_2SO_4 concentré) à ajouter dans le réacteur.

Pendant la manipulation, l'agitateur tourne en continu à la même vitesse de rotation (300 rpm). Cela dit, lorsque de la mousse apparaissait lors du contact entre l'acide sulfurique concentré et la black mass, la vitesse de rotation était augmentée temporairement (entre 350 et 500 rpm) jusqu'à disparition de la mousse. Dès que la black mass est mise dans le réacteur, le pH, le potentiel redox, la température et le volume d'acide ajouté sont mesurés toutes les 5 minutes pendant une heure, puis toutes les 15 minutes pendant les 3 heures restantes. Le tableau 2.3 reprend tous les tests de lixiviation effectués :

Conditions de la black mass	pH	Quantité de black mass (g) (en entrée)	Densité de pulpe (%)
Non traitée	1	149,52	15,0
Non traitée	4	148,92	15,0
600 °C 1 h	1	76,17	10,0
600 °C 1 h	8	75,38	10,0
600 °C 2 h	1	86,58	10,0
600 °C 2 h	4	87	10,0
600 °C 4 h	1	47,40	10,0
600 °C 4 h	8	45,58	10,0
700 °C 1 h	1	85,28	10,0
700 °C 1 h	4	85,27	10,0
700 °C 2 h	1	89,48	9,7
700 °C 2 h	8	91,83	10,0
700 °C demi 2 h	1	82,12	10
700 °C demi 2 h	8	82,18	10,0
700 °C 4 h	1	68,79	10,0
700 °C 4 h	8	68,47	10,0
800 °C 2 h	1	48,67	10,0
800 °C 2 h	8	47,73	10,0
Blanc 600 °C 2 h	1	68,9	10,0
Blanc 600 °C 2 h	4	67,72	10,0
Blanc 800 °C 2 h	1	63,75	10,0
Blanc 800 °C 2 h	8	62,12	10,0

Tableau 2.3 – Tableau récapitulatif des tests de lixiviation effectués

Les deux premiers tests du tableau ont une densité de pulpe de 15 %, car à 10 %, le volume de solution lixivante dépassait le volume du réacteur.

Pendant cette étape de lixiviation, de l'acide sulfurique concentré est ajouté à l'aide d'une micropipette pour maintenir un pH constant. Après chaque heure de lixiviation, un échantillon de solution se trouvant dans le réacteur est prélevé et filtré dans une éprouvette graduée tandis que le reste de l'échantillon prélevé est remis dans le réacteur. Le volume est mesuré et la solution est envoyée en analyse par plasma à couplage inductif (ICP) et électrode sélective d'ions (ISE).

Lorsque la lixiviation est terminée, le contenu du réacteur est filtré afin d'obtenir la pregnant leach solution (PLS), en français, solution lixivante enrichie. Le volume et la masse de la PLS sont mesurés. Une deuxième filtration a lieu en lavant le résidu afin d'obtenir la wash solution (WSH), en français, la solution de lavage où le volume et la masse de la WSH sont mesurés également et envoyés en analyse. Le résidu de black mass humide est pesé et mis à l'étuve pendant la nuit. Le lendemain, le résidu sec de black mass est pesé, échantillonné au moyen de l'échantilleur rotatif et tamisé, afin de récupérer la fraction inférieure à 212 µm. La fraction supérieure à 212 µm représentant une masse négligeable, n'est pas récupérée. L'échantillon ainsi obtenu est envoyé à l'analyse ICP, à l'analyse carbone total et à l'analyse XRF. Les analyses sur les liquides de lixiviation sont des analyses ICP, ISE et de chromatographie ionique (pour le fluor uniquement). À noter que seulement quelques échantillons sont analysés par chromatographie ionique.

2.2.3 Choix du pH

Initialement, il avait été décidé d'effectuer la lixiviation à pH 1 et pH 4. Cependant, il a été remarqué que lorsque la lixiviation était effectuée à pH 4, le lithium, le nickel, le manganèse et le cobalt étaient présents à la fois en solution, de sorte qu'aucune sélectivité, ni des rendements élevés n'ont été observés. De plus, maintenir le pH à 4 s'avérait difficile, celui-ci ayant tendance à augmenter continuellement. Par conséquent, lixivier la black mass à pH 8 semble être un bon compromis afin d'observer une sélectivité parmi les métaux valorisables, en particulier le lithium.

2.2.4 Caractérisations

Dans les sous-sections suivantes, les différentes méthodes de caractérisation de la black mass sont présentées.

Après traitement thermique, les échantillons traités thermiquement à 600 °C 2 h, 600 °C 4 h, 700 °C 1 h, 700 °C 4 h, 800 °C 2 h, Blanc à 800 °C 2 h et un échantillon de black mass non traité ont été analysés au microscope électronique à balayage.

Après lixiviation, la partie liquide des échantillons a été analysée par ICP et par ISE pour le fluor, tandis que les résidus solides sont analysés par ICP, carbone total, XRF, perte au feu, fusion alcaline puis ISE ou chromatographie ionique et frittage alcalin puis chromatographie ionique. Les analyses par ICP, ISE, carbone organique total, XRF, perte au feu, fusion alcaline suivie d'une ISE ont été effectuées au laboratoire GeMMe. Pour les analyses par fusion alcaline suivies d'une chromatographie ionique, pour certains échantillons, ont été effectuées au laboratoire du CRM et Bachelet.

Certains échantillons ont aussi été envoyés au laboratoire SOCOR, pour effectuer des analyses fluor par frittage alcalin suivi d'une ionométrie. Dans ce laboratoire, il était initialement prévu de mesurer le fluor par bombe calorimétrique, puis par une chromatographie ionique. La bombe calorimétrique permet de dégrader complètement le PVDF qui contient beaucoup de fluor. Cependant, un frittage alcalin a été effectué à la place, car la combustion en calorimètre ne démarrait pas. Les analytes issus du frittage alcalin ne peuvent pas être analysés par chromatographie ionique en raison de la formation d'interférents notables au pic du fluor lors du frittage. Le problème peut être contourné en analysant les produits du frittage alcalin en ionométrie avec une électrode spécifique au fluor. La méthode par bombe calorimétrique ne sera pas développée ici.

Analyse par microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage, en anglais *scanning electron microscopy* (SEM), est une technique capable de donner des informations qualitatives sur la surface d'un échantillon comme la texture, la forme, la taille et la disposition des particules. Elle permet également d'obtenir des données essentielles sur la composition chimique et élémentaire, la structure cristallographique et l'orientation des grains, l'épaisseur des films et des revêtements minces, ainsi que d'étudier les défauts structurels, les fractures et les interactions inorganique-organique ou la dispersion de matériaux. Le SEM est donc un dispositif polyvalent pouvant examiner et analyser un matériau avec une résolution bien supérieure comparée à celle des microscopes optiques [58].

Lorsque le SEM est utilisé, l'échantillon doit être conducteur de courant afin d'éviter toute surcharge à la surface. Si ce n'est pas le cas, il est possible de recouvrir l'échantillon avec une fine couche de carbone ou avec un métal qui réfléchit les électrons [58].

Le SEM utilise un fin faisceau d'électrons focalisés à l'aide de lentilles électromagnétiques pour balayer la surface d'un échantillon, créant ainsi une image agrandie. Cette résolution d'image élevée provient du fait que les électrons ont une longueur d'onde beaucoup plus courte que la lumière visible. Le faisceau d'électrons émet un flux d'électrons à haute énergie vers l'échantillon et balaye sa surface. Lorsque le faisceau d'électrons primaires frappe la surface de l'échantillon, il interagit avec la zone proche de la surface [58]. L'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon crée des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés et des rayons X. Ces interactions sont capturées afin de créer également une image agrandie [58, 59]. Les électrons secondaires sont des électrons émis depuis la surface de l'échantillon, lorsque de l'énergie est transférée des électrons primaires aux électrons appartenant à l'échantillon. Ces électrons secondaires permettent d'imager la topographie et la morphologie de l'échantillon. Les électrons rétrodiffusés sont des électrons primaires qui sont réfléchis par la surface des atomes. Ils sont utiles à la visualisation des variations de contraste dans la composition de surface en montrant des images plus lumineuses pour les atomes de numéro atomique plus élevé. Les rayons X, ou les photons, sont générés par les impacts inélastiques des électrons incidents avec les électrons disponibles dans les orbitales des atomes de l'échantillon [58].

Le SEM comporte les éléments suivants :

Il fonctionne sous vide afin d'éviter les interactions des électrons avec les molécules de gaz et donc la déviation des électrons. Il y a une colonne qui contient les lentilles et les ouvertures qui focalisent et façonnent le faisceau d'électrons. On retrouve les lentilles condensatrices qui font converger le faisceau d'électrons pour réduire son diamètre et contrôler la taille du spot sur l'échantillon ; les bobines de balayage qui servent à balayer la surface de l'échantillon en modifiant la trajectoire du faisceau selon un motif en zigzag ; la lentille objectif qui focalise le faisceau sur l'échantillon ; le stigmateur qui corrige les irrégularités de déflexion du faisceau et les ouvertures qui sont des trous circulaires qui servent à affiner le faisceau et à réduire les effets d'aberration sphérique, améliorant la résolution et la profondeur de champ. Le porte-échantillon maintient l'échantillon qui peut être ajusté dans différentes directions. La chambre à échantillons est l'espace de vide où l'échantillon est placé pour l'analyse et enfin les détecteurs qui collectent les signaux générés par l'interaction des électrons avec l'échantillon et les convertissent en signaux électriques pour former l'image [58].

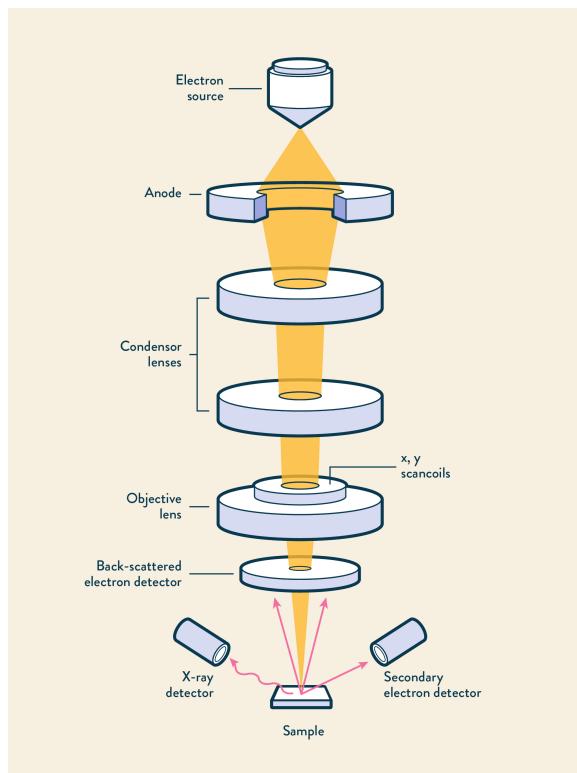


Figure 2.8 – Schéma du SEM [59]

Analyse par ICP-OES

La spectroscopie d'émission optique par plasma à couplage inductif, abrégée par ICP-OES² est une méthode d'analyse permettant de déterminer avec exactitude la composition chimique d'un échantillon [61]. Cette technique peut être utilisée sur des échantillons liquides, mais aussi sur des solides (par ablation laser). Pour mettre un solide en solution, une quantité d'échantillon solide est d'abord grillée si nécessaire pour éliminer la matière plastique, puis mise en présence d'acides pour libérer les différents éléments et ensuite être analysée par ICP. Plusieurs acides peuvent être utilisés : HNO₃, HCl, HF et eau régale (HNO₃ + HCl) [62].

Le principe repose sur la formation d'un plasma d'argon, généré et maintenu par une décharge radiofréquence (RF) à haute température (8000 à 10000 K). Lorsqu'un échantillon est introduit sous forme d'aérosol dans ce plasma, les atomes sont atomisés, ionisés et excités. En revenant à leur état fondamental, ils émettent une lumière caractéristique dont l'intensité est proportionnelle à la concentration de chaque élément [63].

L'échantillon liquide est introduit via un injecteur et un nébuliseur (pneumatique ou à ultrasons) qui transforme le liquide en aérosol. La chambre de pulvérisation retient les gouttelettes trop grosses, ne laissant passer que celles inférieures à 10 µm vers la torche ICP [63].

La torche contient trois tubes concentriques dans lesquels circulent différents flux d'argon : deux flux extérieurs refroidissent la torche, tandis qu'un flux intermédiaire transporte l'aérosol dans le plasma et limite la formation de carbone dans le cas d'échantillons organiques [63].

2. Il existe aussi la spectroscopie d'émission atomique à plasma inductif (ICP-AES), qui est en réalité un synonyme de l'ICP-OES [60].

Le générateur RF, alimenté par une bobine refroidie, fournit une puissance de 700 à 1500 W pour maintenir le plasma [63].

L'émission lumineuse du plasma est collectée, dispersée en longueurs d'onde par un spectromètre, puis détectée par des capteurs qui mesurent l'intensité lumineuse. Le signal est ensuite converti numériquement et traité informatiquement [63].

Analyse par XRF

La spectrométrie de fluorescence X (XRF) est une technique d'analyse, non destructive [64], permettant l'analyse élémentaire d'une multitude de matériaux tels que les métaux, les alliages, les polymères, les céramiques, etc. [65].

Un rayonnement de haute énergie excite les atomes en arrachant des électrons de leurs orbitales internes. Lors de la relaxation, des électrons externes remplissent les couches internes et un rayonnement de fluorescence X est alors émis sans que l'échantillon soit endommagé ou détruit [65].

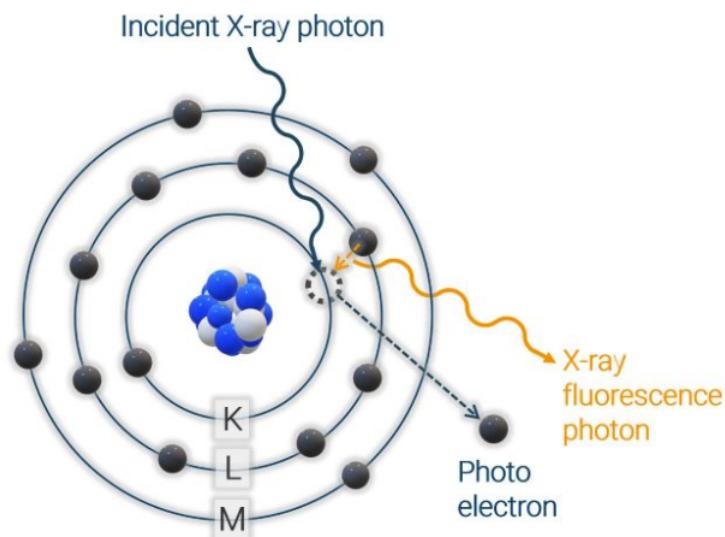


Figure 2.9 – Principe de la XRF [65]

Les rayons X fluorescents sont généralement mesurés par deux types de systèmes de détection, à savoir la wavelength-dispersive detection (WDXRF) et la energy-dispersive detection (EDXRF). Dans le cas de la WDXRF, les rayons sont diffractés à partir d'un cristal unique ou d'une optique multicouche afin de sélectionner une gamme particulière de longueurs d'onde. Cela correspond aux rayons X caractéristiques d'un élément d'intérêt. En ce qui concerne la EDXRF, cette méthode permet de détecter simultanément une large gamme d'éléments. Dans ce cas, la résolution de la mesure dépend de la résolution énergétique des rayons X du détecteur [64, 65].

La fluorescence X haute définition est une technique dérivée de la EDXRF, qui utilise un faisceau d'excitation très précis et focalisé grâce à une optique spéciale. Cette méthode permet d'obtenir un spectre plus net avec moins de bruit de fond, ce qui améliore la sensibilité et facilite l'analyse quantitative des éléments [64].

Analyse fluor par ISE

Faisant partie d'une méthode globale, appelée ionométrie, l'ion-selective electrode (ISE), en français, électrode sélective d'ions, est un dispositif potentiométrique à membrane simple qui est capable de mesurer précisément l'activité des ions en solution [66, 67]. Dans le cadre de ce mémoire, l'activité des ions fluorures. Cette technique s'applique aux échantillons liquides qui doivent être homogènes. Les échantillons solides doivent être mis en solution à l'instar de la méthode par ICP-OES. Le fonctionnement de l'ISE repose sur le principe de la potentiométrie, qui utilise des électrodes pour mesurer une différence de potentiel électrique. Cette tension mesurée est directement liée à la concentration d'un ion spécifique en solution, permettant ainsi d'en déterminer la concentration chimique. Une ISE consiste en une membrane mince où seuls des ions spécifiques peuvent y diffuser. En mesurant le potentiel électrique généré à travers cette membrane par les ions sélectionnés, et en le comparant avec une électrode de référence, la charge nette est déterminée. Les ions sont dissous dans une solution, ce qui crée un potentiel électrique mesurable à l'aide d'un voltmètre ou d'un pH-mètre. La force de cette charge est directement proportionnelle à la concentration de l'ion choisi [67]. La Figure 2.10 montre l'arrangement classique d'une ISE :

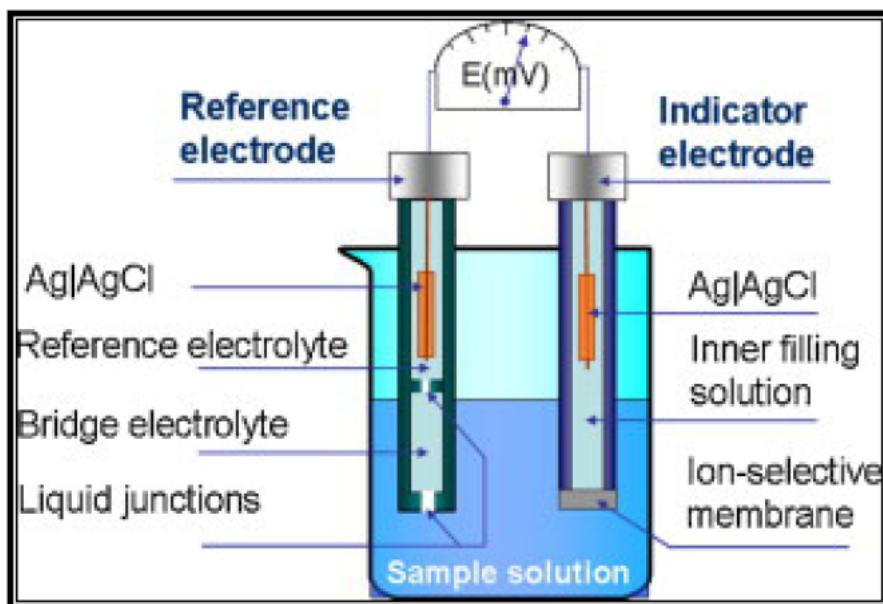


Figure 2.10 – Schéma du dispositif ISE [66]

L'électrode indicatrice est l'électrode qui répond à l'ion qui doit être mesuré. Il s'agit de l'ISE elle-même. L'électrode de référence (typiquement Ag/AgCl) est une demi-cellule qui maintient un potentiel constant. Ces deux électrodes baignent dans une solution contenant les ions et dont l'activité est mesurée. La tension de la cellule est la différence entre le potentiel de l'électrode indicatrice et de l'électrode de référence [66, 67]. Dans le cadre de ce mémoire, les ions fluorures étaient déterminés via cette technique. Une électrode sélective au fluorure basée sur une membrane cristalline de LaF_3 dopée à EuF_2 (trifluorure de lanthane dopé à l'euroium) est hautement spécifique au F^- grâce aux lacunes cristallines créées par le dopage, ce qui en fait un conducteur ionique presque exclusivement sensible au fluorure [68].

D'autres types d'ISE sont possibles, elles sont préparées avec des membranes cristallines, liquides et polymères et permettent la mesure sélective d'une grande variété d'anions et de cations [66].

Analyse au carbone total

Afin de connaître la quantité de carbone dans la black mass étudiée, une analyse au CT est pertinente. Cette méthode permet de déterminer les teneurs en carbone organique et inorganique. Dans un creuset, 0,03 g d'échantillon sont ajoutés, ainsi qu'une petite quantité de fer (les échantillons étant assimilés à un polymère). Un fondant (ou accélérateur d'ignition), du W/Sn y sont ajoutés également. Ensuite, le creuset est placé dans l'analyseur *LECO C/S 844* où les échantillons sont brûlés et transformés en CO₂. L'appareil, équipé d'une cellule de détection infrarouge non dispersive, mesure la concentration en CO₂ et convertit cette valeur en pourcentage de carbone total rapporté à la masse sèche de l'échantillon [69, 70].

Analyse par perte au feu

La PAF est une méthode permettant d'éliminer et de quantifier la matière organique contenue dans un échantillon solide. Le principe se base sur la combustion des plastiques à une température supérieure à 750°C. La détermination de la perte organique d'un échantillon commence par la pesée d'une nacelle propre et sèche, ce qui fournit la masse m_0 . L'échantillon est ensuite ajouté quantitativement dans la nacelle, puis l'ensemble est pesé pour obtenir la masse m_{total} . La différence entre m_{total} et m_0 correspond à la masse de l'échantillon, notée $m_{échantillon}$. La nacelle contenant l'échantillon est introduite dans le four, en veillant au fonctionnement de la hotte, puis soumise à la température et au temps de traitement appropriés, généralement 900 °C pendant 4 heures. À la fin du traitement, l'ensemble est laissé à refroidir, puis pesé à nouveau afin d'obtenir la masse m_1 . La différence entre m_{total} et m_1 correspond à la masse perdue, notée m_{perte} , tandis que la différence entre m_{total} et m_0 représente la masse restante après traitement, notée m_{reste} . La perte organique, exprimée en pourcentage de la masse initiale de l'échantillon, correspond à la masse perdue après traitement [71].

Fusion alcaline

La fusion alcaline est une méthode de minéralisation capable de dissoudre la plupart des minéraux plus rapidement que les attaques acides classiques par voie humide. Cette méthode est utilisée lorsque les échantillons ne sont pas attaqués ou pas complètement attaqués par les acides. Le principe de la fusion alcaline consiste à mélanger un échantillon solide avec un fondant. Le fondant abaisse la température de fusion de l'analyte, ce qui permet d'obtenir une "perle de verre" à haute température (avoisinant les 1000 °C) qui subit ensuite une dissolution acide [72].

Frittage alcalin

Le principe du frittage alcalin repose sur la réaction de l'échantillon à analyser avec un agent alcalin à haute température. L'objectif est de provoquer des transformations chimiques et physiques au sein du matériau afin qu'il génère de manière quantitative des analytes. Tout d'abord, la matière est broyée et mélangée avec l'agent alcalin. Ce mélange est ensuite séché à des températures modérées avant d'être introduit dans le four de frittage où les températures avoisinent les 1000 °C. Celles-ci doivent toujours être inférieures au point de fusion complet du matériau. Après le frittage, le produit est refroidi et généralement broyé finement pour en améliorer la dissolution. Les produits finaux sont reconnus pour avoir une bonne solubilité [73].

Chromatographie ionique

La chromatographie ionique est une technique analytique particulièrement adaptée à la détermination qualitative et quantitative des anions en solution, notamment les ions fluorures, chlorures et sulfates. Dans le cadre de ce travail, la méthode est employée spécifiquement pour la quantification des ions fluorures dans les échantillons étudiés. L'analyse est effectuée sur des échantillons liquides [74]. Pour les échantillons

solides, une fusion alcaline est nécessaire.

Le principe repose sur l'échange d'ions entre une phase stationnaire solide, constituée d'une résine échangeuse d'anions, et une phase mobile aqueuse, appelée éluant, qui transporte les ions de l'échantillon à travers la colonne chromatographique. L'éluant sélectionné pour cette étude est une solution aqueuse d'électrolytes dont la composition et la force ionique ont été optimisées afin de permettre une séparation efficace et rapide des ions fluorures [74, 75].

Chapitre 3

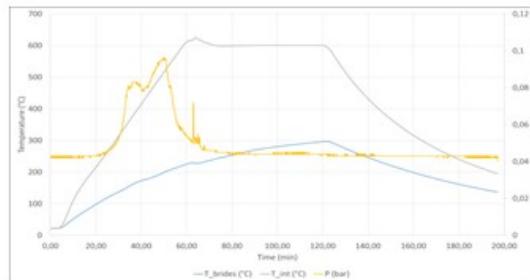
Résultats et discussions

Ce chapitre présente les résultats obtenus après les traitements thermiques et la lixiviation, ainsi que leur interprétation fondée sur les observations réalisées au microscope électronique à balayage.

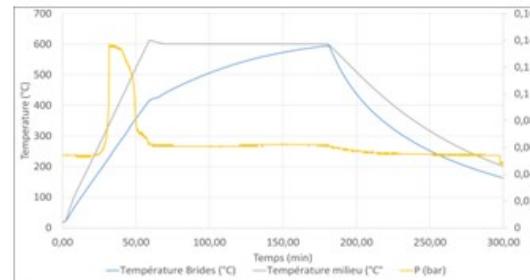
3.1 Résultats du traitement thermique

Les graphiques présentés aux figures 3.1 et 3.2 concernant le déroulement des essais se trouvent aux pages suivantes. Ces graphiques mettent en évidence une différence notable entre la température au centre du four (T_{int}) et la température au niveau de la bride (T_{brides}). Il peut donc être déduit que la température du four n'est pas uniforme durant l'essai thermique et donc cela aura un impact sur le traitement hydrométallurgique. En effet, parmi les essais réalisés, seul l'essai effectué à 600 °C 2 h (premier essai) présente une différence de température plus faible que les autres essais. Cela est dû aux résistances mises autour de la bride pour avoir une température uniforme au sein du four. Cependant, lorsqu'un second essai a été fait à 700 °C, les résistances ont cessé de fonctionner après environ une heure de traitement thermique (d'où l'allure particulière du graphique dans ces conditions). Par la suite, les essais ultérieurs ont été réalisés sans les résistances. Pour limiter cet impact, dans certains essais, deux des trois creusets ont été pris pour la lixiviation¹. Par ailleurs, une variation de pression a été observée au cours des essais. Celle-ci pourrait être liée à la volatilisation de certains composants, tels que le PVDF, ou à la production de monoxyde de carbone (CO) par la réaction de Boudouard. Comme le montrent les figures 3.1 et 3.2, la pression se stabilise après environ une heure de traitement thermique, ce qui suggère que la production de gaz cesse à ce moment-là.

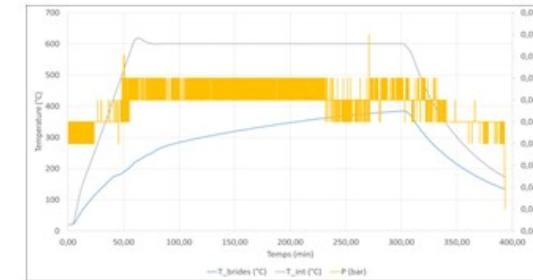
1. Conditions de traitement thermique où deux des trois creusets ont été pris : 600 °C 1 h, Blanc 600 °C 2 h, 600 °C 4 h, 700 °C demi 2 h, 700 °C 4 h, 800 °C 2 h et Blanc 800 °C 2 h



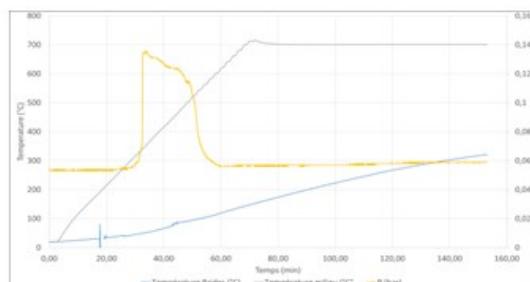
600 °C 1h



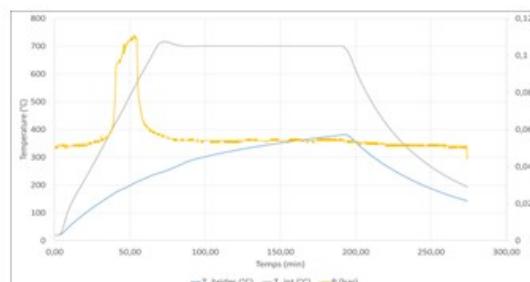
600 °C 2h



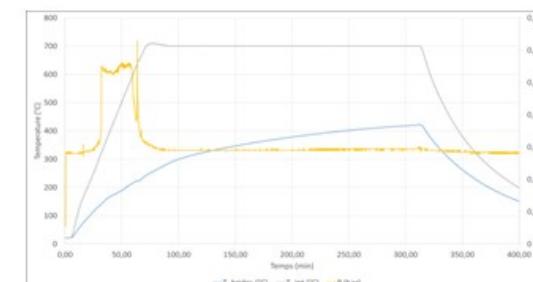
600 °C 4h



700 °C 1h



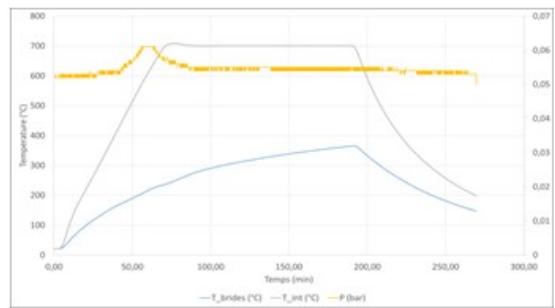
700 °C 2h



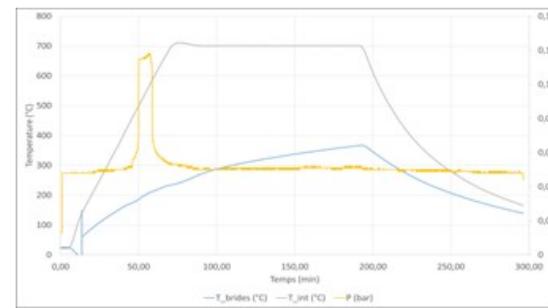
700 °C 4h

Légende :
Température de la bride (°C)
 Température interne du four (°C)
Préssion (bar)

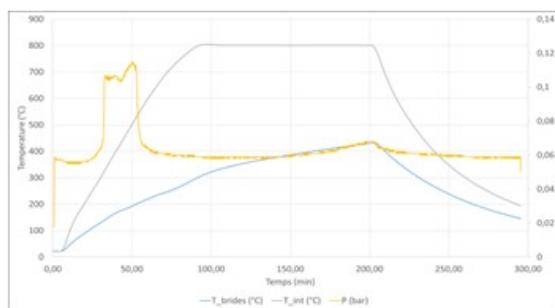
Figure 3.1 – Résultats des essais de traitement thermique - partie 1



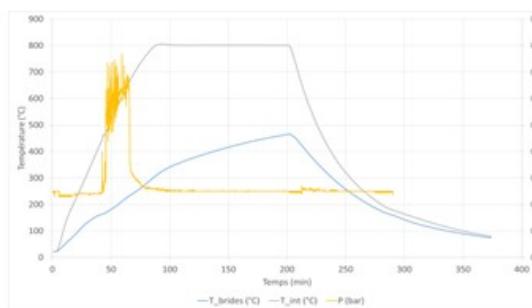
**700 °C demi 2h
(test 1)**



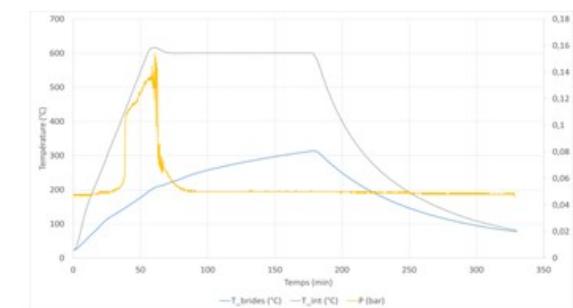
**700 °C demi 2h
(test 2)**



800 °C 2h



Blanc 800 °C 2h



Blanc 600 °C 2h

Légende :
Température de la bride (°C)
 Température interne du four (°C)
Préssion (bar)
T_floating (°C)

Figure 3.2 – Résultats des essais de traitement thermique - partie 2

3.1.1 Perte de masse

Le graphique ci-dessous montre les pertes de masse de chaque creuset pour chaque essai :

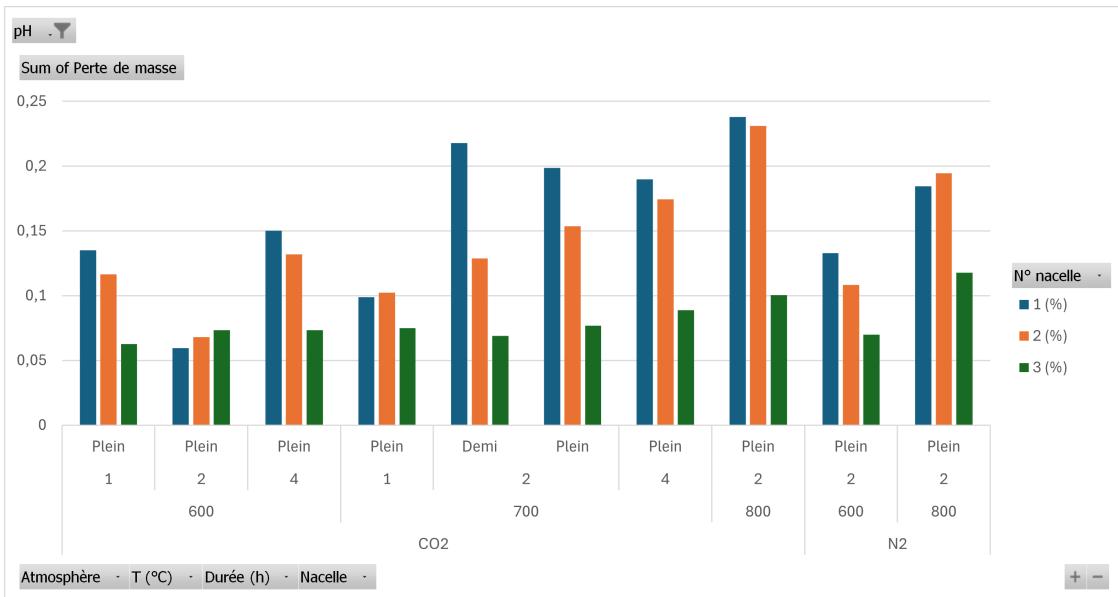


Figure 3.3 – Perte de masse à chaque creuset

Aux conditions de traitement thermique à 600 °C 2 h et à 700 °C 1 h, les pertes de masse observées par creuset sont plutôt uniformes (en raison de la présence de résistances au niveau de la bride), alors que pour les autres conditions, les pertes de masse des troisièmes creusets sont nettement inférieures comparées aux deux premiers creusets, ce qui confirme l'hétérogénéité de la température au sein du four. La température est plus basse à la sortie du four, où se trouvaient les troisièmes creusets. Les pertes de masse des deux premiers creusets sont plutôt semblables, ce qui justifie le fait d'avoir pris les deux premiers creusets pour la lixiviation². Cependant, lorsque la black mass a été traitée thermiquement à 700 °C demi 2 h (deux essais ont été effectués), les pertes de masse à chaque creuset présentent des écarts importants. Cette variation pourrait être attribuée à une différence d'épaisseur de black mass entre les creusets lors du traitement thermique. Ce résultat n'est donc pas assez fiable.

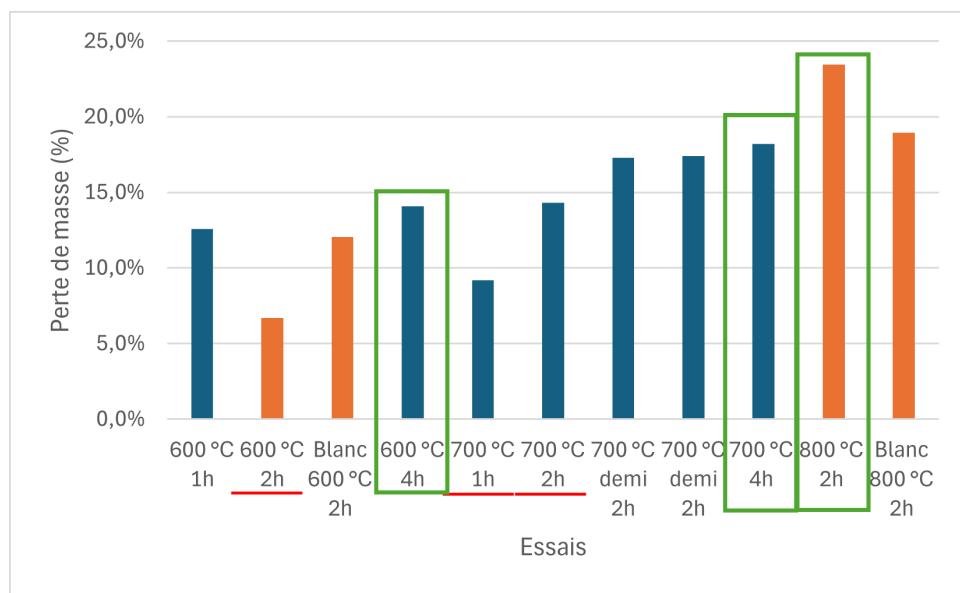
Le tableau récapitulatif 3.1 reprend les résultats principaux des essais :

2. À noter que les trois creusets ont été pris pour 700 °C 2 h en raison d'une erreur de manipulation et que cela peut impacter les résultats de la lixiviation et la fiabilité des résultats.

Échantillons	Masse avant traitement thermique (g)	Masse après traitement thermique (g)	Perte de masse moyenne par creuset (%)	Nombre de creusets utilisés
600 °C 1 h	255,60	228,53	12,6	2
600 °C 2 h	244,38	228	6,7	3
Blanc 600 °C 2 h	271,96	244,26	12	2
600 °C 4 h	222,098	196,1	14,1	2
700 °C 1 h	218,03	197,93	9,2	3
700 °C 2 h	222,23	190,82	14,3	3
700 °C demi 2 h	136,32	116,79	17,3	2
700 °C demi 2 h	160,34	137,27	17,4	2
700 °C 4 h	296,14	251,77	18,2	2
800 °C 2 h	240,69	193,56	23,4	2
Blanc 800 °C 2 h	261,22	217,56	18,9	2

Tableau 3.1 – Tableau récapitulatif des résultats des essais effectués

Le graphique ci-dessous permet de voir clairement les pertes de masse de chaque essai :

Figure 3.4 – Perte de masse (%) par essai³

À première vue (voir encadrés verts), la perte de masse est d'autant plus importante que la température est élevée, donc à 800 °C. Le temps de séjour exerce aussi une influence. En effet, à 600 °C et à 700 °C, la perte de masse est la plus importante lorsque le temps de séjour est le plus long, ici, pendant quatre heures. Cependant, le résultat du traitement thermique à 600 °C 2 h présente une perte de masse inférieure à celle observée à 600 °C 1 h, ce qui est contre-intuitif. Ce phénomène peut être expliqué par un problème d'uniformité de température dans le four, comme expliqué au paragraphe précédent.

En ce qui concerne l'influence de l'épaisseur du lit sur la perte de masse (voir Figure 3.3), deux tests à 700 °C 2 h ont été effectués. Un avec des creusets pleins et un autre avec des creusets remplis à moitié. La différence de perte de masse obtenue n'est pas marquée (14,3 % pour 700 °C 2 h et 13,9 % pour 700 °C

3. Les lignes rouges indiquent les conditions de traitement thermique où les 3 creusets ont été pris en considération

demi 2 h lorsque la moyenne de perte de masse était sur les trois creusets). Plusieurs hypothèses peuvent être émises : le réactif gazeux pénètre dans le lit, peu importe l'épaisseur étudiée, ou alors le réactif gazeux a peu d'influence sur la perte de masse à cette température.

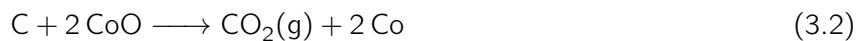
La comparaison des résultats obtenus entre les tests sous atmosphère CO_2 et les tests à blanc permet de faire les observations suivantes (voir colonnes orange de la Figure 3.4) : à 600 °C 2 h, une plus grande perte de masse est observée pour le test à blanc alors que l'inverse est observé à 800 °C 2 h. Ces résultats s'expliquent par l'activation et par l'intensification de la réaction de Boudouard. En effet, une production de CO est plus importante à 800 °C qu'à 600 °C. À 800 °C, la réaction de Boudouard est cinétiquement plus rapide que le processus de réduction carbothermique (CTR). Cela se traduit par une production accrue de CO sous CO_2 . Cette cinétique accélérée à des températures plus élevées contribue directement à une perte de masse plus importante dans ces conditions de traitement thermique qu'à 600 °C. La présence d'une atmosphère spécifique a donc une influence sur le traitement thermique de la black mass.

Les pertes de masse peuvent être expliquées par la réduction des oxydes métalliques par le monoxyde de carbone produit via la réaction de Boudouard :



Ainsi le carbone et l'oxygène sous forme solide présents dans la black mass partent sous forme de composés volatiles (CO ou CO_2).

D'autre part, la matière active de la cathode ($\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$) se décompose sous l'action de la chaleur pour former des oxydes de lithium, de nickel, de manganèse et de cobalt tout en libérant de l'oxygène gazeux qui contribue à la perte de masse. Ces oxydes métalliques peuvent être réduits selon les réactions suivantes :



Des phases métalliques de Ni et Co sont générées à des températures d'environ 600 °C. Ces réactions sont associées à la réduction directe.

De plus, le CO gazeux agit comme agent réducteur selon les réactions suivantes :



À noter que l'oxyde de cobalt et de manganèse peuvent être présents sous plusieurs formes. Les oxydes de cobalt et de manganèse peuvent également évoluer selon leur état d'oxydation et la température. Par exemple, Co_2O_3 se décompose facilement en Co_3O_4 , qui peut ensuite se transformer en CoO et enfin en cobalt métallique à haute température sous atmosphère réductrice. De même, Mn_2O_3 peut se transformer en Mn_3O_4 , puis éventuellement en MnO si les conditions sont suffisamment réductrices.

L'oxyde de lithium (Li_2O) réagit aussi avec le CO_2 pour former du carbonate de lithium solide selon la réaction :



Cependant, cette réaction est associée à un gain de masse. Néanmoins, cela est bénéfique car le Li_2CO_3 est facilement soluble dans l'eau, ce qui permet une récupération efficace du lithium lors du procédé hydrométallurgique.

3.2 Analyse fluor

Le tableau 3.2 indique que la quantité de fluor dans les bulleurs est très faible.

Essais	Concentration (ppm)	Distribution (%)
600 °C 2 h	< 10	0,08 %
600 °C 4 h	19	0,11 %
700 °C 1 h	< 10	0,09 %
700 °C 4 h	2	0,009 %
800 °C 2 h	3	0,014 %
Blanc 800 °C 2 h	12	0,042 %

Tableau 3.2 – Tableau de l'analyse fluor dans les bulleurs⁴

Les concentrations de fluor dans les bulleurs sont mesurées par ISE. En fait, les valeurs réelles sont plus faibles que les valeurs mesurées dans ce tableau. Cela est dû aux limitations de la précision de l'analyse par ISE.

Ces résultats mènent à une première conclusion que le fluor n'est pas libéré de la black mass. Cependant, l'hypothèse que le fluor n'est pas totalement piégé par l'eau peut être envisagée et qu'une partie du fluor se soit alors échappée par la hotte, à la sortie du four. En effet, les bulleurs produisaient de grosses bulles alors que des plus petites auraient permis de capter plus de fluor.

Le tableau 3.3 montre la quantité de fluor dans la black mass initiale, dans le produit issu du traitement thermique et dans les gaz.

Essais	Masse de fluor en entrée (g) (black mass)	Masse de fluor en sortie (g) (solide après traitement thermique)	Fluor dans les gaz (g)
600 °C 2 h	6,79	6,78	0,0111
600 °C 4 h	6,17	6,17	0,0066
700 °C 1 h	6,06	6,05	0,0104
700 °C 4 h	8,23	8,23	0,0008
800 °C 2 h	6,69	6,69	0,0009
Blanc 800 °C 2 h	7,26	7,26	0,0063

Tableau 3.3 – Tableau de l'analyse fluor dans les gaz

4. Distribution fait référence à la quantité de fluor retrouvée dans les bulleurs par rapport à la quantité de fluor se trouvant dans la black mass et/ou qui s'est échappée des bulleurs et partie dans la hotte

Dans ce travail, seulement le fluor a été mesuré dans les gaz et la black mass (par ISE). Il aurait été judicieux de faire une analyse de tous les éléments dans les gaz et, en plus faire une analyse de la composition de la black mass après traitement thermique. Dans ce tableau, il y a peu de fluor à l'état gazeux, ce qui signifierait que la majorité du fluor reste dans la black mass ou alors qu'une partie du fluor s'est échappée dans la hotte à la sortie du four. L'analyse du fluor dans le solide après traitement thermique confirme le fait que le traitement thermique permet partiellement de libérer le fluor contenu dans la black mass.

De plus, pour les liquides, une comparaison entre les méthodes de caractérisation peut être faite afin d'évaluer la fiabilité des résultats, en particulier les analyses par ISE et par chromatographie ionique. À noter que seulement quelques échantillons ont subi ces deux analyses.

Essais	ISE (mg/L)	Chromatographie ionique (mg/L)
PLS 800 °C 2 h pH1	4290	4170
WSH 600 °C 4 h pH1	190	139
Résidu solide après fusion alcaline 800 °C 2 h pH 1	< 2 %	< 2 %

Tableau 3.4 – Comparaison des méthodes de caractérisation

Les résultats de ces deux méthodes de caractérisation sont similaires, ce qui indique que les résultats sont fiables. Les résultats sur les résidus solides sont cependant imprécis, même s'ils indiquent le même ordre de grandeur.

Une fusion alcaline ainsi qu'une analyse par chromatographie ionique ont été effectuées sur du PVDF pur afin de mesurer la quantité de fluorure libérée. Le protocole était le suivant :

- Approximativement 1 g de NaOH est ajouté à environ 0,5 g de PVDF pur dans un creuset. Ce creuset est placé à froid dans le four Carbolite.
- Le four est chauffé pour atteindre 1000 °C. Le temps de séjour est de 60 minutes.
- Une fois refroidi, 10 ml de HNO₃ concentré sont ajoutés, ensuite il faut laisser agir deux heures.
- Enfin, le mélange est transvasé dans des jaugés de 100 ml, et est dilué 100 fois pour la chromatographie ionique.

Par cette méthode, moins de 100 mg/L, soit moins de 2 % en poids de fluorure ont été détectés. En plus, il a été remarqué que beaucoup de matière insoluble était restée collée dans le creuset, ce qui indique que la matière n'a pas été bien transformée en produits solubles. Cela indique que cette méthode ne permet pas une digestion complète du PVDF et donc ne permet pas de libérer tout le fluor. Il semblerait alors que la fusion alcaline ne soit pas une méthode assez fiable pour libérer le fluor d'un solide. Néanmoins, l'analyse par chromatographie ionique faite directement sur les liquides semble être précise et fiable, au même titre que l'analyse par ISE.

3.3 Résultats de la lixiviation

3.3.1 Consommation d'acide

La Figure 3.5 montre la consommation d'acide sulfurique utilisée lors des lixiviations par tonne de black mass soumise au traitement thermique.

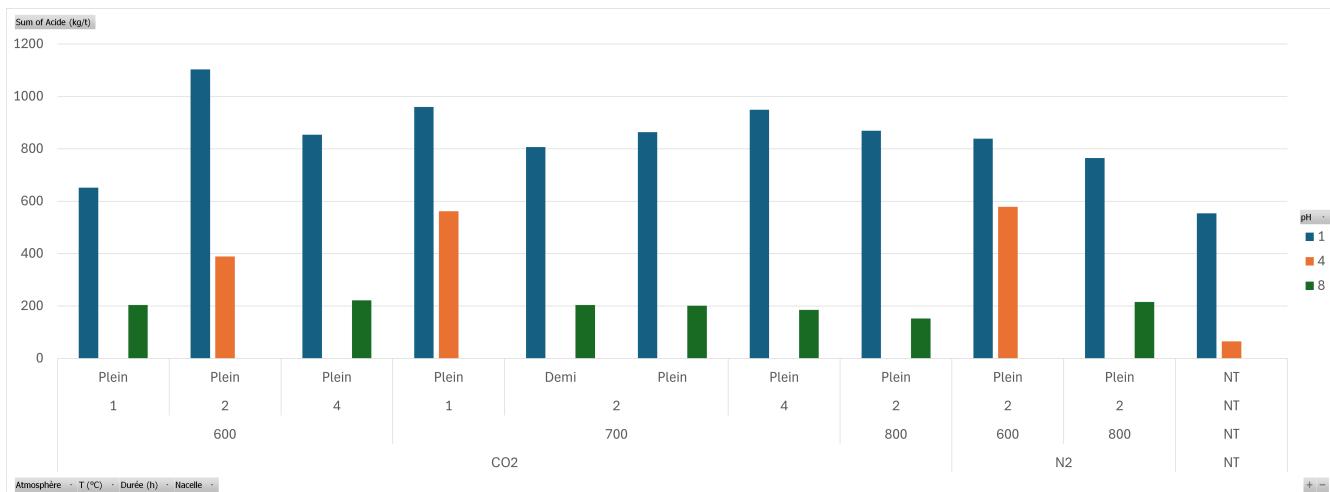
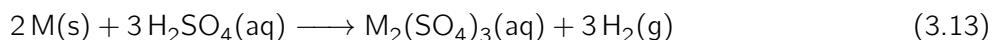
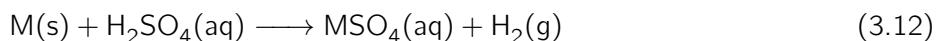
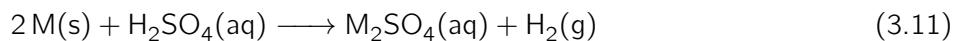


Figure 3.5 – Consommation d'acide pour chaque lixiviation

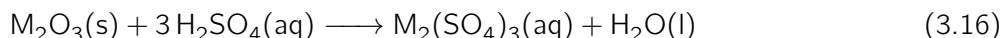
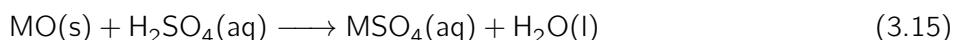
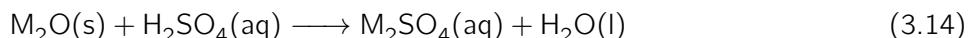
Ces données mettent en évidence une relation directe entre le pH final souhaité et la quantité d'acide utilisée : plus le pH est faible, plus la consommation d'acide est élevée. Ce phénomène peut être expliqué par les réactions possibles pouvant se passer pendant les lixiviations.

Les métaux peuvent réagir de la manière suivante :



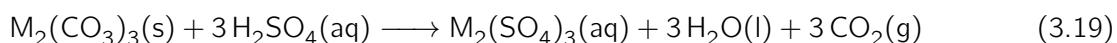
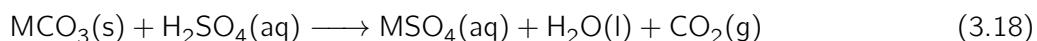
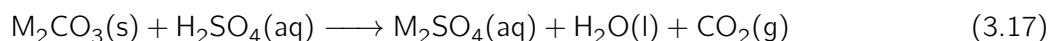
avec M, un métal de valence 1, 2 et 3, respectivement (3.11), (3.12) et (3.13).

Les oxydes peuvent réagir de la manière suivante :



avec M, un métal de valence 1, 2 et 3, respectivement (3.14), (3.15) et (3.16).

Les carbonates peuvent réagir de la manière suivante :



avec M, un métal de valence 1, 2 et 3, respectivement (3.17), (3.18) et (3.19).

La même quantité d'acide est consommée indifféremment de l'état dans lequel se trouve "M" de même valence, à savoir à l'état élémentaire, d'oxyde ou de carbonate. Ainsi, pour une mole de "M" de valence 1, 0,5 mole de H₂SO₄ est consommée, donc une mole de H⁺. Pour une mole de "M" de valence 2, 1 mole de H₂SO₄ est consommée, donc deux moles de H⁺. Enfin, pour une mole de "M" de valence 3, 1,5

moles de H_2SO_4 sont consommées, donc trois moles de H^+ .

La consommation d'acide H_2SO_4 et de protons H^+ est plus importante à pH 1 qu'à pH 4 ou pH 8. En effet, à pH 1, la concentration de protons en solution est plus élevée, ce qui favorise leur réaction avec les espèces présentes en phase solide et liquide. À l'inverse, à pH 4 ou pH 8, moins de protons sont disponibles, ce qui entraîne une consommation d'acide et de protons plus faible.

Il est possible de comparer la consommation réelle de protons qu'il y aurait après traitement thermique et la consommation théorique, comme le montre le tableau 3.5.

Essais	Consommation de protons par quantité de black mass après traitement thermique (kmol/tonne black mass)	Consommation de protons théorique (kmol/tonne black mass)
600 2 h pH1	23,2	7,8
700 4 h pH1	22,3	6,7
700 1 h pH1	20,5	8,1
700 2 h pH1	18,6	8,2
Blanc 600 2 h pH1	18,0	4,6
800 2 h pH1	17,7	3,5
600 4 h pH1	17,4	3,6
700 demi 2 h pH1	17,4	8,8
Blanc 800 2 h pH1	16,3	7,0
600 1 h pH1	14,4	4,3
BM NT pH1	11,9	12,8
Blanc 600 2 h pH4	11,2	2,8
700 1 h pH4	10,9	4,7
600 2 h pH4	7,5	4,3
600 4 h pH8	4,3	0,8
Blanc 800 2 h pH8	4,3	1,5
700 demi 2 h pH8	4,0	2,1
600 1 h pH8	3,9	1,1
700 2 h pH8	3,9	1,5
700 4 h pH8	3,6	0,7
800 2 h pH8	2,9	0,8
BM NT pH4	1,3	3,2

Tableau 3.5 – Tableau de consommation de protons H^+ par essai de black mass

La consommation théorique est calculée en faisant l'hypothèse que les métaux sont réduits à la valence 3 pour l'aluminium, à la valence 1 pour le lithium et à la valence 2 pour le cobalt, le cuivre, le fer, le nickel et le manganèse. D'ailleurs, les consommations théoriques sont plus faibles que les consommations réelles, parce qu'en pratique des quantités connues d'acide H_2SO_4 concentré ont été ajoutées pour garder les pH constants lors des expériences et que sûrement plus d'acide a été ajouté que nécessaire. La consommation est plus élevée lorsque la black mass a été traitée thermiquement, ce qui implique que le traitement thermique provoque l'apparition d'espèces métalliques qui vont consommer plus d'acide et donc plus de protons H^+ .

De plus, le traitement thermique influence la consommation d'acide de la lixiviation. Les consommations d'acide tendent à diminuer avec la température de traitement thermique, ce qui suggère la formation de phases plus stables (métalliques) et donc moins solubles en milieu acide. Aussi, la black mass non traitée

consomme moins d'acide, car les métaux sont souvent piégés dans des composés plus complexes ou des formes moins réactives. Cela indique que le traitement thermique favorise la lixiviation en augmentant la disponibilité des espèces métalliques.

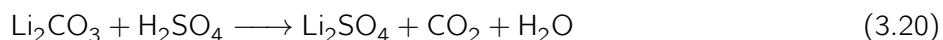
Dans de nombreuses études, les scientifiques ajoutent de l'eau oxygénée, ou encore le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), dans le procédé hydrométallurgique [34, 36, 47, 52], afin de réduire la consommation d'acide au moment de la lixiviation tout en permettant de bons rendements en métaux. Le H_2O_2 a en effet la capacité de réduire les ions Co^{3+} en Co^{2+} , qui sont plus facilement solubles dans les solutions acides. [34] Il faut cependant garder à l'esprit que même si le H_2O_2 est un réducteur respectueux de l'environnement [47], il représente un coût significatif en raison de la quantité nécessaire, qui est souvent supérieure au dosage théorique pour assurer une réaction complète [34, 36, 47].

3.4 Cinétique

3.4.1 Profils d'évolution du pH

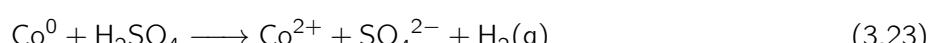
Les figures 3.6, 3.7 et 3.8 aux pages suivantes montrent les profils d'évolution du pH tout au long de chaque lixiviation.

Au tout début, lorsque la black mass est ajoutée à la solution lixivante, le pH augmente brusquement entre 6 et 9 pour les lixiviations menées à pH 1, et entre 11 et 12 pour les lixiviations conduites à pH 4 ou 8. Cette augmentation de pH provient du fait que le carbonate de lithium (Li_2CO_3) et les oxydes métalliques (NiO , CoO et MnO) réagissent avec l'acide sulfurique, consommant les ions H^+ et faisant ainsi augmenter le pH.

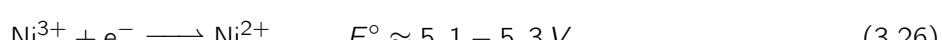
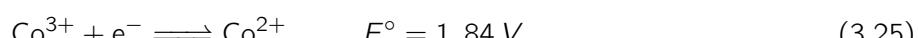


avec $M = Ni, Co$ ou Mn

Les métaux déjà réduits réagissent à l'acide de la manière suivante :



Dans le cas des phases contenant des métaux déjà à l'état d'oxydation +2, comme NiO , CoO ou MnO , la dissolution en milieu sulfurique est essentiellement une réaction acidobasique, sans transfert net d'électrons. Par contre, certaines phases de la black mass contiennent des métaux à un degré d'oxydation supérieur, comme Co^{3+} , Ni^{3+} ou Mn^{3+}/Mn^{4+} . Leur lixiviation implique alors, en plus de la protonation, une réduction vers l'état M^{2+} . Ces réactions de réduction, qui accompagnent la protonation, sont thermodynamiquement favorables en milieu acide. Il peut être écrit [76, 77] :



Ces valeurs traduisent une forte tendance des métaux à être réduits en milieu acide.

Pour garder un pH constant, un volume connu de H_2SO_4 était ajouté lorsque le pH-mètre indiquait une valeur de pH trop élevée. À pH 1, le pH se stabilise avant une heure de lixiviation, ce qui indique que la réaction de lixiviation dure environ une heure et qu'à ce stade, les ions métalliques sont passés en solution. À pH 4 et à pH 8, il est plus difficile de maintenir le pH à une valeur constante, car ce dernier ne faisait

qu'augmenter, malgré l'ajout continu d'acide sulfurique concentré. Néanmoins, à pH 8, le pH semblait augmenter plus lentement. L'instabilité du pH indique que la réaction de lixiviation est encore en cours. Le pH donne, en plus, une indication sur la rapidité des réactions. Les réactions de lixiviation se déroulant à pH 1 sont plus rapides qu'à pH 4 et à pH 8. En effet, la cinétique peut être modélisée par une loi de vitesse de type :

$$r = k \cdot [C]^n \quad (3.27)$$

avec r la vitesse de réaction ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), k la constante de vitesse et C la concentration du réactif ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) et n l'ordre de la réaction.

Ici, C représente la concentration en protons H^+ . Dans la section précédente, il a été discuté qu'à pH 1, davantage de protons sont en solution. Par conséquent, à mesure que la concentration en protons augmente, la vitesse de réaction s'accroît également, ce qui explique pourquoi les réactions de lixiviation se déroulent plus rapidement à faible pH qu'à pH élevé.

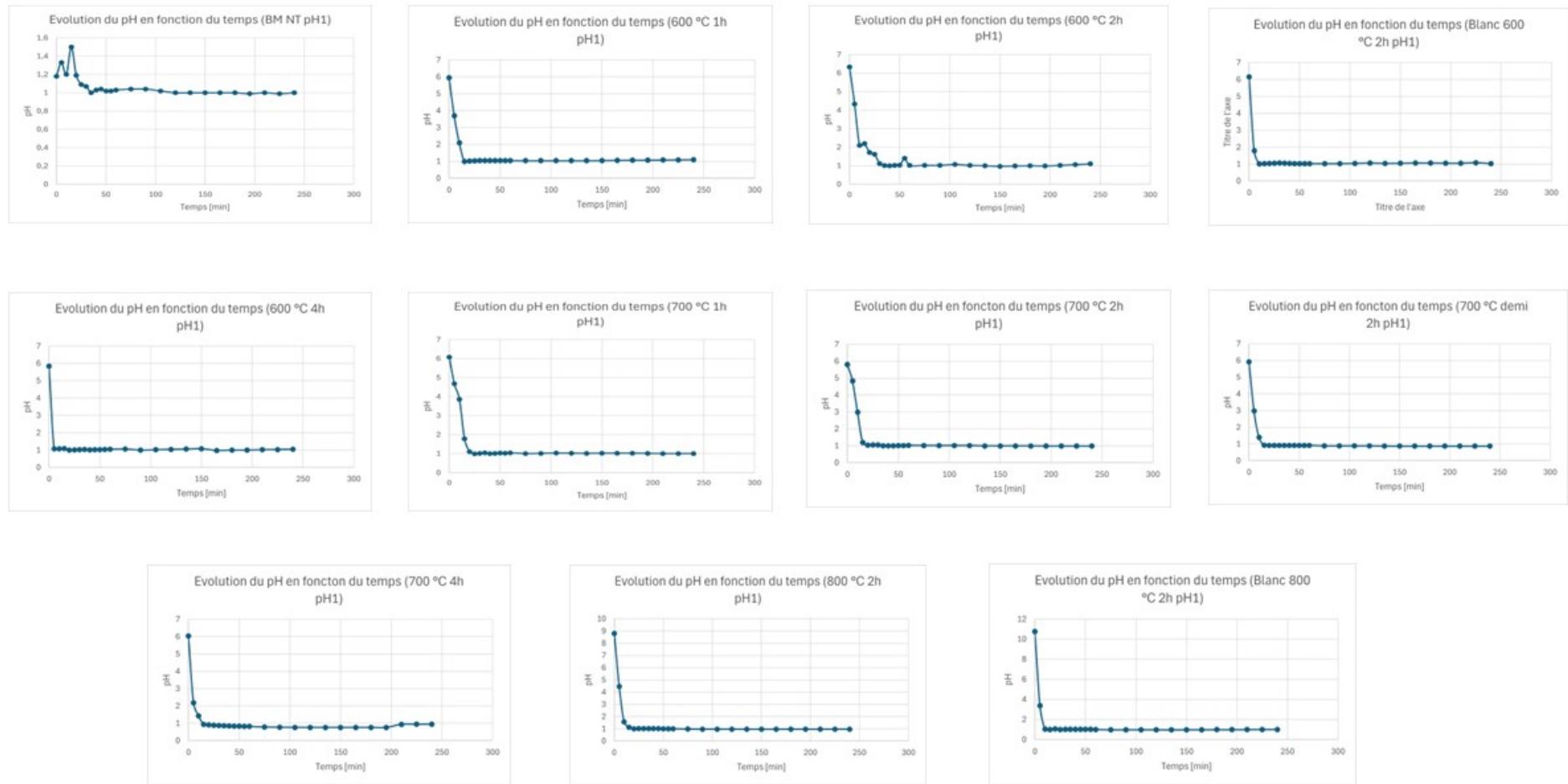


Figure 3.6 – Profils d'évolution du pH pour les black mass traitées thermiquement à pH 1

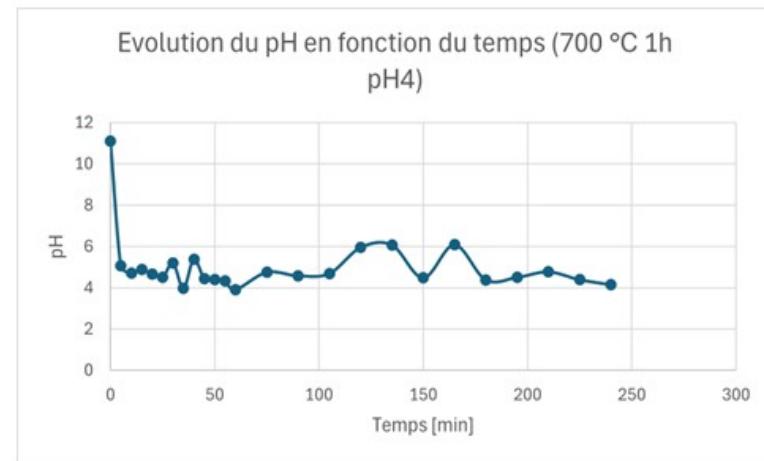
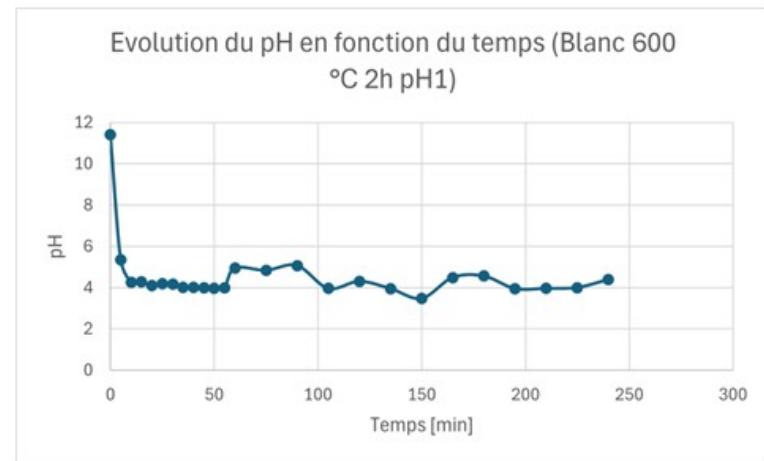
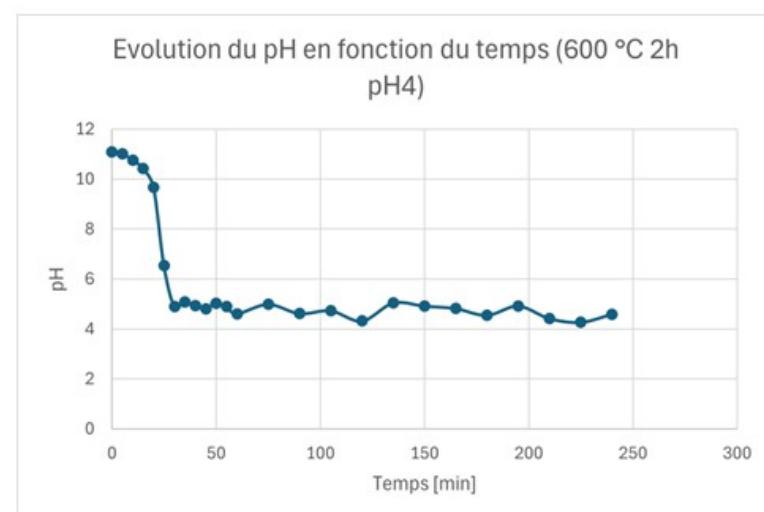
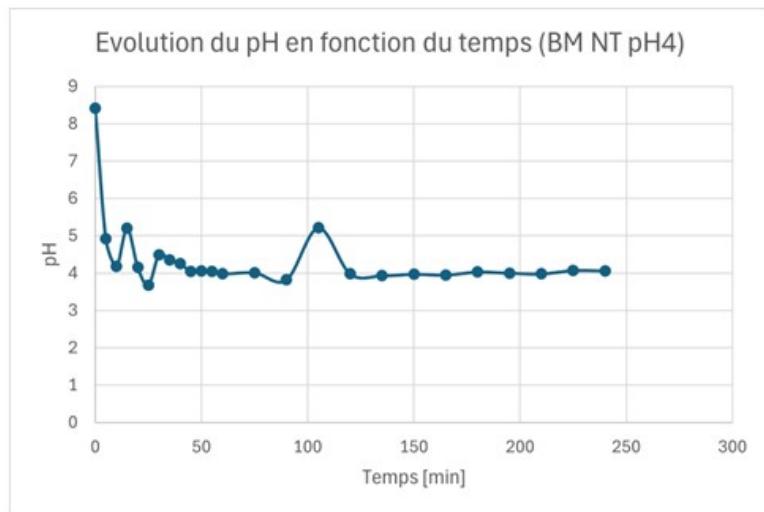


Figure 3.7 – Profils d'évolution du pH pour les black mass traitées thermiquement à pH 4

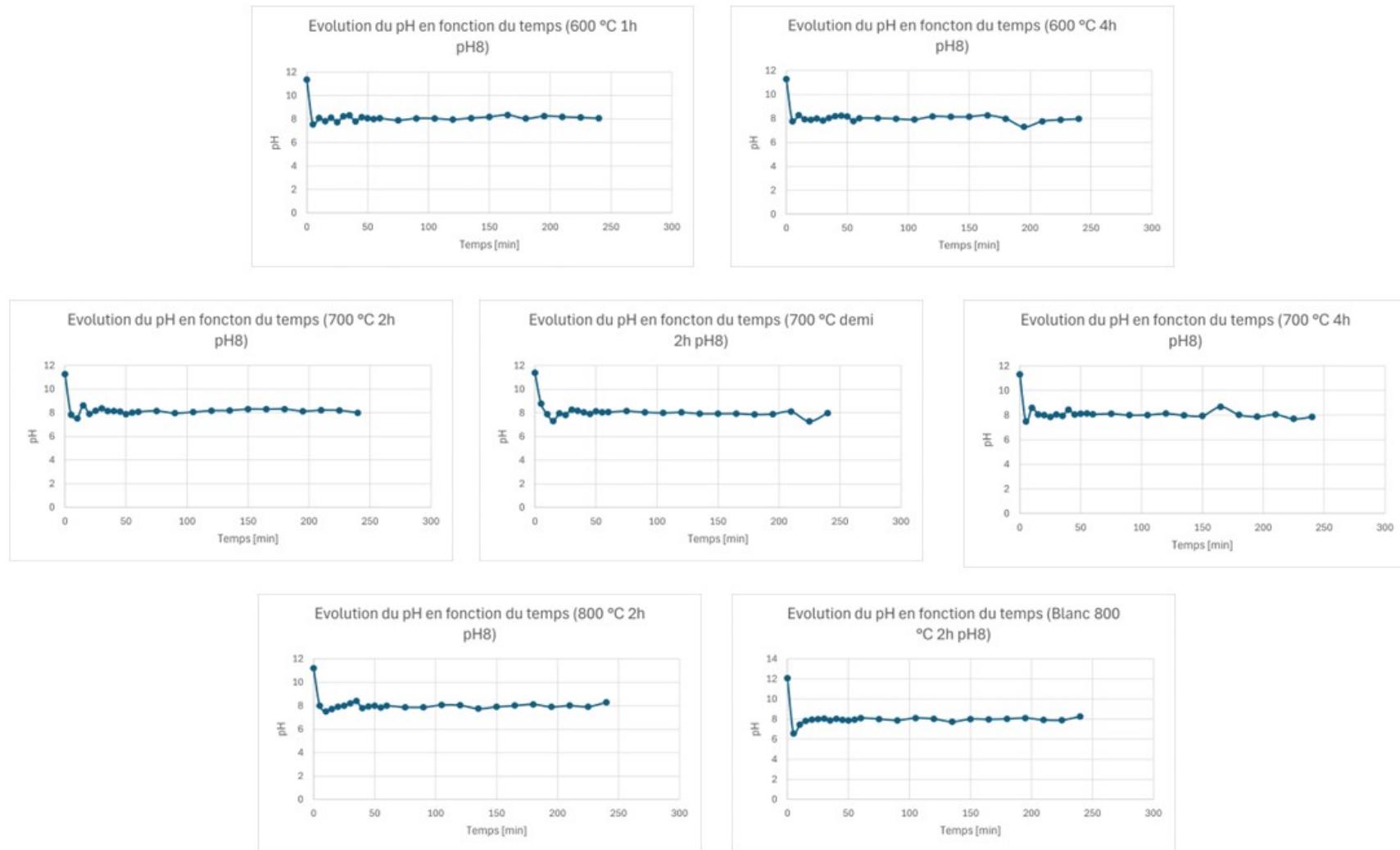


Figure 3.8 – Profils d'évolution du pH pour les black mass traitées thermiquement à pH 8

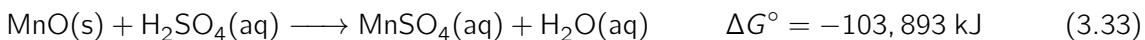
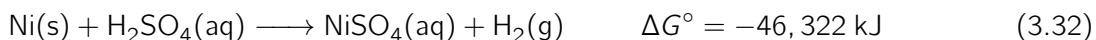
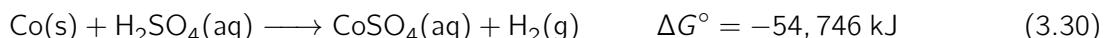
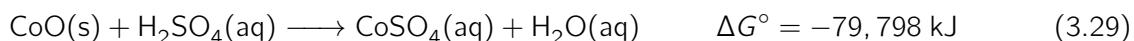
3.4.2 Profils d'évolution de la température

Les figures 3.9, 3.10 et 3.11 aux pages suivantes montrent les profils d'évolution de la température tout au long de chaque lixiviation. Dans tous les graphes, la température atteint un pic assez rapidement, avant une heure de lixiviation. Cela est attendu puisque, comme le pH augmente lors de l'ajout de la black mass dans le réacteur, de l'acide est ajouté pour faire redescendre le pH à la valeur désirée. Cet ajout de H_2SO_4 s'accompagne d'une réaction exothermique qui fait, par conséquent, augmenter la température dans le réacteur. La dissolution acide des métaux qui entrent dans la composition de la black mass entraîne également une augmentation de la température.

La dissolution du Li_2CO_3 est une réaction spontanée (énergie libre de Gibbs négative) qui s'écrit de la manière suivante :



Le dégagement du CO_2 gazeux peut entraîner de la mousse. C'est notamment ce qui a été observé pendant les tests de lixiviation. Pour y remédier, la vitesse de l'agitateur rotatif avait été augmentée. Les dissolutions des oxydes métalliques ainsi que des métaux sont également des réactions spontanées et exothermiques s'écrivant de la manière suivante [40] :



La nature exothermique ou endothermique des réactions ci-dessus peut être établie à partir des enthalpies de formation à partir de la formule suivante :

$$\Delta H^\circ = \sum \nu H_f^\circ(\text{produits}) - \sum \nu H_f^\circ(\text{reactifs}) \quad (3.34)$$

avec ΔH° l'enthalpie standard de réaction (kJ/mol), ν le coefficient stœchiométrique, et H_f° l'enthalpie standard de formation (kJ/mol).

Les valeurs des enthalpies de formation de chaque élément se trouvent dans l'annexe dans la section 4.3.1. Les valeurs finales des enthalpies standard de réaction pour chaque réaction sont :

(3.28) : $\Delta H^\circ = -18,93 \text{ kJ/mol}$, (3.29) : $\Delta H^\circ = -102,93 \text{ kJ/mol}$, (3.30) : $\Delta H^\circ = -56,4 \text{ kJ/mol}$, (3.31) : $\Delta H^\circ = -103,73 \text{ kJ/mol}$, (3.32) : $\Delta H^\circ = -62,2 \text{ kJ/mol}$, (3.33) : $\Delta H^\circ = -117,93 \text{ kJ/mol}$

Étant donné que les valeurs d'enthalpie sont négatives, cela montre que les réactions sont exothermiques.

À pH 1, le pic est assez visible et la différence de température entre le pic et la température finale est plus élevée qu'à pH 8 (une vingtaine de degrés à pH 1 contre une dizaine à pH 8). Le fait que la température diminue au fur et à mesure dans les expériences menées à pH 1 sans ajout supplémentaire d'acide montre que la réaction de lixiviation se termine avant quatre heures de réaction. En outre, lorsque la black mass traitée thermiquement à 800 °C 2 h et lixiviée à pH 8, le profil d'évolution du pH, dans ces conditions, diffère des autres profils. Cela s'explique par le fait que de l'acide a été ajouté à la fin de l'expérience, ce qui a fait augmenter la température. À pH 4, il n'y a pas vraiment de pic, mais plutôt un plateau, ce qui indique qu'à ce pH, la réaction ne se finit pas après quatre heures de lixiviation, comparé à pH 1. Le plateau est long car l'acide étant ajouté régulièrement, cela ne faisait pas diminuer la température.

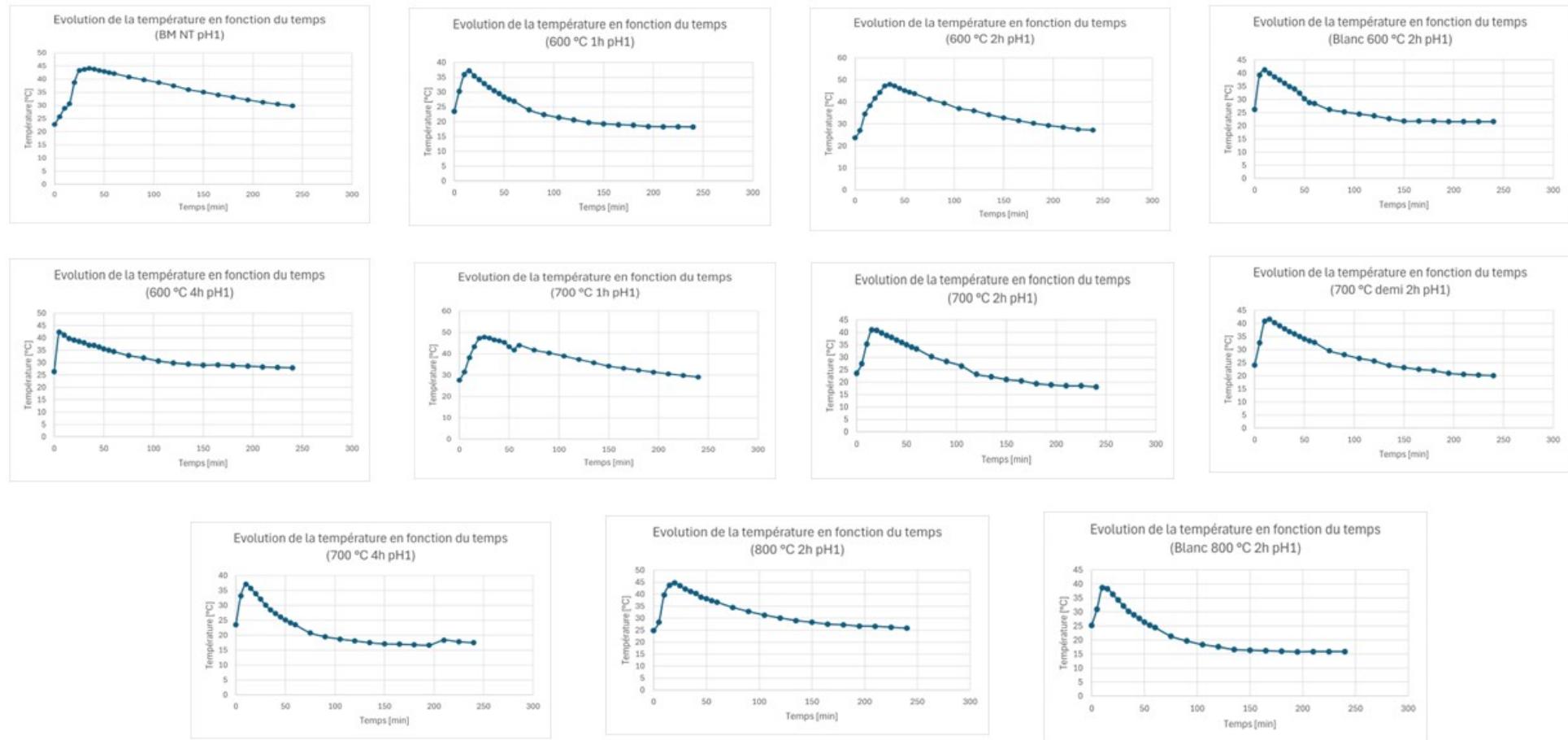


Figure 3.9 – Profils d'évolution de la température pour les black mass traitées thermiquement à pH 1

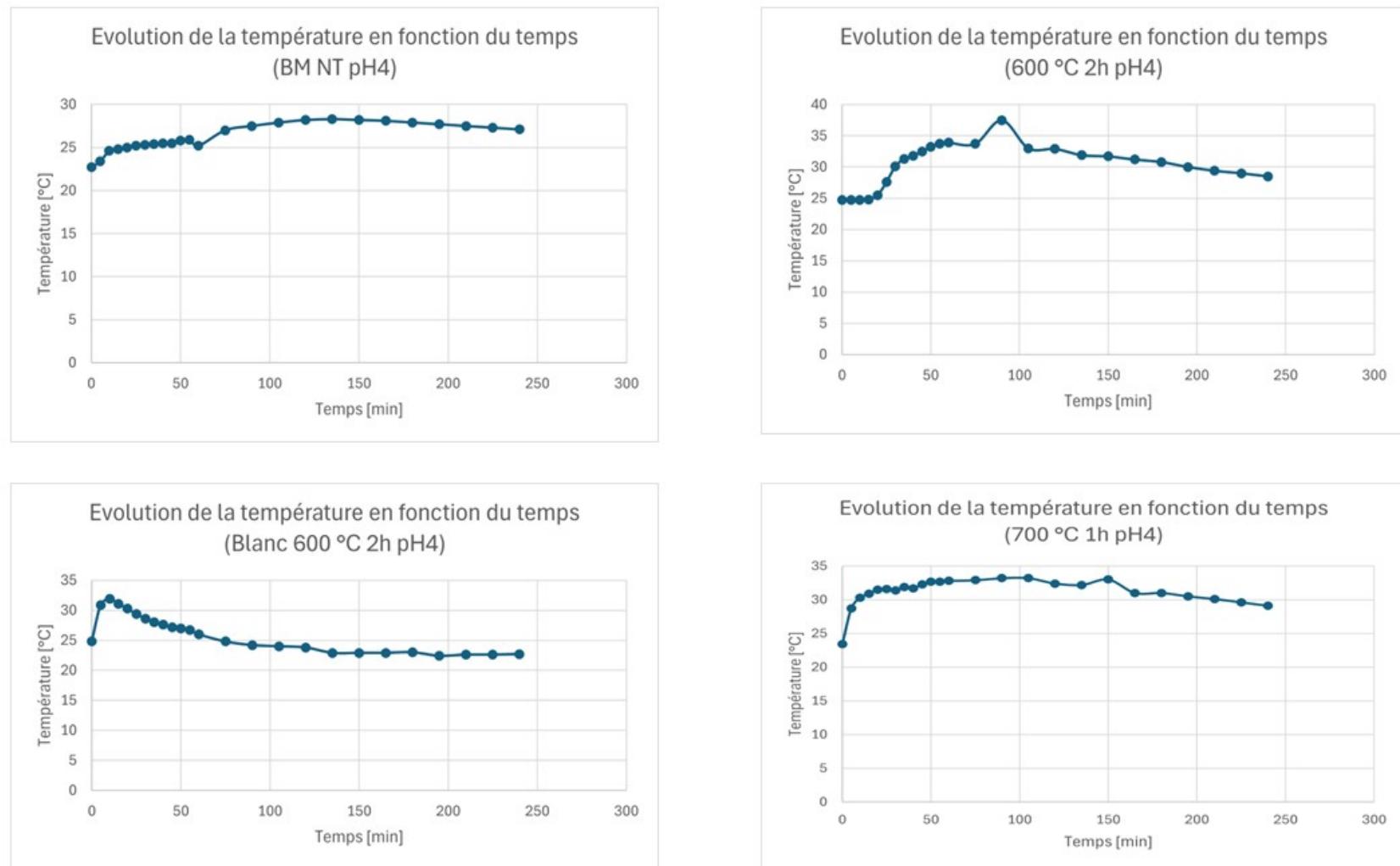


Figure 3.10 – Profils d'évolution de la température pour les black mass traitées thermiquement à pH 4

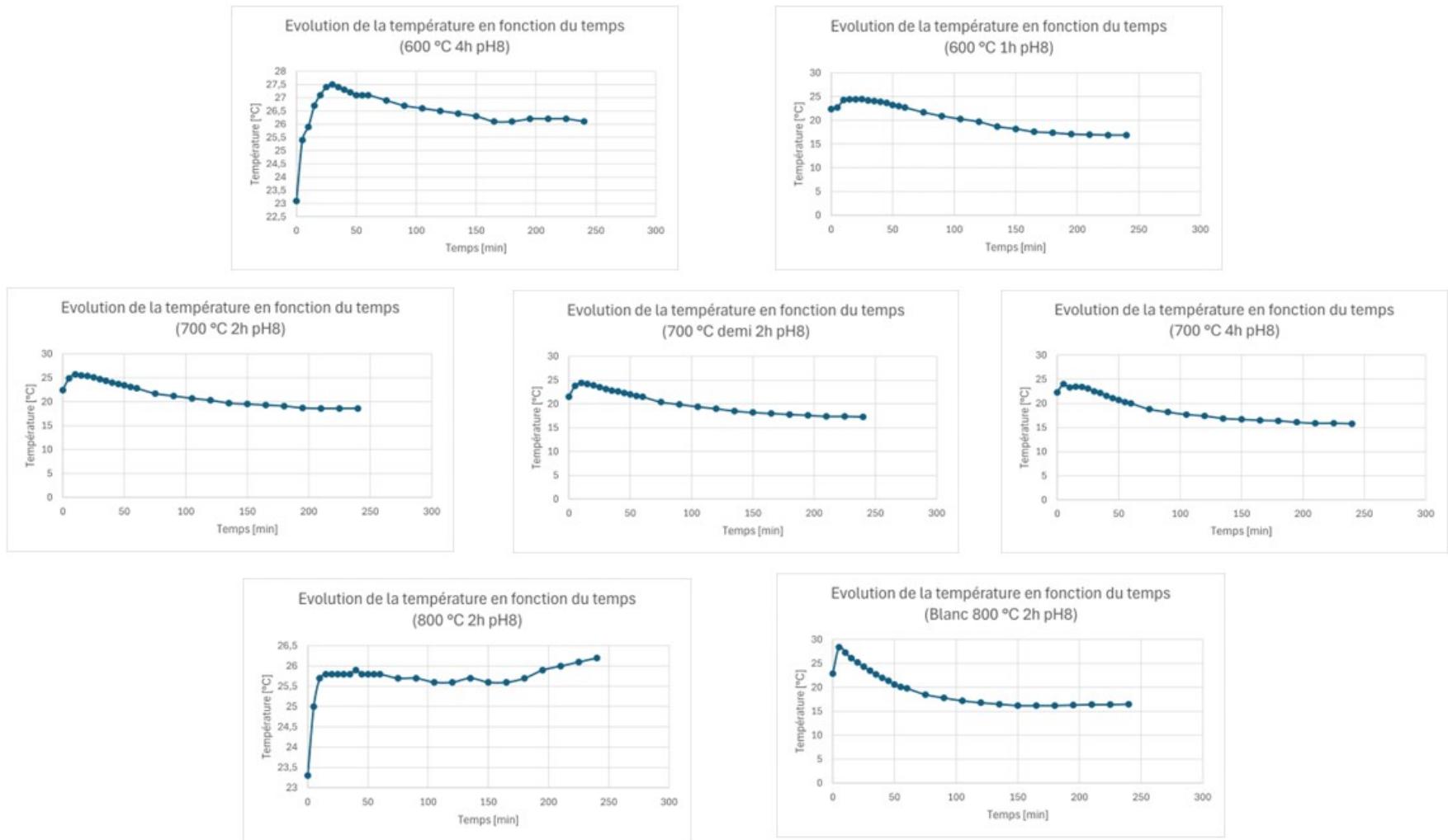


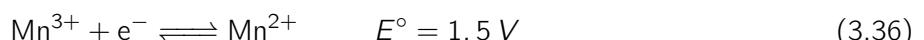
Figure 3.11 – Profils d'évolution de la température pour les black mass traitées thermiquement à pH 8

3.4.3 Profils d'évolution du potentiel redox

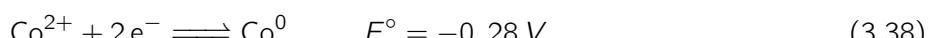
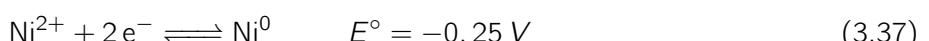
Les figures 3.12, 3.13 et 3.14 aux pages suivantes montrent qu'il y a une grande variabilité des profils du potentiel redox entre chaque test et à différents pH. En effet, lorsque le pH était mesuré à différents moments, la valeur du potentiel variait très rapidement. Cela peut s'expliquer par le fait que la black mass contient plusieurs métaux qui participent à des réactions redox avec des potentiels différents. Les réactions se passant dans le réacteur lors de la lixiviation peuvent également être très rapides, d'où le changement rapide de la valeur mesurée du potentiel redox. De manière générale, les profils du potentiel redox indiquent que le milieu est réducteur, car le potentiel mesuré est négatif. Cela se traduit par la présence d'espèces réductrices actives au sein du réacteur. Les mesures du potentiel redox indiquaient souvent des valeurs entre -400 et -300 mV. En regardant les diagrammes de Pourbaix (voir Annexe à la section 4.3.2) pour le nickel, le manganèse et le cobalt à ces valeurs, les espèces présentes en majorité sont le Ni^{2+} , Co^{2+} et Mn^{2+} à pH 1, 4 et 8. Cela suggère que le traitement thermique permet de réduire les métaux.

Cependant, il y a des exceptions. Lorsque la black mass n'a pas été traitée thermiquement, le potentiel redox est positif, indiquant un milieu oxydant. Cela signifie que le CO_2 est bien un agent réducteur dans le processus de traitement thermique. Néanmoins, les résultats montrent que lorsque la black mass a été traitée thermiquement à blanc, les potentiels redox étaient également négatifs. Par conséquent, il ne peut pas être affirmé que le CO_2 est plus réducteur que le N_2 dans ces conditions expérimentales.

Enfin, aux conditions de traitement thermique de 600 °C 4 h à pH 8 et de 800 °C 2 h à pH 1 et à pH 8, le potentiel redox indique la présence d'un milieu faiblement oxydant. En regardant les diagrammes de Pourbaix, les espèces présentes à pH 1 et 4 sont le Ni^{2+} , Co^{2+} et Mn^{2+} tandis qu'à pH 8, les espèces présentes sont le NiO , le Co^{2+} , le Co_3O_4 , le MnO_2 , le Mn_2O_3 et le Mn_3O_4 . Donc, à pH élevé, les conditions favorisent l'oxydation de certains métaux, conduisant à la formation d'oxydes stables. Alors qu'à pH plus faible, les métaux restent majoritairement sous forme ionique. Ce milieu faiblement oxydant peut également s'expliquer par le potentiel redox positif des couples en solution, ce qui indique un milieu oxydant. Les réactions sont les suivantes [76] :



À noter que la réaction d'oxydoréduction du nickel, du cobalt à la valence 2 et du lithium ont un potentiel redox négatif indiquant un milieu réducteur et s'écrit :



La réaction de lixiviation des métaux, à l'équation (3.12), montre que les métaux tels que le Ni^0 et le Co^0 s'oxydent, tandis que les protons H^+ se réduisent et servent d'oxydants. Cela pourrait aussi expliquer l'observation d'un potentiel d'oxydoréduction positif. Il y aurait alors une présence plus importante de phases métalliques dans une black mass traitée thermiquement à 600 °C 4 h à pH 8 et de 800 °C 2 h à pH 1 et à pH 8.

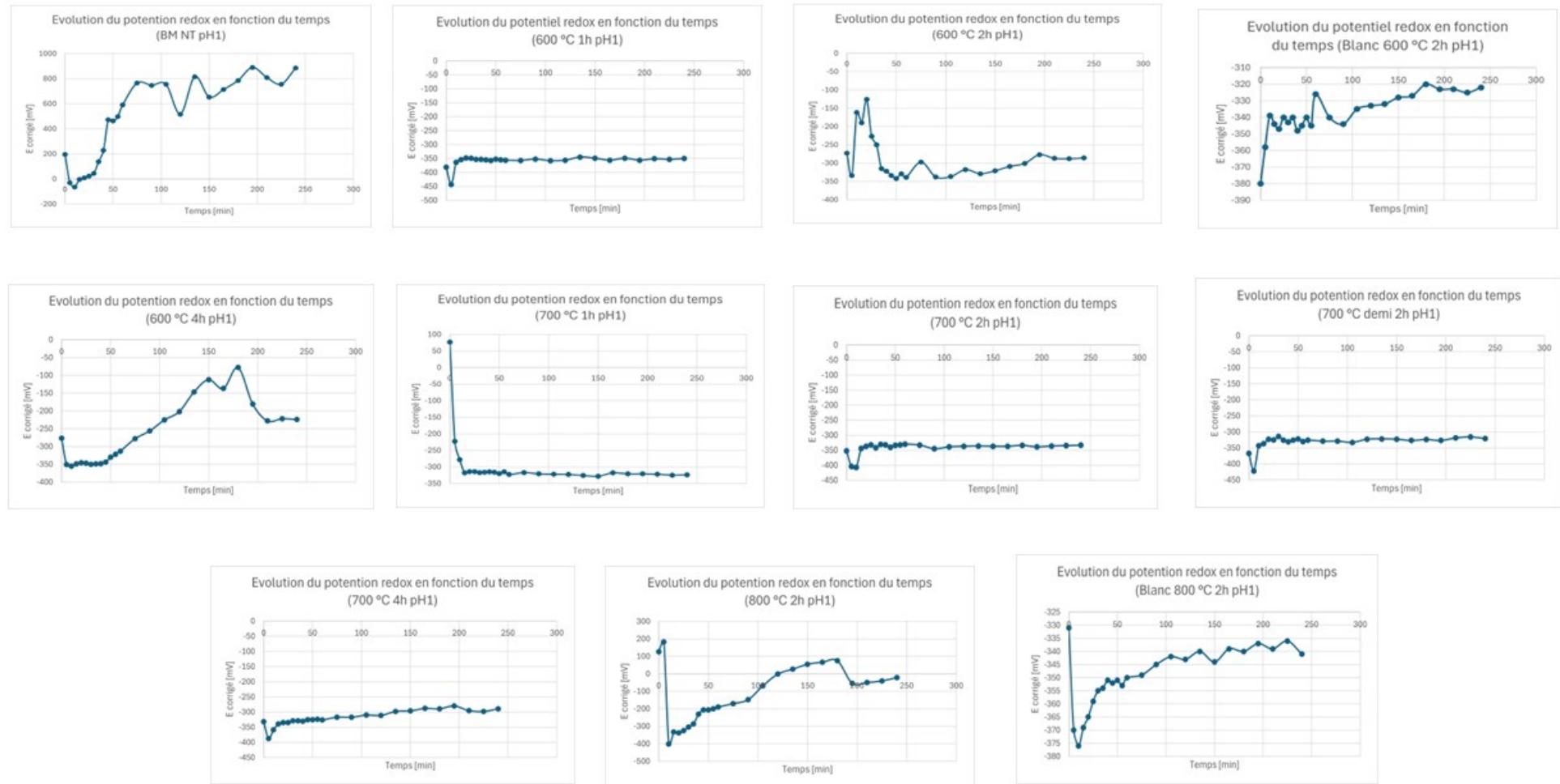


Figure 3.12 – Profils d'évolution du potentiel redox pour les black mass traitées thermiquement à pH 1

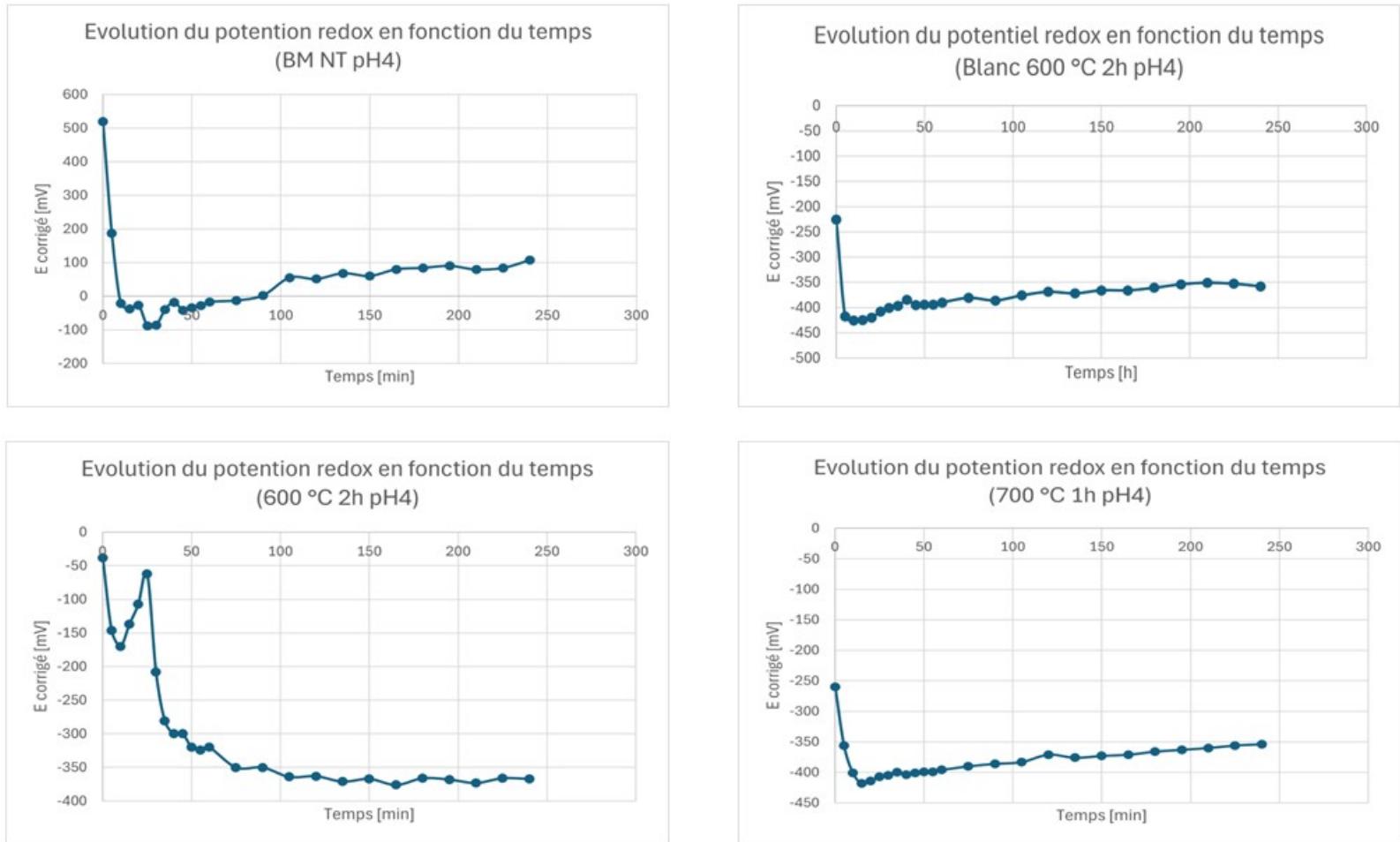


Figure 3.13 – Profils d'évolution du potentiel redox pour les black mass traitées thermiquement à pH 4

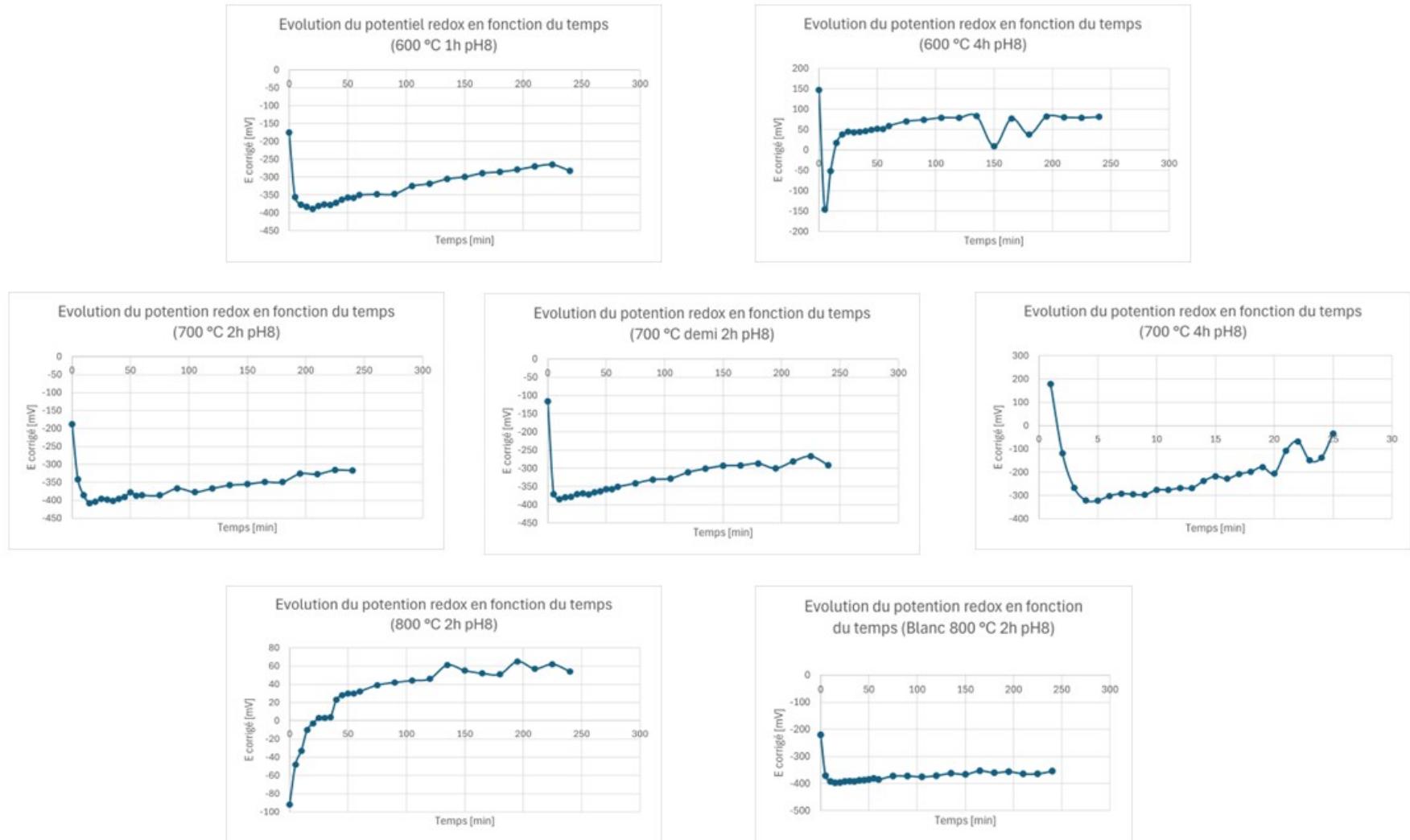


Figure 3.14 – Profils d'évolution du potentiel redox pour les black mass traitées thermiquement à pH 8

3.5 Rendements

3.5.1 Rendements globaux

La Figure 3.15 présente les rendements de lixiviation des métaux d'intérêt. Les résultats apparaissent sous forme d'une fourchette de résultats, car les calculs ont été réalisés par rapport à la quantité de black mass issues du traitement thermique à l'entrée et à la sortie du procédé hydrométallurgique avec les formules ci-dessous :

$$\text{Rendement entrée} = \frac{m_{\text{liquide sortie}}}{m_{\text{entrée}}} \quad (3.40)$$

$$\text{Rendement sortie} = \frac{m_{\text{liquide sortie}}}{m_{\text{sortie}}} \quad (3.41)$$

avec $m_{\text{liquide sortie}}$ (g), la masse de liquide totale de l'élément⁵, $m_{\text{entrée}}$ (g), la masse de l'élément en entrée du procédé hydrométallurgique et m_{sortie} (g), la masse totale de l'élément⁶.

Ainsi, la précision peut être calculée et de savoir si le bouclage est complet.

Les bilans métaux sont obtenus de manière à avoir la meilleure précision possible et donc un meilleur bilan métallurgique. Pour la détermination de l'aluminium, du cuivre et du fer par ICP, une PAF est nécessaire. En effet, ces métaux sont principalement contenus dans des particules relativement grossières, ce qui peut limiter leur mise en solution complète. La PAF permet de réduire la taille de ces particules et d'améliorer leur dispersion, limitant ainsi les phénomènes d'agglomération et favorisant la dissolution lors de l'analyse. Les valeurs issues de l'analyse ICP sans PAF ont été sélectionnées pour les éléments restants. Pour le bilan fluor, les choix étaient portés sur les valeurs issues de l'XRF, du laboratoire *SOCOR*, de celui du *CRM* ou de celui de *Bachelet*. De plus, pour établir les bilans métaux, des hypothèses simplificatrices ont dû être faites. Étant donné qu'aucune analyse sur la composition du produit issu du traitement thermique n'a été faite, il a été supposé que la masse des éléments en entrée du traitement thermique est la même que la masse des éléments en sortie du traitement thermique. Cette hypothèse implique que les pertes par volatilisation ou par transfert vers une phase à une autre lors du traitement sont négligeables. Si ce n'est pas le cas, les bilans métaux pourraient être affectés, entraînant des écarts entre les valeurs estimées et les valeurs réelles.

Pour estimer la précision du traitement thermique, la masse totale des éléments en sortie du procédé hydrométallurgique est supposée être identique à celle des éléments en entrée de ce procédé, alors une nouvelle composition des éléments dans la black mass est calculée. Cette nouvelle composition est supposée être celle en sortie du traitement thermique. Elle permet de déterminer la masse de chaque élément à cette étape. Cette masse est divisée par la masse des éléments en entrée du traitement thermique et la précision est ainsi déterminée. Les bilans globaux ont été construits de telle manière à ce que toute la quantité de black mass en début de traitement thermique et les gaz soient pris en compte.

Les valeurs des bilans métaux et globaux se trouvent en annexe à la section 4.4.1.

La Figure 3.15 montre qu'en absence de traitement thermique, les rendements en lithium sont plus élevés que ceux des métaux de transition : à pH 1, le lithium présente des valeurs comprises entre 80 % et 89 %, tandis que le nickel, le manganèse et le cobalt se situent autour de 44 % à 46 %. À pH 4, le lithium atteint des valeurs entre 25 % et 26 %, contre seulement 6 % à 7 % pour les métaux de transition.

5. comprend la masse de liquide de chaque échantillon filtré, la masse de la PLS et la masse de la WSH

6. comprend la masse de l'élément dans la masse du liquide en sortie et la masse de l'élément dans la masse résiduelle en sortie de la lixiviation

Le traitement thermique effectué à 600 °C 2 h à pH 1 apparaît comme la condition la plus favorable pour obtenir des rendements dépassant les 96 % pour tous les métaux d'intérêt, seulement, aucune sélectivité n'est observée. Cela montre aussi que faire un traitement thermique sur la black mass a bien un impact sur les taux de récupération. À 600 °C 1 h, les rendements à pH 8 sont du même ordre de grandeur qu'à 600 °C 4 h. Cependant, à pH 1, après une heure de traitement thermique, les taux de récupération du nickel et du cobalt sont faibles, puis sont maximum après deux heures, pour finalement, rechuter après quatre heures de traitement thermique. Cela pourrait indiquer qu'il y a un temps de traitement thermique optimal pour obtenir des rendements de métaux maximaux. Néanmoins, à ce même pH, les taux de récupération du lithium et du manganèse sont maximum lorsque la black mass a été traitée thermiquement à 600 °C.

À 700 °C, les rendements à pH 1 sont similaires pour le lithium et le manganèse, mais une diminution progressive des rendements du nickel et du cobalt suggère une formation de phases moins solubles, lorsque le temps de séjour dans le four augmente. Lorsque la black mass a été traitée thermiquement avec une plus petite épaisseur de lit, les rendements du nickel et du cobalt ont diminué.

À 800 °C, à l'instar de 700 °C, le lithium et le manganèse sont toujours lixivierés avec de bons rendements. Les taux de récupération du nickel et du cobalt à 800 °C 2 h sont semblables à ceux à 700 °C demi 2 h et à 700 °C 4 h.

Les essais réalisés à pH 4 montrent des rendements significativement plus faibles qu'à pH 1. De plus, aucune sélectivité n'est observée. En termes de sélectivité, la lixiviation à pH 8 permet une extraction préférentielle du lithium. Cependant, les rendements sont plutôt faibles ($\approx 50\%$). Lorsque la black mass a été traitée thermiquement à blanc, les performances de lixiviation sont inférieures comparées aux essais traités sous CO₂, ce qui témoigne du rôle positif de ce réactif gazeux pour récupérer les métaux d'intérêt.

NT	pH 1	pH 4	pH 8
Li	80 - 89 %	25 - 26 %	
Ni	46%	6 - 7 %	
Mn	44%	7%	
Co	44 - 45 %	6 - 7 %	

600 °C 1h	pH 1	pH 4	pH 8
Li	89%		55 - 56 %
Ni	19%		1%
Mn	95 - 99 %		3 - 4 %
Co	33%		1%

700 °C 1h	pH 1	pH 4	pH 8
Li	98 - 101 %	74 - 75 %	
Ni	66 - 70 %	27 - 30 %	
Mn	95 - 99 %	69%	
Co	83 - 86 %	47 - 49 %	

600 °C 2h	pH 1	pH 4	pH 8
Li	98 - 102 %	79 - 84 %	
Ni	96 - 97 %	38 - 53 %	
Mn	97 - 99 %	55 - 70 %	
Co	98 - 99 %	47 - 62 %	

700 °C 2h	pH 1	pH 4	pH 8
Li	98 - 112 %		56%
Ni	44 - 46 %		0%
Mn	99 - 108 %		1%
Co	49 - 50 %		0%

800 °C 2h	pH 1	pH 4	pH 8
Li	99%		53%
Ni	14 - 19 %		0%
Mn	96 - 99 %		3%
Co	16 - 21 %		0%

Blanc 600 °C 2h	pH 1	pH 4	pH 8
Li	95 - 98 %	68 - 71 %	
Ni	43 - 45 %	25 - 27 %	
Mn	99 - 101 %	78 - 80 %	
Co	57%	36 - 38%	

700 °C 2h 1/2	pH 1	pH 4	pH 8
Li	97 - 101 %		53 - 54 %
Ni	16%		0%
Mn	98 - 99 %		3%
Co	21%		0%

Blanc 800 °C 2h	pH 1	pH 4	pH 8
Li	99 - 101 %		44 - 47 %
Ni	10%		0%
Mn	97 - 98 %		15 - 17 %
Co	12%		0%

600 °C 4h	pH 1	pH 4	pH 8
Li	92 - 94 %		55 - 58 %
Ni	36 - 39 %		3%
Mn	93 - 98 %		8%
Co	50 - 54 %		4 - 5 %

700 °C 4h	pH 1	pH 4	pH 8
Li	93 - 95 %		45 - 48 %
Ni	10 - 11 %		0%
Mn	96 - 100 %		3%
Co	15 - 14 %		0%

Figure 3.15 – Résumé des rendements des métaux valorisables

3.5.2 Cinétique des rendements

Les figures 3.16, 3.17 et 3.18 montrent les profils d'évolution de la concentration de chaque élément au cours des lixiviations, où une prise d'échantillons est effectuée à chaque heure.

De manière générale, à pH 1, les valeurs des concentrations de chaque élément semblent rester stables ou varier faiblement après des temps de lixiviation d'une, deux, trois ou quatre heures. Les réactions de lixiviation à pH 1 sont terminées après une heure. Le pH est stabilisé et il n'y a plus besoin d'ajouter de l'acide concentré. De même, les concentrations ne varient plus dans le temps (sans ajout d'acide). Pour l'expérience où l'échantillon est traité thermiquement à 700 °C 4 h, les concentrations diminuent après la troisième heure. En effet, lors de cette lixiviation, trop de H₂SO₄ concentré a été ajouté d'un coup, ce qui a fait chuter le pH. Pour faire remonter ce pH, 300 mL d'eau déionisée ont été ajoutées après trois heures d'expérience, ce qui explique pourquoi une plus faible concentration des éléments est observée. Par rapport à la sélectivité à ce même pH, lorsque la matière n'a pas été traitée thermiquement, aucune sélectivité pour les métaux valorisables n'est distinguée. Pour la matière traitée thermiquement à 600 °C 2 h, la réaction de lixiviation fait passer en solution sélectivement les métaux de transition (Ni, Co et Mn), tandis que lorsque la black mass a été traitée thermiquement aux conditions suivantes : 600 °C 1 h, 600 °C 4 h, 700 °C 2 h, 700 °C 4 h, 800 °C 2 h, Blanc 600 °C 2 h et Blanc 800 °C 2 h, une plus grande concentration de manganèse est observée en solution, ce qui indique que la réaction de lixiviation fait passer en solution sélectivement le manganèse par rapport aux autres métaux valorisables.

À pH 4, une toute autre tendance est observée. En effet, une augmentation des concentrations en fonction du temps de lixiviation est observée, sans qu'il y ait de stabilisation du pH. Ceci indique que la réaction n'est pas encore achevée. En dehors du test où la black mass n'a pas été traitée thermiquement, la concentration de lithium est stabilisée après une heure de réaction et donc tout le lithium est passé en solution.

À pH 8, la concentration en lithium est nettement supérieure par rapport aux concentrations des autres éléments, ce qui montre que la réaction de lixiviation permet de faire passer sélectivement du lithium dans la PLS par rapport aux métaux valorisables. Il est normal d'observer cette tendance, puisque dans la littérature, il est rapporté que le lithium est facilement soluble dans l'eau, pH 8 étant proche du pH de l'eau. Toutefois, lorsque la black mass a été traitée thermiquement à Blanc 800 °C 2 h et lixiée à pH 8, des concentrations importantes de manganèse apparaissent. Cela peut s'expliquer par le fait que, sous atmosphère CO₂, la black mass réagit avec le CO₂ pour former des carbonates qui sont insolubles dans l'eau, excepté le carbonate de lithium, qui est facilement soluble dans l'eau. Il faudrait une plus grande quantité d'acide sulfurique concentré pour solubiliser les carbonates. Sous atmosphère azotée, le MnO₂ contenu dans la black mass avant traitement thermique peut se réduire en Mn₂O₃, en Mn₃O₄, en MnO ou en Mn²⁺. De manière générale, ces oxydes ne sont pas solubles dans l'eau, sauf le Mn²⁺ qui est soluble. Cependant, pendant l'expérience de lixiviation, de l'acide H₂SO₄ concentré a été ajouté, ce qui a entraîné la solubilisation du manganèse qui était alors sous forme de sulfate. Donc, à ces conditions sous atmosphère azotée, lors de la lixiviation, l'ajout de H₂SO₄ aurait permis de former du MnSO₄ soluble.

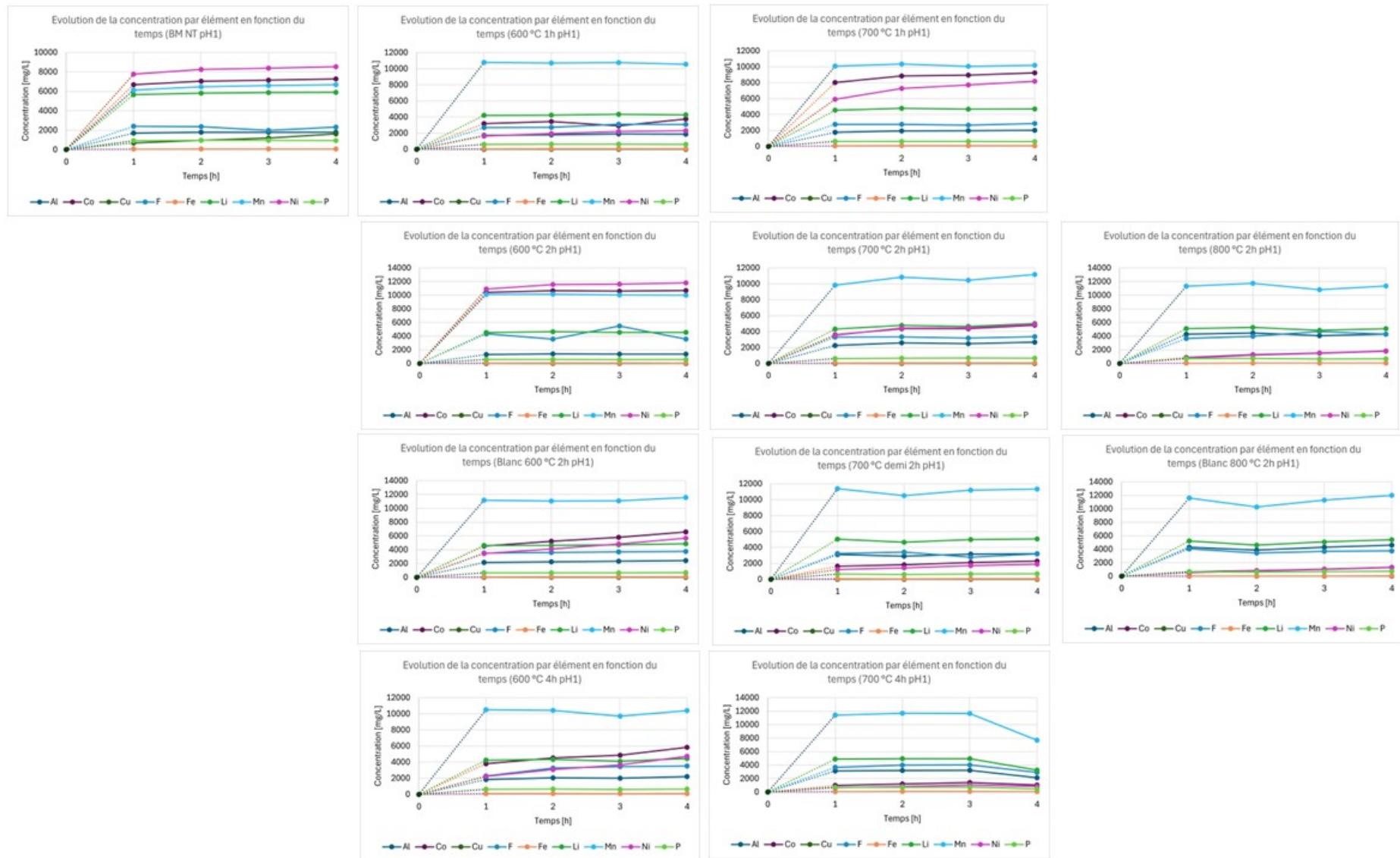


Figure 3.16 – Profils d'évolution de la concentration des éléments pour les black mass traitées thermiquement à pH 1

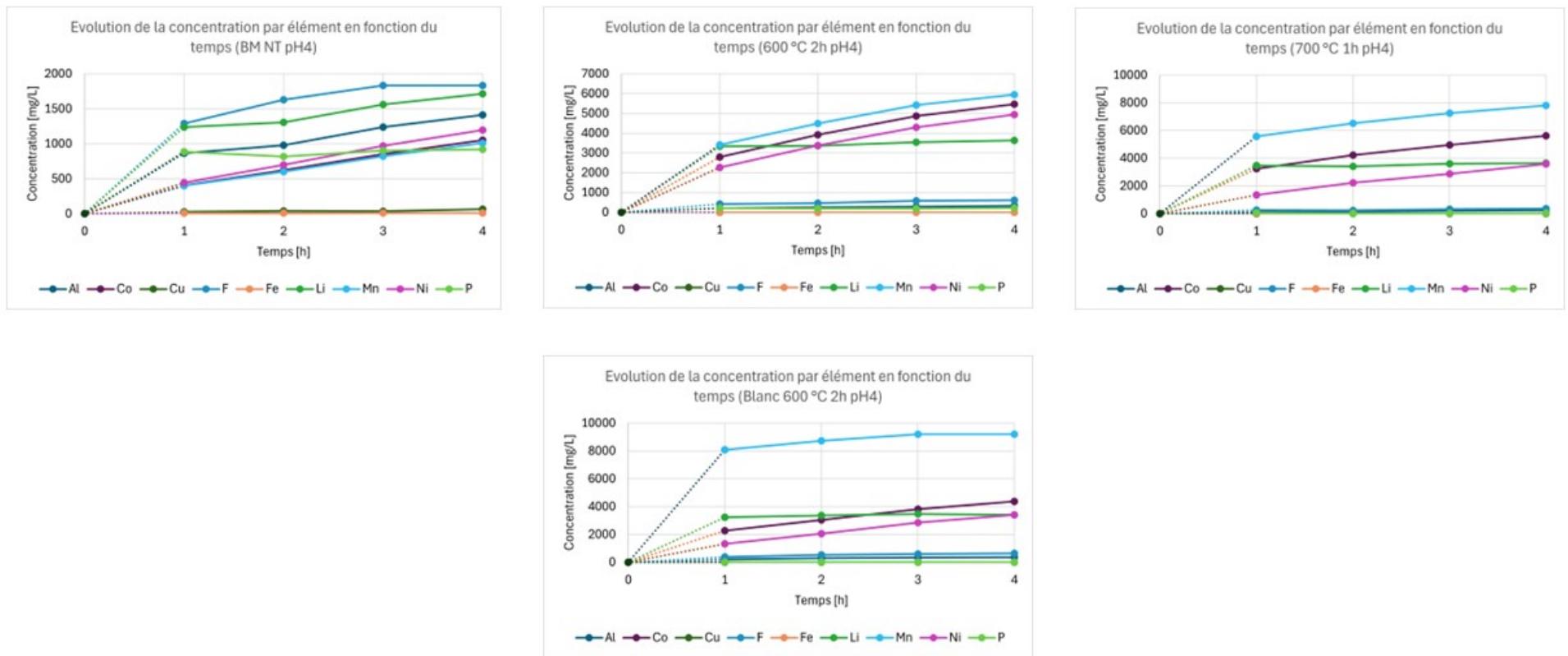


Figure 3.17 – Profils d'évolution de la concentration des éléments pour les black mass traitées thermiquement à pH 4

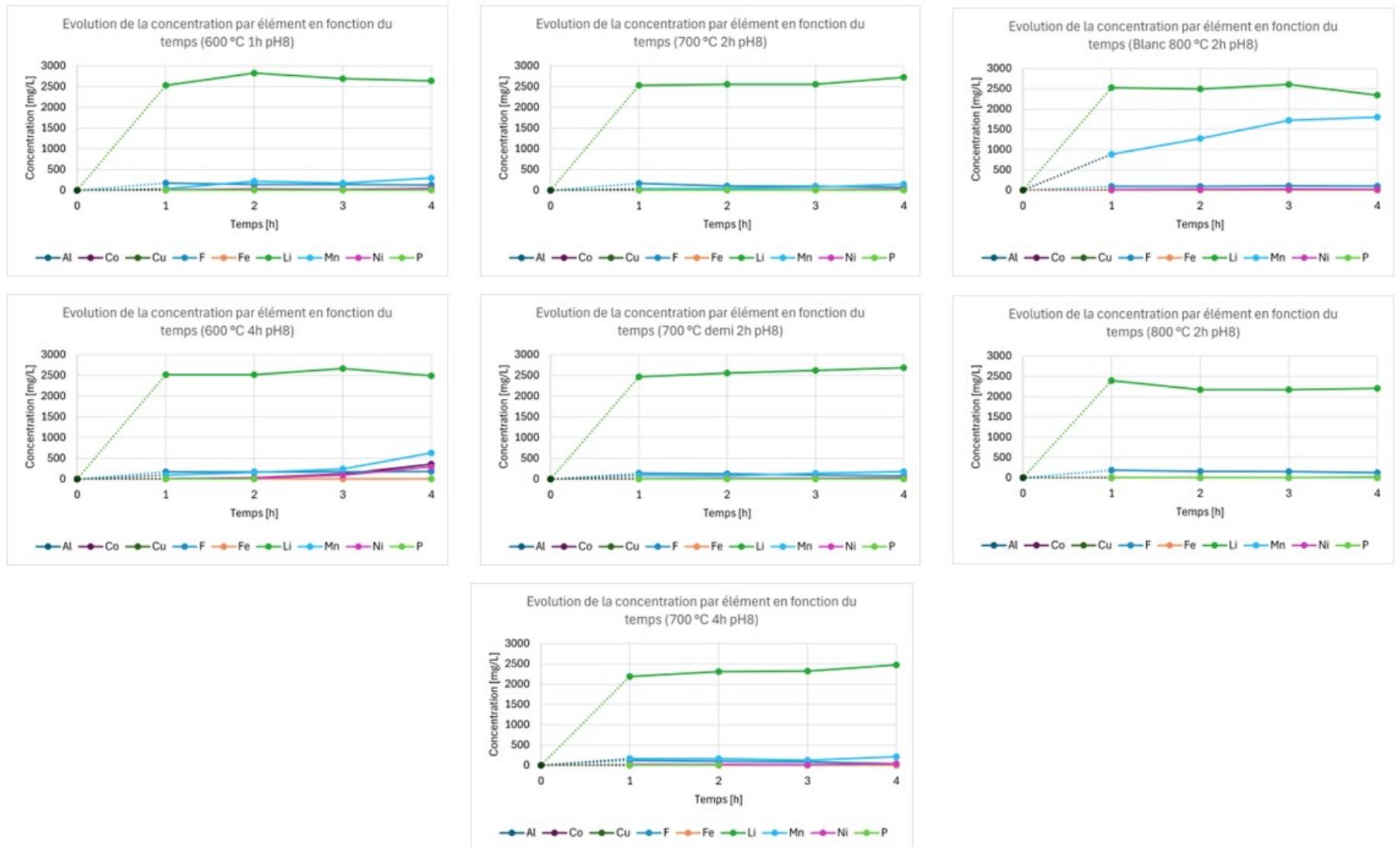


Figure 3.18 – Profils d'évolution de la concentration des éléments pour les black mass traitées thermiquement à pH 8

Les figures 3.22, 3.23 et 3.24 aux pages suivantes présentent les rendements relatifs au lithium, au nickel, au manganèse et au cobalt à chaque heure et pour chaque lixiviation. De manière générale, la variation des rendements ne varie que de très peu d'heure en heure. Les rendements de tous les éléments en format de tableaux se trouvent dans l'annexe à la section 4.4.2. Arbitrairement, les rendements sont calculés par rapport à la quantité de black mass à l'entrée du procédé hydrométallurgique. Les rendements de chaque élément sont calculés de la manière suivante :⁷

$$\text{Rendement (1 h)} = \frac{C_{n1h} \cdot 10^{-3} \cdot (V_{\text{lixi. entrée}} + V_{H_2SO_4 \text{ aj. pdt 1h}} - V_{\text{évap. ap. 1h}}) \cdot 10^{-3}}{m_{\text{entrée}}} \quad (3.42)$$

$$\text{Rendement (2 h)} = \frac{C_{n2h} \cdot 10^{-3} \cdot (V_{\text{lixi. entrée}} + V_{H_2SO_4 \text{ aj. pdt 2h}} - V_{\text{évap. ap. 2h}} - V_{\text{éch. ap. 1h}}) \cdot 10^{-3}}{m_{\text{entrée}}} \quad (3.43)$$

$$\text{Rendement (3 h)} = \frac{C_{n3h} \cdot 10^{-3} \cdot (V_{\text{lixi. entrée}} + V_{H_2SO_4 \text{ aj. pdt 3h}} - V_{\text{évap. ap. 3h}} - V_{\text{éch. ap. 2h}} - V_{\text{éch. ap. 1h}}) \cdot 10^{-3}}{m_{\text{entrée}}} \quad (3.44)$$

$$\text{Rendement (4 h)} = \frac{m_{\text{liquide sortie}}}{m_{\text{entrée}}} \quad (3.45)$$

avec

$$V_{\text{évap. ap. 1h}} = \frac{V_{\text{lixi. entrée}} - V_{\text{PLS}} - V_{\text{humidité gâteau}}}{4} \quad (3.46)$$

$$V_{\text{évap. ap. 2h}} = \frac{V_{\text{lixi. entrée}} - V_{\text{PLS}} - V_{\text{humidité gâteau}}}{4} \cdot 2 \quad (3.47)$$

$$V_{\text{évap. ap. 3h}} = \frac{V_{\text{lixi. entrée}} - V_{\text{PLS}} - V_{\text{humidité gâteau}}}{4} \cdot 3 \quad (3.48)$$

C_{nXh} (mg/L) est la concentration de l'élément n après X heures, $V_{\text{lixi. entrée}}$ (mL) est le volume de solution en entrée du procédé hydrométallurgique, $V_{H_2SO_4 \text{ aj. pdt } Xh}$ (mL) est le volume d'acide sulfurique ajouté pendant X heures, $V_{\text{évap. ap. } Xh}$ (mL) est le volume évaporé après X heures, $m_{\text{liquide sortie}}$ (g) est la masse de liquide totale de l'élément⁸, $m_{\text{entrée}}$ (g) est la masse de l'élément en entrée du procédé hydrométallurgique, $V_{\text{éch. ap. } Xh}$ (mL) est le volume d'échantillon filtré après X heures, V_{PLS} (mL) est le volume de la pregnant leach solution et $V_{\text{humidité gâteau}}$ (mL) est le volume d'eau évaporée du solide résiduel en sortie de la lixiviation.

Les rendements après quatre heures de lixiviation à pH 1 se présentent de la manière suivante :

7. lixi. = lixiviation, aj. pdt = ajouté pendant, évap. ap. = évaporation après, éch. ap. = échantillon après

8. comprend la masse de liquide de chaque échantillon filtré, la masse de la PLS et la masse de la WSH

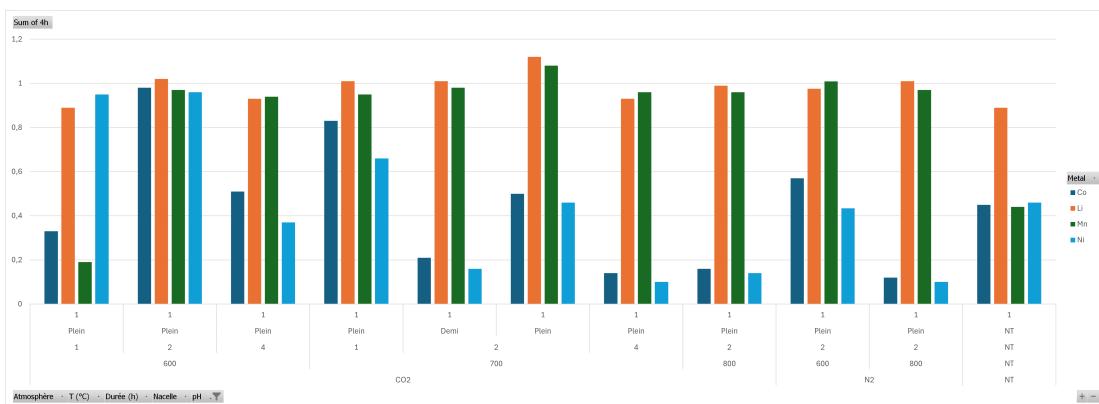


Figure 3.19 – Rendement des métaux d'intérêt à pH 1

À pH 1, lorsque la black mass n'a pas été traitée thermiquement, les rendements sont faibles ($\approx 40\%$), excepté pour le lithium qui a des rendements par heure de presque 90 %. Cela montre le besoin d'un réducteur et donc d'un traitement thermique. C'est à 600 °C 2 h que les rendements des métaux valorisables sont les meilleurs. Cependant, aucune sélectivité n'est observée. Le test à blanc dans ces mêmes conditions montre des rendements beaucoup plus faibles pour le nickel et le cobalt, ce qui indique que le CO₂ impacte la récupération des métaux de transition. Dans les autres conditions, presque tous les rendements par rapport au lithium et au manganèse sont maximaux, tandis que les rendements de récupération du nickel et du cobalt ne sont pas optimaux. Pour ces deux métaux, leurs rendements sont maximaux à 700 °C 1 h, puis diminuent avec l'augmentation du temps de séjour et de la température. L'épaisseur de lit à ce pH a une influence sur le nickel et le cobalt, car ici, les rendements sont plus faibles. Pour le test à 800 °C 2 h et celui à Blanc 800 °C 2 h, les taux de récupération sont quasi les mêmes. Cela amène à dire qu'à partir d'une certaine température, l'atmosphère du traitement thermique a une influence limitée sur la lixiviation à pH 1.⁹ Les rendements des métaux d'intérêt varient très peu d'heure en heure. Cela s'explique par le fait que, comme il n'y a plus d'acide concentré qui est ajouté après la première heure d'expérience, il n'y a plus de protons H⁺ qui réagissent avec les espèces en solution et donc la concentration des éléments ne varie pas.

Les rendements après quatre heures de lixiviation à pH 4 se présentent de la manière suivante :

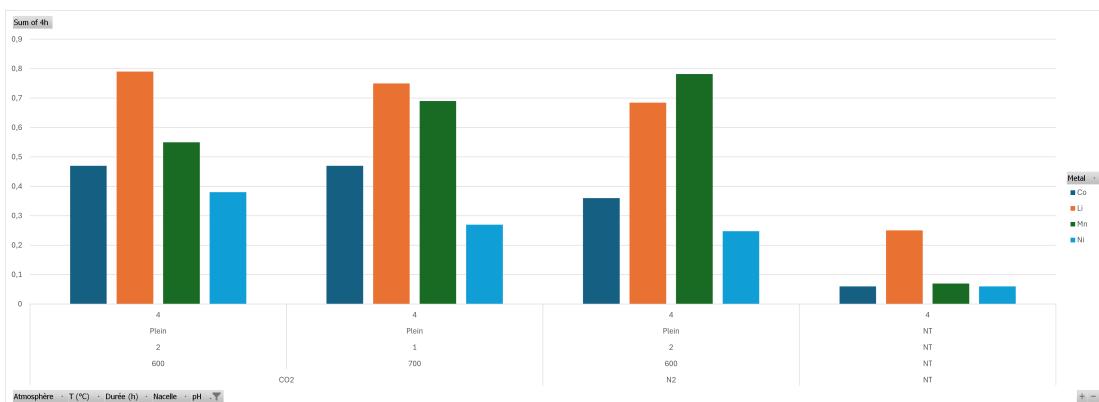


Figure 3.20 – Rendement des métaux d'intérêt à pH 4

À pH 4, lorsque la black n'a pas été traitée thermiquement, les rendements sont faibles : moins de 10 %

9. À noter que certains rendements sont au-dessus de 100 % en raison des erreurs de précisions de mesure, ou des pertes de la matière.

pour le nickel, le manganèse et le cobalt et entre 19 et 25 % pour le lithium. Dans les autres conditions de traitement thermique à ce pH, les taux de récupération des métaux sont plus élevés, ce qui montre que le traitement thermique a bien un impact sur le procédé hydrométallurgique. Ces taux de récupération sont plus élevés pour le lithium et le manganèse que pour le nickel et le cobalt. Les rendements du lithium et du manganèse n'augmentent pas avec la température (de 600 °C à 700 °C) et restent quasiment dans la même gamme de valeur, contrairement à ceux du nickel et du cobalt. À Blanc 600 °C 2 h, les taux de récupération du lithium et du manganèse sont les meilleurs. De manière générale, les rendements à pH 4 sont moins bons qu'à pH 1.

Les rendements après quatre heures de lixiviation à pH 8 se présentent de la manière suivante :

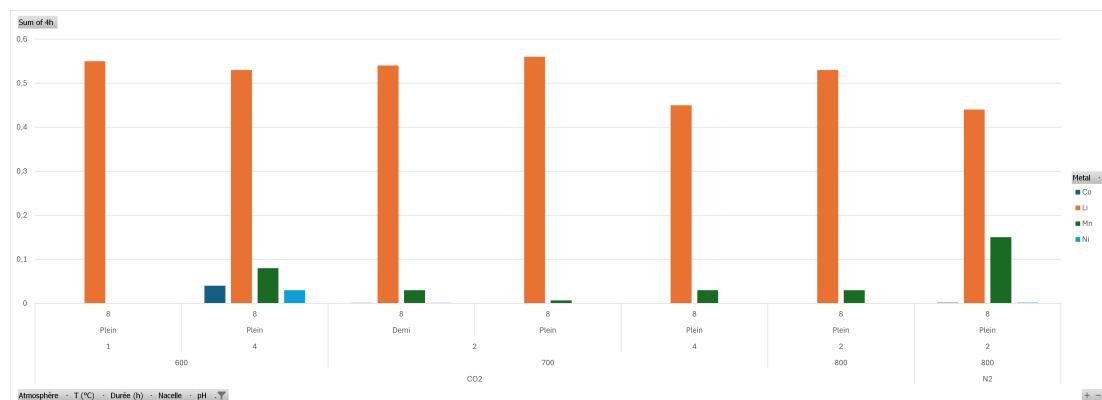


Figure 3.21 – Rendement des métaux d'intérêt à pH 8

À pH 8, la méthode de lixiviation est sélective uniquement pour le lithium. Cependant, les rendements sont mauvais, seulement la moitié du lithium passe en solution (entre 44 et 58 %), l'autre moitié reste dans la black mass. Il aurait été intéressant de lixivier la black mass non traitée thermiquement à pH 8 pour confirmer l'influence du traitement thermique sur le procédé hydrométallurgique. À Blanc 800 °C 2 h, le taux de récupération du manganèse augmente d'une dizaine de pourcents comparé à la black mass traitée thermiquement sous atmosphère CO₂ à 800 °C. Cela peut être dû au fait qu'à ces conditions de traitement thermique, la black mass a subi une transformation de manière à former du Mn²⁺, ou bien que, pendant la lixiviation, les oxydes de manganèse, au contact de l'acide sulfurique concentré, aient formé des sulfates de manganèse solubles.

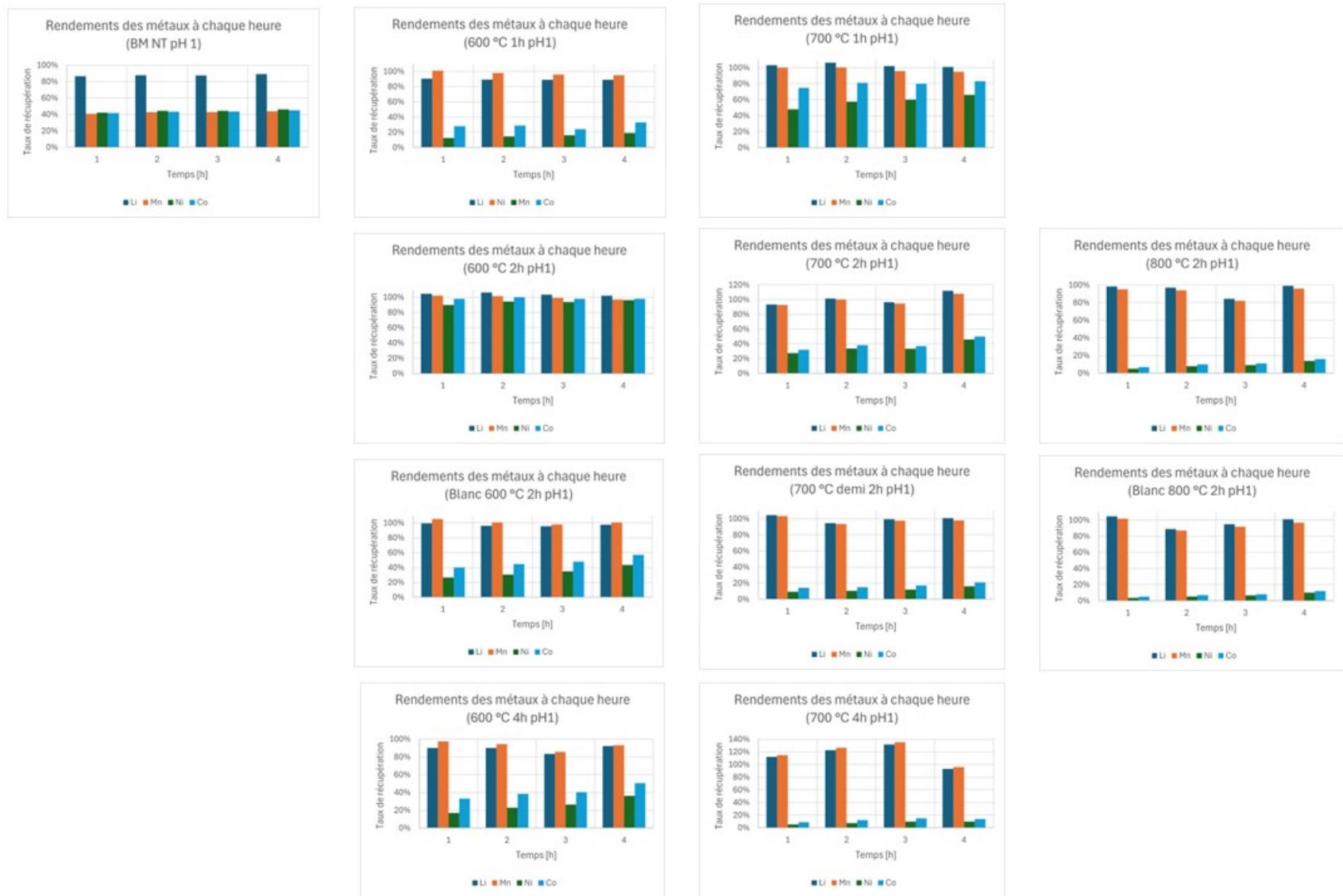


Figure 3.22 – Profils d'évolution des rendements des métaux valorisables pour les black mass traitées thermiquement à pH 1

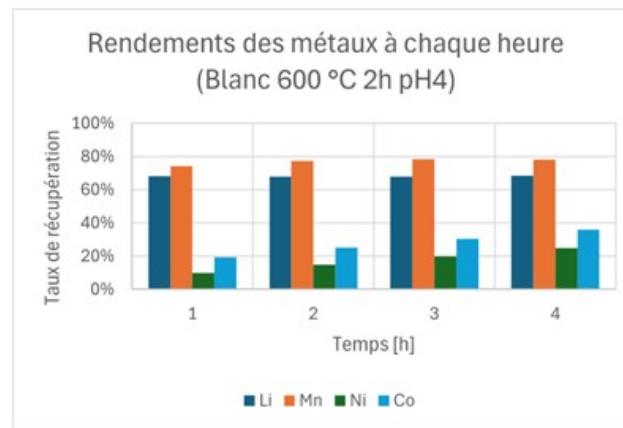
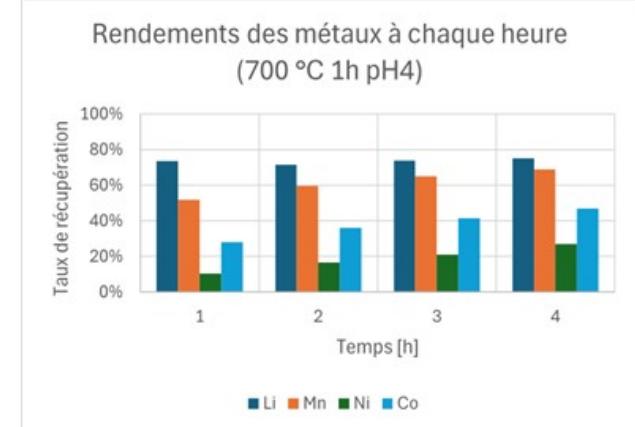
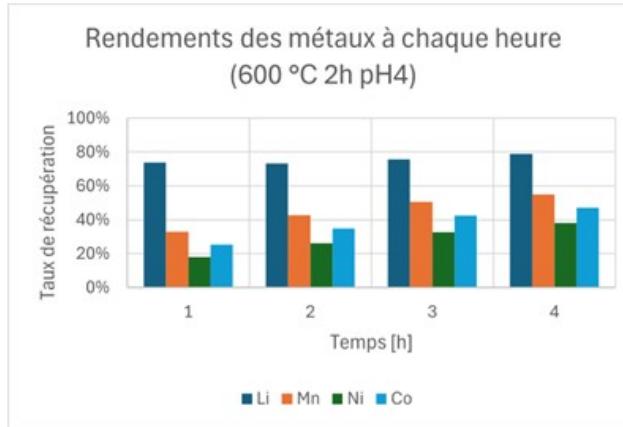
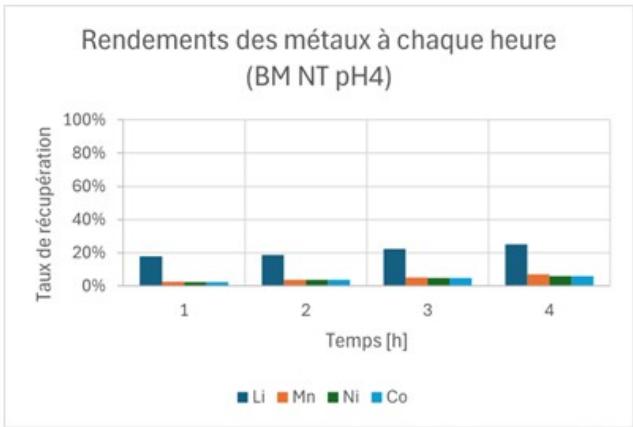


Figure 3.23 – Profils d'évolution des rendements des métaux valorisables pour les black mass traitées thermiquement à pH 4

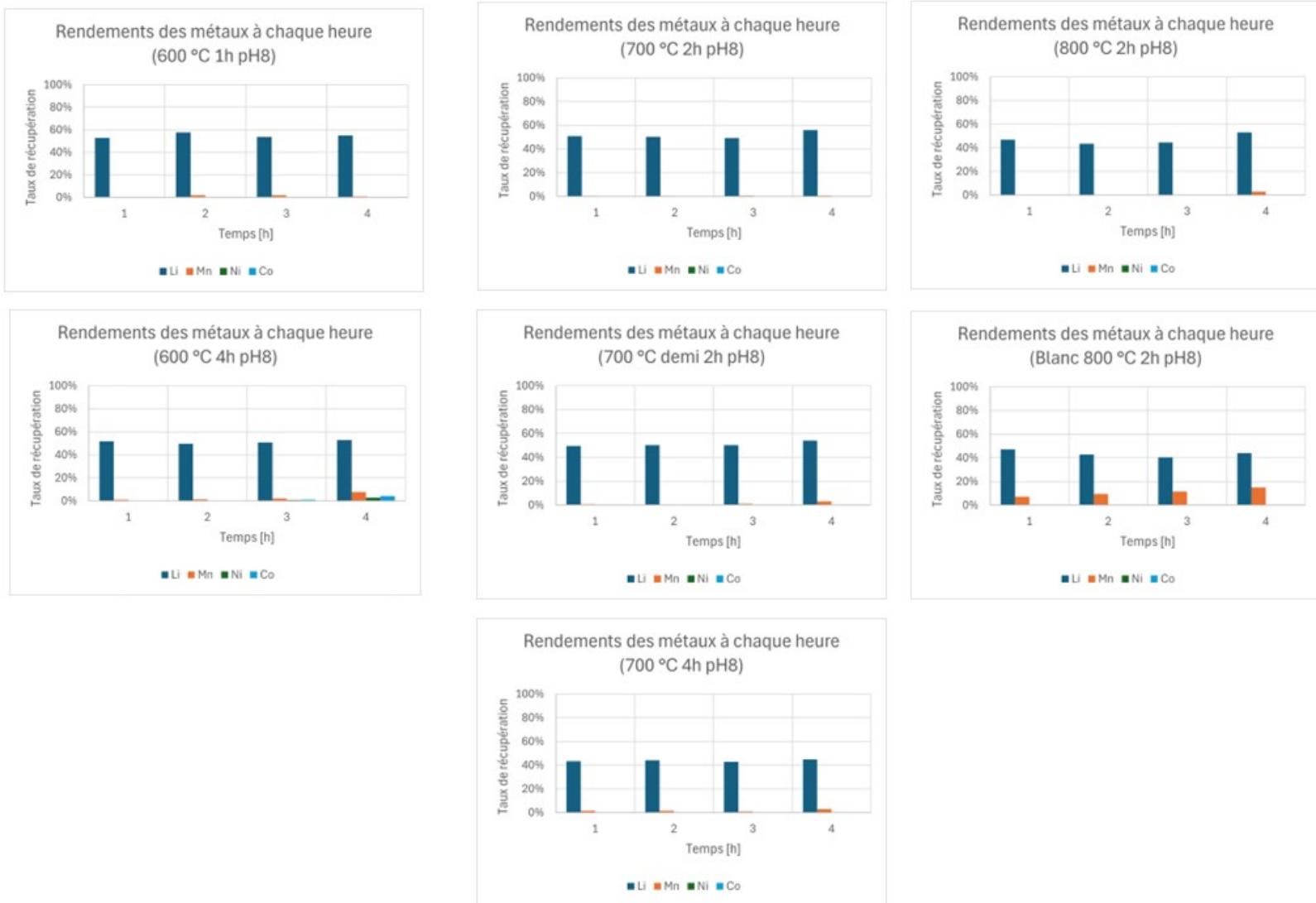


Figure 3.24 – Profils d'évolution des rendements des métaux valorisables pour les black mass traitées thermiquement à pH 8

3.5.3 Conclusion de l'analyse des rendements

En conclusion, les rendements du lithium et du manganèse sont nettement supérieurs à ceux du nickel et du cobalt. Pour ces deux derniers, les taux de récupération diminuent lorsque la température augmente. Le lithium, présent principalement sous forme de carbonate, est facilement soluble dans l'eau et peut aussi réagir avec l'acide sulfurique concentré pour former du sulfate de lithium, qui se lixivie facilement. Le manganèse, quant à lui, est réduit en ion Mn^{2+} , forme soluble et donc facilement récupérable.

Les conditions optimales pour maximiser les rendements de tous les métaux valorisables sont atteintes à 600 °C 2 h, avec un pH de 1. À ce pH, le lithium et le manganèse atteignent leurs meilleurs taux de récupération, sauf dans le cas de la black mass non traitée, ce qui montre l'impact positif du traitement thermique.

Lorsque le pH augmente, la concentration en protons H^+ diminue, ce qui entraîne une dissolution incomplète. Ainsi, à pH 4, les rendements métalliques sont nettement plus faibles qu'à pH 1 et aucune sélectivité n'est observée. À pH 8, seul le lithium reste soluble et peut être récupéré, mais avec des rendements plus modestes, de l'ordre de 50 %. Dans ce cas, la meilleure condition de traitement thermique correspond à 700 °C 2 h.

Concernant le nickel et le cobalt, leur dissolution nécessite leur réduction en Ni^{2+} et Co^{2+} . Il est probable que ces métaux ne soient pas totalement réduits à l'état 2+, formant alors des oxydes peu solubles. Une autre hypothèse est qu'ils s'associent à d'autres métaux de la black mass pour former des alliages insolubles lors de la lixiviation.

Finalement, lorsque la black mass a été traitée thermiquement à blanc, les essais traités sous CO_2 ont un rôle positif concernant la récupération des métaux valorisables.

3.6 Analyse au SEM

Dans le cadre de ce travail, l'analyse au SEM permet de voir si le nickel, le manganèse et le cobalt sont sous forme d'oxydes ou sous forme métallique. Cette analyse permet aussi de comprendre les transformations physiques et chimiques subies par les matériaux de batterie, les mécanismes de réaction à l'échelle microscopique, l'efficacité des processus de séparation et la pureté des produits obtenus, en plus de quantifier les éléments présents. Le lithium, sous forme de carbonate, ne se voit pas sur les analyses SEM, alors que sur les échantillons, des petits trous foncés étaient visibles. Cela pourrait provenir du fait qu'il y ait eu un arrachement des particules, (du lithium, mais aussi d'autres métaux) à cause du polissage de la résine. Les petits trous pourraient aussi provenir de la dissolution du carbonate de lithium. Le graphite était aussi présent dans tous les échantillons, car il ne se dégrade pas pendant le traitement thermique. Il est aussi présent dans la résine utilisée.

3.6.1 Black mass non-traitée

La Figure 3.25 à la page suivante montre la black mass non traitée thermiquement au SEM avec un zoom sur les oxydes métalliques. Le tableau des spectres de cette figure est le suivant :

Spectrum	O	Al	Mn	Co	Ni	Cu
1						100
2		100				
3	25,83		20,21	28,09	25,87	
4	25,32		22,21	26,85	25,62	
5	26,57		21,9	26,62	24,9	
6	25,45		23,3	25,84	25,4	

Tableau 3.6 – Tableau des spectres de la black mass non traitée thermiquement

La black mass non traitée thermiquement possède trois parties distinctes comme le montre la Figure 3.25. Les spectres 1 et 2 montrent de l'aluminium et du cuivre purs, tandis que les autres spectres montrent des oxydes métalliques de nickel, de manganèse et de cobalt dans des proportions plus ou moins égales. En outre, puisqu'il n'y a pas eu de traitement thermique, aucune formation de métaux n'est observée. D'ailleurs, cela explique pourquoi à pH 1 et à pH 4 ces métaux de transition se lixivient avec des rendements presque égaux. Le diagramme d'Ellingham indique aussi qu'à température ambiante, les oxydes métalliques sont plus stables que leurs formes métalliques en présence d'oxygène (O_2) [78]. Ainsi, lors de la lixiviation, le cuivre métallique reste pratiquement insoluble, tandis que les oxydes se dissolvent plus facilement.

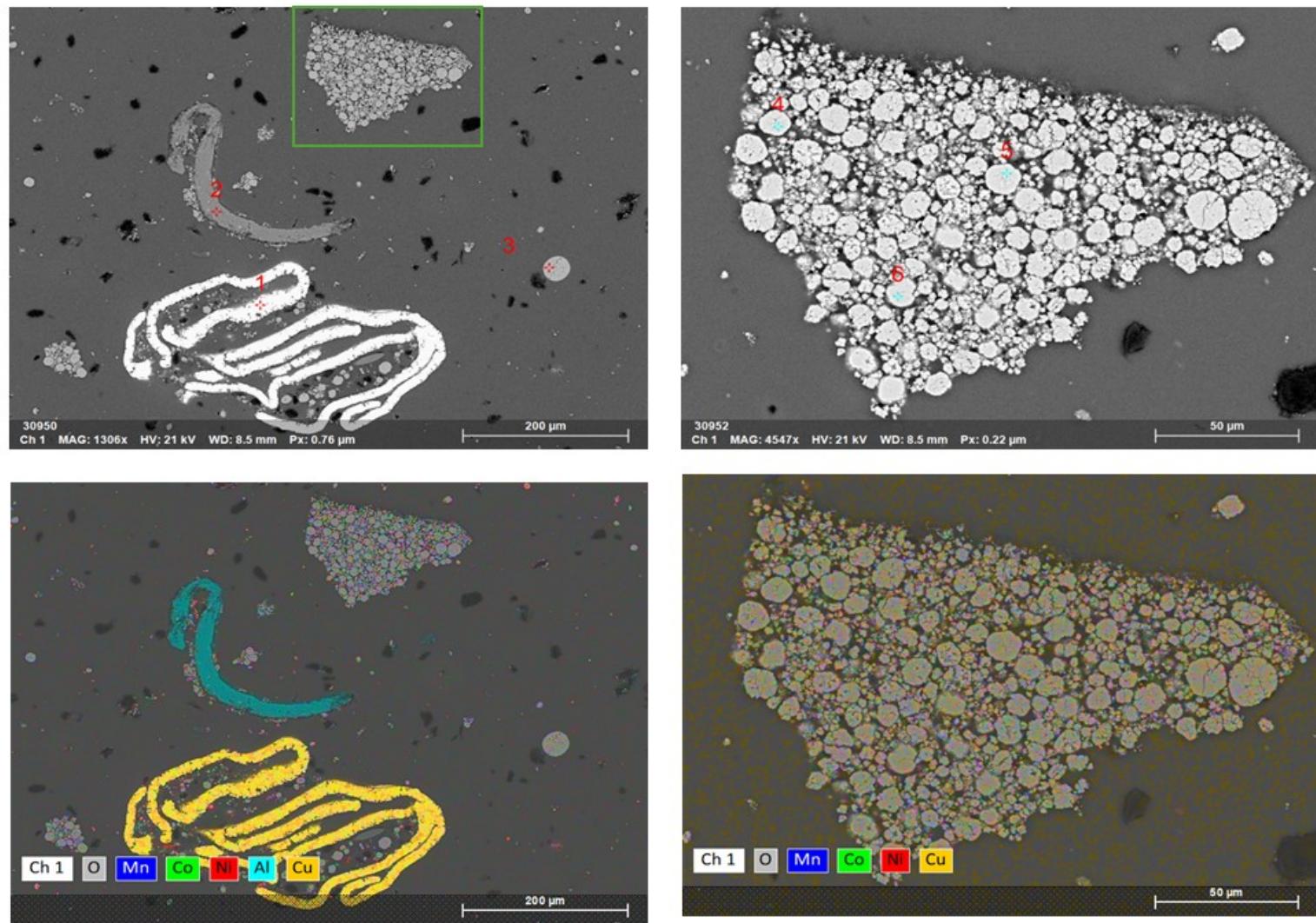


Figure 3.25 – Analyses au SEM de la black mass non traitée thermiquement

3.6.2 600 °C 2 h

La Figure 3.26 à la page suivante montre la black mass traitée thermiquement à 600 °C 2 h au SEM. Le tableau des spectres de cette figure est le suivant :

Spectrum	O	Al	Mn	Co	Ni	Cu
1						100
2	16		15,46	12,79	52,79	2,96
3	21,03		22,68	28,28	26,77	1,25
4	31,45	68,55				
5	46,27	53,73				
6						100
7	5,89		22,21	18,16	41,31	12,43
8	4,94		5,68	13,1	72,1	4,21
9	10,2		6,74	12,9	67,3	2,86
10	15,9		22,7	13,8	46,6	0,97

Tableau 3.7 – Tableau des spectres de la black mass traitée thermiquement à 600 °C 2 h

Plusieurs phases sont présentes à ces conditions de traitement thermique. Tout d'abord, du cuivre pur apparaît, ce qui indique qu'il n'a pas fondu (spectres 1 et 6). Ensuite, des oxydes d'aluminium (spectres 4 et 5), de nickel, de manganèse et de cobalt (spectres 2, 3, 7, 8, 9, 10) sont présents en proportions variées. Avec ces oxydes métalliques, du cuivre s'y trouve (spectres 2, 3 et 7). Cela peut s'agir d'un alliage. Par analyse SEM, les éléments avec un numéro atomique plus élevé apparaissent plus clairs dans les images en noir et blanc. Cela correspond à une concentration plus forte de nickel, avec une présence de cuivre. Le nickel est sous forme métallique et les autres métaux de transition sont sous forme d'oxydes. Cette partie plus claire entoure des parties de couleur grisâtre qui sont dues aux oxydes de manganèse, mais aussi aux oxydes de nickel et de cobalt. Ici, le cuivre est faiblement présent et ne s'allie que très peu avec le nickel et le cobalt. De plus, la présence d'oxydes métalliques et le commencement de formation de nickel métallique expliquent pourquoi les métaux se lixivient plus facilement, car ils ne sont pas piégés dans le cuivre. Selon le diagramme d'Ellingham, et l'équilibre CO/CO₂, la réduction des oxydes de nickel et de cobalt par le CO devient thermodynamiquement possible à partir de ≈ 450-500 °C, tandis que l'oxyde de manganèse reste plus difficile à réduire dans cette gamme et donc le manganèse reste en phase oxyde. Le rôle du CO domine la réduction en atmosphère CO₂ [40, 78].

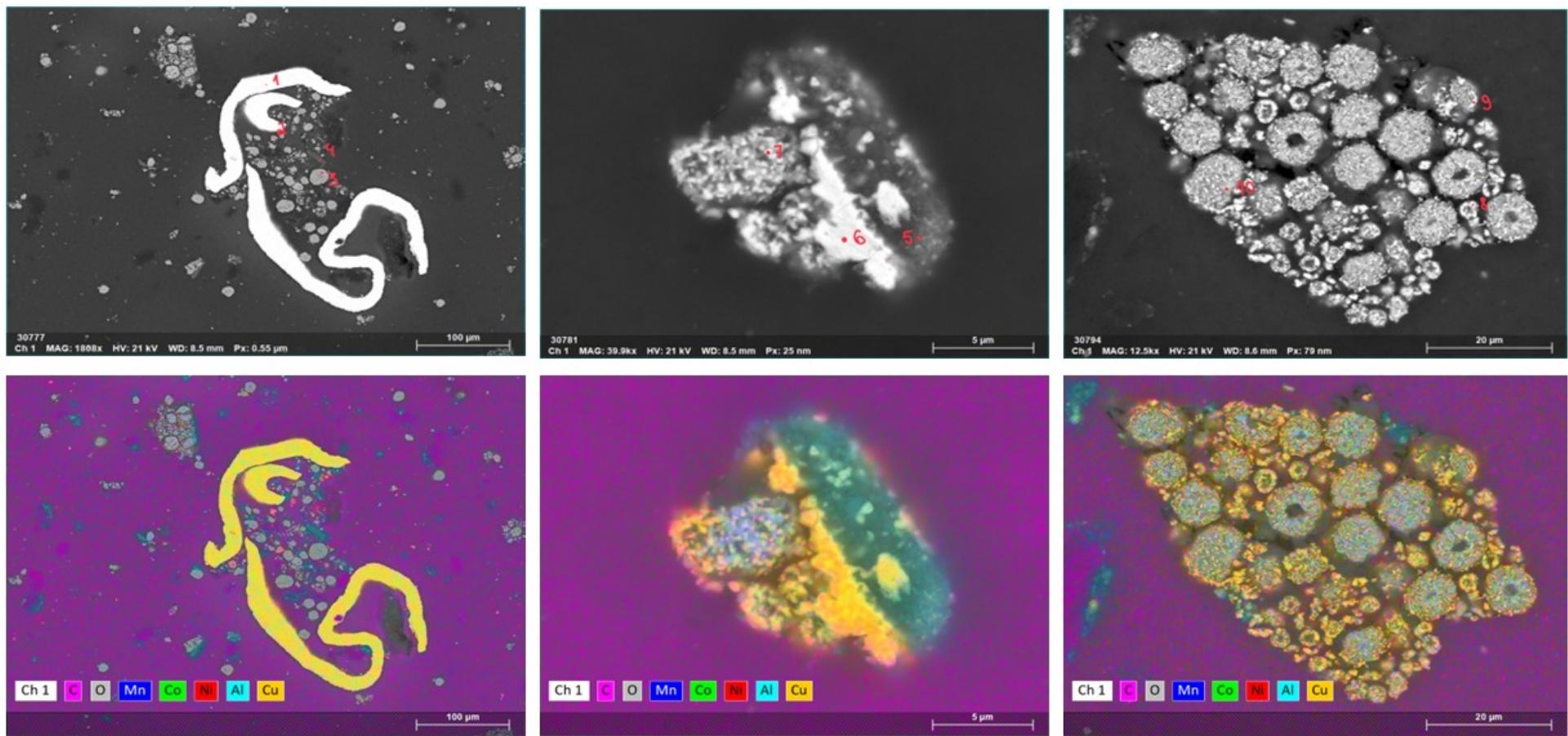


Figure 3.26 – Analyses au SEM de la black mass traitée thermiquement à 600 °C 2 h

3.6.3 600 °C 4 h

La Figure 3.27 à la page suivante montre la black mass traitée thermiquement à 600 °C 4 h au SEM. Le tableau des spectres de cette figure est le suivant :

Spectrum	O	Al	P	Mn	Co	Ni	Cu
1	54,28	38,19		1,97	2,21	2,49	
2	1,69			5,88	44,3	48,13	
3	14,36			52,11	20,54	12,99	
4	59,52	0,87	37,05	0,89		1,68	
5	46,62	20,71	10,99	2,59	3,05	12,43	3,61
6				1,51	15,97	68,56	13,95
7	12,76			42,15	9,69	30,56	4,83

Tableau 3.8 – Tableau des spectres de la black mass traitée thermiquement à 600 °C 4 h

À l'instar des conditions précédentes, du cuivre pur apparaît (images à gauche (a) et b)), ce qui indique qu'il n'a pas fondu malgré un temps de séjour plus long. Des images centrales (c) et d)), la formation d'oxyde d'aluminium (spectre 1) ainsi que la formation d'oxydes métalliques sont observées (spectres 2 et 3). Toutefois, au spectre 2, la teneur en nickel est plus grande que celle en cobalt. Les images tout à droite (e) et f)) mettent en évidence, d'une part, des oxydes de phosphore (probablement des phosphates), au spectre 4 et d'autre part, des oxydes d'aluminium au spectre 5. Sur ces mêmes images, apparaissent également des phases métalliques de nickel (en majorité), de cobalt et de manganèse, mais restent toutefois liées au cuivre. Cela se voit au travers des couleurs jaunâtres. Enfin, le spectre 7 marque la présence majoritaire d'oxydes de manganèse et de nickel. Des phases métalliques entourent les oxydes métalliques. Pour mettre en lien avec le processus hydrométallurgique, comme les phases métalliques, notamment de nickel, sont piégées dans le cuivre, elles ne passeront pas en solution contrairement aux oxydes métalliques. C'est pour cela que peu de nickel se lixivie dans ces conditions de traitement thermique. La littérature confirme que les oxydes de nickel et de cobalt sont favorisés à se réduire avant l'oxyde de manganèse, d'où une ségrégation entre le manganèse, le nickel et cobalt [38, 79, 80].

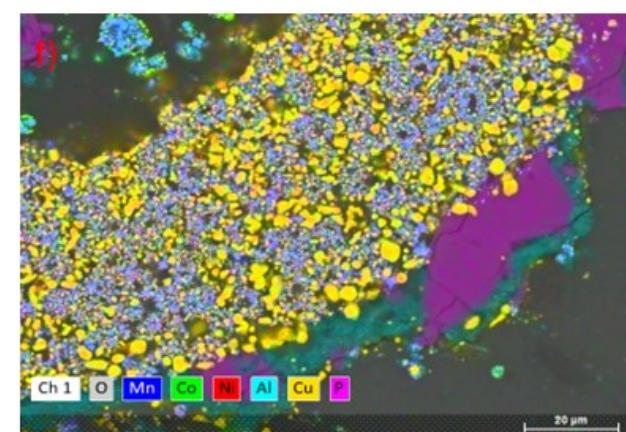
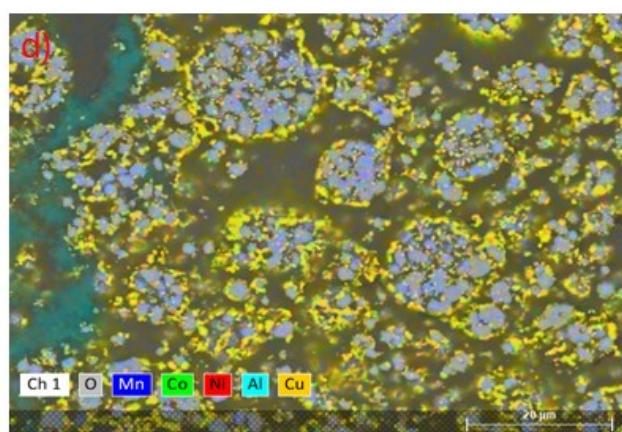
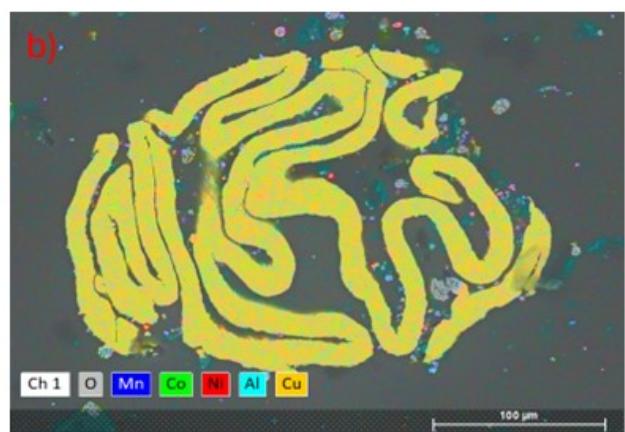
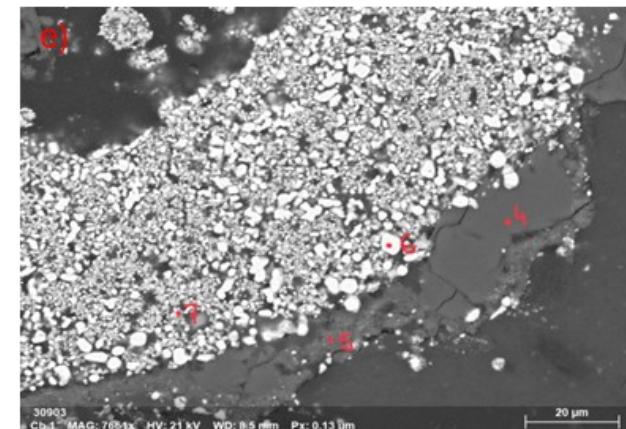
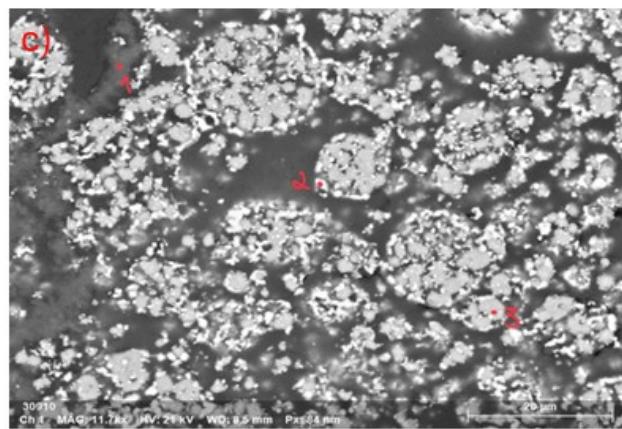
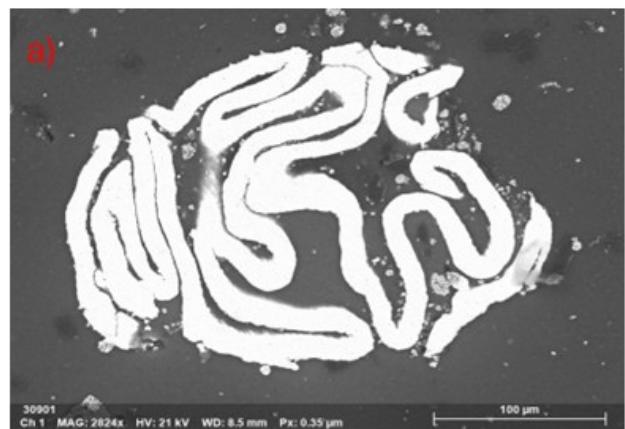


Figure 3.27 – Analyses au SEM de la black mass traitée thermiquement à 600 °C 4 h

3.6.4 700 °C 1 h

La Figure 3.28 à la page suivante montre la black mass traitée thermiquement à 700 °C 1 h au SEM. Le tableau des spectres de cette figure est le suivant :

Spectrum	O	Al	P	Mn	Co	Ni	Cu
1	49,44	10,23	26,89	1,6	4,31	6,02	
2	18,11			34,29	32,22	15,37	
3	4,88			4,62	24,67	64,23	
4	12,58			39,81	24,96	21,9	0,75
5	3			6,54	23,49	63,14	3,84

Tableau 3.9 – Tableau des spectres de la black mass traitée thermiquement à 700 °C 1 h

Ici aussi, du cuivre pur et non fondu est présent (images à gauche a) et b)). Sur les images centrales, des oxydes métalliques et de phosphore sont observés dans des proportions différentes. La même chose est observée sur les images tout à droite (e) et f)). Hormis l'absence de phosphore, des oxydes métalliques sont observables. Cependant, ces derniers comportent un peu de cuivre et la forme diffère également. Sur les images centrales (c) et d)), des tâches jaunâtres sont présentes de manière aléatoire sur les images centrales, alors que les images de droite montrent des oxydes métalliques avec une faible teneur en oxygène entourant les oxydes métalliques plus riches en oxygène (oxydes de manganèse). La présence majoritaire d'oxydes métalliques explique pourquoi tous les métaux valorisables passent en solution. Moins de nickel et de cobalt sont récupérés, parce que le cuivre est lié à ces métaux. De même pour 600 °C 2 h, la réduction des oxydes de nickel et de cobalt par le CO devient thermodynamiquement possible dès $\approx 450\text{--}500$ °C, tandis que l'oxyde de manganèse reste plus difficile à réduire dans cette gamme et donc le manganèse reste en phase oxyde. Le rôle du CO domine la réduction en atmosphère CO_2 [40, 78].

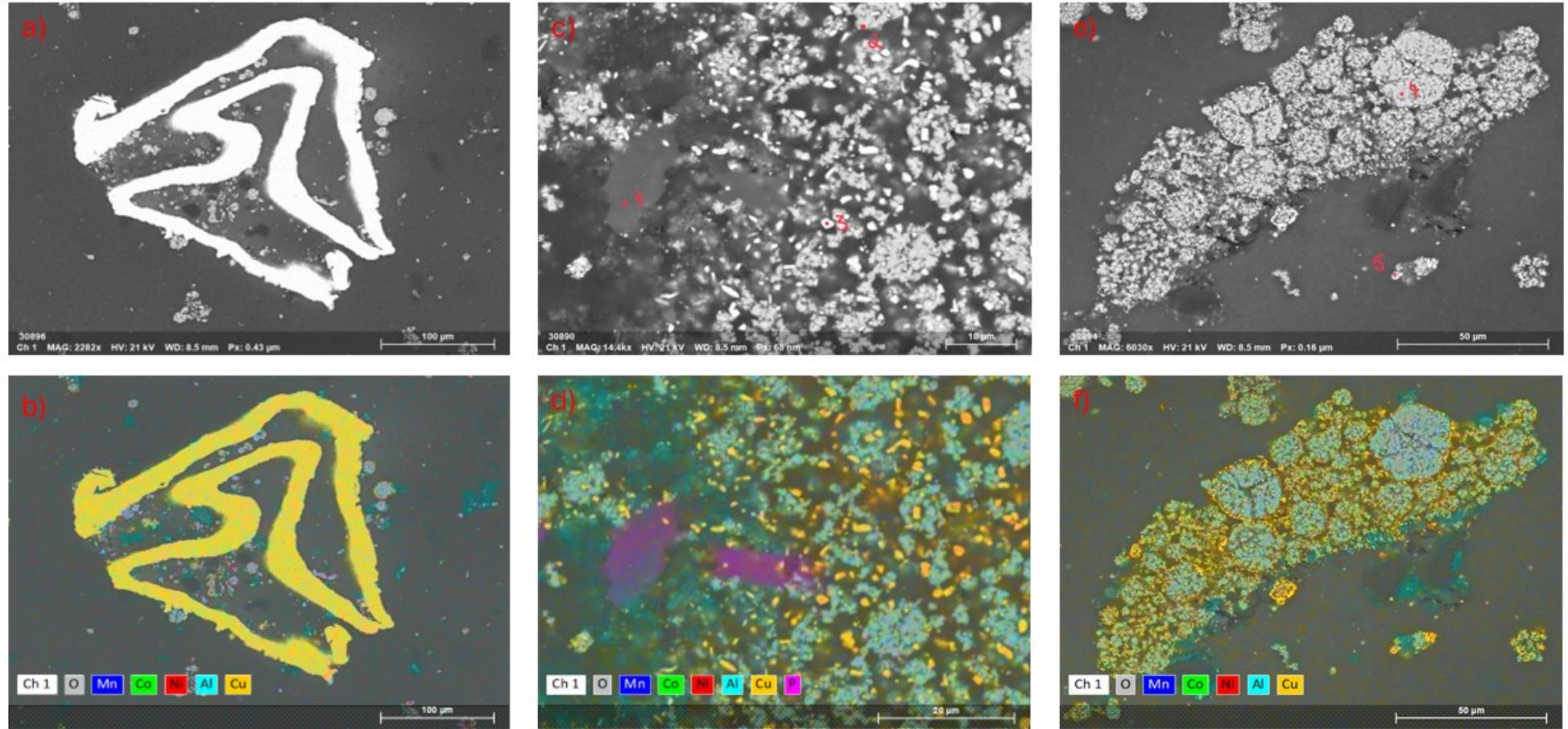


Figure 3.28 – Analyses au SEM de la black mass traitée thermiquement à 700 °C 1 h

3.6.5 700 °C 4 h

La Figure 3.29 à la page suivante montre la black mass traitée thermiquement à 700 °C 4 h au SEM. Le tableau des spectres de cette figure est le suivant :

Spectrum	O	F	Al	P	S	Mn	Co	Ni	Cu
1					17,37				82,63
2						3,29	8,38	88,32	
3	50,06		43,64			1,31	1,27		3,06
4	11,14	33,21	6,17	36,09		4,67			8,73
5	47,15		36,6			1,22	5,64	3,64	5,75
6						1,69	4,84	12,46	81,01
7	12,89					60,68	17,26	6,96	2,21
8						5,48	46,12	30,17	18,23
9						1,97	38,25	58,5	1,28
10	1,93					24,11	26	44,08	3,88
11	13,42					60,9	14,19	11,49	
12						3,32	45,04	51,63	

Tableau 3.10 – Tableau des spectres de la black mass traitée thermiquement à 700 °C 4 h

Les images tout à gauche (a) et b)) montrent une superposition de plusieurs éléments (spectres 1 et 2) dont du sulfure de cuivre et un alliage de cuivre-nickel-cobalt. Les parties turquoise foncé indiquent une prédominance d'oxyde de manganèse tandis que les tâches mauves montrent une présence d'oxygène, de fluor et de phosphore. Les images centrales (c) et d)), quant à elles, montrent qu'une ségrégation apparaît entre les oxydes de manganèse et les phases métalliques. Concernant les phases métalliques, la couleur orange (spectre 6) indique une teneur élevée de cuivre alors que la couleur verte (spectre 8) montre la prédominance du cobalt suivie du nickel. Le spectre 7, matérialisé par des couleurs bleutées, indique la forte présence d'oxyde de manganèse. Une ségrégation apparaît également, mais se manifeste par une forme différente où les oxydes de manganèse, et d'autres oxydes métalliques en plus faible quantité, sont entourés par des phases métalliques de nickel, de manganèse et de cobalt alliés au cuivre. Donc, dans ces conditions, une transformation de la matière est observée. Les oxydes métalliques se réduisent en métaux ; ceux-ci s'alliant au cuivre à diverses proportions. Cela explique pourquoi moins de nickel et de cobalt se lixivient par comparaison au manganèse qui lui est davantage présent sous forme d'oxyde. Tout comme à 600 °C 4 h, les oxydes de nickel et de cobalt sont favorisés à se réduire avant l'oxyde de manganèse, d'où une ségrégation entre le manganèse, le nickel et le cobalt [38, 79, 80].

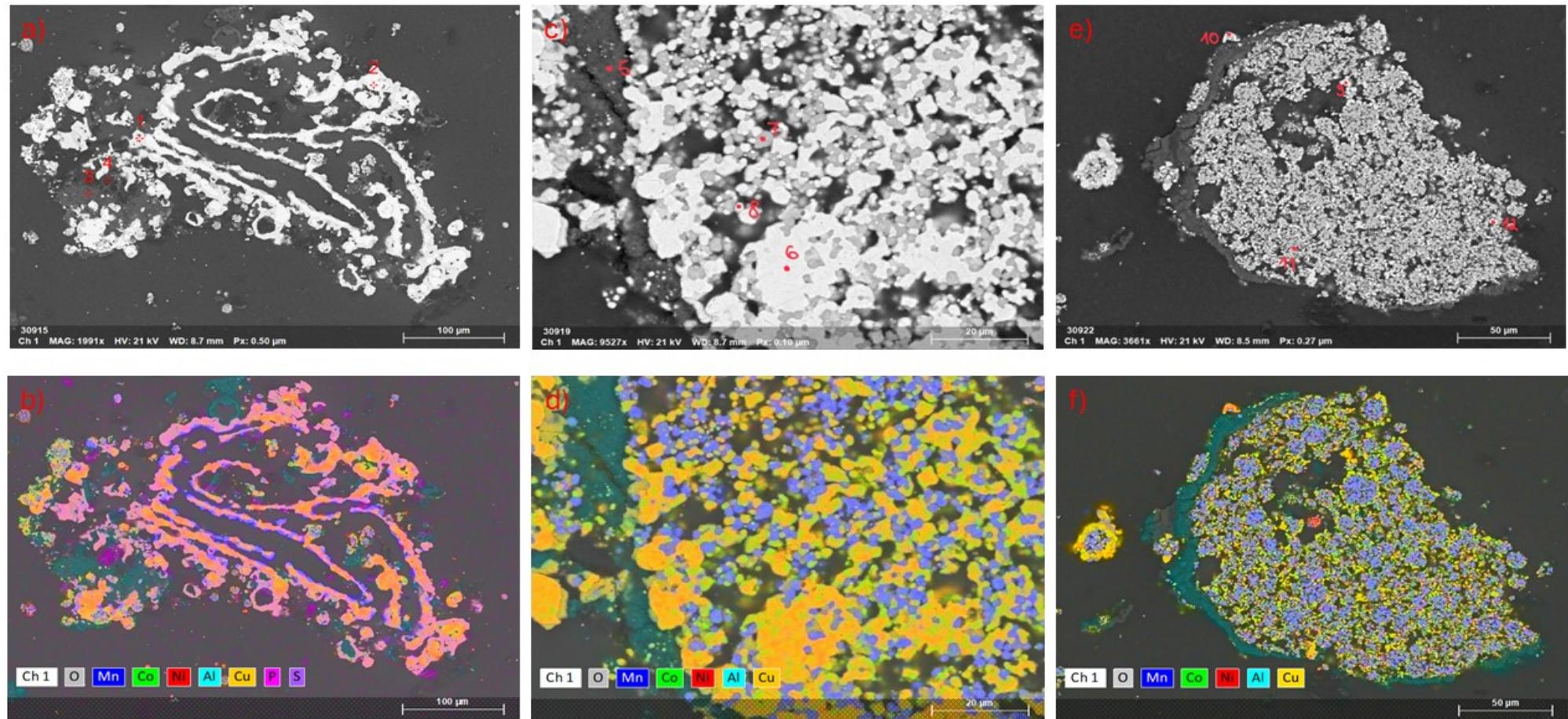


Figure 3.29 – Analyses au SEM de la black mass traitée thermiquement à 700 °C 4 h

3.6.6 800 °C 2 h

Les figures 3.30, 3.31 et 3.32 aux pages suivantes montrent la black mass traitée thermiquement à 800 °C 2 h au SEM. Le tableau des spectres de ces figures est le suivant :

Spectrum	O	Al	S	Mn	Co	Ni	Cu
1					1,43	3,49	95,08
2			15,34				84,66
3				2,32	18,51	75,32	3,85
4	14,13			60,16	5,01	18,45	2,25
5	46,93	46,4		2,12	0,99	3,56	
6	15,32			69,26	8,69	6,73	
7				5	47,35	47,04	0,61
8	5,52			6,1	44,46	43,53	0,4
9				0,63	13,13	16,83	69,41
10			13,12	1,03	2,18	1,16	82,5
11	14,19		1,41	68,98	5,34	2,09	7,99
12	12,08		0,52	70,4	7,86	4,64	4,5
13				1,44	37,89	34,1	25,9
14				2,02	21,74	49,38	26,56

Tableau 3.11 – Analyses au SEM de la black mass traitée thermiquement à 800 °C 2 h

Les images à la Figure 3.30 montrent, d'une part, une superposition de deux éléments. Le spectre 1 indique la présence de cuivre avec un peu de cobalt et de nickel, tandis que le spectre 2 indique la présence de sulfure de cuivre (le soufre est présent à moins de 1 % après la lixiviation à l'analyse XRF). D'autre part, une présence majoritaire de nickel sous forme métallique est constatée, avec de plus faibles quantités de cobalt et de manganèse métalliques, accompagnés de cuivre. Les spectres 4 et 5 montrent une présence majoritaire d'oxydes de manganèse et d'aluminium, respectivement.

Les images à la Figure 3.31 diffèrent par leur forme, mais présentent les mêmes éléments. Les couleurs bleutées (spectre 6) marquent la présence d'oxydes métalliques de manganèse principalement, tandis que les oxydes de nickel et de cobalt sont présents en plus faible quantité. Des espèces métalliques et un peu de cuivre sont présents au spectre 7, tandis qu'au spectre 8, des oxydes métalliques et également un peu de cuivre y sont retrouvés.

Les images à la Figure 3.32 indiquent des phases métalliques avec une grande présence de cuivre. Du sulfure de cobalt est principalement observé au spectre 10. Les images du côté gauche montrent la forte présence d'oxyde de manganèse, tandis qu'à droite, des phases métalliques de nickel et de cobalt en présence de cuivre sont observées.

La corrélation des images du SEM avec les résultats de la lixiviation dans ces conditions montre pourquoi le manganèse passe en solution contrairement au nickel et au cobalt. Cela s'explique par le fait que le nickel et le cobalt métalliques sont liés au cuivre, ce qui entrave le procédé de lixiviation de ces éléments. En revanche, comme le manganèse est en grande partie sous forme d'oxyde, il se dissout plus facilement.

D'après la thermodynamique, les oxydes de nickel et de cobalt sont réduits de façon quasi complète dans cette gamme de température, tandis que Mn reste en MnO (plus stable), comme le confirment plusieurs études de réduction carbothermique. L'alliage Cu-Ni-Co est attendu : le cuivre et le nickel forment une solution solide continue, et le cobalt est largement miscible avec le cuivre et le nickel [79, 81].

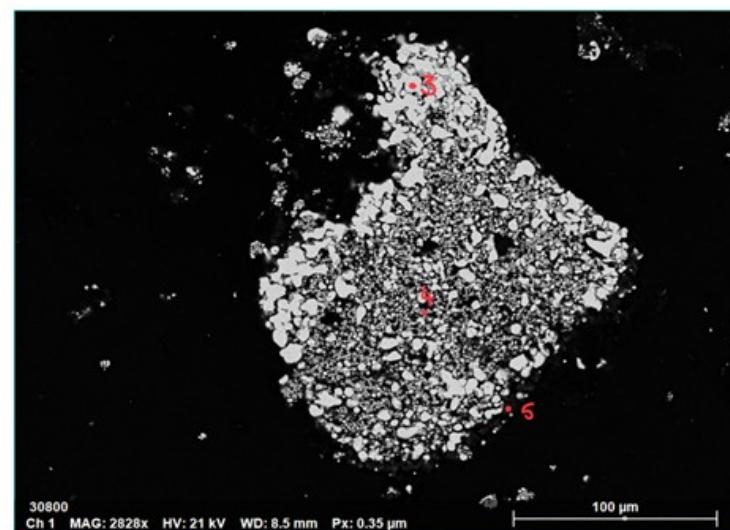
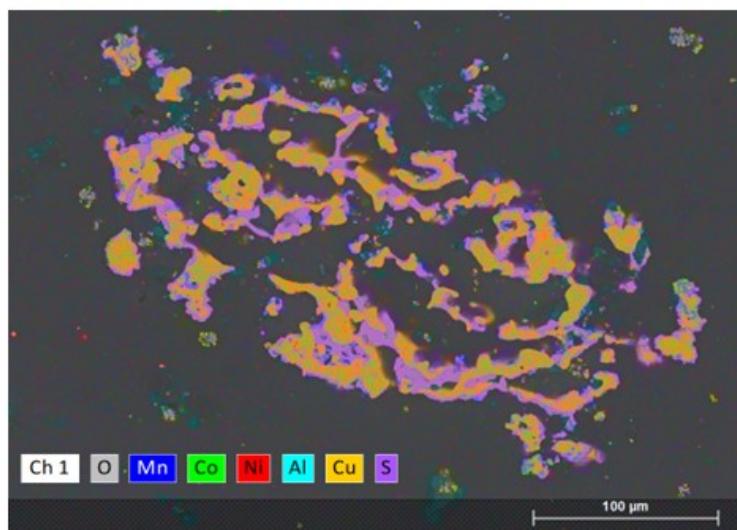
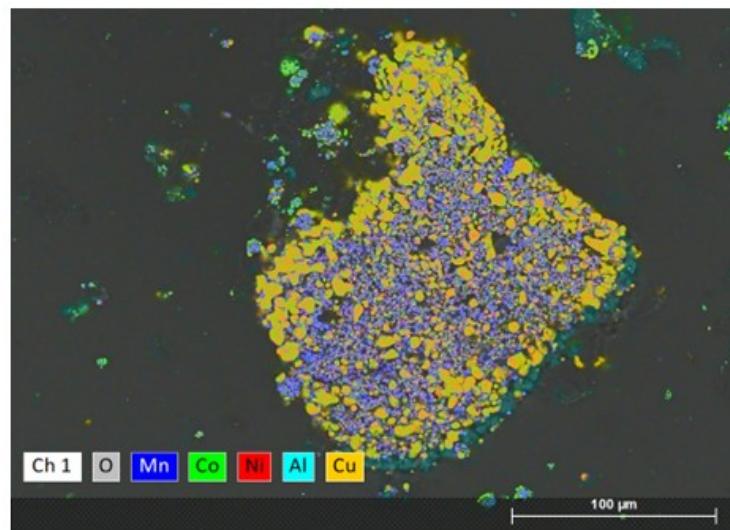
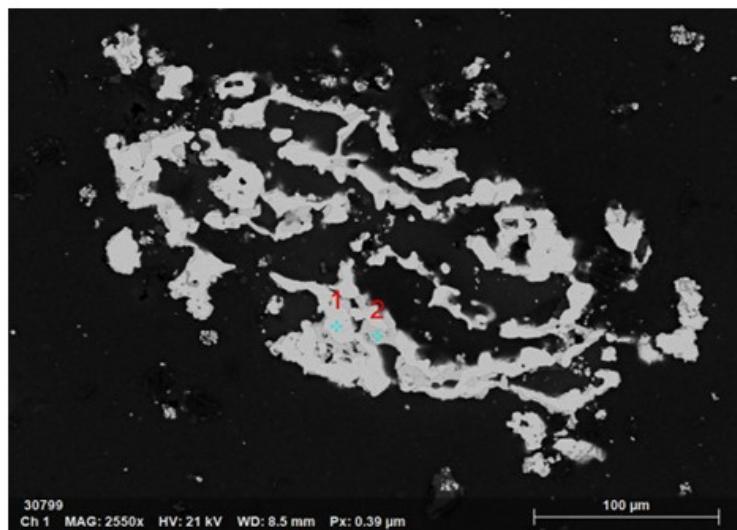


Figure 3.30 – Analyses au SEM de la black mass traitée thermiquement à 800 °C 2 h - partie 1

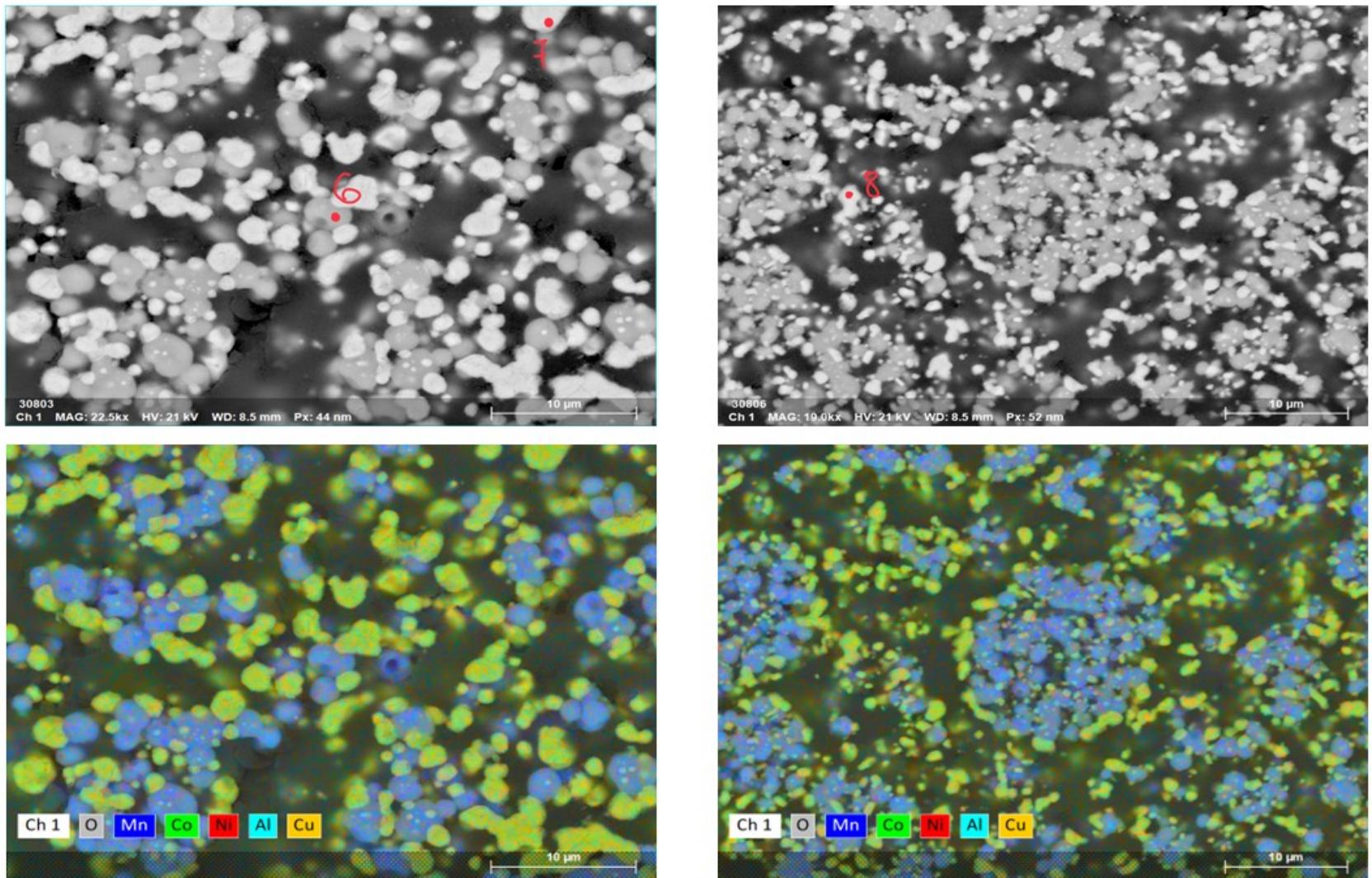


Figure 3.31 – Analyses au SEM de la black mass traitée thermiquement à 800 °C 2 h - partie 2

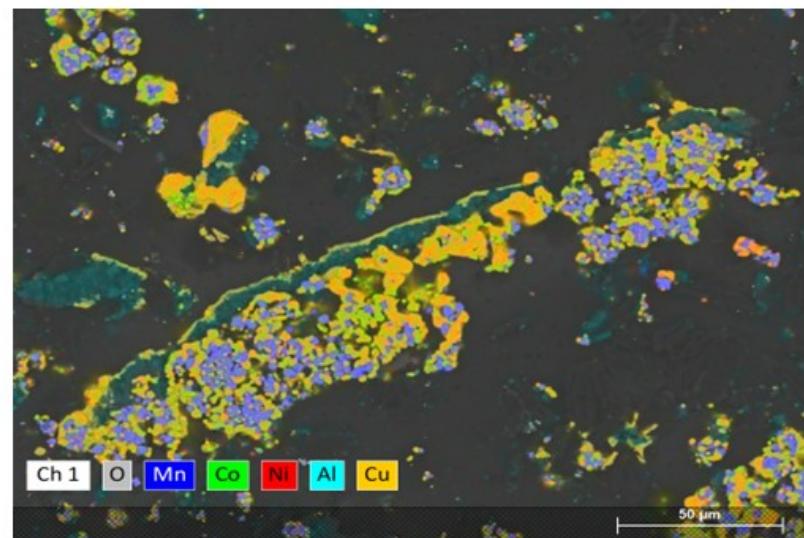
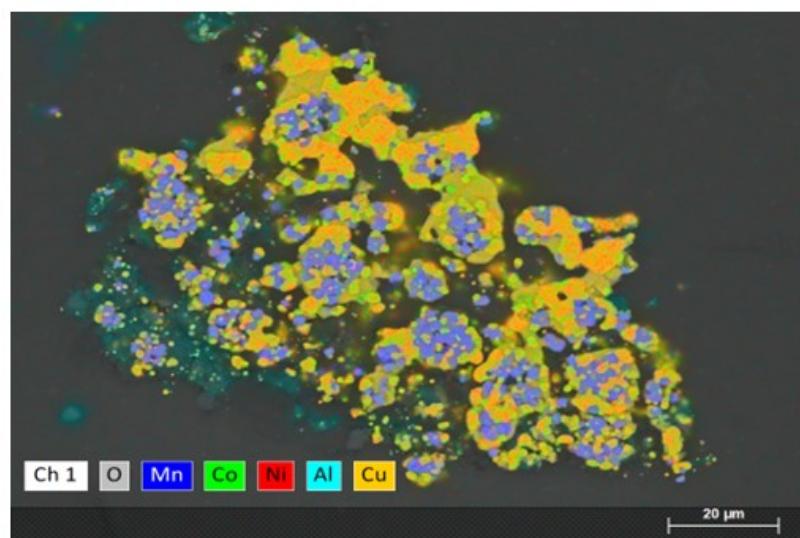
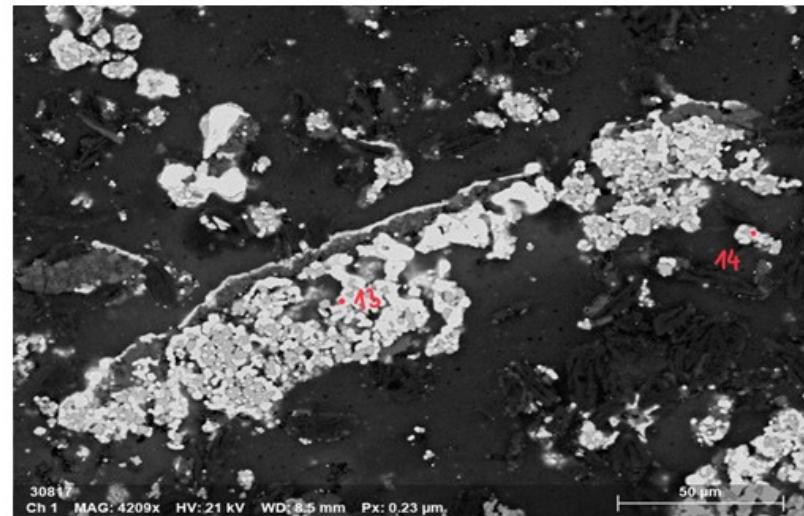
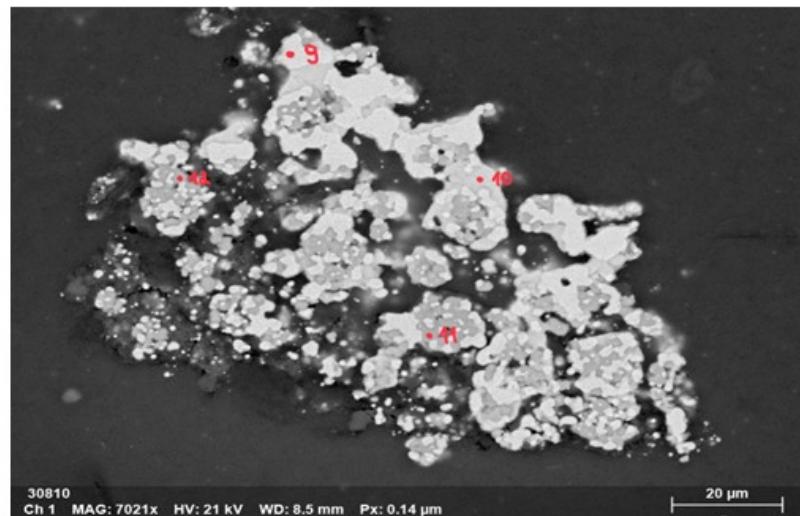


Figure 3.32 – Analyses au SEM de la black mass traitée thermiquement à 800 °C 2 h - partie 3

3.6.7 Blanc 800 °C 2 h

La Figure 3.33 à la page suivante montre la black mass traitée thermiquement à Blanc 800 °C 2 h au SEM. Le tableau des spectres de ces figures est le suivant :

Spectrum	O	Al	Mn	Co	Ni	Cu
1			2,71	50,53	46,77	
2	11,87		69,82	9,69	8,62	
3			1,13	5,97	11,72	81,19
4	15,27		77,51	1,87	1,27	4,09
5			3,44	43,01	21,44	32,1
6	49,63	26,74	10,55	5,65	2,32	5,11
7	37,74	56,62	0,66	2,37	2,61	

Tableau 3.12 – Analyses au SEM de la black mass traitée thermiquement à Blanc 800 °C 2 h

Les images de gauche (a) et b)) de la Figure 3.33 sont similaires à celles obtenues dans les conditions de traitement thermique à 800 °C 2 h : des oxydes de manganèse entourés par des phases métalliques de nickel et de cobalt. Les couleurs verte-orange indiquent une présence de cobalt et de nickel métalliques avec une minorité de manganèse métallique et de cuivre (spectre 1). Tandis que les couleurs bleutées marquent surtout la présence d'oxyde de manganèse, mais aussi d'oxyde de nickel et de cobalt, mais en plus faible concentration (spectre 2). Les images centrales (c) et d)) montrent la présence de nickel, de manganèse et de cobalt sous forme métallique avec une présence majoritaire de cuivre pour le spectre 3. Le spectre 4 indique la présence d'oxydes de manganèse avec une minorité d'oxydes métalliques. Sur cette même image, de l'oxyde d'aluminium est observé. Les images de droite (e) et f)) mettent surtout en évidence la présence d'oxyde d'aluminium. Les oxydes d'aluminium dans ces conditions ont une forme différente, comparés au même traitement sous atmosphère de CO₂. En effet, ici les oxydes d'aluminium sont en morceaux détachés, alors que sous CO₂, les oxydes d'aluminium présentent une forme diffuse mais compacte. La ressemblance des images obtenues par SEM pour le traitement thermique à 800 °C 2 h sous atmosphère de CO₂ et à blanc confirme la similitude des résultats de lixiviation. Comme pour la condition 800 °C 2 h sous CO₂, les oxydes de nickel et de cobalt sont réduits de façon quasi complète dans cette gamme de température, tandis que le manganèse sous forme MnO (plus stable), comme le confirment plusieurs études de réduction carbothermique. L'alliage Cu-Ni-Co est attendu : le cuivre et le nickel forment une solution solide continue, et le cobalt est largement miscible avec le cuivre et le nickel [79, 81].

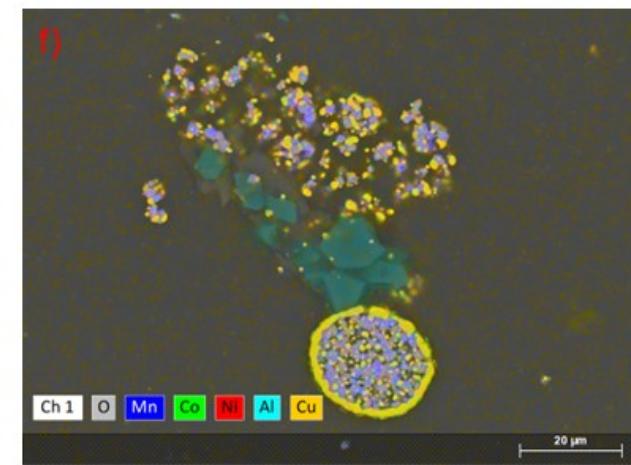
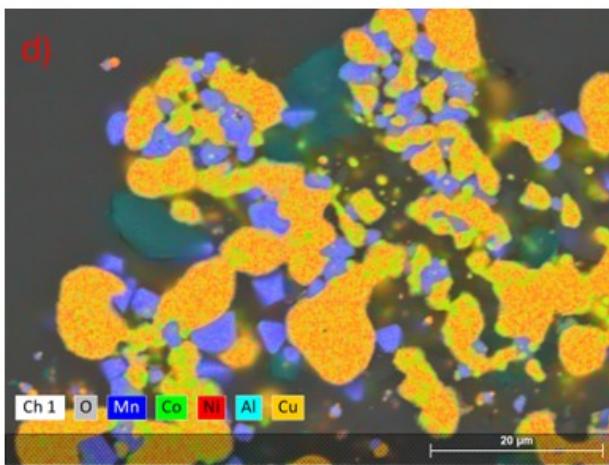
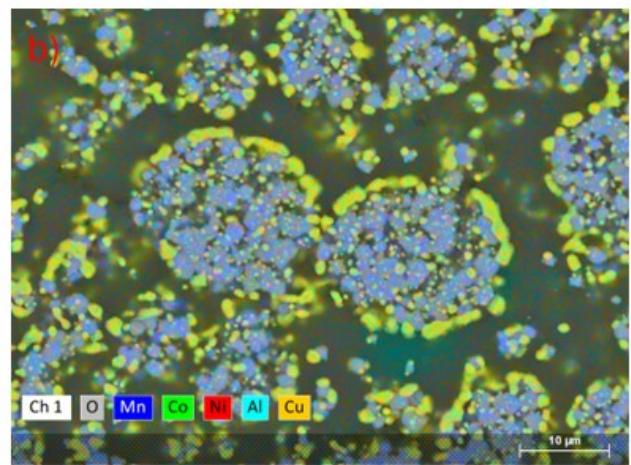
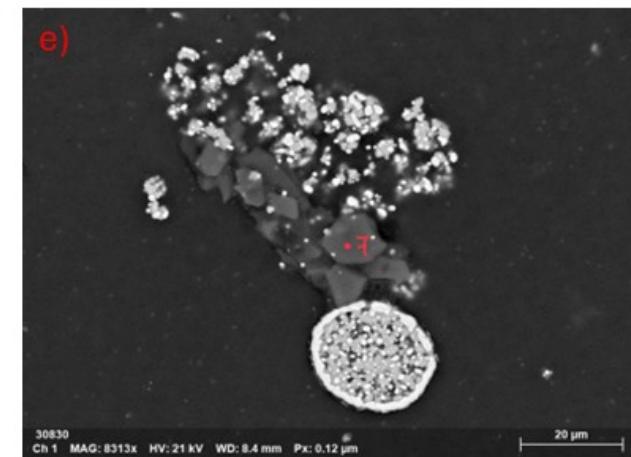
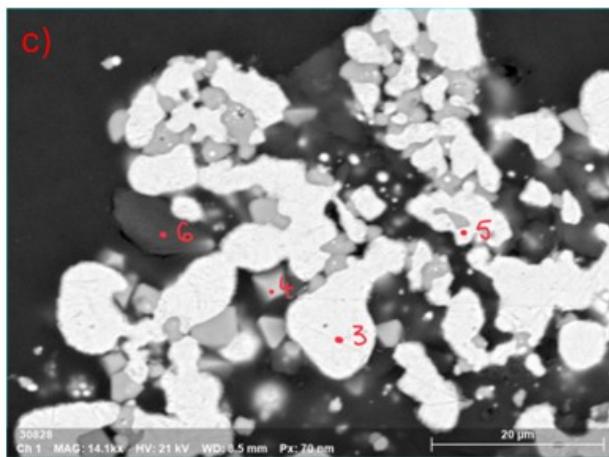
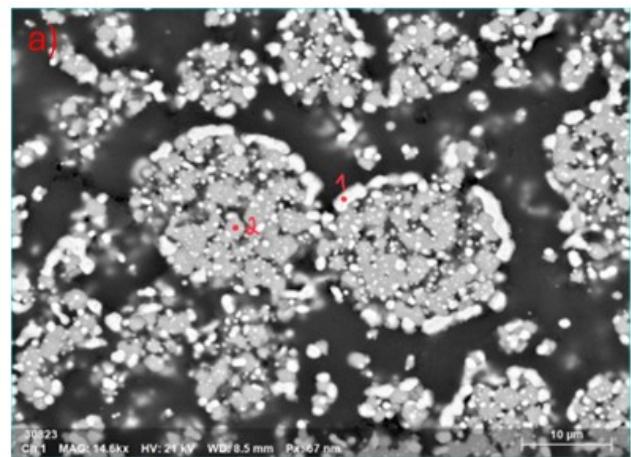


Figure 3.33 – Analyses au SEM de la black mass traitée thermiquement à Blanc 800 °C 2 h

3.6.8 Conclusions de l'analyse SEM

L'analyse au microscope électronique à balayage aide à une meilleure compréhension du comportement de la black mass à la lixiviation. Elle permet aussi d'expliquer les rendements obtenus.

La black mass non traitée analysée au SEM montre la présence de l'aluminium et du cuivre pur, ainsi que des oxydes métalliques dans des proportions égales. Ces oxydes métalliques sont solubles et leurs rendements sont les mêmes.

Lors du traitement thermique effectué à 600 °C 2 h et à 700 °C 1 h, le SEM confirme la présence majoritaire de nickel, de manganèse et de cobalt sous forme d'oxydes métalliques. Dans ces conditions, le cuivre commence à s'allier partiellement avec les métaux de transition.

Lorsque la black mass est traitée thermiquement plus longtemps (600 °C 4 h et 700 °C 4 h), les oxydes métalliques sont toujours observés, tandis que les teneurs des éléments en phase métallique, principalement nickel et cobalt, augmentent. Ces deux métaux s'allient au cuivre.

Lorsque la black mass a été traitée thermiquement à 800 °C 2 h, des phases métalliques des métaux valorisables sont visibles partout dans l'échantillon. Le nickel et le cobalt métalliques se lient avec le cuivre, tandis que le manganèse est présent sous forme d'oxydes. La même tendance pour la black mass traitée thermiquement à blanc est observée. Cependant, la structure des oxydes d'aluminium est différente, ce qui signifie que l'aluminium ne se comporte pas de la même manière en présence du CO₂ qu'en présence du N₂.

En fine, le traitement thermique a bien un impact sur la structure de la black mass. À basse température, les oxydes métalliques sont formés majoritairement, tandis qu'à haute température, les phases métalliques sont bien présentes. De plus, la réduction des métaux se fait progressivement de l'extérieur vers l'intérieur et une ségrégation oxyde manganèse et métal nickel-cobalt se produit. Lorsque la température ou le temps de séjour augmente, le cuivre s'allie davantage avec le nickel et le cobalt, ce qui a pour conséquence de faire diminuer les rendements en nickel et en cobalt, car le cuivre et ses alliages ne se lixivient pas et ne sont pas solubles dans l'eau.

3.7 Routes de traitement

Finalement, deux schémas de traitement de la black mass représentant les conditions optimales sont suggérés ci-dessous :

- La première route (600°C, 2 h, pH 1) est celle qui permet de récupérer tous les métaux d'intérêt (Li, Ni, Mn et Co). Cependant, cette méthode n'est pas sélective.
- Une deuxième route (700 °C, 2 h, pH 8) est proposée, permettant d'extraire sélectivement le lithium, mais avec de faibles rendements.

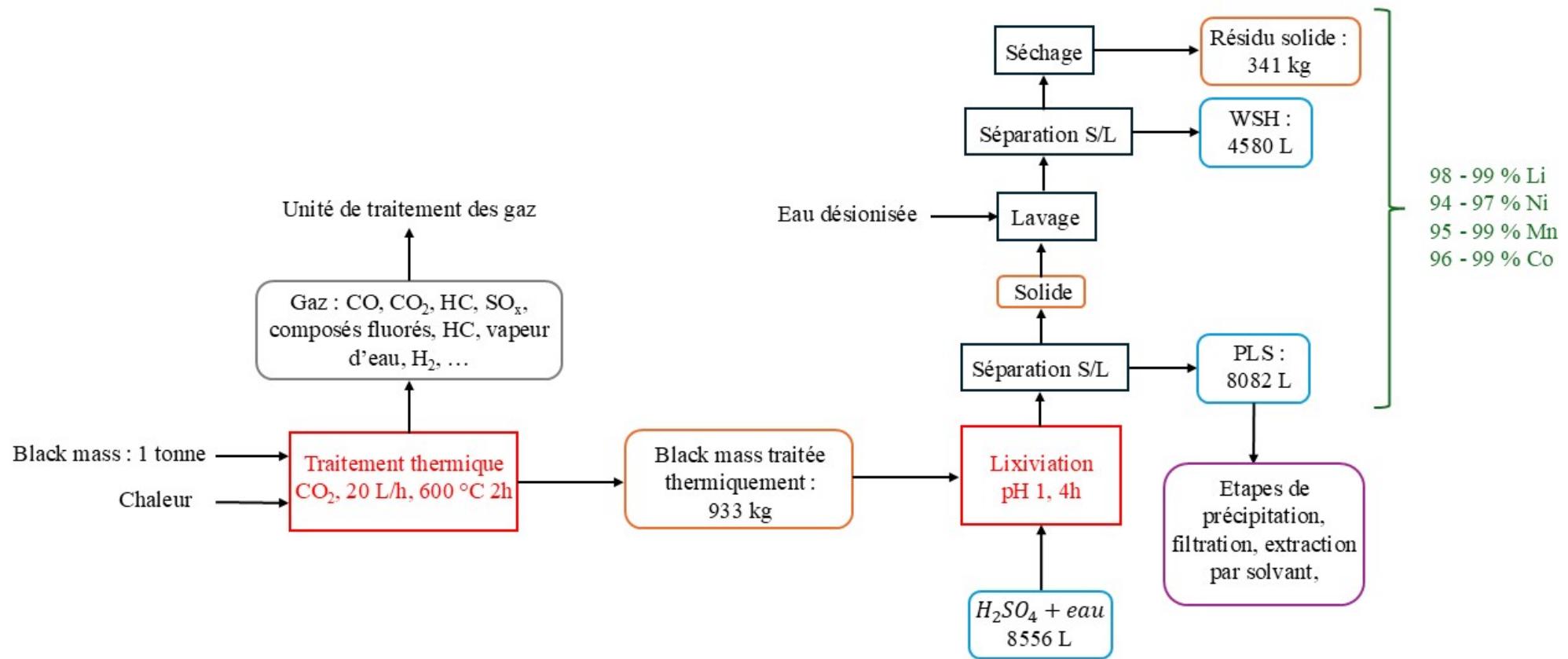


Figure 3.34 – Route de traitement thermique pour une black mass traitée thermiquement à 600 °C 2 h lixiviée à pH 1 permettant de récupérer tous les métaux d'intérêt à haut rendement

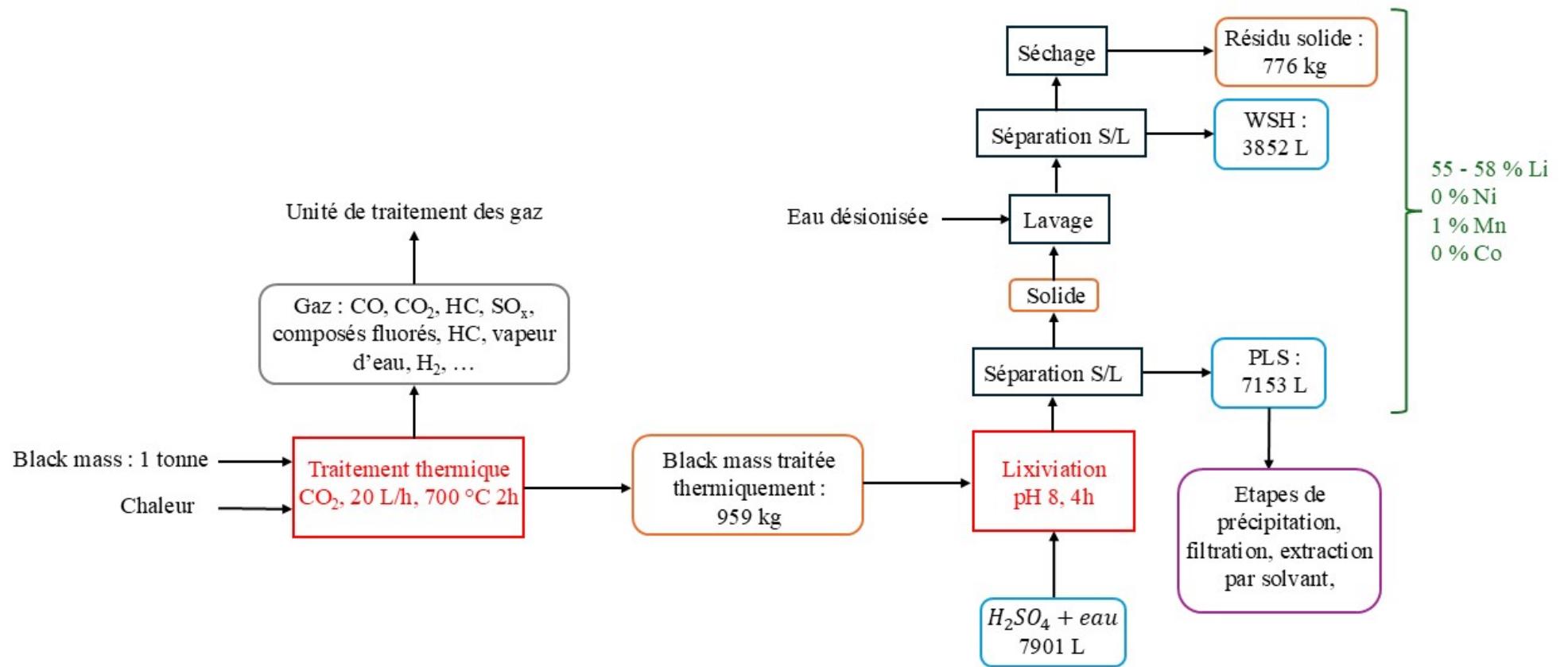


Figure 3.35 – Route de traitement thermique pour une black mass traitée thermiquement à 700 °C 2 h et lixiviée à pH 1 permettant de récupérer sélectivement le lithium

Chapitre 4

Conclusions et perspectives

La demande accrue en BLI entraîne une forte consommation de métaux critiques tels que le lithium, le nickel, le manganèse et le cobalt, des ressources limitées et considérées comme stratégiques par l'Union européenne. Le recyclage des batteries en fin de vie constitue donc un levier essentiel pour sécuriser l'approvisionnement tout en réduisant l'impact environnemental de leur gestion.

Dans ce cadre, ce mémoire a étudié l'impact d'un traitement thermique sous atmosphère de CO₂ sur la black mass et son influence sur les performances de la lixiviation. Le traitement thermique permet bien de réduire les matière actifs en oxydes plus stables et même jusqu'aux phases métalliques. Le SEM a permis de montrer qu'à faible ou moyenne température et à court temps de séjour (600 °C 2 h et à 700 °C 1 h), le nickel, le manganèse et le cobalt restent sous forme d'oxydes métalliques, tandis que le cuivre commence à s'allier partiellement avec les métaux de transition. Lorsque le temps de séjour augmente (600 °C 4 h et à 700 °C 4 h), l'apparition progressive de de nickel et de cobalt de valence nulle était observée. À plus haute température (800 °C 2 h), les métaux critiques se trouvent majoritairement sous forme métallique, le nickel et le cobalt formant un alliage avec le cuivre, tandis que le manganèse est présent sous forme d'oxydes. Au fur et à mesure, la réduction des métaux se fait progressivement de l'extérieur vers l'intérieur et une ségrégation oxyde manganèse et métal nickel-cobalt se produit. Par ailleurs, cet alliage cuivre-nickel-cobalt a pour conséquence de faire diminuer les rendements en nickel et en cobalt, car le cuivre et ses alliages ne se lixivient pas dans les conditions réductrices à la lixiviation. Cette évolution structurale liée au traitement thermique a un impact direct sur la solubilité et donc sur les rendements de lixiviation des différents métaux.

Selon le traitement thermique et le pH de la lixiviation, les rendements des métaux d'intérêt ont été impactés. À pH 1, les taux de récupération du lithium et du manganèse sont élevés ($\approx 90\%$), tandis que ceux du nickel et du cobalt diminuent avec l'augmentation de la température et du temps de séjour du traitement thermique, conformément aux observations au microscope. À pH 4, les rendements des métaux sont moins bons et aucune sélectivité n'est observée. À pH 8, seule la récupération du lithium est significative, mais avec un rendement de l'ordre de 50 %. Ces résultats confirment la possibilité d'une lixiviation sélective du lithium en tête, en choisissant judicieusement les conditions de traitement thermique et de pH. De plus, lorsque la black mass a été traitée thermiquement à blanc, les performances de lixiviation étaient inférieures comparées aux essais traités sous CO₂, ce qui témoigne du rôle positif de ce réactif gazeux pour récupérer les métaux d'intérêt.

À l'issue des expériences menées, deux approches de traitement thermique ont donné des résultats intéressants et sont suggérées ci-dessous :

- La première approche consiste à traiter thermiquement la black mass à 600 °C 2 h sous une atmosphère de CO₂, puis de la lixivier dans une solution de H₂SO₄ diluée, à pH 1 gardé constant par ajout d'acide sulfurique concentré, pendant quatre heures. La consommation en acide est

estimée à 1224 kg d' H_2SO_4 par tonne de black mass traitée. Une tonne de black mass en entrée du traitement thermique permet d'avoir en sortie 933 kg, qui mis avec une solution d'acide dilué de 8556 L permet de récupérer une PLS de 8082 L, une WSH de 4580 L et un résidu solide de 341 kg (voir Figure 3.34). Cette route de traitement permet de récupérer le lithium, le nickel, le manganèse et le cobalt à des taux supérieurs à 96 %. Cependant, à ces conditions, aucune sélectivité n'est observée.

- La deuxième approche consiste à traiter thermiquement la black mass à 700 °C 2 h sous une atmosphère de CO_2 , puis de la lixivier dans une solution de H_2SO_4 diluée, à pH 8 gardé constant par ajout d'acide sulfurique concentré, pendant quatre heures. La consommation en acide est estimée à 201 kg d' H_2SO_4 par tonne de black mass traitée. Une tonne de black mass en entrée du traitement thermique permet d'avoir en sortie 959 kg, qui mis avec une solution d'acide dilué de 7901 L permet de récupérer une PLS de 7153 L, une WSH de 3852 L et un résidu solide de 776 kg (voir Figure 3.35). Cette route de traitement permet d'extraire sélectivement le lithium, cependant, avec un rendement de 56 %.

Plusieurs pistes sont à envisager pour améliorer le rendement des métaux valorisables.

En ce qui concerne le traitement thermique, le four utilisé peut être amélioré, afin d'obtenir la température la plus uniforme possible, car les gradients de température ont une influence négative quant à la reproductibilité des tests. En effet, la température a un impact important sur le procédé hydrométallurgique, comme observé au SEM. Donc, trouver une isolation plus efficace, ajouter des résistances plus robustes au niveau de la bride et ajouter un stabilisateur de tension peuvent être des pistes d'amélioration.

Dans le cadre de ce mémoire, seulement quelques tests de traitement thermique ont été effectués. Il aurait été intéressant de faire varier les paramètres du traitement thermique, comme la température (inférieure à 600 °C ou supérieure à 800 °C ou encore des températures intermédiaires comme 650 °C ou 750 °C), le temps de séjour (inférieur à 1 heure ou supérieur à 4 heures) et le débit du gaz, car ce dernier est resté le même pendant tous les tests. Faire plus de tests à blanc (sous atmosphère azotée ou alors sans atmosphère) aurait permis d'avoir plus d'éléments de comparaison. De surcroît, faire des tests avec un autre réactif gazeux ou solide aurait permis d'observer si le réactif CO_2 est plus efficace qu'un autre réactif. De plus, il aurait été intéressant de quantifier les gaz d'échappement sortant du traitement thermique, afin de pouvoir entreprendre une meilleure gestion de traitement de ces derniers.

La lixiviation peut être optimisée en faisant varier le pH, le temps de lixiviation, la vitesse d'agitation ou même en relaxivant les résidus solides. Lixivier à plus grande température peut être aussi une idée pour améliorer les rendements. De plus, le rajout de réducteur dans le procédé hydrométallurgique, comme le H_2O_2 , permettrait une meilleure dissolution des métaux et des bons rendements de lixiviation. De plus, l'étape de la lixiviation n'est pas l'étape finale. Les métaux peuvent être récupérés par diverses techniques, comme des étapes de séparation et de purification, notamment la co-précipitation, l'évaporation, la séparation magnétique, la précipitation chimique, l'extraction par solvant et l'échange d'ions, afin d'obtenir des produits finaux de valeur ou de régénérer les matériaux de la batterie.

Finalement, une analyse économique aurait été judicieuse, afin de déterminer la viabilité du procédé thermique et hydrométallurgique.

En définitive, ce mémoire a permis de répondre aux objectifs fixés en introduction. L'étude a montré que le traitement thermique sous atmosphère de CO_2 influence fortement la structure de la black mass et conditionne la récupération des métaux lors de la lixiviation. Deux stratégies principales ont été mises en évidence : une voie acide, permettant des rendements globaux élevés, et une voie alcaline, ouvrant la perspective d'une récupération sélective du lithium. Ces résultats confirment la pertinence d'une approche

CHAPITRE 4

intégrée combinant traitement thermique et hydrométallurgie pour optimiser la récupération des métaux critiques. Ainsi, ce travail contribue à une meilleure compréhension des mécanismes de valorisation de la black mass et propose des pistes pour améliorer les procédés industriels, en vue de soutenir la transition énergétique et la circularité des matériaux critiques.

Annexe

4.1 Répartition mondiale des métaux de transition

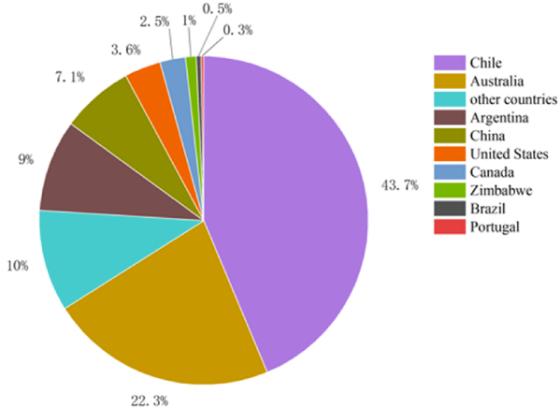


Figure 4.1 – Répartition du lithium à travers le monde [2]

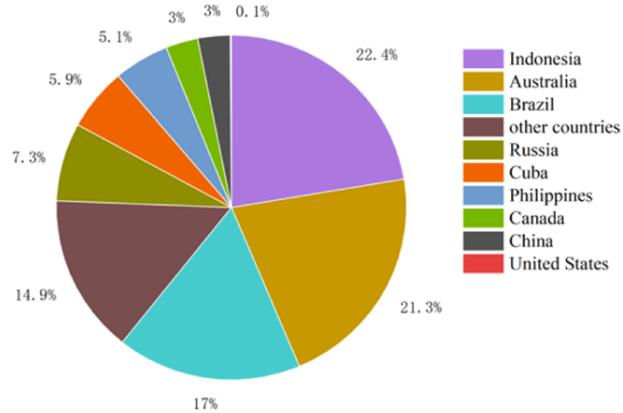


Figure 4.2 – Répartition du nickel à travers le monde [2]

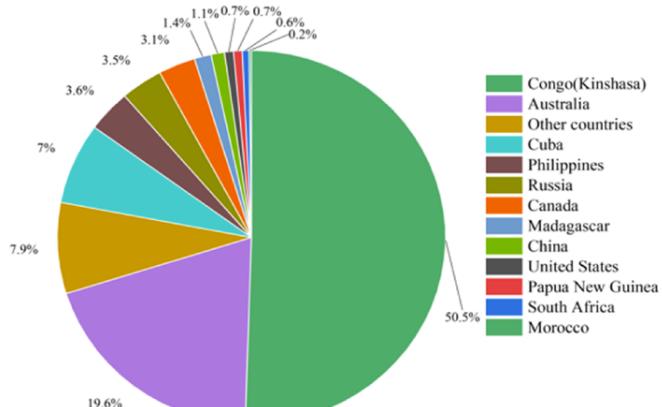


Figure 4.3 – Répartition du cobalt à travers le monde [2]

4.2 Réactifs envisageables - Schémas des installations

4.2.1 SO₂

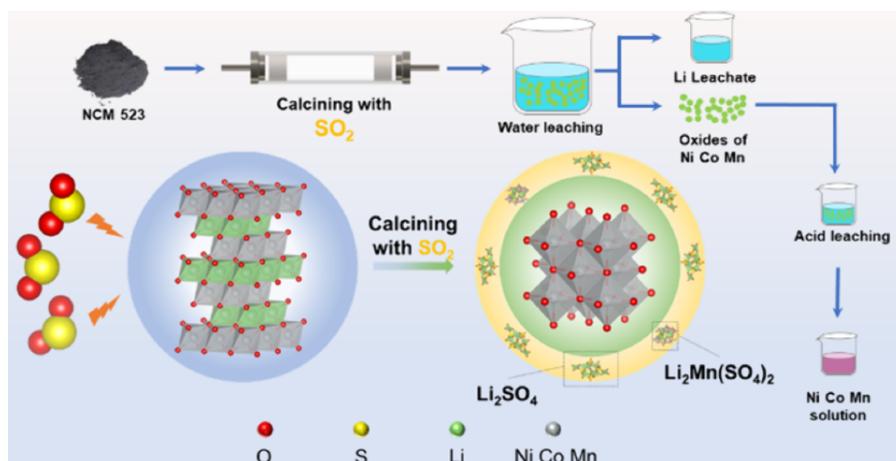


Figure 4.4 – Schéma de l'installation pour le traitement thermique au SO_2 [48]

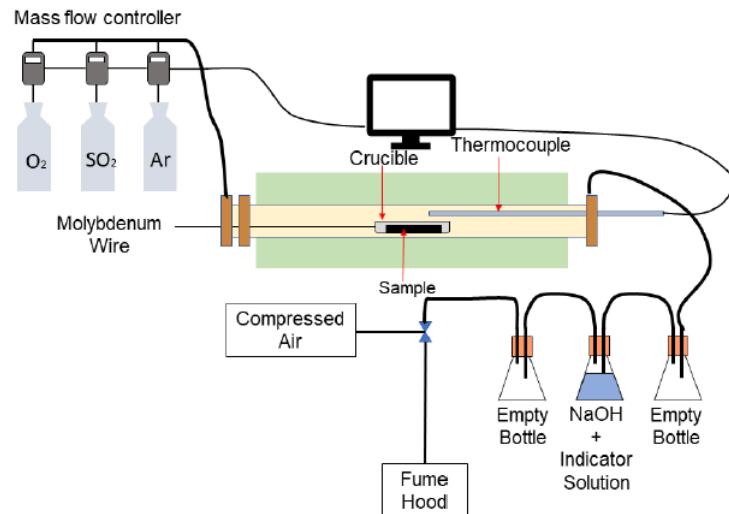


Figure 4.5 – Schéma de l'installation pour le traitement thermique au SO₂ avec un mélange d'argon et d'oxygène [45]

4.2.2 H₂

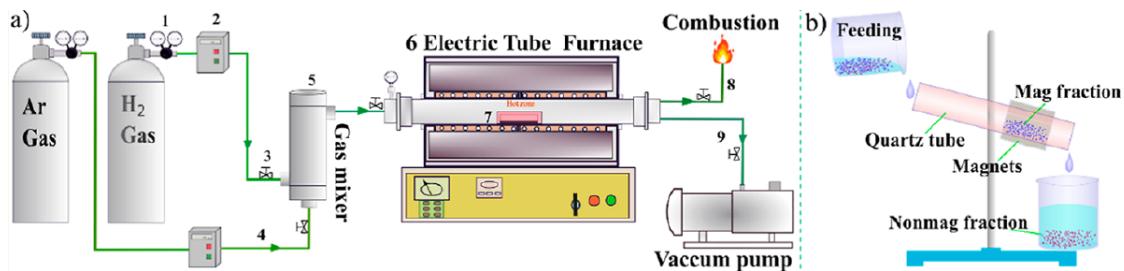


Figure 4.6 – Schéma de l'installation pour le traitement thermique à l'H₂ avec un mélange d'argon [49]

4.2.3 Vapeur d'eau

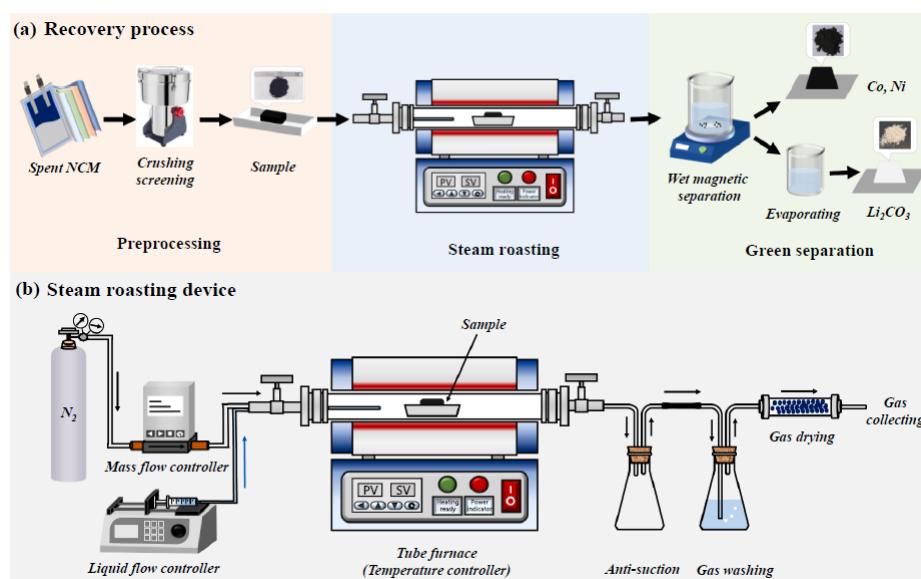


Figure 4.7 – Schéma de l'installation pour le traitement thermique à la vapeur d'eau [37]

4.3 Cinétique

4.3.1 Profils d'évolution de la température - Enthalpie de formations

Les valeurs des enthalpies de formation ont été trouvées via le NIST et Sistemas EEL [82]

Espèces	Unité (kJ/mol)
Li_2CO_3	-1215,6
H_2SO_4	-909,3
Li^+	-278,5
SO_4^{2-}	-907,5
CO_2	-393,5
H_2O	-285,83
NiO	-244,3
Ni	0
Ni^{2+}	-64
CoO	-239,3
Co	0
Co^{2+}	-58,2
MnO	-384,9
Mn^{2+}	-218,8
H_2	0

Tableau 4.1 – Enthalpie standard de réaction des éléments dans la black mass

4.3.2 Profils d'évolution du potentiel redox - Diagramme de Pourbaix

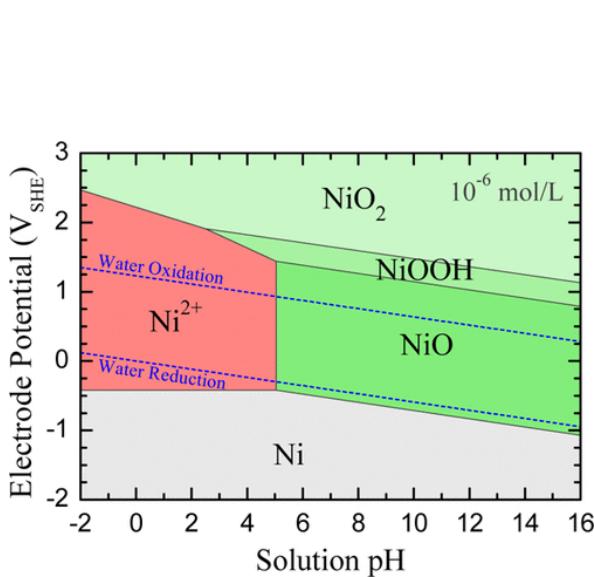


Figure 4.8 – Diagramme de Pourbaix pour le nickel [83]

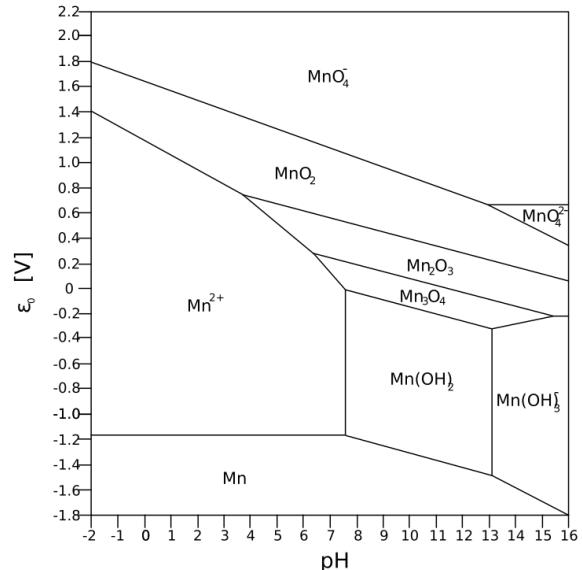


Figure 4.9 – Diagramme de Pourbaix pour le manganèse [84]

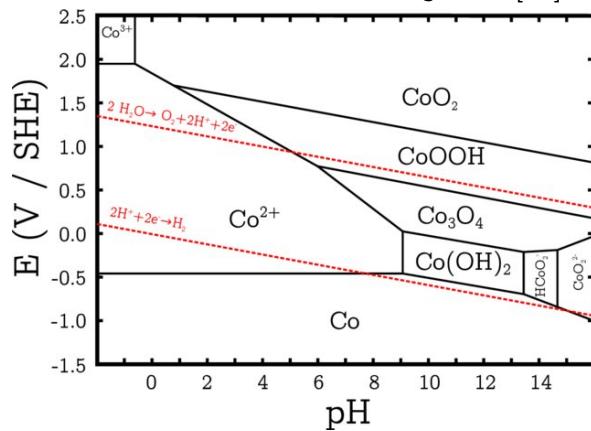


Figure 4.10 – Diagramme de Pourbaix pour le cobalt [85]

Figure 4.11 – Diagramme de Pourbaix pour le nickel, le manganèse et le cobalt

4.4 Rendements

4.4.1 Bilans

En ce qui concerne le code couleur des résultats présentés ci-dessous, le violet désigne les valeurs de la PAF, le noir désigne les valeurs sans la PAF, le vert désigne les valeurs du laboratoire SOCOR, et le bleu désigne les valeurs de l'XRF. Les valeurs du laboratoire CRM et du laboratoire Bachelet n'ont pas été retenues car celles du laboratoire CRM n'étaient pas précises et car beaucoup de résidus solides n'ont pas été dissous dans les creusets pendant la fusion alcaline. Quant à la valeur du laboratoire Bachelet, elle ne changeait pas significativement les rendements par rapport au fluor.

BM NT pH1				Input								Output							
	Black mass			Total in	PLS			WSH			Cake			Total out		Précision	Rendement lixivié (sortie)	Rendement lixivié (entrée)	
	Masse (g)	Concentration (mg/L)	Distribution (%)	Masse (g)	Volume (mL)	797	Volume (mL)	326	Masse (g)	96,32	Masse (g)	2,7	2,60	63%	4,16	86%	37%	32%	
Meilleur					Masse (g)	149,52	Masse (g)	Rho	Masse (g)	Rho	Masse (g)	Concentration (mg/L)	Distribution (%)	Concentration (mg/L)	Masse (g)	Distribution (%)	Masse (g)		
Al	3,23%	4,83	100%	4,83	1802	1,4362	35%	269	0,0877	2%	2,7	2,60	63%	4,16	86%	37%	32%		
Co	9,54%	14,26	100%	14,26	7277	5,7998	40%	1620	0,5281	4%	8,42	8,11	56%	14,57	102%	44%	45%		
Cu	1,20%	1,79	100%	1,79	1617	1,2887	60%	1459	0,4756	22%	0,37	0,36	17%	2,14	119%	83%	99%		
F	2,78%	4,16	100%	4,16	2323	1,8514	81%	501	0,1633	7%	0,2436	0,23	10%	2,29	55%	90%	49%		
Fe	0,08%	0,12	100%	0,12	72	0,0574	44%	14	0,0046	3%	0,07	0,07	52%	0,13	109%	48%	53%		
Li	3,90%	5,83	100%	5,83	5902	4,7039	73%	1085	0,3537	5%	1,33	1,28	20%	6,44	111%	80%	89%		
Mn	8,93%	13,35	100%	13,35	6691	5,3327	40%	1501	0,4893	4%	7,75	7,46	56%	13,40	100%	44%	44%		
Ni	10,94%	16,36	100%	16,36	8528	6,7968	42%	1873	0,6106	4%	9,05	8,72	54%	16,27	99%	48%	48%		
P	0,61%	0,91	100%	0,91	939	0,7484	86%	166	0,0541	6%	0,05	0,05	6%	0,87	95%	94%	90%		
C	33,76%	50,48	100%	50,48	0,0000	0,00	0%	0,0000	0%	0%	45,4	43,73	100%	43,73	87%	0%	0%		

Bilan global BM NT pH1				Input								Output									
	Blackmass			Total in	Echantillonage	PLS			WSH			Cake			Gaz		Total out		Précision	Rendement total (entrée)	Rendement total (sortie)
	Masse (g)	Concentration (mg/L)	Distribution (%)	Masse (g)	Volume (mL)	797	Volume (mL)	325	Masse (g)	322,93	Masse (g)	96,32	Masse (g)	2,7	2,60	63%	4,16	86%	32%	37%	
Meilleur					Masse (g)	149,52	Masse (g)	Rho	Masse (g)	Rho	Masse (g)	Concentration (mg/L)	Distribution (%)	Concentration (mg/L)	Masse (g)	Distribution (%)	Masse (g)				
Al	3,23%	4,83	100%	4,83	0,0326	1802	1,44	35%	269	0,09	2%	2,7	2,60	63%	0	0	4,16	86%	32%	37%	
Co	9,54%	14,26	100%	14,26	0,1279	7277	5,80	40%	1620	0,53	4%	8,42	8,11	56%	0	0	14,57	102%	45%	44%	
Cu	1,20%	1,79	100%	1,79	0,0175	1617	1,29	60%	1459	0,48	22%	0,37	0,36	17%	0	0	2,14	119%	99%	83%	
F	2,78%	4,16	100%	4,16	0,0417	2323	1,85	81%	501	0,16	7%	0,2436	0,23	10%	0	0	2,29	55%	49%	90%	
Fe	0,08%	0,12	100%	0,12	0,0013	72	0,06	44%	14	0,00	3%	0,07	0,07	52%	0	0	0,13	109%	53%	48%	
Li	3,90%	5,83	100%	5,83	0,1063	5902	4,70	73%	1085	0,35	5%	1,33	1,28	20%	0	0	6,44	111%	89%	80%	
Mn	8,93%	13,35	100%	13,35	0,1177	6691	5,33	40%	1501	0,49	4%	7,75	7,46	56%	0	0	13,40	100%	44%	44%	
Ni	10,94%	16,36	100%	16,36	0,1496	8528	6,80	42%	1873	0,61	4%	9,05	8,72	54%	0	0	16,27	99%	46%	46%	
P	0,61%	0,91	100%	0,91	0,0175	939	0,75	86%	166	0,05	6%	0,05	0,05	6%	0	0	0,87	95%	90%	94%	
C	33,76%	50,48	100%	50,48	0,0000	0,00	0%	0,0000	0%	0%	45,4	43,73	100%	0	0	43,73	87%	0%	0%		

Figure 4.12 – Bilan métal et bilan global de la black mass non traitée à pH 1

BM NT pH4				Input												Output											
				Black mass			Total in	PLS			WSH			Cake			Total out										
Meilleur	Concentration (%)	Masse (g)	Distribution (%)	Masse (g)	Volume (mL)	800	Masse (g)	798,05	Rho	1,00	Volume (mL)	310	Masse (g)	301,87	Rho	0,97	Masse (g)	127,49	Précision	Rendement lixivié (sortie)	Rendement lixivié (entrée)						
Al	3,23%	4,81	100%	4,81	1412	1,1296	23%	73	0,0226	0%	2,91	3,71	76%	4,88	101%	24%	24%										
Co	9,54%	14,21	100%	14,21	1052	0,8416	6%	115	0,0357	0%	9,84	12,55	93%	13,43	95%	7%	6%										
Cu	1,20%	1,79	100%	1,79	67	0,0536	3%	7	0,0022	0%	1,26	1,61	97%	1,66	93%	3%	3%										
F	2,78%	4,14	100%	4,14	1835	1,4680	68%	188	0,0583	3%	0,4791	0,61	28%	2,16	52%	72%	37%										
Fe	0,08%	0,12	100%	0,12	12	0,0096	8%	2	0,0006	0%	0,09	0,11	92%	0,13	105%	8%	9%										
Li	3,90%	5,81	100%	5,81	1717	1,3736	24%	259	0,0803	1%	3,34	4,26	74%	5,73	99%	26%	25%										
Mn	8,93%	13,30	100%	13,30	1008	0,8064	7%	163	0,0505	0%	9,05	11,54	93%	12,40	93%	7%	7%										
Ni	10,94%	16,29	100%	16,29	1197	0,9576	6%	108	0,0335	0%	10,81	13,78	93%	14,78	91%	7%	6%										
P	0,61%	0,91	100%	0,91	920	0,7360	82%	113	0,0350	4%	0,09	0,11	13%	0,90	99%	87%	86%										
C	33,76%	50,28	100%	50,28	0,0000	0,00	0%	0,0000	0%	0%	37,46	47,76	100%	47,76	95%	0%	0%										

Bilan global BM NT pH4				Input												Output												
				Blackmass			Total in	Echantillonage			PLS			WSH			Cake			Gaz			Total out					
Meilleur	Concentration (%)	Masse (g)	Distribution (%)	Masse (g)	Volume (mL)	800	Masse (g)	798,05	Rho	1,00	Volume (mL)	310	Masse (g)	301,87	Rho	0,97	Masse (g)	127,49	Précision	Rendement total (entrée)	Rendement total (sortie)							
Al	3,23%	4,81	100%	4,81	0,0169	1412	1,13	23%	73	0,02	0%	2,91	3,71	76%	0	0	4,88	101%	24%	24%								
Co	9,54%	14,21	100%	14,21	0,0103	1052	0,84	6%	115	0,04	0%	9,84	12,55	93%	0	0	13,43	95%	6%	7%								
Cu	1,20%	1,79	100%	1,79	0,0006	67	0,05	3%	7	0,00	0%	1,26	1,61	97%	0	0	1,66	93%	3%	3%								
F	2,78%	4,14	100%	4,14	0,0261	1835	1,47	68%	188	0,06	3%	0,4791	0,61	28%	0	0	2,16	52%	37%	72%								
Fe	0,08%	0,12	100%	0,12	0,0002	12	0,01	8%	2	0,00	0%	0,09	0,11	92%	0	0	0,13	105%	9%	8%								
Li	3,90%	5,81	100%	5,81	0,0225	1717	1,37	24%	259	0,08	1%	3,34	4,26	74%	0	0	5,73	99%	25%	26%								
Mn	8,93%	13,30	100%	13,30	0,0100	1008	0,81	7%	163	0,05	0%	9,05	11,54	93%	0	0	12,40	93%	7%	7%								
Ni	10,94%	16,29	100%	16,29	0,0116	1197	0,96	6%	108	0,03	0%	10,81	13,78	93%	0	0	14,78	91%	6%	7%								
P	0,61%	0,91	100%	0,91	0,0143	920	0,74	82%	113	0,04	4%	0,09	0,11	13%	0	0	0,90	99%	86%	87%								
C	33,76%	50,28	100%	50,28	0,0000	0,00	0%	0,0000	0%	0%	37,46	47,76	100%	0	0	47,76	95%	0%	0%									

Figure 4.13 – Bilan métal et bilan global de la black mass non traitée à pH 4

600 1h pH1				Input												Output												
				Black mass			Total in			PLS			WSH			Cake			Total out									
										Volume (mL)			Volume (mL)															
				Masse (g)			76,17			Masse (g)			276,22			Masse (g)			43,46									
Meilleur	Concentration n (%)	Masse (g)	Distribution (%)	Masse (g)							Concentration n (mg/L)			Masse (g)			Concentration n (%)			Masse (g)								
Al	3,61%	2,75	100%	2,75				1878			1,1831			241			0,0677			3%			2,59		1,1256		47%	
Co	10,67%	8,13	100%	8,13				3762			2,3701			1031			0,2897			4%			12,56		5,4586		67%	
Cu	1,34%	1,02	100%	1,02				2			0,0013			2			0,0006			0%			1,88		0,8170		100%	
F	3,11%	2,37	100%	2,37				3080			1,9404			405			0,1138			4%			1,51		0,6562		24%	
Fe	0,09%	0,07	100%	0,07				83			0,0523			17			0,0048			6%			0,05		0,0217		27%	
Li	4,36%	3,32	100%	3,32				4265			2,6870			635			0,1784			5%			0,8		0,3477		11%	
Mn	9,98%	7,61	100%	7,61				10560			6,6528			1441			0,4049			6%			0,1		0,0435		1%	
Ni	12,24%	9,32	100%	9,32				2323			1,4635			917			0,2577			3%			17,77		7,7228		81%	
P	0,68%	0,52	100%	0,52				623			0,3925			71			0,0200			4%			0,05		0,0217		5%	
C	37,76%	28,76	100%	28,76				0,0000			0,0000			0%			59,24			25,7457			100%		25,75		90%	

Bilan global 600 1h pH1				Input												Output																				
				Blackmass			Total in			Echantillonage			PLS			WSH			Cake			Gaz			Total out											
										Volume (mL)			Volume (mL)																							
				Masse (g)			255,6						924,968165			Masse (g)			145,836629																	
Meilleur	Concentration n (%)	Masse (g)	Distribution (%)	Masse (g)				Masses (g)			Concentration n (mg/L)			Masses (g)			Concentration n (%)			Masses (g)			Disttribution (%)			Masses (g)										
Al	3,23%	8,26	100%	8,26				0,0329			1878			3,97			50%			241			0,23			3%			2,59		3,78		47%			
Co	9,54%	24,38	100%	24,38				0,0585			3762			7,95			29%			1031			0,97			4%			12,56		18,32		67%			
Cu	1,20%	3,07	100%	3,07				0,0000			2			0,00			0%			2			0,00			0%			1,88		2,74		100%			
F	2,78%	7,11	100%	7,11				0,0517			3080			6,51			71%			405			0,38			4%			1,51		2,20		24%			
Fe	0,08%	0,20	100%	0,20				0,0015			83			0,18			66%			17			0,02			6%			0,05		0,07		27%			
Li	3,90%	9,97	100%	9,97				0,0782			4265			9,02			83%			635			0,60			6%			0,8		1,17		11%			
Mn	8,93%	22,83	100%	22,83				0,1964			10560			22,32			93%			1441			1,36			6%			0,1		0,15		1%			
Ni	10,94%	27,96	100%	27,96				0,0353			2323			4,91			15%			917			0,86			3%			17,77		25,92		82%			
P	0,61%	1,56	100%	1,56				0,0116			623			1,32			90%			71			0,07			5%			0,05		0,07		5%			
C	33,76%	86,29	100%	86,29				0,0000			0,0000			0,00																						

600 1h pH8				Output														
Input				PLS			WSH			Cake			Total out			Précision	Rendement lixivié (sortie)	Rendement lixivié (entrée)
Black mass		Total in		Volume (mL)	615	Volume (mL)	230	Masse (g)	69,9	Masse (g)	2,42	Masse (g)	89%	Masse (g)	0%			
		Masse (g)	75,38	Masse (g)	614,11	Masse (g)	227,29	Rho	0,99	Masse (g)	69,9	Masse (g)	2,42	Masse (g)	89%	Masse (g)	0%	Masse (g)
Meilleur	Concentration (‰)	Masse (g)	Distribution (%)	Masse (g)	Concentration (mg/L)	Masse (g)	Distribution (%)	Concentration (mg/L)	Masse (g)	Distribution (%)	Concentration (‰)	Masse (g)	Distribution (%)	Masse (g)	Concentration (‰)	Rendement lixivié (sortie)	Rendement lixivié (entrée)	
Al	3,61%	2,72	100%	2,72	2	0,0012	0%	2	0,0005	0%	3,46	2,4185	100%	2,42	89%	0%	0%	
Co	10,67%	8,04	100%	8,04	42	0,0258	0%	123	0,0283	0%	11,5	8,0385	99%	8,09	101%	1%	1%	
Cu	1,34%	1,01	100%	1,01	2	0,0012	0%	2	0,0005	0%	1,2	0,8388	100%	0,84	83%	0%	0%	
F	3,11%	2,34	100%	2,34	127	0,0781	6%	97	0,0223	2%	1,76	1,2302	92%	1,33	57%	8%	4%	
Fe	0,09%	0,07	100%	0,07	2	0,0012	2%	2	0,0005	1%	0,1	0,0699	98%	0,07	106%	2%	3%	
Li	4,36%	3,29	100%	3,29	2640	1,6236	51%	605	0,1392	4%	2	1,3980	44%	3,20	97%	56%	55%	
Mn	9,99%	7,53	100%	7,53	293	0,1802	3%	344	0,0791	1%	9,66	6,7523	96%	7,01	93%	4%	3%	
Ni	12,24%	9,22	100%	9,22	39	0,0240	0%	97	0,0223	0%	12,19	8,5208	99%	8,57	93%	1%	1%	
P	0,68%	0,51	100%	0,51	2	0,0012	0%	0,0000	0,0000	0%	0,65	0,4544	100%	0,46	89%	0%	0%	
C	37,76%	28,46	100%	28,46	0,0000	0,0000	0%	0,0000	0,0000	0%	37,23	26,0238	100%	26,02	91%	0%	0%	

Bilan global 600 1h pH8				Output																	
Input				Echantillonage			PLS			WSH			Cake			Gaz			Précision	Rendement total (entrée)	Rendement total (sortie)
Blackmass		Total in		Volume (mL)	2136,2165	Volume (mL)	952,820377	Masse (g)	936,612258	Masse (g)	147,365031	Masse (g)	Masse (g)	Masse (g)	Masse (g)	Masse (g)	Masse (g)	Masse (g)			
Meilleur	Concentration (‰)	Masse (g)	Distribution (%)	Masse (g)	Masses (g)	Concentration (mg/L)	Masses (g)	Concentration (mg/L)	Masses (g)	Concentration (‰)	Masses (g)	Concentration (‰)	Masses (g)	Concentration (‰)	Masses (g)	Concentration (‰)	Masses (g)	Concentration (‰)			
Al	3,23%	8,26	100%	8,26	0,0000	2	0,00	0%	2	0,00	0%	3,46	5,10	100%	non analysé	/	5,11	62%	0%	0%	
Co	9,54%	24,38	100%	24,38	0,0003	42	0,09	1%	123	0,12	1%	11,5	16,95	99%	non analysé	/	17,15	70%	1%	1%	
Cu	1,20%	3,07	100%	3,07	0,0000	2	0,00	0%	2	0,00	0%	1,2	1,77	100%	non analysé	/	1,77	58%	0%	0%	
F	2,78%	7,11	100%	7,11	0,0025	127	0,27	9%	97	0,09	3%	1,76	2,59	88%	non analysé	/	2,95	42%	5%	12%	
Fe	0,08%	0,20	100%	0,20	0,0000	2	0,00	3%	2	0,00	1%	0,1	0,15	96%	non analysé	/	0,15	75%	3%	4%	
Li	3,90%	9,97	100%	9,97	0,0434	2640	5,64	61%	605	0,58	6%	2	2,95	32%	non analysé	/	9,21	92%	63%	68%	
Mn	8,93%	22,83	100%	22,83	0,0023	293	0,63	4%	344	0,33	2%	9,66	14,24	94%	non analysé	/	15,19	67%	4%	6%	
Ni	10,94%	27,96	100%	27,96	0,0002	39	0,08	0%	97	0,09	1%	12,19	17,95	99%	non analysé	/	18,14	65%	1%	1%	
P	0,61%	1,56	100%	1,56	0,0000	2	0,00	0%	0,00	0,00	0%	0,65	0,95	100%	non analysé	/	0,95	62%	0%	0%	
C	33,76%	86,29	100%	86,29	0,0000	0,00	0,00	0%	0,00	0,00	0%	37,23	54,85	100%	non analysé	/	54,86	64%	0%	0%	

Figure 4.15 – Bilan métal et bilan global de la black mass non traitée thermiquement à 600 °C 1 h à pH 8

600 2h pH1				Input												Output											
				Black mass			Total in			PLS			WSH			Cake			Total out								
Meilleur	Concentration n(%)	Masse (g)	Distribution (%)																			Précision	Rendement lixivié (sortie)	Rendement lixivié (entrée)			
				Masse (g)	86,58					Masse (g)	832,56	Rho	1,11	Masse (g)	418,3	Rho	0,98	Masse (g)	31,6								
Al	3,48%	3,00	10000%	3,00			1383	1,0373	75%	114	0,0485	4%	0,84	0,27	19%	1,37	48%	81%	37%								
Co	10,23%	8,85	10000%	8,85			10690	8,0175	91%	1197	0,5087	6%	0,22	0,07	1%	8,78	99%	99%	98%								
Cu	1,29%	1,11	10000%	1,11			3	0,0023	0%	665	0,2826	32%	1,86	0,59	67%	0,87	78%	33%	26%								
F	2,97%	2,58	10000%	2,58			3570	2,6775	83%	1050	0,4463	14%	0,0417	0,01	0%	3,21	125%	100%	124%								
Fe	0,09%	0,07	10000%	0,07			78	0,0585	84%	16	0,0068	10%	0,01	0,00	5%	0,07	94%	95%	90%								
Li	4,18%	3,62	10000%	3,62			4564	3,4230	91%	409	0,1738	5%	0,29	0,09	2%	3,77	104%	98%	102%								
Mn	9,57%	8,29	10000%	8,29			9998	7,4985	93%	898	0,3817	5%	0,14	0,04	1%	8,10	98%	99%	97%								
Ni	11,73%	10,15	10000%	10,15			11810	8,8575	88%	1640	0,6970	7%	0,82	0,26	3%	10,01	99%	97%	96%								
P	0,65%	0,57	10000%	0,57			608	0,4560	90%	53	0,0225	4%	0,05	0,02	3%	0,50	89%	97%	86%								
C	36,19%	31,33	10000%	31,33			0,0000	0,0000	0%	0,0000	0%	0%	83,3	26,32	100%	26,32	84%	0%	0%								

Bilan global 600 2h pH1				Input												Output											
				Blackmass			Total in			Echantillonage			PLS			WSH			Cake			Gaz			Total out		
Meilleur	Concentration n(%)	Masse (g)	Distribution (%)																						Précision	Rendement total (entrée)	Rendement total (sortie)
				Masse (g)	244,38					Volume (mL)	1778,23	Volume (mL)	793,15	Masse (g)	779,66	Rho	122,67										
Al	3,23%	7,89	100	7,89			0,02	1383	2,46	68%	114	0,09	3%	0,84	1,03	29%	non analysé	!VALEUR!	3,60	45%	33%	71%					
Co	9,54%	23,31	100	23,31			0,18	10690	19,01	93%	1197	0,95	5%	0,22	0,27	1%	non analysé	!VALEUR!	20,41	88%	86%	99%					
Cu	1,20%	2,93	100	2,93			0,00	3	0,01	0%	665	0,53	19%	1,86	2,28	81%	non analysé	!VALEUR!	2,81	96%	18%	19%					
F	2,78%	6,79	100	6,79			0,08	3570	6,35	87%	1050	0,83	11%	0,0417	0,05	1%	0,0111	0%	7,32	108%	107%	99%					
Fe	0,08%	0,20	100	0,20			0,00	78	0,14	84%	16	0,01	8%	0,01	0,01	7%	non analysé	!VALEUR!	0,17	84%	78%	93%					
Li	3,90%	9,53	100	9,53			0,08	4564	8,12	91%	409	0,32	4%	0,29	0,36	4%	non analysé	!VALEUR!	8,87	93%	89%	96%					
Mn	8,93%	21,82	100	21,82			0,17	9998	17,78	94%	898	0,71	4%	0,14	0,17	1%	non analysé	!VALEUR!	18,84	86%	86%	99%					
Ni	10,94%	26,74	100	26,74			0,20	11810	21,00	89%	1640	1,30	6%	0,82	1,01	4%	non analysé	!VALEUR!	23,50	88%	84%	96%					
P	0,61%	1,49	100	1,49			0,01	608	1,08	90%	53	0,04	4%	0,05	0,06	5%	non analysé	!VALEUR!	1,19	80%	78%	95%					
C	33,76%	82,50	100	82,50			0,00	0,00	0%	0,00	0%	0%	83,3	102,18	100%	non analysé	!VALEUR!	102,18	124%	0%	0%						

Figure 4.16 – Bilan métal et bilan global de la black mass non traitée thermiquement à 600 °C 2 h à pH 1

600 2h pH4		Input				Output								
		Black mass		Total in	PLS		WSH		Cake		Total out	Précision	Rendement lixivié (sortie)	Rendement lixivié (entrée)
					Volume (mL)	738	Volume (mL)	335	Masse (g)	34,66				
		Masse (g)	87		Masse (g)	770,38	Masse (g)	325,81	Rho	0,97				
Meilleur	Concentration (%)	Masse (g)	Distribution (%)	Masse (g)	Concentration (mg/L)	Masse (g)	Distribution (%)	Concentration (mg/L)	Masse (g)	Distribution (%)	Concentration (%)	Masse (g)	Distribution (%)	Masse (g)
Al	3,46%	3,01	100%	3,01	321	0,2369	17%	3	0,0010	0%	3,34	1,16	83%	1,40
Co	10,23%	8,90	100%	8,90	5466	4,0339	59%	336	0,1126	2%	7,44	2,58	38%	6,80
Cu	1,29%	1,12	100%	1,12	2	0,0015	0%	2	0,0007	0%	1,65	0,57	100%	0,57
F	2,97%	2,59	100%	2,59	611	0,4509	51%	132	0,0442	5%	1,0934	0,38	43%	0,88
Fe	0,09%	0,07	100%	0,07	2	0,0015	2%	2	0,0007	1%	0,17	0,06	96%	0,06
Li	4,18%	3,64	100%	3,64	3629	2,6782	78%	389	0,1303	4%	1,6	0,55	16%	3,43
Mn	9,57%	8,33	100%	8,33	5942	4,3852	66%	407	0,1363	2%	5,81	2,01	30%	6,62
Ni	11,73%	10,20	100%	10,20	4940	3,6457	50%	478	0,1601	2%	9,89	3,43	47%	7,30
P	0,65%	0,57	100%	0,57	224	0,1653	49%	2	0,0007	0%	0,49	0,17	50%	0,34
C	36,19%	31,48	100%	31,48	0,0000	0%		0,0000	0%		46,05	15,96	100%	15,96

Bilan global 600 2h pH4		Input				Output															
Black mass			Total in			Echantillon age	PLS			WSH			Cake			Gaz		Total out	Précision	Rendement total (entrée)	Rendement total (sortie)
Mass e (g)		244,38					Volume (mL)	2073,02		Volume (mL)	941,00		Mass e (g)	97,36							
Meilleur	Concentratio n(%)	Mass e (g)	Distribution (%)	Mass e (g)	Mass e (g)	Concentratio n(mg/L)	Mass e (g)	Distribution (%)	Concentratio n(mg/L)	Mass e (g)	Distribution (%)	Concentratio n(%)	Mass e (g)	Distribution (%)	Mass e (g)	Distribution (%)	Mass e (g)				
All	3,23%	7,89	1	7,89	0,00	1383	2,87	78%	114	0,11	3%	0,84	0,82	22%	non analysé	/	3,80	48%	38%	78%	
Co	9,54%	23,31	1	23,31	0,07	10690	22,16	94%	1197	1,13	5%	0,22	0,21	1%	non analysé	/	23,57	101%	100%	99%	
Cu	1,20%	2,93	1	2,93	0,00	3	0,01	0%	665	0,63	26%	1,86	1,81	74%	non analysé	/	2,44	63%	22%	26%	
F	2,78%	6,79	1	6,79	0,01	3570	7,40	88%	1050	0,99	12%	0,0417	0,04	0%	0,0111	0%	8,45	124%	124%	99%	
Fe	0,08%	0,20	1	0,20	0,00	78	0,16	87%	16	0,02	8%	0,01	0,01	5%	non analysé	/	0,19	95%	90%	95%	
Li	3,90%	9,53	1	9,53	0,06	4564	9,46	93%	409	0,38	4%	0,29	0,28	3%	non analysé	/	10,19	107%	104%	97%	
Mn	8,93%	21,82	1	21,82	0,08	9998	20,73	95%	896	0,85	4%	0,14	0,14	1%	non analysé	/	21,79	100%	99%	99%	
Ni	10,94%	26,74	1	26,74	0,06	11810	24,48	91%	1640	1,54	6%	0,82	0,80	3%	non analysé	/	26,89	101%	98%	97%	
P	0,61%	1,49	1	1,49	0,00	608	1,26	92%	53	0,05	4%	0,05	0,05	4%	non analysé	/	1,36	91%	88%	98%	
C	33,76%	82,50	1	82,50	0,00	0,00	0,00	0%	0,00	0,00	0%	83,3	81,10	100%	non analysé	/	81,10	98%	96%	0%	

Figure 4.17 – Bilan métal et bilan global de la black mass non traitée thermiquement à 600 °C 2 h à pH 4

Blanc 600 2h pH1				Input												Output												
				PLS						WSH						Cake			Total out			Précision	Rendement lixivié (sortie)	Rendement lixivié (entrée)				
				Volume (mL)	557	Volume (mL)	234	Masse (g)	35,61	Rho	1,08	Masse (g)	228,37	Rho	0,98	Masse (g)	35,61	Rho	1,08	Masse (g)	2,02	82%	71%	58%				
Meilleur	Concentration n (%)	Masse (g)	Distribution (%)	Masse (g)																								
Al	3,60%	2,48	100%	2,48																								
Co	10,62%	7,32	100%	7,32																								
Cu	1,34%	0,92	100%	0,92																								
F	3,10%	2,13	100%	2,13																								
Fe	0,09%	0,06	100%	0,06																								
Li	4,34%	2,99	100%	2,99																								
Mn	9,94%	6,85	100%	6,85																								
Ni	12,18%	8,39	100%	8,39																								
P	0,68%	0,47	100%	0,47																								
C	37,59%	25,90	100%	25,90																								

Bilan global Blanc 600 2h pH1				Input												Output												
				Echantillonage						PLS						WSH			Cake			Gaz			Total out			
				Volume (mL)	2198,57	Volume (mL)	923,64	Masse (g)	901,42	Rho	1,08	Masse (g)	140,56	Rho	0,98	Masse (g)	140,56	Rho	0,98	Masse (g)	140,56	Rho	0,98	Masse (g)	140,56	Rho	0,98	
Meilleur	Concentration n (%)	Masse (g)	Distribution (%)	Masse (g)																								
Al	3,23%	8,78	1	8,78																								
Co	9,54%	25,94	1	25,94																								
Cu	1,20%	3,26	1	3,26																								
F	2,78%	7,56	1	7,56																								
Fe	0,08%	0,22	1	0,22																								
Li	3,90%	10,61	1	10,61																								
Mn	8,93%	24,29	1	24,29																								
Ni	10,94%	29,75	1	29,75																								
P	0,61%	1,66	1	1,66																								
C	33,76%	91,81	1	91,81																								

Figure 4.18 – Bilan métal et bilan global de la black mass non traitée thermiquement à Blanc 600 °C 2 h à pH 1

Blanc 600 2h pH4				Input												Output																	
				PLS						WSH						Cake			Total out			Précision	Rendement lixivié (sortie)	Rendement lixivié (entrée)									
				Volume (mL)	540	Volume (mL)	298	Masse (g)																									
				Masse (g)	67,72	Rho	1,06	Masse (g)																									
Meilleur	Concentration (mg/L)	Masse (g)	Distribution (%)	Masse (g)	Concentration (mg/L)	Masse (g)	Distribution (%)	Concentration (mg/L)	Masse (g)	Distribution (%)	Concentration (mg/L)	Masse (g)	Distribution (%)	Concentration (mg/L)	Masse (g)	Distribution (%)	Concentration (mg/L)	Masse (g)	Distribution (%)	Concentration (mg/L)	Masse (g)	Distribution (%)	Concentration (mg/L)	Masse (g)	Distribution (%)	Concentration (mg/L)	Masse (g)	Distribution (%)					
Al	3,60%	2,44	100%	2,44	365	0,1971	10%	126	0,0375	2%	3,78	1,7815	88%	2,02	83%	12%	12%	10%	10%	3,78	1,7815	88%	2,02	83%	12%	10%	3,78	1,7815	88%	2,02	83%	12%	
Co	10,62%	7,19	100%	7,19	4372	2,3609	35%	600	0,1788	3%	8,9	4,1946	62%	6,78	94%	38%	38%	36%	36%	8,9	4,1946	62%	6,78	94%	38%	36%	8,9	4,1946	62%	6,78	94%	38%	
Cu	1,34%	0,90	100%	0,90	2	0,0011	0%	2	0,0006	0%	1,55	0,7305	100%	0,73	81%	0%	0%	0%	0%	0%	1,55	0,7305	100%	0,73	81%	0%	0%	1,55	0,7305	100%	0,73	81%	0%
F	3,10%	2,10	100%	2,10	649	0,3505	18%	419	0,1249	6%	3,08	1,4516	75%	1,93	92%	25%	25%	23%	23%	3,08	1,4516	75%	1,93	92%	25%	23%	3,08	1,4516	75%	1,93	92%	25%	
Fe	0,09%	0,06	100%	0,06	8	0,0043	5%	6	0,0018	2%	0,13	0,0613	72%	0,08	141%	28%	0,08	39%	39%	0,08	0,0613	72%	0,08	141%	28%	0,08	0,0613	72%	0,08	141%	28%		
Li	4,34%	2,94	100%	2,94	3413	1,8430	65%	294	0,0876	3%	1,77	0,8342	29%	2,85	97%	71%	71%	68%	68%	1,77	0,8342	29%	2,85	97%	71%	68%	1,77	0,8342	29%	2,85	97%	71%	
Mn	9,94%	6,73	100%	6,73	9204	4,9702	76%	644	0,1919	3%	2,73	1,2886	20%	6,55	97%	80%	80%	78%	78%	2,73	1,2886	20%	6,55	97%	80%	78%	2,73	1,2886	20%	6,55	97%	80%	
Ni	12,18%	8,25	100%	8,25	3408	1,8403	24%	585	0,1773	2%	11,86	5,5886	73%	7,63	92%	27%	27%	25%	25%	11,86	5,5886	73%	7,63	92%	27%	25%	11,86	5,5886	73%	7,63	92%	27%	
P	0,68%	0,46	100%	0,46	4	0,0022	1%	54	0,0161	4%	0,76	0,3582	95%	0,38	82%	5%	5%	4%	4%	0,76	0,3582	95%	0,38	82%	5%	4%	0,76	0,3582	95%	0,38	82%	5%	
C	37,59%	25,45	100%	25,45	0,0000	0%	0,0000	0%	0,0000	0%	44,15	20,8079	100%	20,81	82%	0%	0%	0%	0%	44,15	20,8079	100%	20,81	82%	0%	0%	44,15	20,8079	100%	20,81	82%	0%	

Bilan global Blanc 600 2h pH4				Input												Output																			
				Echantillonage						PLS						WSH			Cake			Gaz			Total out			Précision	Rendement total (entrée)	Rendement total (sortie)					
				Volume (mL)	2168,61	Volume (mL)	1196,75	Masse (g)			Masse (g)			Masse (g)			Masse (g)			Masse (g)			Masse (g)												
				Masse (g)	271,96	Rho	1,06	Masses (g)	0,00	0,79	10%	126	0,15	2%	3,78	7,15	88%	non analysé	/	8,10	92%	11%	12%	non analysé	/	8,10	92%	11%	12%	non analysé	/	8,10	92%	11%	12%
Meilleur	Concentration (mg/L)	Masse (g)	Distribution (%)	Masse (g)	0,05	4372	9,48	35%	600	0,72	3%	8,9	16,85	62%	non analysé	/	27,09	104%	39%	38%	38%	38%	non analysé	/	27,09	104%	39%	38%	non analysé	/	27,09	104%	39%	38%	
Al	3,23%	8,78	100%	8,78	0,00	2	0,00	0%	2	0,00	0%	1,55	2,93	100%	non analysé	/	2,94	90%	0%	0%	0%	0%	non analysé	/	2,94	90%	0%	0%	non analysé	/	2,94	90%	0%	0%	
Co	9,54%	25,94	100%	25,94	0,01	649	1,41	18%	419	0,50	6%	3,08	5,83	75%	non analysé	/	7,74	102%	25%	25%	25%	25%	non analysé	/	7,74	102%	25%	25%	non analysé	/	7,74	102%	25%	25%	
Cu	1,20%	3,26	100%	3,26	0,02	8	0,02	6%	6	0,01	2%	0,13	0,25	85%	non analysé	/	0,29	132%	19%	15%	15%	15%	non analysé	/	0,29	132%	19%	15%	non analysé	/	0,29	132%	19%	15%	
F	2,78%	7,56	100%	7,56	0,06	3413	7,40	66%	294	0,35	3%	1,77	3,35	30%	non analysé	/	11,19	105%	74%	70%	70%	70%	non analysé	/	11,19	105%	74%	70%	non analysé	/	11,19	105%	74%	70%	
Fe	0,08%	0,22	100%	0,22	0,08	9204	19,95	77%	644	0,77	3%	2,73	5,17	20%	non analysé	/	26,00	107%	86%	80%	80%	80%	non analysé	/	26,00	107%	86%	80%	non analysé	/	26,00	107%	86%	80%	
Li	3,90%	10,61	100%	10,61	0,02	3408	7,39	24%	585	0,71	2%	11,86	22,45	73%	non analysé	/	30,57	103%	27%	27%	27%	27%	non analysé	/	30,57	103%	27%	27%	non analysé	/	30,57	103%	27%	27%	
Mn	8,93%	24,29	100%	24,29	0,10	0,00	4	0,01	1%	54	0,06	4%	0,76	1,44	95%	non analysé	/	1,51	91%	4%	5%	5%	5%	non analysé	/	1,51	91%	4%	5%	non analysé	/	1,51	91%	4%	5%
Ni	10,94%	29,75	100%	29,75	0,02	0,00	0,00	0%	0,00	0%	0%	44,15	83,56	100%	non analysé	/	83,56	91%	0%	0%	0%	0%	non analysé	/	83,56	91%	0%	0%	non analysé	/	83,56	91%	0%	0%	
P	0,61%	1,66	100%	1,66	0,00	0,00	0,01	1%	54	0,06	4%	0,76	1,44	95%	non analysé	/	1,51	91%	4%	5%	5%	5%	non analysé	/	1,51	91%	4%	5%	non analysé	/	1,51	91%	4%	5%	
C	33,76%	91,81	100%	91,81	0,00	0,00	0,00	0%	0,00	0%	0%	44,15	83,56	100%	non analysé	/	83,56	91%	0%	0%	0%	0%	non analysé	/	83,56	91%	0%	0%	non analysé	/	83,56	91%	0%	0%	

Figure 4.19 – Bilan métal et bilan global de la black mass non traitée thermiquement à Blanc 600 °C 2 h à pH 4

Input				Output												Précision	Rendement lixivié (sortie)	Rendement lixivié (entrée)
				PLS			WSH			Cake			Total out					
				Volume (mL)	397	Volume (mL)	366	Masse (g)	25,23	Masse (g)	2,39	0,6030	39%	1,55	89%	61%	54%	
				Masse (g)	47,4	Rho	1,08	Masse (g)	358,37	Rho	0,98							
Meilleur	Concentration (%)	Masse (g)	Distribution (%)	Masse (g)	Concentration (mg/L)	Masse (g)	Distribution (%)	Concentration (mg/L)	Masse (g)	Distribution (%)	Concentration (%)	Masse (g)	Distribution (%)	Masse (g)				
Al	3,66%	1,73	100%	1,73	2220	0,8813	57%	76	0,0278	2%	2,39	0,6030	39%	1,55	89%	61%	54%	
Co	10,80%	5,12	100%	5,12	5842	2,3193	49%	494	0,1808	4%	8,63	2,1773	46%	4,76	93%	54%	50%	
Cu	1,36%	0,64	100%	0,64		0,0000	0%		0,0000	0%	2,1	0,5298	100%	0,53	82%	0%	0%	
F	3,15%	1,49	100%	1,49	3520	1,3974	83%	190	0,0695	4%	0,668	0,1685	10%	1,69	113%	90%	102%	
Fe	0,09%	0,04	100%	0,04	91	0,0361	59%	16	0,0059	10%	0,07	0,0177	29%	0,06	142%	71%	101%	
Li	4,42%	2,09	100%	2,09	4462	1,7714	86%	226	0,0827	4%	0,53	0,1337	8%	2,06	99%	94%	92%	
Mn	10,11%	4,79	100%	4,79	10410	4,1328	91%	406	0,1486	3%	0,39	0,0984	2%	4,56	95%	98%	93%	
Ni	12,39%	5,87	100%	5,87	4725	1,8758	35%	522	0,1911	4%	12,88	3,2496	61%	5,37	91%	39%	36%	
P	0,69%	0,33	100%	0,33	653	0,2582	89%	19	0,0070	2%	0,05	0,0126	4%	0,29	89%	96%	85%	
C	38,24%	18,12	100%	18,12		0,0000	0%		0,0000	0%	60,88	15,3600	100%	15,36	85%	0%	0%	

Input				Output												Précision	Rendement total (entrée)	Rendement total (sortie)	
				Echantillonage	PLS			WSH			Cake			Gaz					
				Volume (mL)	1860,19	Volume (mL)	1714,93	Masse (g)	118,22	Masse (g)	2,39	2,83	40%	Masse (g)	7,12	99%	60%	60%	
				Masse (g)	222,098	Rho	1,08	Masse (g)	1679,18	Rho	0,98								
Meilleur	Concentration (%)	Masse (g)	Distribution (%)	Masse (g)	Masse (g)	Concentration (mg/L)	Masse (g)	Distribution (%)	Concentration (mg/L)	Masse (g)	Distribution (%)	Concentration (%)	Masse (g)	Distribution (%)	Masse (g)				
Al	3,23%	7,17	100%	7,17	0,04	2220	4,13	58%	76	0,13	2%	2,39	2,83	40%	non analysé	/	7,12	99%	60%
Co	9,54%	21,19	100%	21,19	0,08	5842	10,87	49%	494	0,85	4%	8,63	10,20	46%	non analysé	/	22,00	104%	56%
Cu	1,20%	2,67	100%	2,67	0,00		0,00	0%		0,00	0%	2,1	2,48	100%	non analysé	/	2,48	93%	0%
F	2,78%	6,17	100%	6,17	0,05	3520	6,55	85%	190	0,33	4%	0,668	0,79	10%	0,0066	0%	7,72	125%	112%
Fe	0,08%	0,18	100%	0,18	0,00	91	0,17	60%	16	0,03	10%	0,07	0,05	29%	non analysé	/	0,28	158%	111%
Li	3,90%	8,66	100%	8,66	0,08	4462	8,30	88%	226	0,39	4%	0,53	0,63	7%	non analysé	/	9,39	108%	101%
Mn	8,93%	19,83	100%	19,83	0,18	10410	19,36	94%	406	0,70	3%	0,39	0,46	2%	non analysé	/	20,71	104%	102%
Ni	10,94%	24,30	100%	24,30	0,05	4725	8,79	35%	522	0,90	4%	12,88	15,23	61%	non analysé	/	24,97	103%	40%
P	0,61%	1,35	100%	1,35	0,01	653	1,21	92%	19	0,03	2%	0,05	0,06	4%	non analysé	/	1,32	97%	93%
C	33,76%	74,98	100%	74,98	0,00		0,00	0%		0,00	0%	60,88	71,97	100%	non analysé	/	71,97	96%	0%

Figure 4.20 – Bilan métal et bilan global de la black mass non traitée thermiquement à 600 °C 4 h à pH 1

600 4h pH8				Input												Output														
				Black mass			Total in			PLS			WSH			Cake			Total out			Précision			Rendement lixivié (sortie)			Rendement lixivié (entrée)		
				Masse (g)			45,58			Volume (mL)			367			Volume (mL)			Masse (g)			41,35								
Meilleur	Concentration (%)	Masse (g)	Distribution (%)	Masse (g)	Concentration (mg/L)	Masse (g)	Distribution (%)	Concentration (mg/L)	Masse (g)	Distribution (%)	Concentration (%)	Masse (g)	Distribution (%)	Masse (g)	Distribution (%)	Masse (g)	Distribution (%)	Masse (g)	Distribution (%)	Masse (g)	Distribution (%)	Masse (g)	Distribution (%)	Precision	Rendement total (entrée)	Rendement total (sortie)				
Al	3,66%	1,67	100%	1,67	4	0,0015	0%	2	0,0005	0%	3,63	1,5010	100%	1,50	90%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%			
Co	10,80%	4,92	100%	4,92	356	0,1307	3%	266	0,0705	2%	10,37	4,2880	96%	4,49	91%	4%	4%	4%	4%	4%	4%	4%	4%	4%	4%	4%	4%	4%		
Cu	1,36%	0,62	100%	0,62		0,0000	0%		0,0000	0%	1,25	0,5189	100%	0,52	83%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%		
F	3,15%	1,43	100%	1,43	188	0,0690	5%	103	0,0273	2%	3,1	1,2819	93%	1,38	96%	7%	7%	7%	7%	7%	7%	7%	7%	7%	7%	7%	7%	7%		
Fe	0,09%	0,04	100%	0,04	2	0,0007	1%	2	0,0005	1%	0,14	0,0579	98%	0,06	143%	2%	2%	2%	2%	2%	2%	2%	2%	2%	2%	2%	2%	2%		
Li	4,42%	2,01	100%	2,01	2489	0,9135	48%	388	0,1028	5%	1,99	0,8229	44%	1,89	94%	56%	53%	53%	53%	53%	53%	53%	53%	53%	53%	53%	53%	53%		
Mn	10,11%	4,61	100%	4,61	631	0,2316	6%	425	0,1126	3%	9,25	3,8249	92%	4,17	91%	8%	8%	8%	8%	8%	8%	8%	8%	8%	8%	8%	8%	8%		
Ni	12,39%	5,65	100%	5,65	293	0,1075	2%	219	0,0580	1%	11,99	4,9579	97%	5,12	91%	3%	3%	3%	3%	3%	3%	3%	3%	3%	3%	3%	3%	3%		
P	0,63%	0,31	100%	0,31	2	0,0007	0%		0,0000	0%	0,64	0,2646	100%	0,27	84%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%		
C	38,24%	17,43	100%	17,43		0,0000	0%		0,0000	0%	37,71	15,5831	100%	15,59	89%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%		

Bilan global 600 4h pH8				Input												Output																				
				Blackmass			Total in			Echantillonage			PLS			WSH			Cake			Gaz			Total out			Précision			Rendement total (entrée)			Rendement total (sortie)		
				Masse (g)			222,098			Volume (mL)			1788,28			Volume (mL)			Masse (g)			201,49														
Meilleur	Concentration (%)	Masse (g)	Distribution (%)	Masse (g)	Masse (g)	Concentration (mg/L)	Masse (g)	Distribution (%)	Concentration (mg/L)	Masse (g)	Distribution (%)	Concentration (%)	Masse (g)	Distribution (%)	Concentration (mg/L)	Masse (g)	Distribution (%)	Concentration (%)	Masse (g)	Distribution (%)	Masse (g)	Distribution (%)	Masse (g)	Distribution (%)	Precision	Rendement total (entrée)	Rendement total (sortie)									
Al	3,23%	7,17	100%	7,17	0,00	4	0,01	0%	2	0,00	0%	3,63	7,31	100%	8,43	102%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%							
Co	9,54%	21,19	100%	21,19	0,00	356	0,73	3%	266	0,40	2%	10,37	20,89	96%	25,17	103%	5%	4%	4%	4%	4%	4%	4%	4%	4%	4%	4%	4%	4%							
Cu	1,20%	2,67	100%	2,67	0,00	0,00	0,00	0%		0,00	0%	1,25	2,52	100%	2,90	94%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%							
F	2,78%	6,17	100%	6,17	0,00	188	0,39	5%	103	0,15	2%	3,1	6,25	93%	0,0066	0%	7,74	109%	8%	7%	7%	7%	7%	7%	7%	7%	7%	7%	7%							
Fe	0,08%	0,18	100%	0,18	0,00	2	0,00	1%	2	0,00	1%	0,14	0,28	98%	0,33	162%	3%	2%	2%	2%	2%	2%	2%	2%	2%	2%	2%	2%	2%							
Li	3,90%	8,66	100%	8,66	0,05	2489	5,12	49%	388	0,58	6%	1,99	4,01	45%	non analysé	/	10,36	104%	58%	55%	55%	55%	55%	55%	55%	55%	55%	55%	55%	55%						
Mn	8,93%	19,83	100%	19,83	0,00	631	1,30	6%	425	0,63	3%	9,25	18,64	92%	non analysé	/	23,38	102%	8%	8%	8%	8%	8%	8%	8%	8%	8%	8%	8%	8%						
Ni	10,94%	24,30	100%	24,30	0,00	293	0,60	2%	219	0,33	1%	11,99	24,16	97%	non analysé	/	28,73	103%	3%	3%	3%	3%	3%	3%	3%	3%	3%	3%	3%	3%						
P	0,61%	1,35	100%	1,35	0,00	2	0,00	0%		0,00	0%	0,64	1,29	100%	non analysé	/	1,49	95%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%						
C	33,76%	74,98	100%	74,98	0,00	0,00	0,00	0%		0,00	0%	37,71	75,98	100%	non analysé	/	87,44	101%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%						

Figure 4.21 – Bilan métal et bilan global de la black mass non traitée thermiquement à 600 °C 4 h à pH 8

700 1h pH1				Input												Output																																		
				Black mass			Total in			PLS			WSH			Cake			Total out			Précision		Rendement lixivié (sortie)		Rendement lixivié (entrée)																								
Meilleur	Concentration n (%)	Masse (g)	Distribution (%)																																															
				Masse (g)			85,28			Volume (mL)			378			Masse (g)			35,67																															
				Rho			1,10			Concentration n (mg/L)			Masse (g)			Distribution (%)			Concentration n (%)			Masse (g)			Distribution (%)			Masse (g)																						
				Al			3,56%			2016			1,4818			55%			106			0,0401			1%			3,22			1,15			42%			2,70			89%			58%			51%				
				Co			10,51%			9244			6,7943			78%			1259			0,4759			5%			3,51			1,25			14%			8,67			97%			86%			83%				
				Cu			1,32%			0,0000			0%			0,0000			0%			2,16			0,77			100%			0,77			68%			0%			0%										
				F			3,06%			2890			2,1242			94%			229			0,0866			4%			0,0257			0,01			0%			2,27			87%			100%			87%				
				Fe			0,09%			83			0,0610			84%			9			0,0034			5%			0,02			0,01			10%			0,07			97%			90%			88%				
				Li			4,30%			4719			3,4685			92%			417			0,1576			4%			0,17			0,06			2%			3,77			103%			98%			101%				
				Mn			9,84%			10190			7,4897			93%			897			0,3391			4%			0,12			0,04			1%			8,05			96%			98%			95%				
				Ni			12,05%			8184			6,0152			62%			1705			0,6445			7%			8,14			2,90			30%			9,68			94%			70%			66%				
				P			0,67%			624			0,4586			91%			22			0,0083			2%			0,08			0,03			6%			0,51			88%			94%			83%				
				C			37,19%			0,0000			0%			0,0000			0%			72,97			26,03			100%			26,03			82%			0%			0%										

Bilan global 700 1h pH1				Input												Output												Précision		Rendement total (entrée)		Rendement total (sortie)																			
				Blackmass			Total in			Echantillonage			PLS			WSH			Cake			Gaz			Total out																										
Meilleur	Concentration n (%)	Masse (g)	Distribution (%)	Masse (g)			218,03			Volume (mL)			1879,13			Massé (g)			966,41			Massé (g)			947,72			Massé (g)			91,20																				
				Rho			1,10			0,03			2016			3,79			55%			106			0,10			1%			3,22			2,94			43%			6,86			97%			58%			57%		
				Co			0,15			9244			17,37			78%			1259			0,4759			5%			3,51			1,25			14%			8,67			97%			86%			83%					
				Cu			0,00			0,00			0%			0,00			0%			2,16			1,97			100%			non analysé			/			1,97			75%			0%								

700 1h pH4				Input												Output											
				Black mass			Total in			PLS			WSH			Cake			Total out			Précision		Rendement lixivié (sortie)		Rendement lixivié (entrée)	
Meilleur	Concentration n (%)	Masse (g)		85,27					Volume (mL)			710			Volume (mL)			Masse (g)			55,24						
		Masse (g)	Distribution (%)	Masse (g)					Rho	1,04		Masse (g)	737,02		Masse (g)	331,04		Masse (g)	55,24								
		Al	3,56%	3,03	100%	3,03			260	0,1846	7%	8	0,0027	0%	4,26	2,35	93%	2,54	84%	7%	6%						
		Co	10,51%	8,96	100%	8,96			5610	3,9831	47%	354	0,1204	1%	7,94	4,39	51%	8,56	96%	49%	47%						
		Cu	1,32%	1,13	100%	1,13			2	0,0014	0%	2	0,0007	0%	1,22	0,67	100%	0,68	60%	0%	0%						
		F	3,06%	2,61	100%	2,61			352	0,2499	23%	84	0,0286	3%	1,4833	0,82	74%	1,10	42%	26%	11%						
		Fe	0,09%	0,08	100%	0,08			22	0,0156	19%	2	0,0007	1%	0,12	0,07	80%	0,08	110%	20%	22%						
		Li	4,30%	3,66	100%	3,66			3652	2,5929	69%	307	0,1044	3%	1,8	0,99	26%	3,76	103%	74%	75%						
		Mn	9,84%	8,39	100%	8,39			7812	5,5465	66%	348	0,1183	1%	4,73	2,61	31%	8,39	100%	69%	69%						
		Ni	12,05%	10,28	100%	10,28			3579	2,5411	28%	436	0,1482	2%	11,42	6,31	70%	9,04	88%	30%	27%						
		P	0,67%	0,57	100%	0,57			27	0,0192	4%	2	0,0007	0%	0,85	0,47	96%	0,49	85%	4%	4%						
		C	37,19%	31,71	100%	31,71				0,0000	0%		0,0000	0%	48,88	27,00	100%	27,00	85%	0%	0%						

Bilan global 700 1h pH4				Input												Output																	
				Blackmass			Total in			Echantillonage			PLS			WSH			Cake			Gaz			Total out			Précision		Rendement total (entrée)		Rendement total (sortie)	
Meilleur	Concentration n (%)	Masse (g)		218,03					Volume (mL)			1815,43			Volume (mL)			Masse (g)			141,25												
		Al	3,23%	7,04	100%	7,04			0,00	260	0,47	7%	8	0,01	0%	4,26	6,02	93%	6,50	92%	7%	7%											
		Co	9,54%	20,80	100%	20,80			0,08	5610	10,18	47%	354	0,31	1%	7,94	11,21	51%	21,78	105%	51%	49%											
		Cu	1,20%	2,62	100%	2,62			0,00	2	0,00	0%	2	0,00	0%	1,22	1,72	100%	1,73	66%	0%	0%											
		F	2,78%	6,06	100%	6,06			0,00	352	0,64	23%	84	0,07	3%	1,4833	2,10	74%	0,0104	0%	2,82	47%	12%	25%									
		Fe	0,08%	0,17	100%	0,17			0,00	22	0,04	19%	2	0,00	1%	0,12	0,17	80%	0,21	121%	24%	20%											
		Li	3,90%	8,50	100%	8,50			0,06	3652	6,63	70%	307	0,27	3%	1,8	2,54	27%	9,50	112%	82%	73%											
		Mn	8,93%	19,47	100%	19,47			0,12	7812	14,18	67%	348	0,30	1%	4,73	6,68	31%	non analysé	/	21,28	109%	79%	69%									
		Ni	10,94%	23,85	100%	23,85			0,04	3579	6,50	28%	436	0,38	2%	11,42	16,13	70%	non analysé	/	23,05	97%	29%	30%									
		P	0,61%	1,33	100%	1,33			0,00	27	0,05	4%	2	0,00	0%	0,85	1,20	98%	non analysé	/	12,5	94%	4%	4%									
		C	33,76%	73,61	100%	73,61			0,00	0,00	0,00	0%	0,00	0%	48,88	69,04	100%	non analysé	/	69,04	94%	0%	0%										

Figure 4.23 – Bilan métal et bilan global de la black mass non traitée thermiquement à 700 °C 1 h à pH 4

700 2h pH1				Input												Output													
				Black mass			Total in			PLS			WSH			Cake			Total out			Précision		Rendement lixivié (sortie)		Rendement lixivié (entrée)			
				Masse (g)	88,48					Masse (g)	Volume (mL)	772	Masse (g)	305,24	Masse (g)	45,98													
Meilleur	Concentration n (%)	Masse (g)	Distribution (%)	Masse (g)						Concentration n (mg/L)	Masse (g)	Distribution (%)	Concentration n (mg/L)	Masse (g)	Distribution (%)	Concentration n (%)	Masse (g)	Distribution (%)	Masse (g)										
Al	3,78%	3,37	100%	3,37						2679	2,0682	70%	312	0,2409	8%	1,29	0,5931	20%	2,94	87%	80%	70%							
Co	11,11%	9,94	100%	9,94						4810	3,7133	36%	1598	1,2337	12%	11,27	5,1819	51%	10,20	103%	49%	50%							
Cu	1,40%	1,25	100%	1,25						2	0,0015	0%	2	0,0015	0%	2,17	0,9978	100%	1,00	80%	0%	0%							
F	3,24%	2,90	100%	2,90						3370	2,6016	77%	960	0,7411	22%	0,00000365	0,0000	0%	3,40	117%	100%	117%							
Fe	0,09%	0,08	100%	0,08						76	0,0587	66%	19	0,0147	17%	0,03	0,0138	16%	0,09	106%	84%	89%							
Li	4,54%	4,06	100%	4,06						5013	3,8700	83%	765	0,5906	13%	0,25	0,1150	2%	4,65	114%	98%	112%							
Mn	10,40%	9,31	100%	9,31						11170	8,6232	86%	1582	1,2213	12%	0,14	0,0644	1%	10,08	108%	99%	108%							
Ni	12,74%	11,40	100%	11,40						4922	3,7988	32%	1769	1,3657	11%	14,58	6,7039	56%	11,94	105%	44%	46%							
P	0,71%	0,64	100%	0,64						672	0,5188	85%	72	0,0556	9%	0,06	0,0276	5%	0,61	96%	95%	92%							
C	39,32%	35,18	100%	35,18						0,0000	0,0000	0%	0,0000	0,0000	0%	61,24	28,1582	100%	28,16	80%	0%	0%							

Bilan global 700 2h pH1				Input												Output																	
				Blackmass			Total in			Echantillonage			PLS			WSH			Cake			Gaz			Total out			Précision		Rendement total (entrée)		Rendement total (sortie)	
				Masse (g)	222,23						Volume (mL)	1917,32	Volume (mL)	769,91	Masse (g)	114,19																	
Sans PAF	Concentration n (%)	Masse (g)	Distribution (%)	Masse (g)						Masse (g)	Concentration n (mg/L)	Masse (g)	Distribution (%)	Concentration n (mg/L)	Masse (g)	Distribution (%)	Concentration n (%)	Masse (g)	Distribution (%)	Masse (g)													
Al	3,23%	7,18	100%	7,18						0,04	2679	5,14	75%	312	0,24	3%	1,29	1,47	21%	6,89	96%	75%	79%										
Co	9,54%	21,20	100%	21,20						0,07	4810	9,22	39%	1598	1,23	5%	11,27	12,87	55%	23,39	110%	50%	45%										
Cu	1,20%	2,67	100%	2,67						0,00	2	0,00	0%	2	0,00	0%	2,17	2,48	100%	2,48	93%	0%	0%										
F	2,78%	6,18	100%	6,18						0,06	3370	6,46	89%	960	0,74	10%	0,00000365	0,00	0%	7,26	117%	117%	100%										
Fe	0,08%	0,18	100%	0,18						0,00	76	0,15	74%	19	0,01	7%	0,03	0,03	17%	0,20	110%	91%	83%										
Li	3,90%	8,67	100%	8,67						0,08	5013	9,61	91%	765	0,59	6%	0,25	0,29	3%	10,56	122%	119%	97%										
Mn	8,93%	19,85	100%	19,85						0,18	11170	21,42	93%	1582	1,22	5%	0,14	0,16	1%	22,97	115%	115%	99%										
Ni	10,94%	24,31	100%	24,31						0,07	4922	9,44	34%	1769	1,36	5%	14,58	16,65	61%	27,52	113%	45%	39%										
P	0,61%	1,36	100%	1,36						0,01	672	1,29	91%	72	0,06	4%	0,06	0,07	5%	1,42	105%	100%	95%										
C	33,76%	75,02	100%	75,02						0,00	0,00	0,00	0%	0,00	0%	61,24	69,93	100%	69,93	93%	0%	0%											

Figure 4.24 – Bilan métal et bilan global de la black mass non traitée thermiquement à 700 °C 2 h à pH 1

700 2h pH8				Input												Output													
				Black mass			Total in			PLS			WSH			Cake			Total out			Précision		Rendement lixivié (sortie)		Rendement lixivié (entrée)			
				Masse (g)	91,83					Masse (g)	760,4	Rho	0,99	Masse (g)	400,55	Rho	0,97	Masse (g)	83,01										
Meilleur	Concentration n(%)	Masse (g)	Distribution (%)	Masse (g)						Concentration n(mg/L)	Masse (g)	Distribution (%)	Concentration n(mg/L)	Masse (g)	Distribution (%)	Concentration n(%)	Masse (g)	Distribution (%)	Masse (g)										
Al	3,78%	3,45	100%	3,45						2	0,0054	0%	7	0,0029	0%	3,24	2,6895	100%	2,70	78%	0%	0%							
Co	11,11%	10,20	100%	10,20						19	0,0145	0%		0,0000	0%	10,48	8,6984	100%	8,71	85%	0%	0%							
Cu	1,40%	1,28	100%	1,28						2	0,0015	0%	2	0,0008	0%	1,24	1,0283	100%	1,03	80%	0%	0%							
F	3,24%	2,97	100%	2,97						71	0,0543	2%	153	0,0630	3%	2,77	2,2994	95%	2,42	81%	5%	4%							
Fe	0,09%	0,09	100%	0,09						2	0,0015	1%	2	0,0008	1%	0,15	0,1245	98%	0,13	148%	2%	3%							
Li	4,54%	4,17	100%	4,17						2723	2,0831	52%	462	0,1903	5%	2,02	1,6788	42%	3,99	96%	58%	56%							
Mn	10,40%	9,55	100%	9,55						146	0,1117	1%	2	0,0008	0%	9,64	8,0022	99%	8,12	85%	1%	1%							
Ni	12,74%	11,70	100%	11,70						21	0,0161	0%	2	0,0008	0%	11,85	9,8367	100%	9,85	84%	0%	0%							
P	0,71%	0,65	100%	0,65						2	0,0015	0%	2	0,0008	0%	0,62	0,5147	100%	0,52	79%	0%	0%							
C	39,32%	36,10	100%	36,10						0,0000	0%		0,0000	0%	34,97	29,0286	100%	29,03	80%	0%	0%								

Bilan global 700 2h pH8				Input												Output																	
				Blackmass			Total in			Echantillonage			PLS			WSH			Cake			Gaz			Total out			Précision		Rendement total (entrée)		Rendement total (sortie)	
				Masse (g)	222,23								Volume (mL)	1851,31	Volume (mL)	997,05	Masse (g)	200,89															
Meilleur	Concentration n(%)	Masse (g)	Distribution (%)	Masse (g)						Masse (g)	Concentration n(mg/L)	Masse (g)	Distribution (%)	Concentration n(mg/L)	Masse (g)	Distribution (%)	Concentration n(%)	Masse (g)	Distribution (%)	Masse (g)													
Al	3,23%	7,18	100%	7,18						0,00	2	0,00	0%	7	0,01	0%	3,24	6,51	100%	non analysé /	6,52	91%	0%	0%									
Co	9,54%	21,20	100%	21,20						0,00	19	0,04	0%		0,00	0%	10,48	21,05	100%	non analysé /	21,09	99%	0%	0%									
Cu	1,20%	2,67	100%	2,67						0,00	2	0,00	0%	2	0,00	0%	1,24	2,49	100%	non analysé /	2,50	94%	0%	0%									
F	2,78%	6,18	100%	6,18						0,00	71	0,13	2%	153	0,15	3%	2,77	5,56	95%	non analysé /	5,65	95%	5%	5%									
Fe	0,08%	0,18	100%	0,18						0,00	2	0,00	1%	2	0,00	1%	0,15	0,30	98%	non analysé /	0,31	173%	3%	2%									
Li	3,90%	8,67	100%	8,67						0,04	2723	5,04	52%	462	0,46	5%	2,02	4,06	42%	non analysé /	9,60	111%	64%	58%									
Mn	8,93%	19,85	100%	19,85						0,00	145	0,27	1%	2	0,00	0%	9,64	19,37	99%	non analysé /	19,64	99%	1%	1%									
Ni	10,94%	24,31	100%	24,31						0,00	21	0,04	0%	2	0,00	0%	11,85	23,80	100%	non analysé /	23,85	98%	0%	0%									
P	0,61%	1,36	100%	1,36						0,00	2	0,00	0%	2	0,00	0%	0,62	1,25	100%	non analysé /	1,25	92%	0%	0%									
C	33,76%	75,02	100%	75,02						0,00	0,00	0%		0,00	0%	34,97	70,25	100%	non analysé /	70,25	94%	0%	0%										

Figure 4.25 – Bilan métal et bilan global de la black mass non traitée thermiquement à 700 °C 2 h à pH 8

700 demi 2h pH1				Input												Output															
				PLS						WSH				Cake				Total out				Précision	Rendement lixivié (sortie)	Rendement lixivié (entrée)							
				Volume (mL)	690	Volume (mL)	298	Masse (g)	44,55	Masse (g)	44,55	Masse (g)	44,55	Masse (g)	44,55	Masse (g)	44,55	Masse (g)	44,55	Masse (g)	44,55	Masse (g)	44,55	Précision	Rendement lixivié (sortie)	Rendement lixivié (entrée)					
Meilleur	Concentration (n%)	Masse (g)	Distribution (%)	Masse (g)	Concentration (mg/L)	Masse (g)	Distribution (%)	Concentration (mg/L)	Masse (g)	Distribution (%)	Concentration (mg/L)	Masse (g)	Distribution (%)	Concentration (mg/L)	Masse (g)	Distribution (%)	Concentration (mg/L)	Masse (g)	Distribution (%)	Concentration (mg/L)	Masse (g)	Distribution (%)	Concentration (mg/L)	Masse (g)	Distribution (%)	Concentration (mg/L)	Masse (g)	Distribution (%)			
Al	3,77%	3,10	100%	3,10	3224	2,2246	73%	329	0,0980	3%	1,51	0,6727	22%	3,05	98%	78%	77%														
Co	11,14%	9,15	100%	9,15	2296	1,5842	17%	1033	0,3078	3%	16,01	7,1325	79%	9,06	99%	21%	21%														
Cu	1,40%	1,15	100%	1,15	2	0,0014	0%	2	0,0006	0%	2,57	1,1449	100%	1,15	100%	0%	0%														
F	3,25%	2,67	100%	2,67	3180	2,1942	93%	350	0,1043	4%	0,00000344	0,0000	0%	2,35	88%	100%	88%														
Fe	0,09%	0,08	100%	0,08	79	0,0545	69%	17	0,0051	6%	0,04	0,0178	23%	0,08	102%	77%	79%														
Li	4,55%	3,74	100%	3,74	5070	3,4983	90%	642	0,1913	5%	0,27	0,1203	3%	3,89	104%	97%	101%														
Mn	10,43%	8,56	100%	8,56	11330	7,8177	92%	1363	0,4062	5%	0,1	0,0446	1%	8,45	99%	99%	98%														
Ni	12,77%	10,49	100%	10,49	1889	1,3034	13%	1066	0,3177	3%	19,49	8,6828	84%	10,33	98%	16%	16%														
P	0,71%	0,58	100%	0,58	679	0,4685	89%	60	0,0179	3%	0,07	0,0312	6%	0,53	90%	94%	85%														
C	39,42%	32,37	100%	32,37	0,0000	0%	0,0000	0%	0,0000	0%	54,88	24,4490	100%	24,45	76%	0%	0%														

Bilan global 700 demi 2h pH1				Input												Output															
				Echantillonage						PLS				WSH				Cake				Gaz				Total out					
				Volume (mL)	1246,32	Masse (g)	1340,21	Rho	1,08	Volume (mL)	538,27	Masse (g)	525,13	Rho	0,98	Volume (mL)	80,47	Masse (g)													
Meilleur	Concentration (n%)	Masse (g)	Distribution (%)	Masse (g)	0,05	3224	4,02	74%	329	0,18	3%	1,51	1,22	22%	non analysé	/	5,46	114%	89%	78%											
Al	3,23%	4,79	100%	4,79	0,03	2296	2,86	18%	1033	0,56	3%	16,01	12,88	79%	non analysé	/	16,33	115%	24%	21%											
Co	9,54%	14,15	100%	14,15	0,00	2	0,00	0%	2	0,00	0%	2,57	2,07	100%	non analysé	/	2,07	115%	0%	0%											
Cu	1,20%	1,78	100%	1,78	0,05	3180	3,96	94%	350	0,19	4%	0,00000344	0,00	0%	non analysé	/	4,20	102%	102%	100%											
F	2,78%	4,12	100%	4,12	0,00	79	0,10	70%	17	0,01	6%	0,04	0,03	23%	non analysé	/	0,14	119%	92%	77%											
Fe	0,08%	0,12	100%	0,12	0,06	5070	6,32	91%	642	0,35	5%	0,27	0,22	3%	non analysé	/	6,96	120%	117%	97%											
Li	3,90%	5,78	100%	5,78	0,18	11330	14,12	93%	1363	0,73	5%	0,1	0,08	1%	non analysé	/	15,12	114%	114%	99%											
Mn	8,93%	13,25	100%	13,25	0,02	1889	2,35	13%	1066	0,57	3%	19,49	15,68	84%	non analysé	/	18,64	115%	18%	16%											
Ni	10,94%	16,23	100%	16,23	0,01	679	0,85	89%	60	0,03	3%	0,07	0,06	6%	non analysé	/	0,95	105%	98%	94%											
P	0,51%	0,90	100%	0,90	0,00	0,00	0,00	0%	0,00	0%	0%	54,88	44,16	100%	non analysé	/	44,16	88%	0%	0%											

Figure 4.26 – Bilan métal et bilan global de la black mass non traitée thermiquement à 700 °C demi 2 h à pH 1

700 demi 2h pH8		Input				Output								
Meilleur	Black mass		Total in	PLS		WSH		Cake		Total out	Précision	Rendement lixivié (sortie)	Rendement lixivié (entrée)	
				Volume (mL)	686	Volume (mL)	263	Masse (g)	76,45					
	Masse (g)	82,18		Masse (g)	678,45	Masse (g)	255,72	Rho	0,97					
Concentration (mg/L)	Masse (g)	Distribution (%)	Masse (g)	Concentration (mg/L)	Masse (g)	Distribution (%)	Concentration (mg/L)	Masse (g)	Distribution (%)	Masse (g)				
Al	3,77%	3,10	100%	3,10	2	0,0014	0%	5	0,0013	0%	3,69	2,8210	100%	
Co	11,14%	9,15	100%	9,15	24	0,0165	0%	89	0,0234	0%	11,14	8,5165	100%	
Cu	1,40%	1,15	100%	1,15	2	0,0014	0%	2	0,0005	0%	1,34	1,0244	100%	
F	3,25%	2,67	100%	2,67	78	0,0535	3%	66	0,0174	1%	1,93	1,4755	95%	
Fe	0,09%	0,08	100%	0,08	2	0,0014	1%	2	0,0005	1%	0,13	0,0994	98%	
Li	4,55%	3,74	100%	3,74	2684	1,8412	48%	583	0,1533	4%	2,34	1,7889	47%	
Mn	10,43%	8,57	100%	8,57	177	0,1214	2%	382	0,1005	1%	10,24	7,8285	97%	
Ni	12,77%	10,50	100%	10,50	26	0,0178	0%	89	0,0234	0%	12,76	9,7550	100%	
P	0,71%	0,59	100%	0,59	2	0,0014	2%	3	0,0008	1%	0,07	0,0535	96%	
C	39,42%	32,40	100%	32,40	0,0000	0%	0,0000	0%	32,63	24,9456	100%	24,95	77%	0%

Input		Output																		
Blackmass		Total in	Echantillonage		PLS		WSH		Cake		Gaz		Total out	Precision	Rendement total (entrée)	Rendement total (sortie)				
					Volume (mL)	1238,19	Volume (mL)	474,70												
					Masse (g)	1224,56	Masse (g)	461,56	Masse (g)	137,99										
					Rho	0,99	Rho	0,97												
Meilleur	Concentration (%)	Masse (g)	Distribution (%)	Masse (g)	Masse (g)	Concentration (mg/L)	Masse (g)	Distribution (%)	Concentration (%)	Masse (g)	Distribution (%)	Concentration (%)	Masse (g)	Distribution (%)	Masse (g)					
All	3,23%	4,79	100%	4,79	0,00	2	0,00	0%	5	0,00	0%	3,69	2,82	100%	non analysé	/	2,83	59%	0%	0%
Co	9,54%	14,15	100%	14,15	0,00	24	0,03	0%	89	0,04	0%	11,14	8,52	99%	non analysé	/	8,59	61%	1%	1%
Cu	1,20%	1,78	100%	1,78	0,00	2	0,00	0%	2	0,00	0%	1,34	1,02	100%	non analysé	/	1,03	58%	0%	0%
F	2,78%	4,12	100%	4,12	0,00	78	0,10	6%	66	0,03	2%	1,93	1,48	92%	non analysé	/	1,61	39%	3%	8%
Fe	0,08%	0,12	100%	0,12	0,00	2	0,00	2%	2	0,00	1%	0,13	0,10	97%	non analysé	/	0,10	87%	3%	3%
Li	3,90%	5,78	100%	5,78	0,04	2684	3,32	61%	583	0,28	5%	2,34	1,79	33%	non analysé	/	5,43	94%	63%	57%
Mn	8,93%	13,25	100%	13,25	0,00	177	0,22	3%	382	0,18	2%	10,24	7,83	95%	non analysé	/	8,23	62%	3%	5%
Ni	10,94%	16,23	100%	16,23	0,00	26	0,03	0%	89	0,04	0%	12,76	9,76	99%	non analysé	/	9,83	61%	0%	1%
P	0,61%	0,90	100%	0,90	0,00	2	0,00	4%	3	0,00	2%	0,07	0,05	93%	non analysé	/	0,05	6%	0%	7%
C	33,76%	50,08	100%	50,08	0,00		0,00	0%	0,00	0%	0%	32,63	24,95	100%	non analysé	/	24,95	50%	0%	0%

Figure 4.27 – Bilan métal et bilan global de la black mass non traitée thermiquement à 700 °C demi 2 h à pH 8

700 4h pH1				Input												Output															
				Black mass			Total in			PLS			WSH			Cake			Total out			Précision		Rendement lixivié (sortie)		Rendement lixivié (entrée)					
				Masse (g)	68,79					Masse (g)	892,9	Rho	1,04	Masse (g)	237,56	Rho	0,97	Masse (g)	37,14												
Meilleur	Concentration n (%)	Masse (g)	Distribution (%)	Masse (g)						Concentration n (mg/L)	Masse (g)	Distribution (%)	Concentration n (mg/L)	Masse (g)	Distribution (%)	Concentration n (%)	Masse (g)	Distribution (%)	Masse (g)												
Al	3,80%	2,61	100%	2,61						2136	1,8263	74%	154	0,0376	2%	1,45	0,5385	22%	2,45	94%	78%	73%									
Co	11,22%	7,72	100%	7,72						1036	0,8858	12%	703	0,1715	2%	16,31	6,0575	85%	7,13	92%	15%	14%									
Cu	1,41%	0,97	100%	0,97						0,0000	0%		0,0000	0%		2,36	0,8785	100%	0,88	90%	0%	0%									
F	3,27%	2,25	100%	2,25						2920	2,4966	95%	237	0,0578	2%	0,0000 042	0,0000	0%	2,62	11%	100%	11%									
Fe	0,09%	0,06	100%	0,06						53	0,0453	63%	14	0,0034	5%	0,06	0,0223	31%	0,07	112%	69%	77%									
Li	4,59%	3,16	100%	3,16						3246	2,7753	90%	352	0,0859	3%	0,39	0,1448	5%	3,08	98%	96%	93%									
Mn	10,50%	7,23	100%	7,23						7687	6,5724	94%	860	0,2098	3%	0,08	0,0297	0%	6,99	97%	100%	96%									
Ni	12,87%	8,85	100%	8,85						834	0,7131	9%	709	0,1730	2%	19,23	7,1420	89%	8,04	91%	11%	10%									
P	0,72%	0,49	100%	0,49						465	0,3976	91%	17	0,0041	1%	0,07	0,0260	6%	0,44	89%	94%	84%									
C	39,71%	27,32	100%	27,32						0,0000	0%		0,0000	0%		54,23	20,1410	100%	20,14	74%	0%	0%									

Bilan global 700 4h pH1				Input												Output																		
				Blackmass			Total in			Echantillonage			PLS			WSH			Cake			Gaz			Total out			Précision		Rendement total (entrée)		Rendement total (sortie)		
				Masse (g)	296,14																													
Meilleur	Concentration n (%)	Masse (g)	Distribution (%)	Masse (g)						Masses (g)	Concentration n (mg/L)	Masse (g)	Distribution (%)	Masses (g)	Concentration n (mg/L)	Masse (g)	Distribution (%)	Masses (g)	Concentration n (%)	Masse (g)	Distribution (%)	Masses (g)	Disttribution (%)	Masses (g)										
Al	3,23%	9,57	100%	9,57						0,05	2136	7,86	76%	154	0,16	2%	1,45	2,32	22%	non analysé	/	10,39	109%	84%	78%									
Co	9,54%	28,25	100%	28,25						0,02	1036	3,81	12%	703	0,74	2%	16,31	26,08	85%	non analysé	/	30,65	108%	16%	15%									
Cu	1,20%	3,55	100%	3,55						0,00	0,00	0%		0,00	0%	2,36	3,77	100%	non analysé	/	3,77	106%	0%	0%										
F	2,78%	8,23	100%	8,23						0,06	2920	10,75	97%	237	0,25	2%	0,0000 042	0,00	0%	0,0008	0%	11,06	134%	134%	100%									
Fe	0,08%	0,24	100%	0,24						0,00	53	0,20	64%	14	0,01	5%	0,06	0,10	31%	non analysé	/	0,31	130%	89%	69%									
Li	3,90%	11,55	100%	11,55						0,08	3246	11,95	92%	352	0,37	3%	0,39	0,62	5%	non analysé	/	13,02	113%	107%	95%									
Mn	8,93%	26,45	100%	26,45						0,18	7687	28,29	99%	860	0,90	3%	0,08	0,13	0%	non analysé	/	29,51	112%	111%	100%									
Ni	10,94%	32,40	100%	32,40						0,01	834	3,07	9%	709	0,74	2%	19,23	30,75	89%	non analysé	/	34,57	107%	12%	11%									
P	0,61%	1,81	100%	1,81						0,01	465	1,71	92%	17	0,02	1%	0,07	0,11	6%	non analysé	/	1,85	103%	98%	94%									
C	33,76%	99,98	100%	99,98						0,00	0,00	0%		0,00	0%		54,23	86,71	100%	non analysé	/	86,71	87%	0%	0%									

Figure 4.28 – Bilan métal et bilan global de la black mass non traitée thermiquement à 700 °C 4 h à pH 1

700 4h pH8				Input												Output												
				Black mass			Total in			PLS			WSH			Cake			Total out			Précision		Rendement lixivié (sortie)		Rendement lixivié (entrée)		
				Masse (g)	68,47					Masse (g)	549,77	Rho	0,99	Masse (g)	266,09	Rho	0,97	Masse (g)	64,72									
Meilleur	Concentration n(%)	Masse (g)	Distribution (%)	Masse (g)						Concentration n(mg/L)	Masse (g)	Distribution (%)	Concentration n(mg/L)	Masse (g)	Distribution (%)	Concentration n(%)	Masse (g)	Distribution (%)	Masse (g)									
Al	3,80%	2,60	100%	2,60						2	0,0011	0%	9	0,0025	0%	3,78	2,4464	100%	2,45	94%	0%	0%						
Co	11,22%	7,68	100%	7,68						27	0,0150	0%	41	0,0112	0%	10,75	6,9574	100%	6,98	91%	0%	0%						
Cu	1,41%	0,97	100%	0,97						0,0000	0%	2	0,0005	0%	1,31	0,8478	100%	0,85	88%	0%	0%							
F	3,27%	2,24	100%	2,24						40	0,0222	1%	57	0,0156	1%	2,51	1,6245	98%	1,66	74%	2%	2%						
Fe	0,09%	0,06	100%	0,06						2	0,0011	1%	2	0,0005	1%	0,15	0,0971	98%	0,10	153%	2%	3%						
Li	4,59%	3,14	100%	3,14						2472	1,3720	46%	41	0,0112	0%	2,38	1,5403	52%	2,96	94%	48%	45%						
Mn	10,50%	7,19	100%	7,19						211	0,1171	2%	228	0,0625	1%	9,82	6,3555	97%	6,54	91%	3%	3%						
Ni	12,87%	8,81	100%	8,81						37	0,0205	0%	37	0,0101	0%	12,25	7,9282	100%	7,96	90%	0%	0%						
P	0,72%	0,49	100%	0,49						0,0000	0%	2	0,0005	0%	0,64	0,4142	100%	0,41	84%	0%	0%							
C	39,71%	27,19	100%	27,19						0,0000	0%	0,0000	0%	0%	31,65	20,4839	100%	20,48	75%	0%	0%							

Bilan global 700 4h pH8				Input												Output																	
				Blackmass			Total in			Echantillonage			PLS			WSH			Cake			Gaz			Total out			Précision		Rendement total (entrée)		Rendement total (sortie)	
				Masse (g)	296,14				Echantillonage																								
Meilleur	Concentration n(%)	Masse (g)	Distribution (%)	Masse (g)					Volume (mL)	2400,43	Volume (mL)	1185,08	Masse (g)	279,92																			
Al	3,23%	9,57	100%	9,57					0,00	2	0,00	0%	9	0,01	0%	3,78	10,58	100%	non analysé	/	10,60	111%	0%	0%									
Co	9,54%	28,25	100%	28,25					0,00	27	0,06	0%	41	0,05	0%	10,75	30,09	100%	non analysé	/	30,21	107%	0%	0%									
Cu	1,20%	3,55	100%	3,55					0,00	0,00	0%	2	0,00	0%	1,31	3,67	100%	non analysé	/	3,67	103%	0%	0%										
F	2,78%	8,23	100%	8,23					0,00	40	0,10	1%	57	0,07	1%	2,51	7,03	98%	0,0008	0%	7,19	67%	2%	2%									
Fe	0,08%	0,24	100%	0,24					0,00	2	0,00	1%	2	0,00	1%	0,15	0,42	98%	non analysé	/	0,43	160%	3%	2%									
Li	3,90%	11,55	100%	11,55					0,04	2472	5,93	47%	41	0,05	0%	2,38	6,66	53%	non analysé	/	12,68	110%	52%	47%									
Mn	8,93%	26,45	100%	26,45					0,00	211	0,51	2%	228	0,27	1%	9,82	27,49	97%	non analysé	/	28,27	107%	3%	3%									
Ni	10,94%	32,40	100%	32,40					0,00	37	0,09	0%	37	0,04	0%	12,25	34,29	100%	non analysé	/	34,42	106%	0%	0%									
P	0,61%	1,81	100%	1,81					0,00	0,00	0%	2	0,00	0%	0,64	1,79	100%	non analysé	/	1,79	99%	0%	0%										
C	33,76%	99,98	100%	99,98					0,00	0,00	0%	0,00	0%	0%	31,65	88,59	100%	non analysé	/	88,59	89%	0%	0%										

Figure 4.29 – Bilan métal et bilan global de la black mass non traitée thermiquement à 700 °C 4 h à pH 8

800 2h pH1				Input												Output														
				Black mass			Total in			PLS			WSH			Cake			Total out			Précision		Rendement lixivié (sortie)		Rendement lixivié (entrée)				
				Masse (g)	48,67					Masse (g)	450,21	Rho	1,08	Masse (g)	290,05	Rho	0,98	Masse (g)	24,42											
Meilleur	Concentration n(%)	Masse (g)	Distribution (%)	Masse (g)						Concentration n(mg/L)	Masse (g)	Distribution (%)	Concentration n(mg/L)	Masse (g)	Distribution (%)	Concentration n(%)	Masse (g)	Distribution (%)	Masse (g)											
Al	4,02%	1,95	100%	1,95						4301	1,7978	89%	163	0,0481	2%	0,32	0,0781	4%	2,01	103%			96%		99%					
Co	11,88%	5,77	100%	5,77						1820	0,7608	17%	537	0,1584	4%	14,66	3,5800	79%	4,53	78%			21%		16%					
Cu	1,49%	0,73	100%	0,73						0,0000	0%	0,0000	0%	2,76	0,6740	100%	0,67	93%	0%					0%		0%				
F	3,46%	1,68	100%	1,68						4290	1,7932	92%	214	0,0631	3%	0,00000625	0,0000	0%	1,94	116%			100%		116%					
Fe	0,10%	0,05	100%	0,05						62	0,0259	46%	16	0,0047	8%	0,1	0,0244	43%	0,06	116%			57%		66%					
Li	4,85%	2,36	100%	2,36						5094	2,1293	90%	327	0,0965	4%	0,09	0,0220	1%	2,35	100%			99%		99%					
Mn	11,10%	5,40	100%	5,40						11360	4,7485	91%	659	0,1944	4%	0,19	0,0464	1%	5,23	97%			99%		96%					
Ni	13,60%	6,62	100%	6,62						1805	0,7545	15%	584	0,1723	3%	17,03	4,1587	81%	5,11	77%			19%		14%					
P	0,76%	0,37	100%	0,37						689	0,2880	88%	24	0,0071	2%	0,07	0,0171	5%	0,33	89%			95%		84%					
C	41,98%	20,43	100%	20,43						0,0000	0%	0,0000	0%	49,55	12,1001	100%	12,10	59%	0%											

Bilan global 800 2h pH1				Input												Output																	
				Blackmass			Total in			Echantillonage			PLS			WSH			Cake			Gaz			Total out			Précision		Rendement total (entrée)		Rendement total (sortie)	
				Masse (g)	240,69							Volume (mL)	2067,15	Volume (mL)	1456,88	Volume (mL)	120,77																
Meilleur	Concentration n(%)	Masse (g)	Distribution (%)	Masse (g)						Masses (g)	Concentration n(mg/L)	Masse (g)	Distribution (%)	Masses (g)	Concentration n(mg/L)	Masse (g)	Distribution (%)	Masses (g)	Concentration n(%)	Masse (g)	Distribution (%)	Masses (g)	Concentration n(%)	Masse (g)	Distribution (%)	Masses (g)							
Al	3,23%	7,77	100%	7,77						0,09	4301	8,79	93%	163	0,24	2%	0,32	0,38	4%	non analysé	/	9,50	122%	117%	96%								
Co	9,54%	22,95	100%	22,95						0,03	1820	3,72	17%	537	0,77	4%	14,66	17,50	79%	non analysé	/	22,02	96%	20%	21%								
Cu	1,20%	2,89	100%	2,89						0,00	0,00	0%	0,00	0,00	0%	2,76	3,30	100%	non analysé	/	3,30	114%	0%	0%									
F	2,78%	6,69	100%	6,69						0,09	4290	8,77	96%	214	0,31	3%	0,00000625	0,00	0%	0,0009	0%	9,16	137%	137%	100%								
Fe	0,08%	0,19	100%	0,19						0,00	62	0,13	47%	16	0,02	9%	0,1	0,12	44%	non analysé	/	0,27	140%	78%	56%								
Li	3,90%	9,39	100%	9,39						0,11	5094	10,41	94%	327	0,47	4%	0,09	0,11	1%	non analysé	/	11,10	118%	117%	99%								
Mn	8,93%	21,49	100%	21,49						0,24	11360	23,22	94%	659	0,95	4%	0,19	0,23	1%	non analysé	/	24,63	115%	114%	99%								
Ni	10,94%	26,33	100%	26,33						0,03	1805	3,69	15%	584	0,84	3%	17,03	20,33	82%	non analysé	/	24,89	95%	17%	18%								
P	0,61%	1,47	100%	1,47						0,01	689	1,41	91%	24	0,03	2%	0,07	0,08	5%	non analysé	/	1,54	105%	99%	95%								
C	33,76%	81,26	100%	81,26						0,00	0,00	0%	0,00	0,00	0%	49,55	59,16	100%	non analysé	/	59,16	73%	0%	0%									

Figure 4.30 – Bilan métal et bilan global de la black mass non traitée thermiquement à 800 °C 2 h à pH 1

800 2h pH8				Input												Output											
				Black mass			Total in			PLS			WSH			Cake			Total out			Précision		Rendement lixivié (sortie)		Rendement lixivié (entrée)	
				Masse (g)	47,73					Masse (g)	386,18	Rho	0,79	Masse (g)	400	Masse (g)	390,07	Rho	0,98	Masse (g)	39,98						
Meilleur	Concentration n(%)	Masse (g)	Distribution (%)	Masse (g)						Concentration n(mg/L)	Masse (g)	Distribution (%)	Concentration n(mg/L)	Masse (g)	Distribution (%)	Concentration n(%)	Masse (g)	Distribution (%)	Masse (g)								
Al	4,02%	1,92	100%	1,92						2	0,0010	0%	11	0,0044	0%	4,45	1,7791	100%	1,78	93%	0%	0%					
Co	11,88%	5,66	100%	5,66						2	0,0010	0%	33	0,0132	0%	11,31	4,5217	100%	4,54	80%	0%	0%					
Cu	1,49%	0,71	100%	0,71						2	0,0010	0%	0,0000	0%	0%	1,58	0,6317	100%	0,63	89%	0%	0%					
F	3,46%	1,65	100%	1,65						127	0,0622	3%	75	0,0300	1%	5,3	2,1189	96%	2,21	134%	4%	0%					
Fe	0,10%	0,05	100%	0,05						2	0,0010	1%	2	0,0008	1%	0,16	0,0640	97%	0,07	139%	3%	4%					
Li	4,85%	2,31	100%	2,31						2201	1,0785	47%	268	0,1072	5%	2,68	1,0715	47%	2,30	99%	53%	53%					
Mn	11,10%	5,30	100%	5,30						19	0,0093	0%	323	0,1292	3%	10,16	4,0620	97%	4,20	79%	3%	3%					
Ni	13,60%	6,49	100%	6,49						2	0,0010	0%	32	0,0128	0%	13,07	5,2254	100%	5,24	81%	0%	0%					
P	0,76%	0,36	100%	0,36						2	0,0010	0%	0,0000	0%	0%	0,71	0,2839	100%	0,28	79%	0%	0%					
C	41,98%	20,04	100%	20,04						0,0000	0%	0,0000	0%	0%	28,94	11,5702	100%	11,57	58%	0%	0%						

Bilan global 800 2h pH8				Input												Output																	
				Blackmass			Total in			Echantillonage			PLS			WSH			Cake			Gaz			Total out			Précision		Rendement total (entrée)		Rendement total (sortie)	
				Masse (g)	240,69								Volume (mL)	2470,94	Masse (g)	2017,10	Masse (g)	201,61															
Meilleur	Concentration n(%)	Masse (g)	Distribution (%)	Masse (g)						Masse (g)	Concentration n(mg/L)	Masse (g)	Distribution (%)	Concentration n(mg/L)	Masse (g)	Distribution (%)	Concentration n(%)	Masse (g)	Distribution (%)	Masse (g)													
Al	3,23%	7,77	100%	7,77						0,00	2	0,00	0%	11	0,02	0%	4,45	8,97	100%	9,00	116%	0%	0%										
Co	9,54%	22,96	100%	22,96						0,00	2	0,00	0%	33	0,07	0%	11,31	22,80	100%	22,87	100%	0%	0%										
Cu	1,20%	2,89	100%	2,89						0,00	2	0,00	0%	0,00	0%	0%	1,58	3,19	100%	3,19	110%	0%	0%										
F	2,78%	6,69	100%	6,69						0,00	127	0,31	4%	75	0,15	2%	4,15	8,37	95%	8,84	132%	7%	5%										
Fe	0,08%	0,19	100%	0,19						0,00	2	0,00	1%	2	0,00	1%	0,16	0,32	97%	0,33	172%	5%	3%										
Li	3,90%	9,39	100%	9,39						0,04	2201	5,44	48%	268	0,54	5%	2,68	5,40	47%	11,42	122%	64%	53%										
Mn	8,93%	21,49	100%	21,49						0,00	19	0,05	0%	323	0,65	3%	10,16	20,48	97%	21,18	99%	3%	3%										
Ni	10,94%	26,33	100%	26,33						0,00	2	0,00	0%	32	0,06	0%	13,07	26,35	100%	26,42	100%	0%	0%										
P	0,61%	1,47	100%	1,47						0,00	2	0,00	0%	0,00	0%	0%	0,71	1,43	100%	1,44	98%	0%	0%										
C	33,76%	81,26	100%	81,26						0,00	0,00	0%	0,00	0%	0%	28,94	58,35	100%	58,35	72%	0%	0%											

Figure 4.31 – Bilan métal et bilan global de la black mass non traitée thermiquement à 800 °C 2 h à pH 8

Blanc 800 2h pH1				Input												Output														
				PLS						WSH						Cake				Total out		Précision	Rendement lixivié (sortie)	Rendement lixivié (entrée)						
				Volume (mL)	511	Volume (mL)	306	Masse (g)	36,25	Masse (g)	Rho	Distribution (%)	Masse (g)	Masse (g)	Rho	Distribution (%)	Masse (g)	Masse (g)	Distribution (%)	Masse (g)										
Meilleur	Concentration (mg/L)	Masse (g)	Distribution (%)	Masse (g)																										
Al	3,88%	2,47	100%	2,47	4805	2,3532	91%	275	0,0842	3%	0,22	0,0797	3%	2,59	105%	97%	10,2%													
Co	11,45%	7,30	100%	7,30	1325	0,6771	9%	623	0,1906	3%	17,93	6,4996	88%	7,38	101%	12%	12%													
Cu	1,44%	0,92	100%	0,92	2	0,0010	0%	2	0,0006	0%	1,91	0,6924	100%	0,69	76%	0%	0%													
F	3,33%	2,13	100%	2,13	3760	1,9214	84%	1010	0,3091	13%	0,00000416	0,0000	0%	2,30	108%	100%	10,8%													
Fe	0,10%	0,06	100%	0,06	44	0,0225	32%	12	0,0037	5%	0,12	0,0435	62%	0,07	115%	38%	44%													
Li	4,68%	2,99	100%	2,99	5408	2,7635	91%	505	0,1545	5%	0,09	0,0326	1%	3,04	102%	99%	10,1%													
Mn	10,72%	6,84	100%	6,84	11990	6,1269	91%	1012	0,3097	5%	0,32	0,1160	2%	6,75	99%	98%	97%													
Ni	13,14%	8,37	100%	8,37	1289	0,6587	8%	668	0,2044	2%	20,86	7,5617	90%	8,44	101%	10%	10%													
P	0,73%	0,47	100%	0,47	724	0,3700	88%	30	0,0092	2%	0,08	0,0290	7%	0,42	90%	93%	84%													
C	40,53%	25,84	100%	25,84		0,0000	0%		0,0000	0%	56,71	20,5574	100%	20,56	80%	0%	0%													
Bilan global Blanc 800 2h pH1				Input												Output														
Meilleur	Echantillonage	PLS	WSH	Cake	Gaz	Total out	Précision	Rendement total (entrée)	Rendement total (sortie)																					
Al	Blackmass	Total in																												
Co	Masse (g)	261,22																												
Cu	Concentration (mg/L)	Masse (g)	Distribution (%)	Masse (g)	Volume (mL)	2093,86	Volume (mL)	1253,86	Masse (g)	148,54	Masse (g)	Rho	Distribution (%)	Masse (g)	Masse (g)	Distribution (%)	Masse (g)													
F					Masse (g)	2253,70	Masse (g)	1225,38	Rho	0,98																				
Fe	0,081%	0,21	100%	0,21	0,07	4605	9,64	93%	275	0,34	3%	0,22	0,33	3%	non analysé	/	10,39	125%	119%	97%										
Li	3,90%	10,19	100%	10,19	0,01	1325	2,77	9%	623	0,78	3%	17,93	26,63	88%	non analysé	/	30,20	121%	14%	12%										
Mn	8,93%	23,33	100%	23,33	0,00	2	0,00	0%	2	0,00	0%	1,91	2,84	100%	non analysé	/	2,84	91%	0%	0%										
Ni	10,94%	28,58	100%	28,58	0,07	3760	7,87	85%	1010	1,27	14%	0,00000416	0,00	0%	0,0063	0%	9,21	127%	127%	100%										
P	0,61%	1,59	100%	1,59	0,00	44	0,09	32%	12	0,02	5%	0,12	0,18	62%	non analysé	/	0,29	137%	52%	38%										
C	33,76%	88,19	100%	88,19	0,00	0,09	11990	25,11	93%	1012	1,27	5%	0,32	0,48	2%	non analysé	/	27,04	116%	114%	98%									
					0,09	5408	11,32	93%	505	0,63	5%	0,09	0,13	1%	non analysé	/	12,18	120%	118%	99%										
					0,19	1289	2,70	8%	668	0,84	2%	20,86	30,98	90%	non analysé	/	34,53	121%	12%	10%										
					0,01	724	1,52	90%	30	0,04	2%	0,08	0,12	7%	non analysé	/	1,68	106%	98%	93%										
					0,00	0,00	0%	0,00	0%	56,71	84,24	100%	non analysé	/	84,24	96%	0%	0%												

Figure 4.32 – Bilan métal et bilan global de la black mass non traitée thermiquement à Blanc à 800 °C 2 h à pH 1

Blanc 800 2h pH8				Input												Output											
Meilleur	Black mass			Total in	PLS			WSH			Cake			Total out	Précision	Rendement lixivié (sortie)	Rendement lixivié (entrée)										
	Concentration (mg/L)	Masse (g)	Distribution (%)		Masse (g)	Concentration (mg/L)	Masse (g)	Concentration (mg/L)	Masse (g)	Distribution (%)	Masse (g)	Concentration (mg/L)	Masse (g)	Distribution (%)													
	Rho				Rho			Rho				Rho															
Al	3,88%	2,41	100%	2,41	2	0,0010	0%	0,0000	0%	3,9	2,2780	100%	2,28	95%	0%	0%											
Co	11,45%	7,12	100%	7,12	17	0,0081	0%	23	0,0055	0%	12,08	7,0559	100%	7,07	99%	0%	0%										
Cu	1,44%	0,90	100%	0,90	2	0,0010	0%	0,0000	0%	1,05	0,6133	100%	0,61	69%	0%	0%											
F	3,33%	2,07	100%	2,07	100	0,0478	3%	68	0,0163	1%	2,49	1,4544	96%	1,52	73%	4%	3%										
Fe	0,10%	0,06	100%	0,06	2	0,0010	1%	2	0,0005	1%	0,11	0,0643	98%	0,07	110%	2%	2%										
Li	4,68%	2,91	100%	2,91	238	1,1176	42%	436	0,1046	4%	2,42	1,4135	53%	2,68	92%	47%	44%										
Mn	10,72%	6,66	100%	6,66	1798	0,8594	15%	425	0,1020	2%	8,41	4,9123	83%	5,90	89%	17%	15%										
Ni	13,14%	8,16	100%	8,16	20	0,0096	0%	34	0,0082	0%	13,76	8,0372	100%	8,06	99%	0%	0%										
P	0,73%	0,45	100%	0,45		0,0000	0%		0,0000	0%	0,66	0,3855	100%	0,39	85%	0%	0%										
C	40,53%	25,18	100%	25,18		0,0000	0%		0,0000	0%	34,83	20,3442	100%	20,34	81%	0%	0%										

Bilan global Blanc 800 2h pH8				Input												Output														
Meilleur	Blackmass			Total in	Echantillonage			PLS			WSH			Cake			Gaz			Total out	Précision	Rendement total (entrée)	Rendement total (sortie)							
	Concentration (mg/L)	Masse (g)	Distribution (%)		Masse (g)	Volume (mL)	2010,03	Masse (g)	1009,22	Masse (g)	Masse (g)	9,58	100%	non analysé	/	9,58	114%	0%	0%											
	Rho				Rho			Rho																						
Al	3,23%	8,44	100%	8,44	0,00	2	0,00	0%	0,00	0%	3,9	9,58	100%	non analysé	/	9,58	114%	0%	0%											
Co	9,54%	24,92	100%	24,92	0,00	17	0,03	0%	23	0,02	0%	12,08	29,67	100%	non analysé	/	29,73	119%	0%	0%										
Cu	1,20%	3,13	100%	3,13	0,00	2	0,00	0%	0,00	0%	1,05	2,58	100%	non analysé	/	2,58	82%	0%	0%											
F	2,78%	7,26	100%	7,26	0,00	100	0,20	3%	68	0,07	1%	2,49	6,12	96%	0,0063	0%	6,39	88%	4%	4%										
Fe	0,08%	0,21	100%	0,21	0,00	2	0,00	1%	2	0,00	1%	0,11	0,27	98%	non analysé	/	0,28	132%	3%	2%										
Li	3,90%	10,19	100%	10,19	0,04	238	4,70	42%	436	0,44	4%	2,42	5,94	53%	non analysé	/	11,13	109%	51%	47%										
Mn	8,93%	23,33	100%	23,33	0,02	1798	3,61	15%	425	0,43	2%	8,41	20,66	84%	non analysé	/	24,72	106%	17%	16%										
Ni	10,94%	28,58	100%	28,58	0,00	20	0,04	0%	34	0,03	0%	13,76	33,80	100%	non analysé	/	33,87	119%	0%	0%										
P	0,51%	1,59	100%	1,59	0,00	0,00	0,00	0%	0,00	0%	0,66	1,62	100%	non analysé	/	1,62	102%	0%	0%											
C	33,76%	88,19	100%	88,19	0,00	0,00	0,00	0%	0,00	0%	34,83	85,55	100%	non analysé	/	85,55	97%	0%	0%											

Figure 4.33 – Bilan métal et bilan global de la black mass non traitée thermiquement à Blanc 800 °C 2 h à pH 8

4.4.2 Rendements par heure de chaque élément

Voir pages suivantes

NT pH1	Rendement à 1 h	Rendement à 2 h	Rendement à 3 h	Rendement à 4 h
Al	32%	33%	32%	32%
Co	42%	43%	44%	45%
Cu	34%	48%	58%	99%
F	52%	50%	41%	49%
Fe	51%	52%	53%	53%
Li	87%	88%	87%	89%
Mn	41%	43%	43%	44%
Ni	42%	44%	45%	46%
P	91%	93%	91%	90%
C	0%	0%	0%	0%

600 1h pH1	Rendement à 1 h	Rendement à 2 h	Rendement à 3 h	Rendement à 4 h
Al	44%	45%	47%	47%
Co	28%	29%	24%	33%
Cu	0%	0%	0%	0%
F	81%	80%	89%	89%
Fe	83%	84%	82%	86%
Li	90%	89%	89%	89%
Mn	101%	98%	96%	95%
Ni	13%	15%	16%	19%
P	85%	84%	85%	82%
C	0%	0%	0%	0%

600 2h pH1	Rendement à 1 h	Rendement à 2 h	Rendement à 3 h	Rendement à 4 h
Al	37%	39%	38%	37%
Co	98%	100%	98%	98%
Cu	0%	0%	0%	26%
F	141%	115%	175%	124%
Fe	88%	89%	90%	90%
Li	104%	106%	103%	102%
Mn	102%	101%	99%	97%
Ni	90%	94%	94%	96%
P	89%	87%	83%	86%
C	0%	0%	0%	0%

Blanc 600 2h pH1	Rendement à 1 h	Rendement à 2 h	Rendement à 3 h	Rendement à 4 h
Al	56%	57%	57%	58%
Co	40%	45%	48%	57%
Cu	0%	0%	0%	0%
F	106%	105%	105%	105%
Fe	65%	68%	74%	76%
Li	99%	96%	95%	98%
Mn	105%	101%	98%	101%
Ni	27%	31%	35%	43%
P	91%	88%	84%	85%
C	0%	0%	0%	0%

600 4h pH1	Rendement à 1 h	Rendement à 2 h	Rendement à 3 h	Rendement à 4 h
Al	48%	51%	49%	54%
Co	33%	38%	40%	50%
Cu	0%	0%	0%	0%
F	68%	95%	98%	102%
Fe	88%	88%	83%	101%
Li	90%	90%	83%	92%
Mn	97%	94%	86%	93%
Ni	17%	23%	26%	36%
P	88%	88%	79%	85%
C	0%	0%	0%	0%

700 1h pH1	Rendement à 1 h	Rendement à 2 h	Rendement à 3 h	Rendement à 4 h
Al	48%	53%	52%	51%
Co	75%	81%	80%	83%
Cu	0%	0%	0%	0%
F	89%	87%	82%	87%
Fe	91%	91%	90%	88%
Li	103%	106%	102%	101%
Mn	100%	101%	96%	95%
Ni	48%	58%	60%	66%
P	91%	90%	87%	83%
C	0%	0%	0%	0%

Figure 4.34 – Profils d'évolution des rendements de tous les éléments pour les black mass traitées thermiquement à pH 1 - partie 1

700 2h pH1	Rendement à 1 h	Rendement à 2 h	Rendement à 3 h	Rendement à 4 h
Al	59%	66%	62%	70%
Co	32%	38%	37%	50%
Cu	0%	0%	0%	0%
F	100%	100%	93%	117%
Fe	65%	73%	75%	89%
Li	94%	102%	97%	112%
Mn	93%	100%	95%	108%
Ni	27%	34%	33%	46%
P	83%	89%	92%	92%
C	0%	0%	0%	0%

700 demi 2h pH1	Rendement à 1 h	Rendement à 2 h	Rendement à 3 h	Rendement à 4 h
Al	78%	72%	76%	77%
Co	14%	15%	17%	21%
Cu	0%	0%	0%	0%
F	95%	98%	78%	88%
Fe	76%	65%	77%	79%
Li	105%	95%	100%	101%
Mn	103%	94%	98%	98%
Ni	9%	10%	12%	16%
P	89%	81%	85%	85%
C	0%	0%	0%	0%

700 4h pH1	Rendement à 1 h	Rendement à 2 h	Rendement à 3 h	Rendement à 4 h
Al	87%	96%	103%	73%
Co	9%	12%	15%	14%
Cu	0%	0%	0%	0%
F	118%	139%	150%	116%
Fe	81%	92%	98%	77%
Li	112%	123%	132%	93%
Mn	115%	126%	135%	96%
Ni	5%	7%	10%	10%
P	104%	113%	123%	84%
C	0%	0%	0%	0%

800 2h pH1	Rendement à 1 h	Rendement à 2 h	Rendement à 3 h	Rendement à 4 h
Al	100%	99%	86%	99%
Co	7%	10%	11%	16%
Cu	0%	0%	0%	0%
F	99%	102%	114%	116%
Fe	57%	55%	52%	66%
Li	98%	97%	84%	99%
Mn	95%	94%	82%	96%
Ni	5%	8%	9%	14%
P	86%	87%	74%	84%
C	0%	0%	0%	0%

Blanc 800 2h pH1	Rendement à 1 h	Rendement à 2 h	Rendement à 3 h	Rendement à 4 h
Al	104%	90%	97%	102%
Co	5%	7%	8%	12%
Cu	0%	0%	0%	0%
F	114%	93%	96%	108%
Fe	27%	37%	37%	44%
Li	105%	89%	95%	101%
Mn	102%	87%	92%	97%
Ni	4%	5%	7%	10%
P	88%	75%	79%	84%
C	0%	0%	0%	0%

Figure 4.35 – Profils d'évolution des rendements de tous les éléments pour les black mass traitées thermiquement à pH 1 - partie 2

NT pH4	Rendement à 1 h	Rendement à 2 h	Rendement à 3 h	Rendement à 4 h
Al	16%	18%	22%	24%
Co	3%	4%	5%	6%
Cu	1%	2%	2%	3%
F	28%	35%	39%	37%
Fe	7%	7%	8%	9%
Li	19%	20%	23%	25%
Mn	3%	4%	5%	7%
Ni	2%	4%	5%	6%
P	87%	80%	87%	86%
C	0%	0%	0%	0%

600 2h pH4	Rendement à 1 h	Rendement à 2 h	Rendement à 3 h	Rendement à 4 h
Al	6%	6%	7%	8%
Co	25%	35%	42%	47%
Cu	0%	0%	0%	0%
F	13%	14%	18%	19%
Fe	2%	2%	2%	3%
Li	74%	73%	76%	79%
Mn	33%	43%	51%	55%
Ni	18%	26%	33%	38%
P	30%	27%	27%	30%
C	0%	0%	0%	0%

Blanc 600 2h pH4	Rendement à 1 h	Rendement à 2 h	Rendement à 3 h	Rendement à 4 h
Al	5%	7%	8%	10%
Co	19%	25%	30%	36%
Cu	0%	0%	0%	0%
F	12%	15%	16%	23%
Fe	9%	7%	8%	39%
Li	68%	68%	68%	68%
Mn	74%	77%	78%	78%
Ni	10%	15%	20%	25%
P	1%	1%	1%	4%
C	0%	0%	0%	0%

700 1h pH4	Rendement à 1 h	Rendement à 2 h	Rendement à 3 h	Rendement à 4 h
Al	4%	4%	5%	6%
Co	28%	36%	42%	47%
Cu	0%	0%	0%	0%
F	8%	7%	9%	11%
Fe	21%	20%	9%	22%
Li	74%	71%	74%	75%
Mn	52%	60%	65%	69%
Ni	10%	17%	21%	27%
P	8%	0%	1%	4%
C	0%	0%	0%	0%

Figure 4.36 – Profils d'évolution des rendements de tous les éléments pour les black mass traitées thermiquement à pH 4

600 1h pH8	Rendement à 1 h	Rendement à 2 h	Rendement à 3 h	Rendement à 4 h
Al	0%	0%	0%	0%
Co	0%	0%	0%	1%
Cu	0%	0%	0%	0%
F	5%	4%	4%	4%
Fe	2%	2%	2%	3%
Li	55%	59%	55%	55%
Mn	0%	2%	2%	3%
Ni	0%	0%	0%	1%
P	0%	0%	0%	0%
C	0%	0%	0%	0%

600 4h pH8	Rendement à 1 h	Rendement à 2 h	Rendement à 3 h	Rendement à 4 h
Al	0%	0%	0%	0%
Co	0%	0%	1%	4%
Cu	0%	0%	0%	0%
F	5%	5%	5%	7%
Fe	2%	2%	2%	3%
Li	52%	50%	51%	53%
Mn	1%	1%	2%	8%
Ni	0%	0%	1%	3%
P	0%	0%	0%	0%
C	0%	0%	0%	0%

700 2h pH8	Rendement à 1 h	Rendement à 2 h	Rendement à 3 h	Rendement à 4 h
Al	0%	0%	0%	0%
Co	0%	0%	0%	0%
Cu	0%	0%	0%	0%
F	5%	3%	3%	4%
Fe	2%	2%	2%	3%
Li	51%	50%	49%	56%
Mn	0%	0%	1%	1%
Ni	0%	0%	0%	0%
P	0%	0%	0%	0%
C	0%	0%	0%	0%

700 demi 2h pH8	Rendement à 1 h	Rendement à 2 h	Rendement à 3 h	Rendement à 4 h
Al	0%	0%	0%	0%
Co	0%	0%	0%	0%
Cu	0%	0%	0%	0%
F	4%	3%	3%	3%
Fe	2%	2%	2%	3%
Li	50%	50%	50%	54%
Mn	1%	1%	1%	3%
Ni	0%	0%	0%	0%
P	0%	0%	0%	0%
C	0%	0%	0%	0%

Figure 4.37 – Profils d'évolution des rendements de tous les éléments pour les black mass traitées thermiquement à pH 8 - partie 1

700 4h pH8	Rendement à 1 h	Rendement à 2 h	Rendement à 3 h	Rendement à 4 h
Al	0%	0%	0%	0%
Co	0%	0%	0%	0%
Cu	0%	0%	0%	0%
F	3%	3%	2%	2%
Fe	2%	2%	2%	3%
Li	43%	44%	43%	45%
Mn	1%	1%	1%	3%
Ni	0%	0%	0%	0%
P	0%	0%	0%	0%
C	0%	0%	0%	0%

800 2h pH8	Rendement à 1 h	Rendement à 2 h	Rendement à 3 h	Rendement à 4 h
Al	0%	0%	0%	0%
Co	0%	0%	0%	0%
Cu	0%	0%	0%	0%
F	5%	4%	4%	6%
Fe	2%	2%	2%	4%
Li	47%	43%	44%	53%
Mn	0%	0%	0%	3%
Ni	0%	0%	0%	0%
P	1%	0%	0%	0%
C	0%	0%	0%	0%

Blanc 800 2h pH8	Rendement à 1 h	Rendement à 2 h	Rendement à 3 h	Rendement à 4 h
Al	0%	0%	0%	0%
Co	0%	0%	0%	0%
Cu	0%	0%	0%	0%
F	2%	2%	2%	3%
Fe	2%	2%	2%	2%
Li	47%	43%	40%	44%
Mn	7%	10%	12%	15%
Ni	0%	0%	0%	0%
P	0%	0%	0%	0%
C	0%	0%	0%	0%

Figure 4.38 – Profils d'évolution des rendements de tous les éléments pour les black mass traitées thermiquement à pH 8 - partie 2

Bibliographie

- [1] European Commission : Batteries. *Journal*. https://environment.ec.europa.eu/topics/waste-and-recycling/batteries_en [Consulté le 20/08/2025].
- [2] Miao Y. et al. : An overview of global power lithium-ion batteries and associated critical metal recycling. *Journal of Hazardous Materials*, 425:127900, 2022. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389421028697>.
- [3] Greenwood M. et al. : A region-specific raw material and lithium-ion battery criticality methodology with an assessment of nmc cathode technology. *Applied Energy*, 302:117512, 2021. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0306261921008941>.
- [4] Raw material extraction - world map. *MetaMarktMonitoring*, Année. <https://metamarketmonitoring.de/en/raw-materials/worldmap.php> [Consulté le 24/05/2025].
- [5] Manganèse (7439-96-5). *PSC*, Année. https://substances.ineris.fr/substance/7439-96-5#usage_entity [Consulté le 24/05/2025].
- [6] Orangi S. et al. : Trajectories for lithium-ion battery cost production : Can metal prices hamper the deployment of lithium-ion batteries ? *Batteries Supercaps*, 6(12), 2023. <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/batt.20230034>.
- [7] Wang et al. : Review on modeling of the anode solid electrolyte interphase (sei) for lithium-ion batteries. *Computational Materials*, 4(1), March 2028. <https://www.nature.com/articles/s41524-018-0064-0>.
- [8] Heimes et al. : Recycling of lithium-ion batteries. 2023.
- [9] Is there life after death for europe's lithium-ion batteries ? *EU Urban Mobility Observatory*, 2022. https://urban-mobility-observatory.transport.ec.europa.eu/news-events/news/there-life-after-death-europes-lithium-ion-batteries-2022-06-30_en.
- [10] Taille du marché des batteries au nickel-manganèse-cobalt (nmc) – par application, analyse, part, prévisions de croissance, 2025 – 2034. *Global Market Insights Inc*, 2025. <https://www.gminsights.com/fr/industry-analysis/nickel-manganese-cobalt-battery-market> [Consulté le 22/05/2025].
- [11] Lithium-based batteries supply chain challenges. *RMIS - Raw Materials Information System*, 2020. [https://rmis.jrc.ec.europa.eu/analysis-of-supply-chain-challenges-49b749#:~:text=Possible%20supply%20shortages%20will%20remain,an%20manganese%20\(by%202025\)](https://rmis.jrc.ec.europa.eu/analysis-of-supply-chain-challenges-49b749#:~:text=Possible%20supply%20shortages%20will%20remain,an%20manganese%20(by%202025)) [Consulté le 23/02/2025].
- [12] Sojka et al. : Comparative study of li-ion battery recycling processes. 2020.
- [13] Mishra N. : Myth-buster : Lithium-ion battery chemistries and safety — part 1. medium., 2022. <https://medium.com/grinntech/myth-buster-lithium-ion-battery-chemistries-and-safety-part-1-96bd74eb45> [Consulté le : 16/02/2025].
- [14] Job N. : Chim0664-1. *Electrochemical energy conversion and storage*, Chapter 3 : Description of electrochemical cells, 2024.

BIBLIOGRAPHIE

- [15] Korthauer R. : Lithium-ion batteries : Basics and applications. pages 14, 61, 62, 75, 78, 106, 2018. <https://link.springer.com/10.1007/978-3-662-53071-9>.
- [16] Comment fonctionne une batterie lithium-ion ? (n.d.). parlons sciences. <https://parlonssciences.ca/ressources-pedagogiques/les-stim-expliquees/comment-fonctionne-une-batterie-lithium-ion> [Consulté le : 22/02/2025].
- [17] Charles O. : Les enjeux de recyclage des batteries lithium-ion. *MTB Recycling*, 2025. <https://www.mtb-recycling.fr/comment-recycler-les-piles-avec-un-procede-rentable/> [Consulté le 01/03/2025].
- [18] Peng et al. : A novel method for carbon removal and valuable metal recovery by incorporating steam into the reduction-roasting process of spent lithium-ion batteries. *Waste Management*, 134:100–109, 2021. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0956053X21004396>.
- [19] Khodadadmahmoudi et al. : Recycling spent lithium batteries – an overview of pretreatment flowsheet development based on metallurgical factors. *Environmental Technology Reviews*, 12(1):2248559, 2023.
- [20] Brückner L. et al. : Industrial recycling of lithium-ion batteries—a critical review of metallurgical process routes. *Metals*, 10(8):1107, 2020. <https://www.mdpi.com/2075-4701/10/8/1107>.
- [21] Umicore : Umicore battery recycling. 2023. <https://www.umincore.com/en/media/newsroom/umicore-battery-recycling/>.
- [22] Publicnow : Umicore : Battery recycling. *MarketScreener*, 2023. <https://www.marketscreener.com/quote/stock/UMICORE-38123506/news/Umicore-Battery-Recycling-43301418/>.
- [23] Gaines L. et al. : Tracking flows of end-of-life battery materials and manufacturing scrap. batteries. 2023.
- [24] Davis K Demopoulos G.P. : Hydrometallurgical recycling technologies for nmc li-ion battery cathodes : current industrial practice and new rd trends. *RSC Sustainability*, 1(8):1932–1951, 2023. <https://xlink.rsc.org/?DOI=D3SU00142C>.
- [25] Nalini : Duesenfeld - battery-tech network. *Battery-Tech Network*, 2025. <https://battery-tech.net/duesenfeld/>.
- [26] Duesenfeld : Low energy consumption and highest recovery rates. https://www.duesenfeld.de/recycling_en.html.
- [27] Duesenfeld : Ecofriendly recycling of lithium-ion batteries. <https://www.duesenfeld.com/>.
- [28] Taylor B. : Duesenfeld system targets battery cell scrap. *Recycling Today*, 2025. https://www.recyclingtoday.com/news/duesenfeld-lithium-ion-battery-recycling-nickel-cobalt-graphite-germany/?utm_source=chatgpt.com.
- [29] Guo R. et al. : Managing the surge : A comprehensive review of the entire disposal framework for retired lithium-ion batteries from electric vehicles. *Journal of Energy Chemistry*, 92:648–680, 2024. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2095495624000937>.
- [30] Wang H. et al. : Study on pyrolysis pretreatment characteristics of spent lithium-ion batteries. *Separations*, 10(4):259, 2017. <https://www.mdpi.com/2297-8739/10/4/259>.
- [31] Smith Y. R. Pinegar H. : Recycling of end-of-life lithium-ion batteries, part ii : Laboratory-scale research developments in mechanical, thermal, and leaching treatments. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 6(1):142–160, 2020. <http://link.springer.com/10.1007/s40831-020-00265-8>.
- [32] Xiao J. et al. : Novel approach for in situ recovery of lithium carbonate from spent lithium ion batteries using vacuum metallurgy. *Environmental Science Technology*, 51(20):11960–11966, 2017. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.est.7b02561>.

- [33] Mousa E. et al. : Characterization and thermal treatment of the black mass from spent lithium-ion batteries. *Sustainability*, 15(1), 2022. <https://www.mdpi.com/2071-1050/15/1/15>.
- [34] Petranikova M. et al. : Recovery of critical metals from ev batteries via thermal treatment and leaching with sulphuric acid at ambient temperature. *Waste Management*, 140:164–172, 2022. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0956053X21006188>.
- [35] Tao R. et al. : Full-component pyrolysis coupled with reduction of cathode material for recovery of spent lini_xco_ymn_zo_2 lithium-ion batteries. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 9(18):6318–6328, 2021. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acssuschemeng.1c00210>.
- [36] Yue Y. et al. : Thermal treatment process for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries. *Hydrometallurgy*, 165:390–396, 2016. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304386X15301031>.
- [37] Peng Q. : A novel method for carbon removal and valuable metal recovery by incorporating steam into the reduction-roasting process of spent lithium-ion batteries. *Waste Management*, 134:100–109, 2021. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0956053X21004396>.
- [38] Stallmeister C. & Friedrich B. : Holistic investigation of the inert thermal treatment of industrially shredded nmc 622 lithium-ion batteries and its influence on selective lithium recovery by water leaching. *Metals*, 13(12), 2023. <https://www.mdpi.com/2075-4701/13/12/2000>.
- [39] Tang Y. et al. : Recycling of spent lithium nickel cobalt manganese oxides via a low-temperature ammonium sulfation roasting approach. *Journal of Cleaner Production*, 279:123633, 2020. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0959652620336787>.
- [40] Park S. et al. : Carbothermic reduction of spent lithium-ion batteries using CO₂ as reaction medium. *Journal*, 435:135165, 2022. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894722006702>.
- [41] Barrios O.C. et al. : Chlorination roasting of the cathode material contained in spent lithium-ion batteries to recover lithium, manganese, nickel and cobalt. *Minerals Engineering*, 176:107321, 2022. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0892687521005501>.
- [42] Huang Z. et al. : Hydrogen reduction of spent lithium-ion battery cathode material for metal recovery : Mechanism and kinetics. *Frontiers in Chemistry*, 10:1019493, 2022. <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fchem.2022.1019493/full>.
- [43] Dhawan N. : Investigation of hydrogen reduction for metal recovery from end-of-life lithium-ion batteries. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 8(4):1704–1718, 2022. <https://link.springer.com/10.1007/s40831-022-00593-x>.
- [44] Li J. et al. : Environmentally-friendly oxygen-free roasting/wet magnetic separation technology for in situ recycling cobalt, lithium carbonate and graphite from spent lico_o_2 /graphite lithium batteries. *Journal of Hazardous Materials*, pages 97–104, 2016. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389415301047>.
- [45] Biswas J. et al. : Selective sulfation roasting for cobalt and lithium extraction from industrial lco-rich spent black mass. *Metals*, 13(2):358, 2023. <https://www.mdpi.com/2075-4701/13/2/358>.
- [46] Shi J. et al. : Sulfation roasting mechanism for spent lithium-ion battery metal oxides under SO₂-O₂-Ar atmosphere. *JOM*, 71(12):4473–4482, 2019. <http://link.springer.com/10.1007/s11837-019-03800-5>.
- [47] Deng L. et al. : CO₂ treatment enables non-hazardous, reliable, and efficacious recovery of spent Li(Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3})O₂ cathodes. *Green Chemistry*, 24(3):779–789, 2022. <https://xlink.rsc.org/?DOI=D1GC02628C>.
- [48] Wu Z. et al. : Efficient and prioritized lithium recovery from spent Li(Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3})O₂ cathodes via SO₂ treatment. *ACS Sustainable Chemistry Engineering*, 12(41):14968–14977, 2024. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acssuschemeng.4c01646>.

- [49] Huang Z. et al. : Metal reclamation from spent lithium-ion battery cathode materials : Directional conversion of metals based on hydrogen reduction. *ACS Sustainable Chemistry Engineering*, 10(2): 756–765, 2022. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acssuschemeng.1c05721>.
- [50] Fan E. et al. : Low-temperature molten-salt-assisted recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries. *ACS Sustainable Chemistry Engineering*, 7(19):16144–16150, 2019. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acssuschemeng.9b03054>.
- [51] Jian Y. et al. : Process study of chloride roasting and water leaching for the extraction of valuable metals from spent lithium-ion batteries. *Hydrometallurgy*, 203:105638, 2021. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304386X21000876>.
- [52] Xu X. et al. : A clean and efficient process for simultaneous extraction of li, co, ni and mn from spent lithium-ion batteries by low-temperature nh4cl roasting and water leaching. *Waste Management*, 153:61–71, 2022. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0956053X22004305>.
- [53] Teng L. et al. : Targeted metals extraction from spent $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ batteries via thermochemical-induced sulfation roasting : Thermodynamics kinetics. *Waste Management*, 193:430–442, 2025. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0956053X24006585>.
- [54] Batutiako M. : GeMMe.
- [55] Recyclage des batteries et black mass. *Palamatic Process*. <https://www.palamaticprocess.fr/blog/recyclage-des-batteries-et-black-mass#:~:text=Le%20black%20mass%20est%20une,fines%20et%20sont%20tr%C3%A8s%20volatiles> [Consulté le 20/04/2025].
- [56] OREAS : *Safety Data Sheet*, 2025. <https://www.oreas.com/downloads/?fileId=5955>.
- [57] Lorad Chemical Corporation : *Safety Data Sheet : Lithium Nickel Cobalt Oxide (LiNiCoO_2)*, 2025. <https://loradchemical.com/data/sds/SDS-Lithium-Nickel-Cobalt-Oxide.pdf>.
- [58] Kalsoom A. et al. : Scanning electron microscopy : Principle and applications in nanomaterials characterization. *Handbook of Materials Characterization*, page 113–145, 2018. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-92955-2>.
- [59] Gleichmann N. : *Technology Networks*, 2024. <https://www.technologynetworks.com/analysis/articles/sem-vs-tem-331262> [Consulté le 02/05/2025].
- [60] What is icp-oes ? principles technique. *Agilent*. https://www.agilent.com/en/support/atomic-spectroscopy/inductively-coupled-plasma-optical-emission-spectroscopy-icp-oes/icp-oes-faq?gad_source=1&gad_campaignid=22038921729&gbraid=0AAAAADSHcWdTWT4mQrCizvufkRQfU09oa&gclid=Cj0KCQjwjJrCBhCXARIsAI5x66U_dGUiGNsPTwgfaje2COAZ15mx_NCvTSba07V63_-MNjTaToqOEFoAsNeEALw_wcB&gclsrc=aw.ds [Consulté le 23/04/2025].
- [61] Neubauer K. : Using icp-oes to improve lithium-ion battery performance and reduce waste. *Spectroscopy Online*, 2023. <https://www.spectroscopyonline.com/view/using-icp-oes-to-improve-lithium-ion-battery-performance-and-reduce-waste> [Consulté le 21/03/2025].
- [62] GeMMe : Attaques acides : Méthode générale. *GeMMe*.
- [63] Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (icp-oes) information. *Thermo Fisher Scientific*, 2021. <https://www.thermofisher.com/be/en/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/spectroscopy-elemental-isotope-analysis-learning-center/trace-elemental-analysis-tea-information/icp-oes-information.html> [Consulté le 21/03/2025].
- [64] Z. W. Chen et al. : High definition x-ray fluorescence : Principles and techniques. *X-Ray Optics and Instrumentation*, 2008(1):318171, 2008. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1155/2008/318171>.

BIBLIOGRAPHIE

- [65] Comment fonctionne la xrf? *Bruker*. <https://www.bruker.com/fr/products-and-solutions/elemental-analyzers/xrf-spectrometers/how-does-xrf-work.html> [Consulté le 28/04/2025].
- [66] Opdycke W. Meyerhoff, M. : Ion-selective electrodes. *Advances in Clinical Chemistry*, 1986. [https://doi.org/10.1016/s0065-2423\(08\)60123-7](https://doi.org/10.1016/s0065-2423(08)60123-7).
- [67] Patel R. et al. : Ion selective electrode (ise). *GMC Surat*. https://gmcsurat.edu.in/lib/exe/fetch.php?media=biochemistry:ise_2017.pdf [Consulté le 28/04/2025].
- [68] Fluoride selective electrode. *Wikipedia*, 2025. https://en.wikipedia.org/wiki/Fluoride_selective_electrode.
- [69] Landouré S : Traitement des batteries lithium fer phosphate en fin de vie par hydrométallurgie. *Uliege*, 2023. <https://matheo.uliege.be/handle/2268.2/16741>.
- [70] GeMMe : Casou(c/s leco cs844). *GeMMe*.
- [71] GeMMe : Perte au feu. *GeMMe*.
- [72] INRS : Synthèse des différentes méthodes de mise en solution des métaux et métalloïdes. *INRS*, pages 1–17, 2023. <https://www.inrs.fr/dms/inrs/PDF/metropol-analyse-microonde-digestion/metropol-analyse-microonde-digestion.pdf>.
- [73] G. BAUDET, G. MORIZOT : Essais de valorisation d'un mineraï phosphate franÇais du dinantien par frittage alcalin. *MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE, DU COMMERCE ET DE L'ARTISANAT, BUREAU DE RECHERCHES GÉOLOGIQUES ET MINIÈRES*, 1978. <https://infoterre.brgm.fr/rapports/78-SGN-188-MIN.pdf>.
- [74] Caudron E. Pradeau D. : Chromatographie ionique minérale - phases stationnaires et méthodes de séparation. *Techniques D'analyse*, 2010. <https://doi.org/10.51257/a-v1-p1450>.
- [75] Libretexts : Basic principles of ion chromatography. *Chemistry LibreTexts*, 2023. [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_\(Analytical_Chemistry\)/Analytical_Sciences_Digital_Library/Courseware/Separation_Science/07_Specialty_Topics/Ion-exchange_Chromatography/03_Basic_Principles_of_Ion_Chromatography](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_(Analytical_Chemistry)/Analytical_Sciences_Digital_Library/Courseware/Separation_Science/07_Specialty_Topics/Ion-exchange_Chromatography/03_Basic_Principles_of_Ion_Chromatography) [Consulté le 29/05/2025].
- [76] Depetris-Wery M. Catonné J : Potentiels standards d'oxydo-réduction en solution aqueuse - application aux traitements de surface en voie humide. *Techniques De L'Ingénieur*, 2014. <https://www.techniques-ingeneur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/bases-de-donnees-materiaux-metalliques-42584210/potentiels-standards-d-oxydo-reduction-en-solution-aqueuse-m1430/>.
- [77] Wolfenstine J. Allen J. : $\text{Ni}_3^+/\text{Ni}_2^+$ redox potential in LiNiPO_4 . *Journal of Power Sources*, 142(1-2):389–390, 2005. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775304011449>.
- [78] Massachusetts Institute of Technology : Ellingham diagrams. *MIT OpenCourseWare*. web.mit.edu/2.813/www/readings/Ellingham_diagrams.pdf.
- [79] Su K. et al. : Thermodynamic and experimental study on efficient extraction of valuable metals from polymetallic nodules. *Minerals*, 10(4), 2020. <https://www.mdpi.com/2075-163X/10/4/360>.
- [80] Rostami T. et al. : Recovery of lithium, cobalt, nickel, and manganese from spent lithium-ion batteries through a wet-thermal process. *Materials Research Bulletin*, 153, 2022. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0025540822001696>.
- [81] Record M. et al. : Co-cu-ni ternary phase diagram evaluation. *MSI Eureka*, 2018.
- [82] Standard enthalpy of formation for various compounds. https://sistemas.eel.usp.br/docentes/arquivos/5817712/TDQ%20I/R-standard_enthalpy_ofFormation.pdf.
- [83] Huang L.-F. et al. : Improved electrochemical phase diagrams from theory and experiment : The ni-water system and its complex compounds. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(18), 2017. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.7b02771>.

BIBLIOGRAPHIE

- [84] Fichier :pourbaix diagram for manganese.svg. *Wikipedia*. https://fr.m.wikipedia.org/wiki/Fichier:Pourbaix_diagram_for_Manganese.svg [Consulté le : 17/08/2025].
- [85] Chivot J. et al. : New insight in the behaviour of co-H₂O system at 25–150 °c, based on revised pourbaix diagrams. *Corrosion Science*, 50(1), 2008. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010938X07002053>.