

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

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 lixiviee. 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.

Illustrations

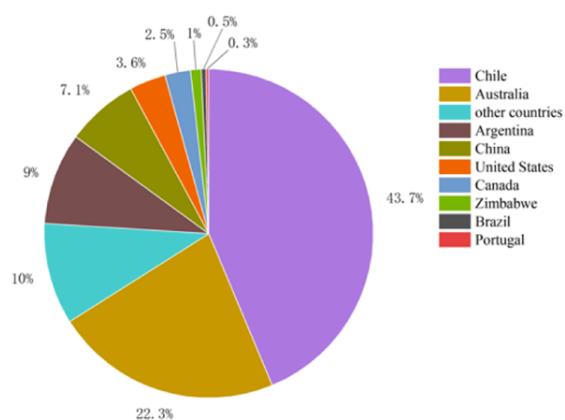


Figure 1 – Répartition du lithium à travers le monde [1]

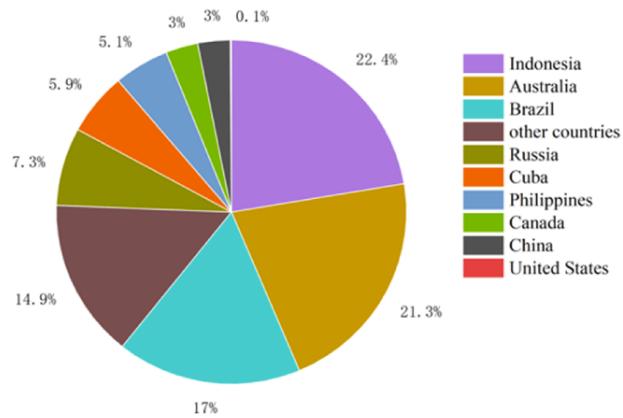


Figure 2 – Répartition du nickel à travers le monde [1]

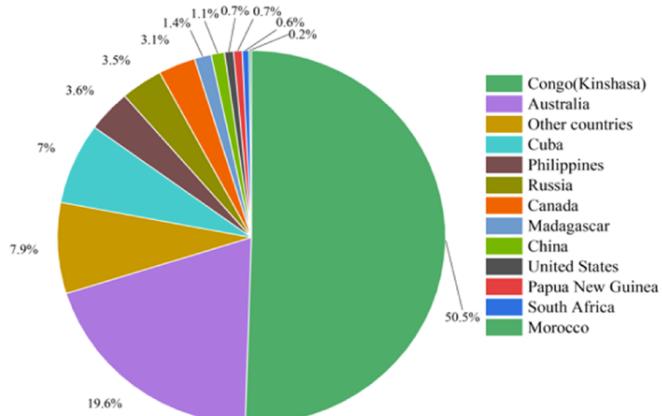


Figure 3 – Répartition du cobalt à travers le monde [1]

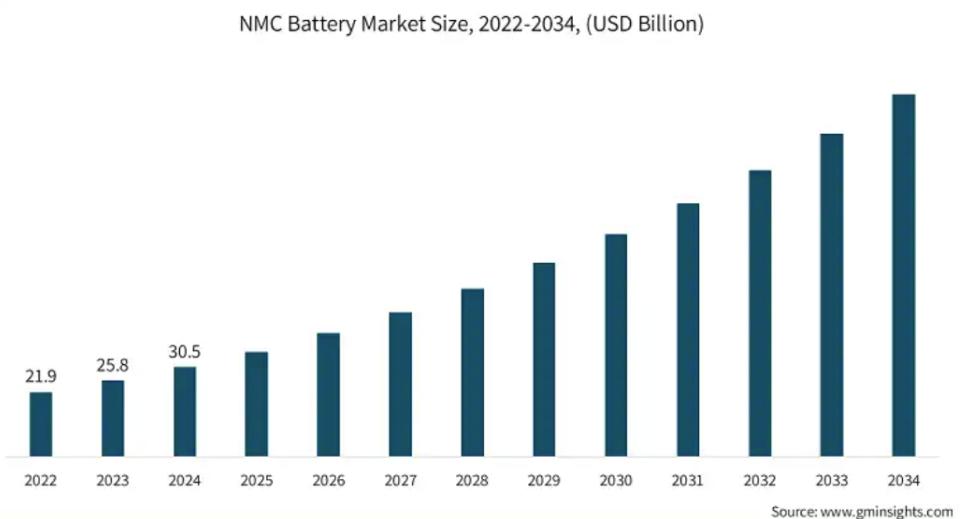


Figure 4 – Prédiction de l'évolution de la taille du marché des batteries NMC [2]

Illustrations

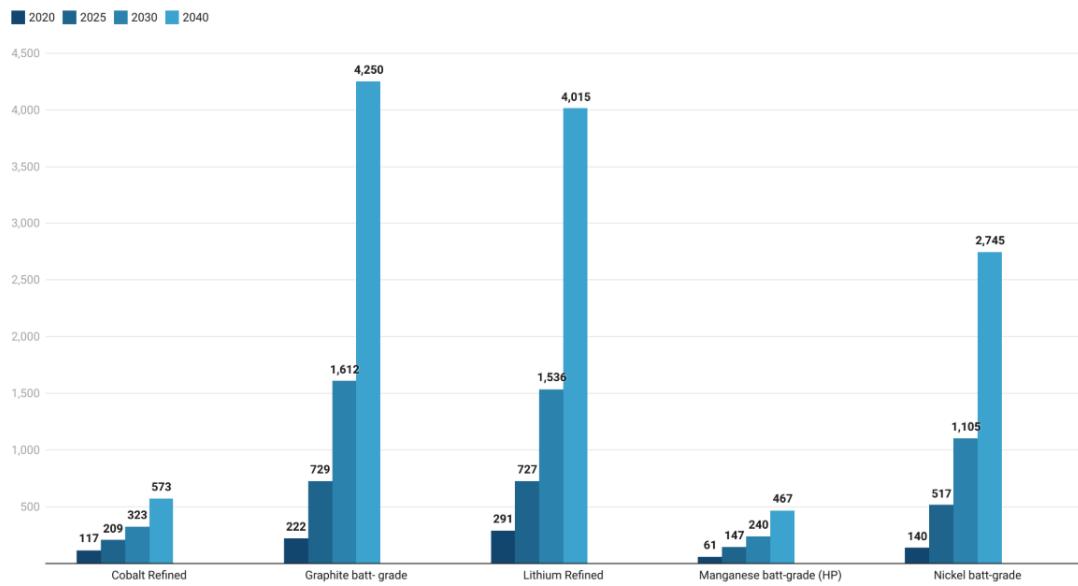


Figure 5 – Prévision de la demande mondiale des batteries à partir de matières premières transformées (kt) [3]

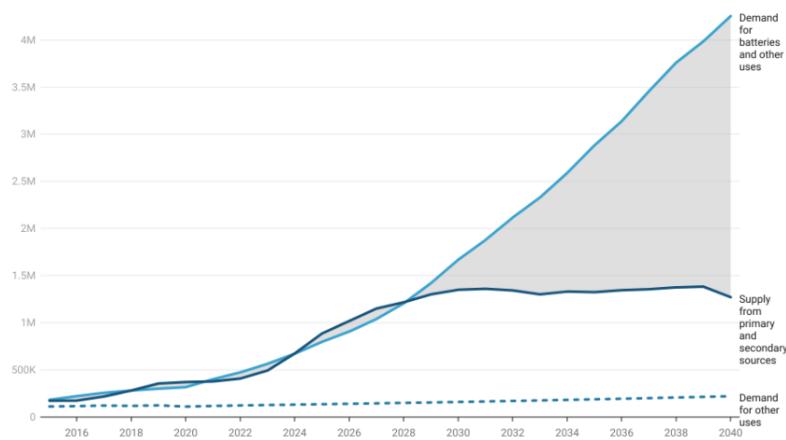


Figure 6 – Prévision du bilan mondiale de l'offre et de la demande pour le lithium (t) [3]

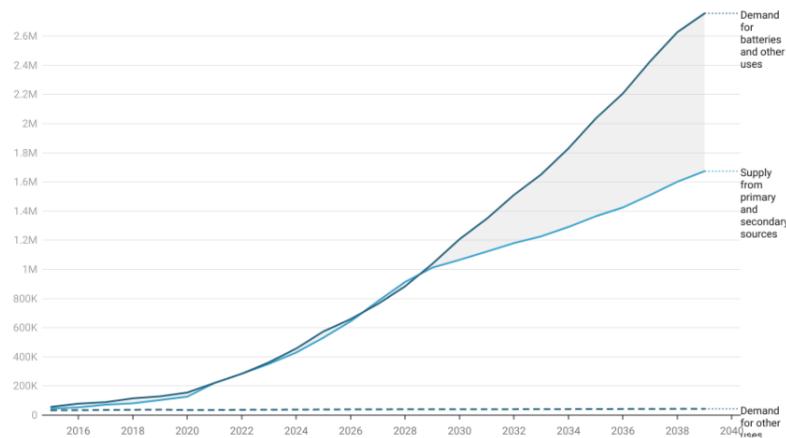


Figure 7 – Prévision du bilan mondiale de l'offre et de la demande pour le nickel (t) [3]

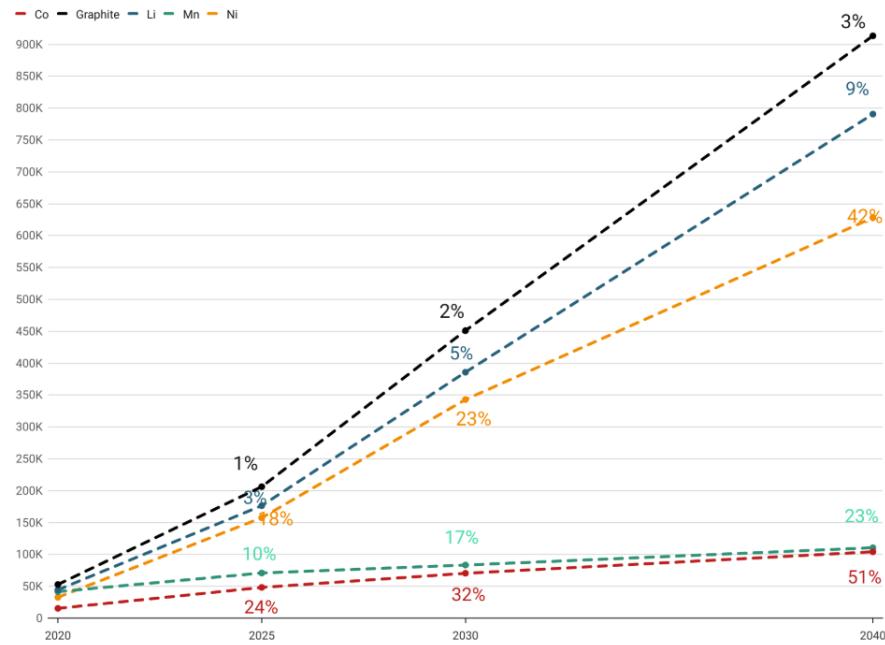


Figure 8 – Estimation de la consommation des matières premières pour les batteries (t) et du potentiel d'approvisionnement à partir de matières premières secondaires (vieilles et nouvelles) (%) dans l'Union européenne [3]

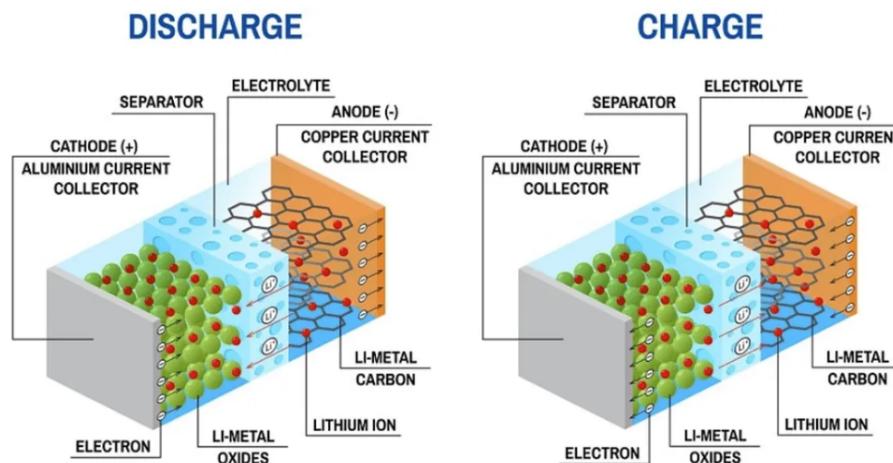


Figure 9 – Composition d'une cellule lithium-ion [4]



Figure 10 – Schéma du recyclage des BLI [5]

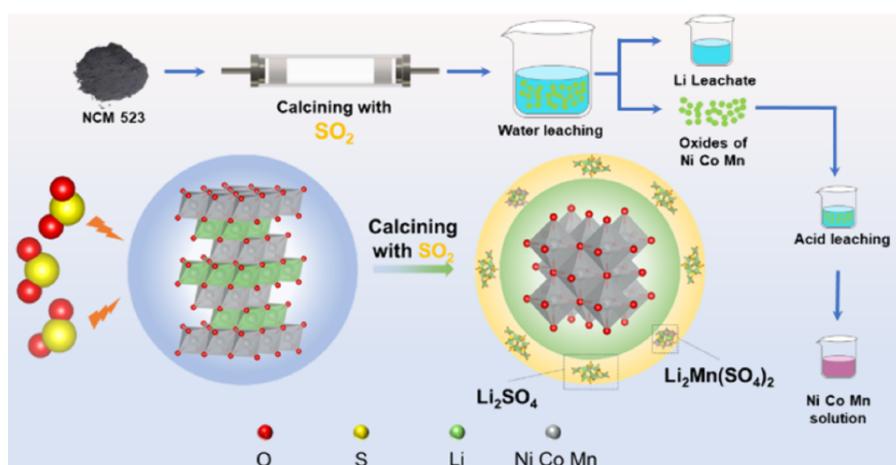


Figure 11 – Schéma de l'installation pour le traitement thermique au SO_2 [6]

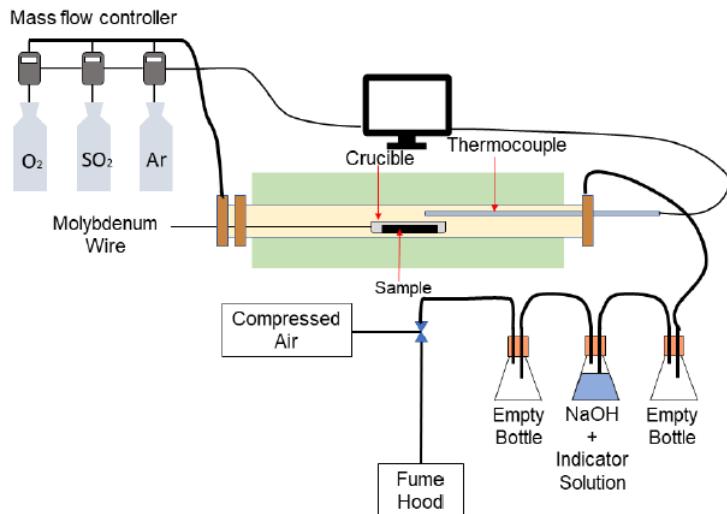


Figure 12 – Schéma de l'installation pour le traitement thermique au SO_2 avec un mélange d'argon et d'oxygène [7]

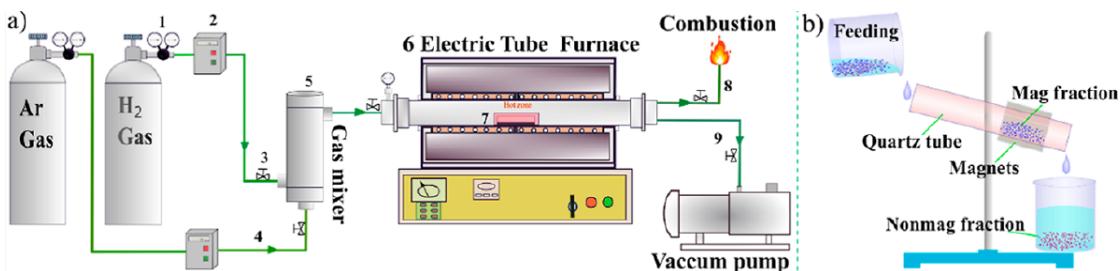


Figure 13 – Schéma de l'installation pour le traitement thermique à l' H_2 avec un mélange d'argon [8]

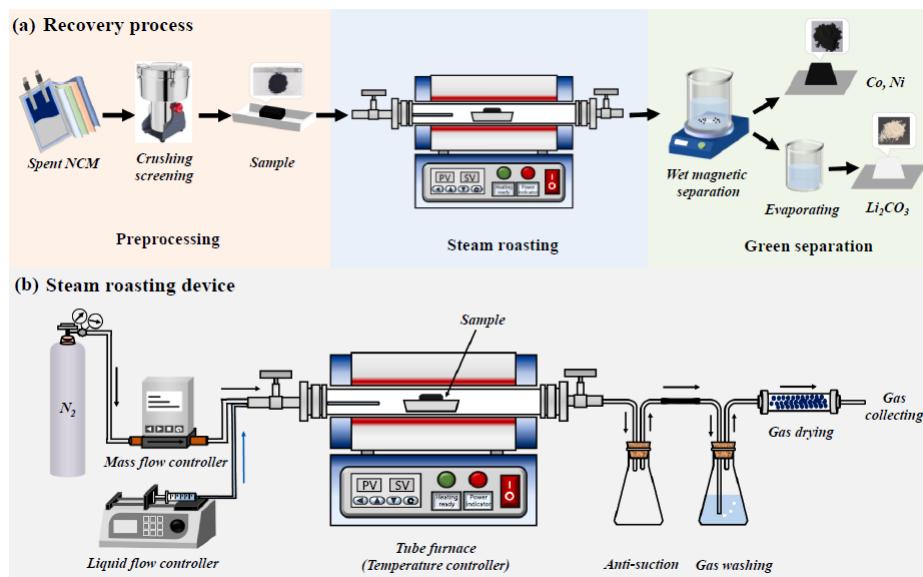


Figure 14 – Schéma de l'installation pour le traitement thermique à la vapeur d'eau [9]

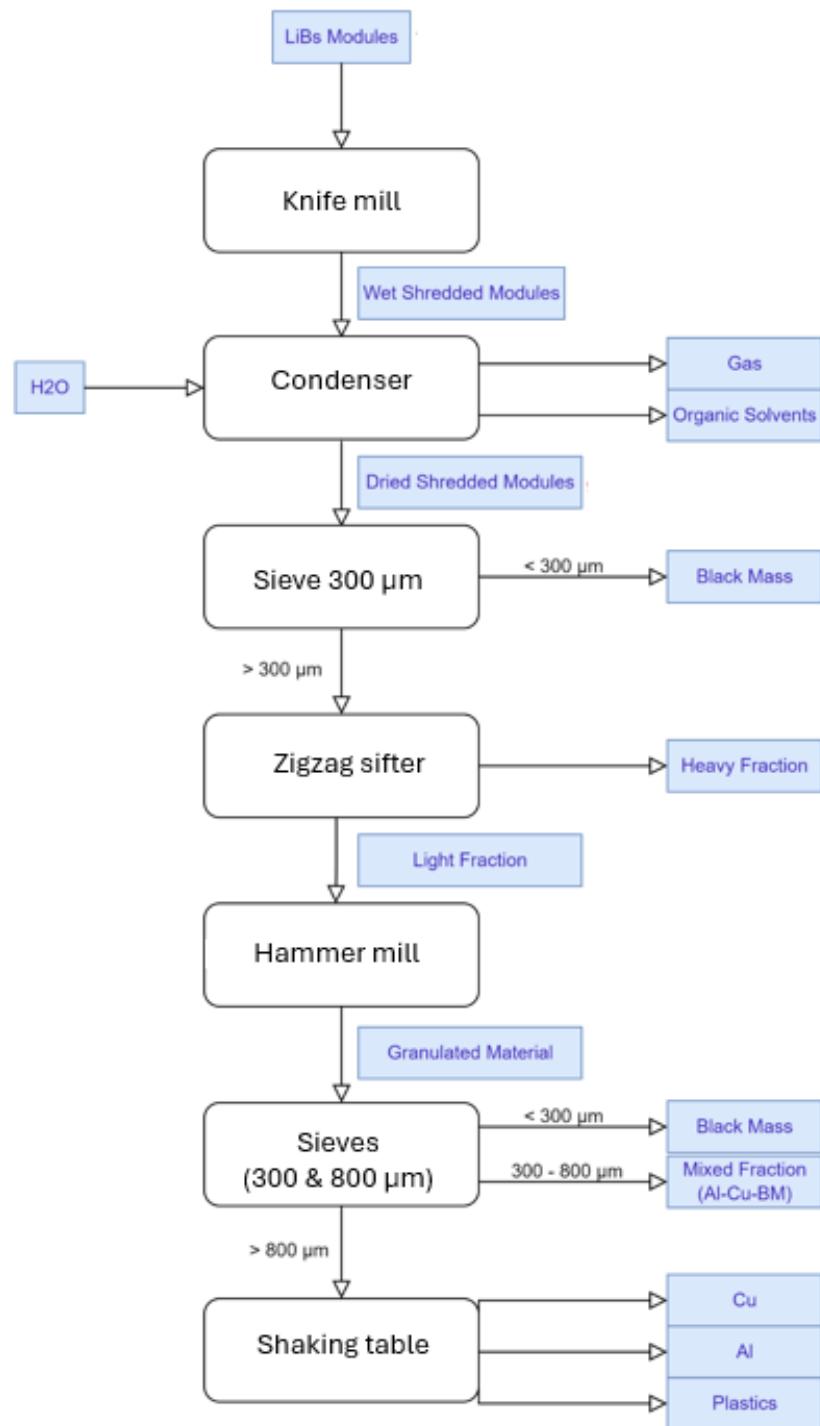


Figure 15 – Schéma du prétraitement de la black mass [10]



Figure 16 – Image de la black mass (taille creuset : 120 mm x 60 mm)

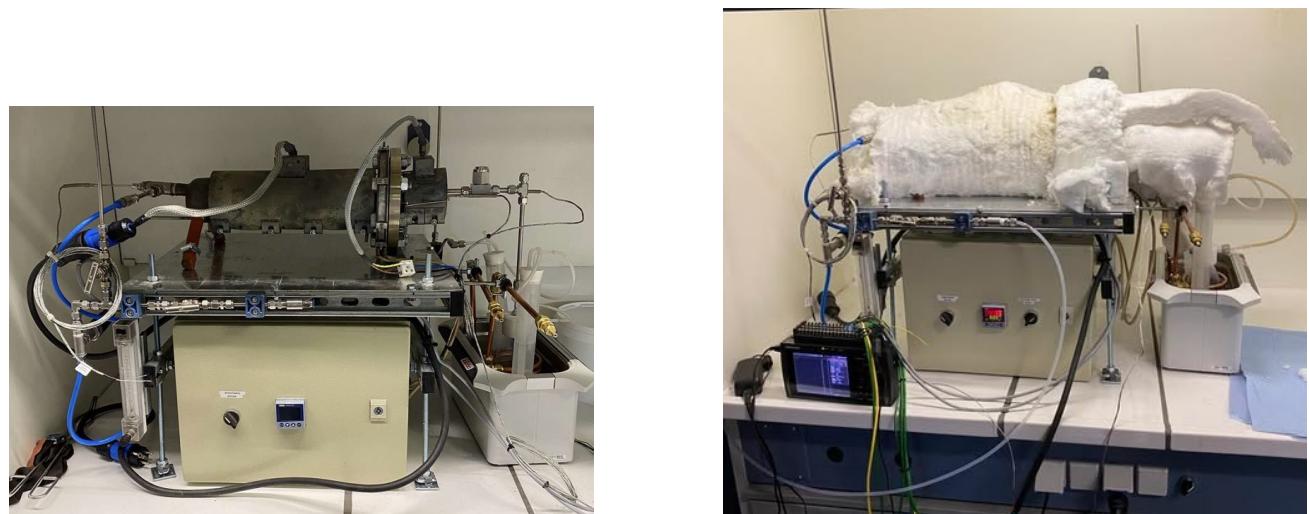


Figure 17 – Image de la boîte à batterie sans laine isolante (gauche) et avec laine isolante (droite)

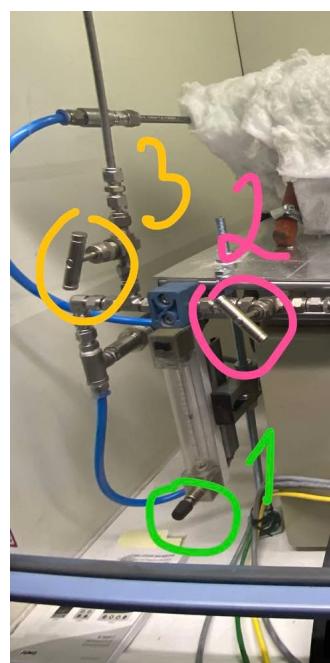


Figure 18 – Image des vannes

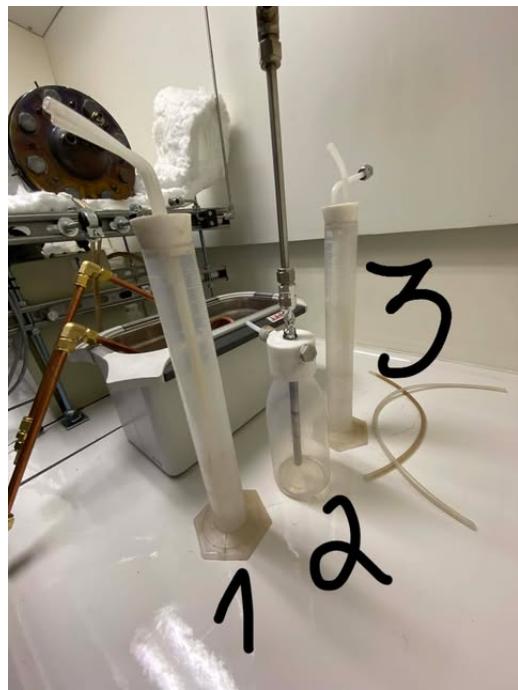


Figure 19 – Image des bulleurs (non reliés à la boîte à batteries)



Figure 20 – Réacteur à double enveloppe



Figure 21 – Échantillonneur rotatif utilisé

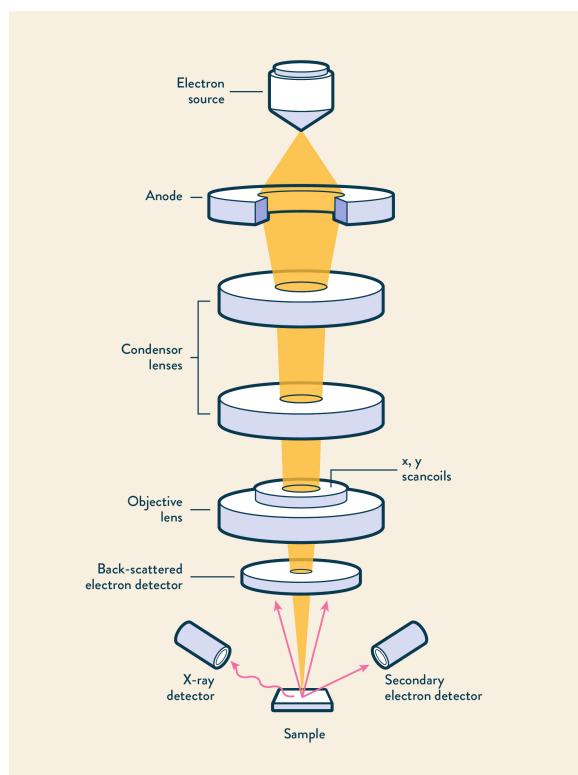


Figure 22 – Schéma du SEM [11]

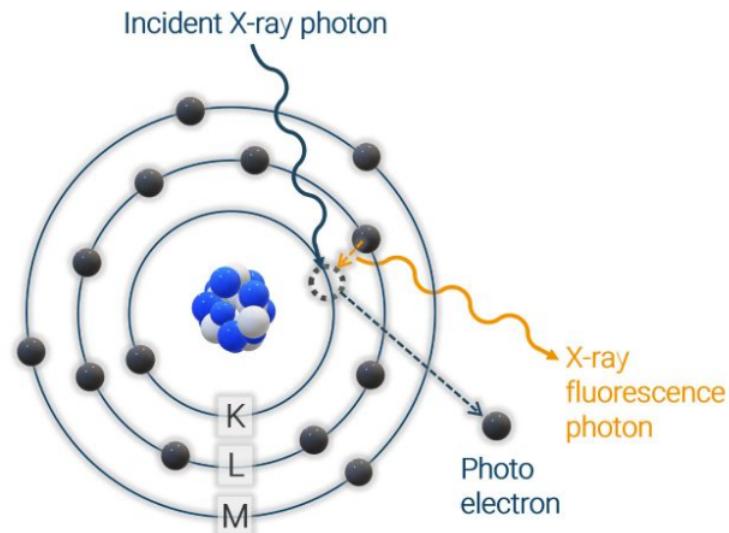


Figure 23 – Principe de la XRF [12]

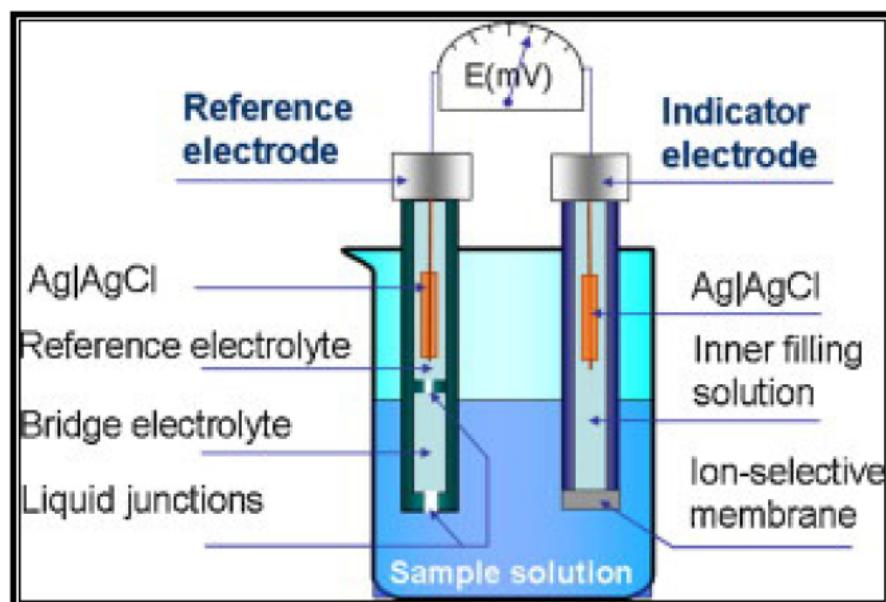
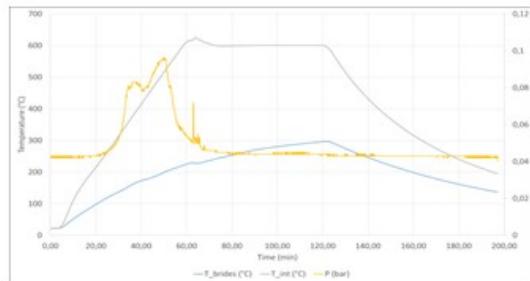
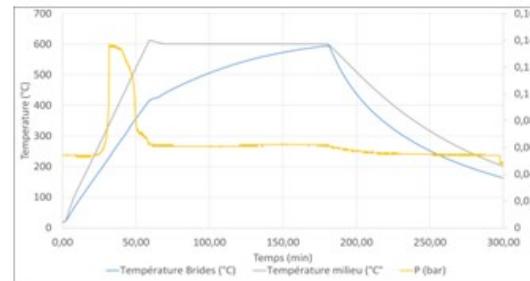


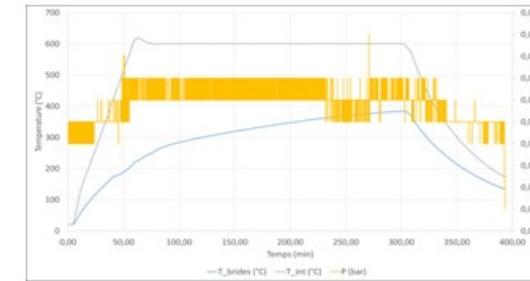
Figure 24 – Schéma du dispositif ISE [13]



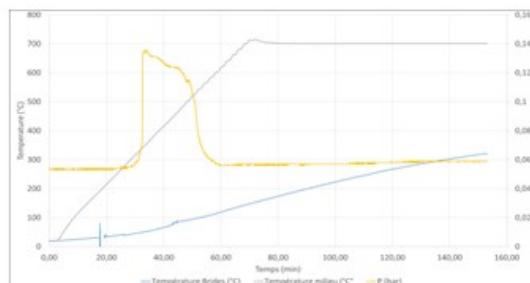
600 °C 1h



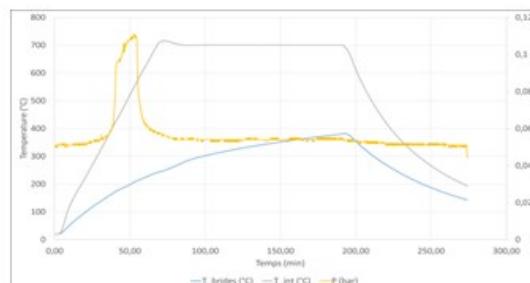
600 °C 2h



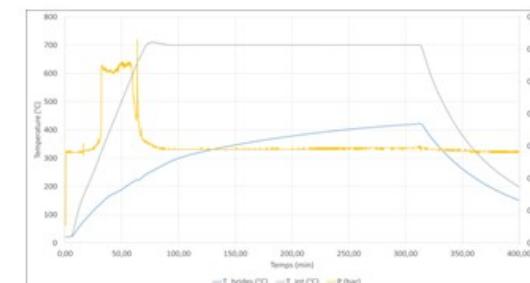
600 °C 4h



700 °C 1h



700 °C 2h



700 °C 4h

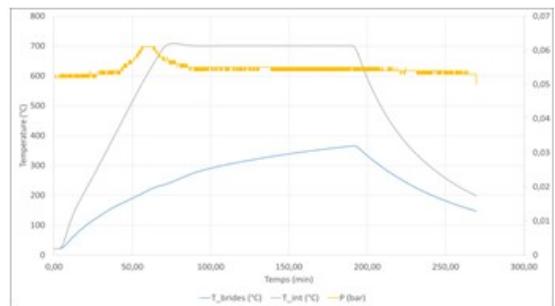
Légende :

Température de la bride (°C)

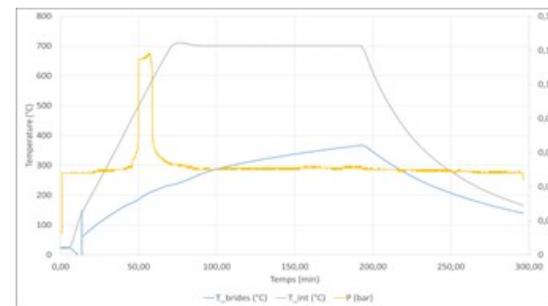
Température interne du four (°C)

Préssion (bar)

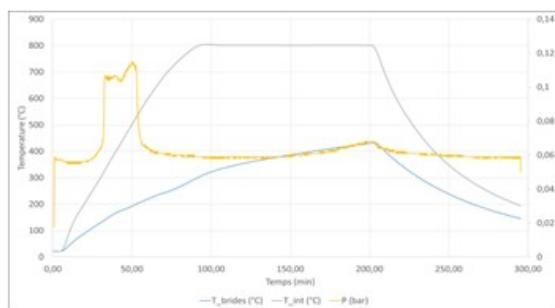
Figure 25 – Résultats des essais de traitement thermique - partie 1



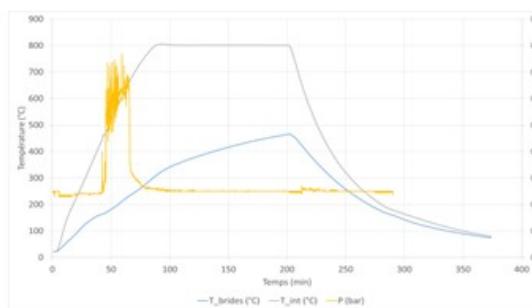
**700 °C demi 2h
(test 1)**



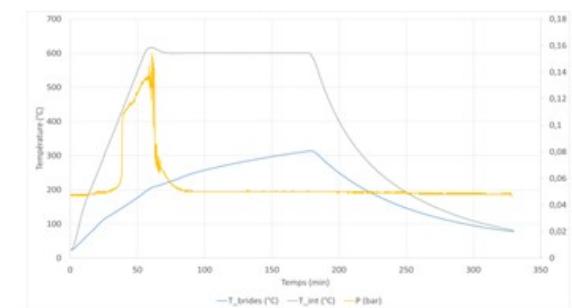
**700 °C demi 2h
(test 2)**



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_flottant (°C)

Figure 26 – Résultats des essais de traitement thermique - partie 2

Illustrations

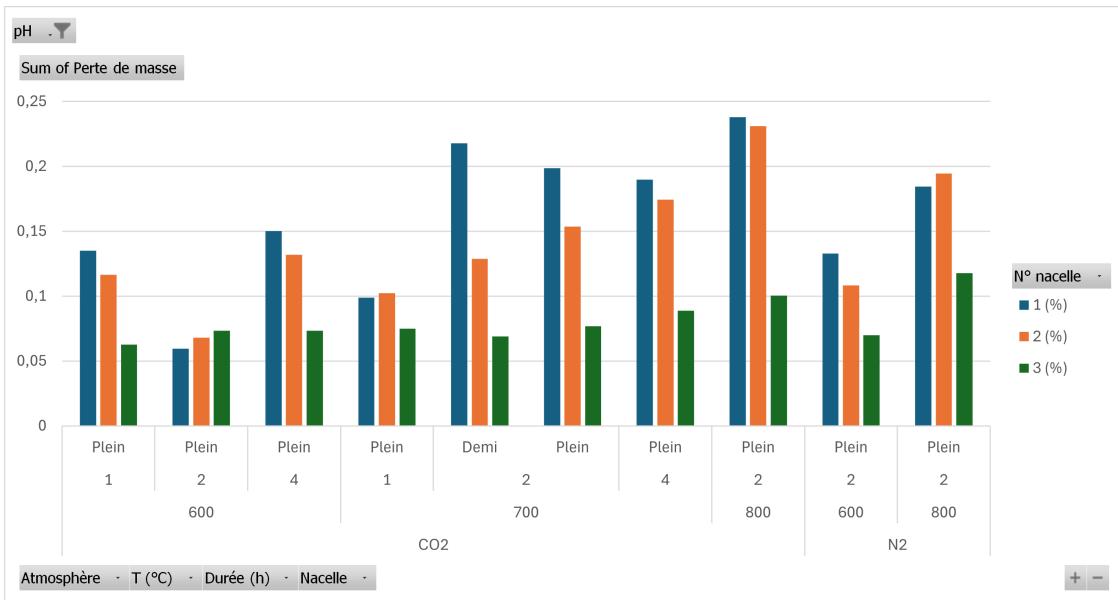


Figure 27 – Perte de masse à chaque creuset

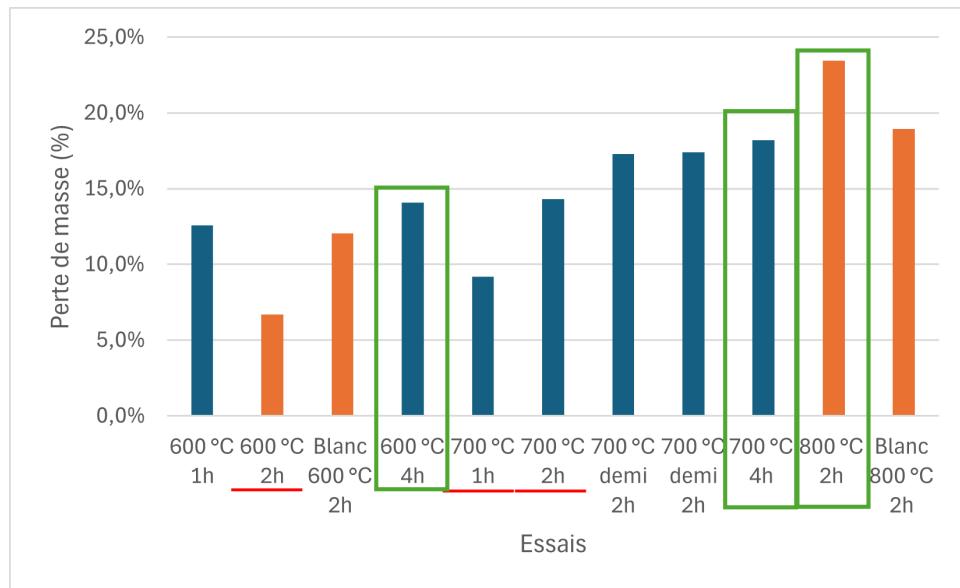


Figure 28 – Perte de masse (%) par essai¹

Illustrations

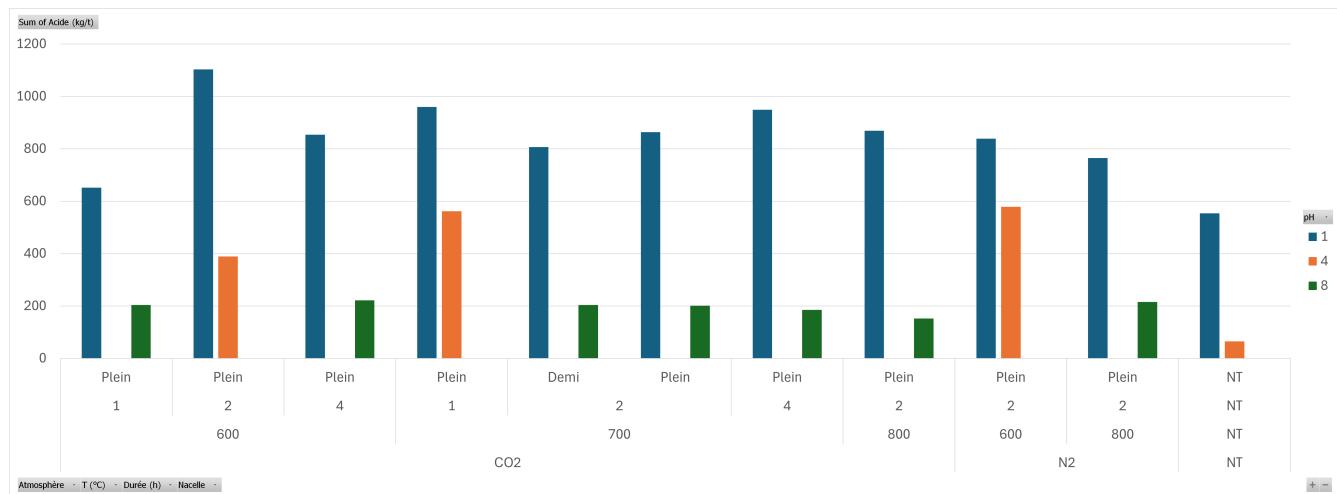


Figure 29 – Consommation d'acide pour chaque lixiviation

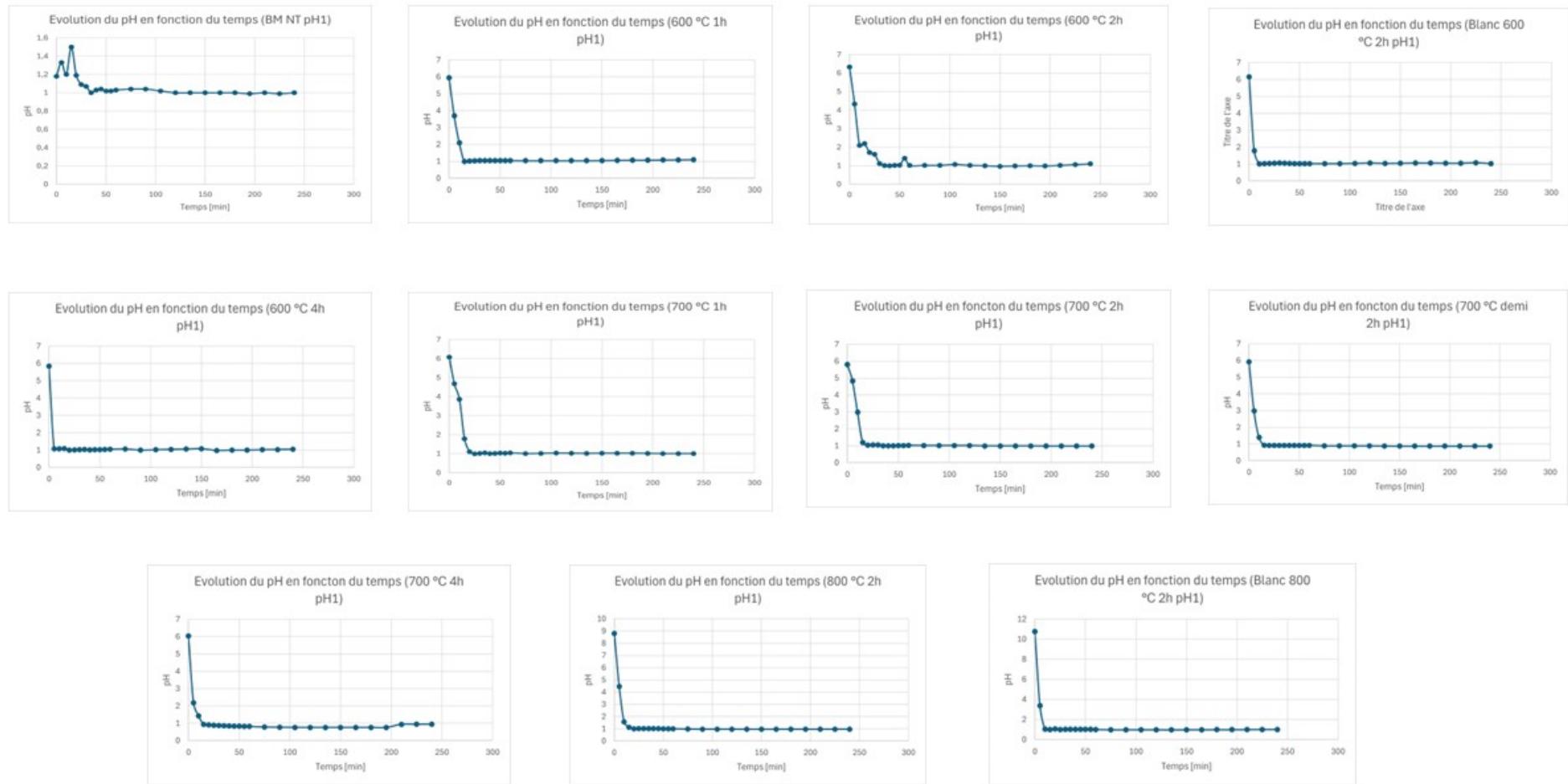


Figure 30 – Profils d'évolution du pH pour les black mass traitées thermiquement à pH 1

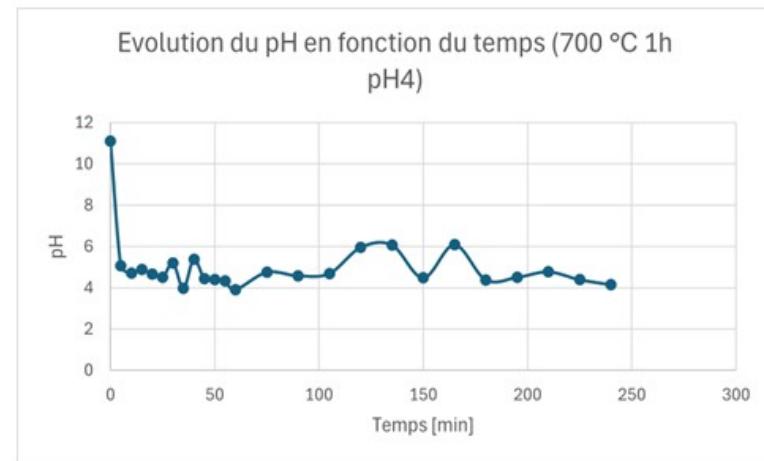
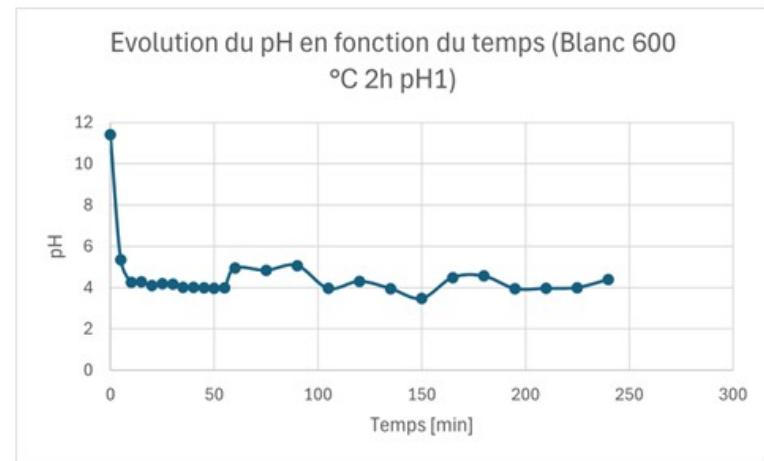
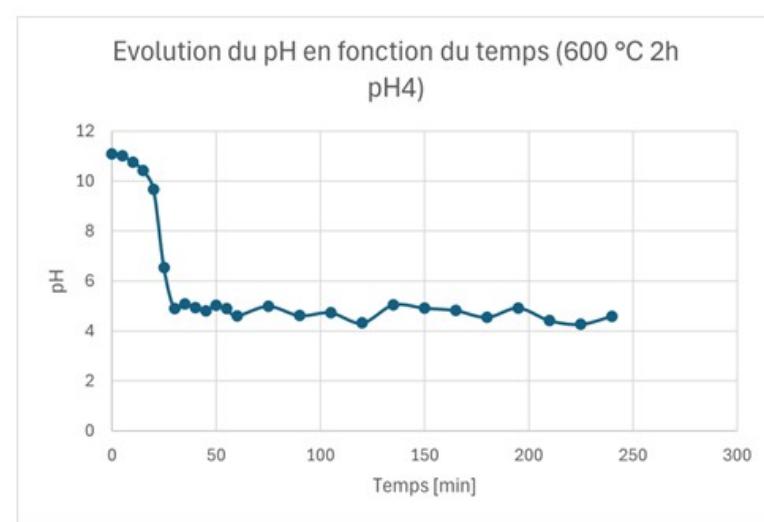
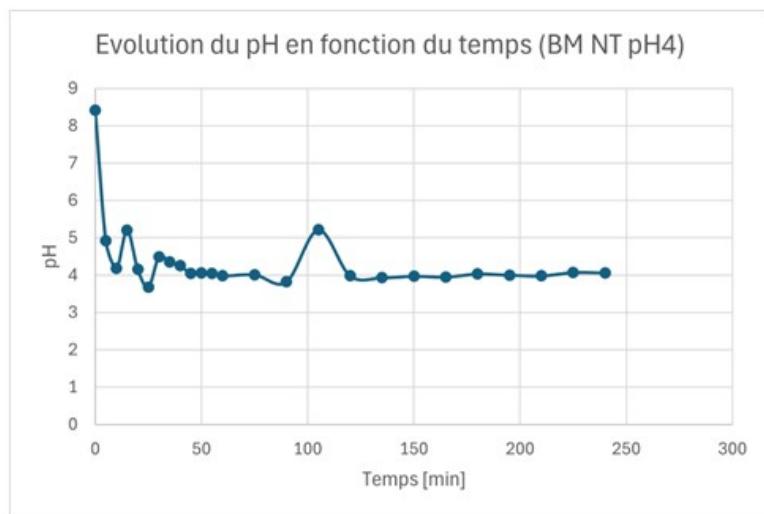


Figure 31 – Profils d'évolution du pH pour les black mass traitées thermiquement à pH 4

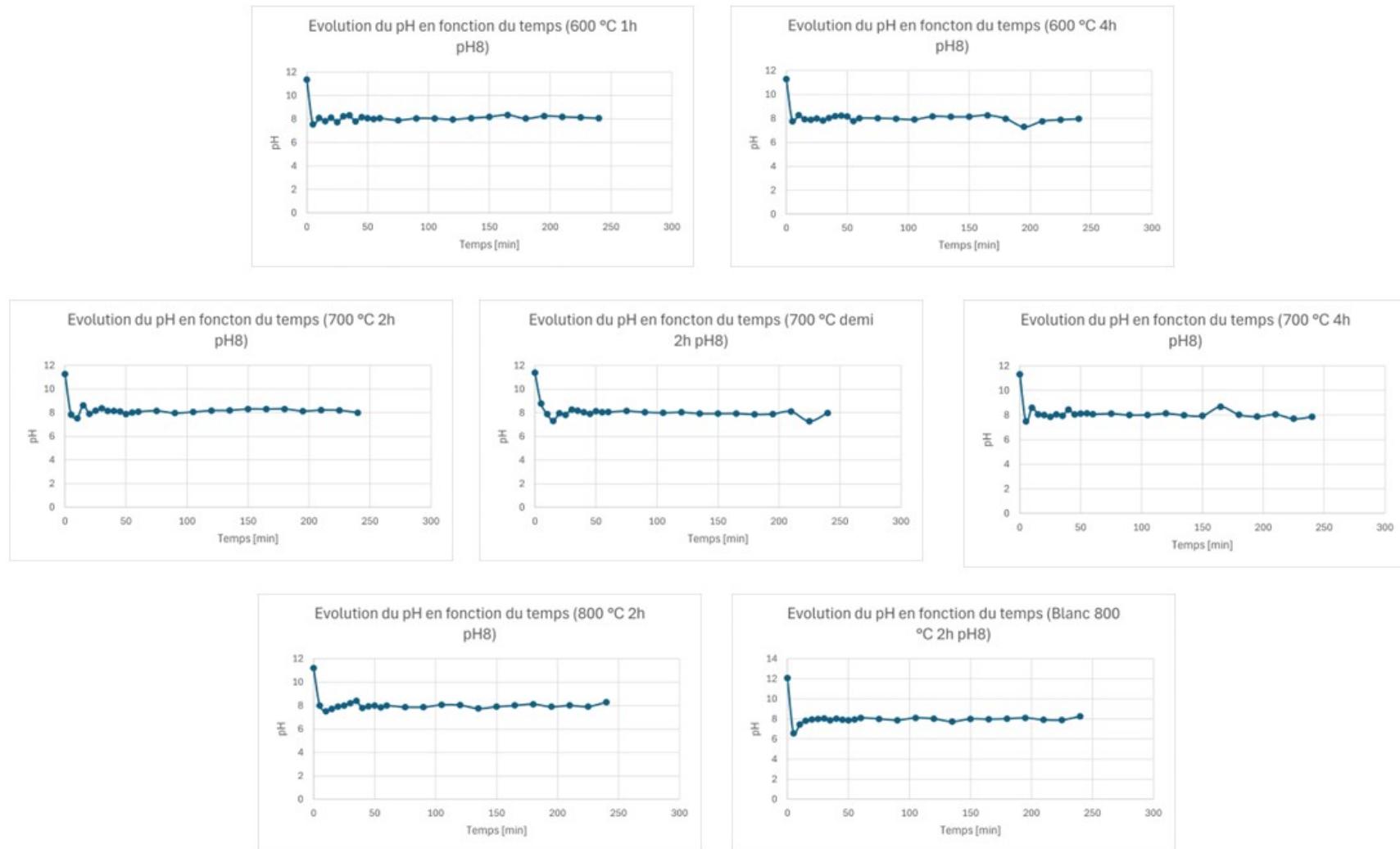


Figure 32 – Profils d'évolution du pH pour les black mass traitées thermiquement à pH 8

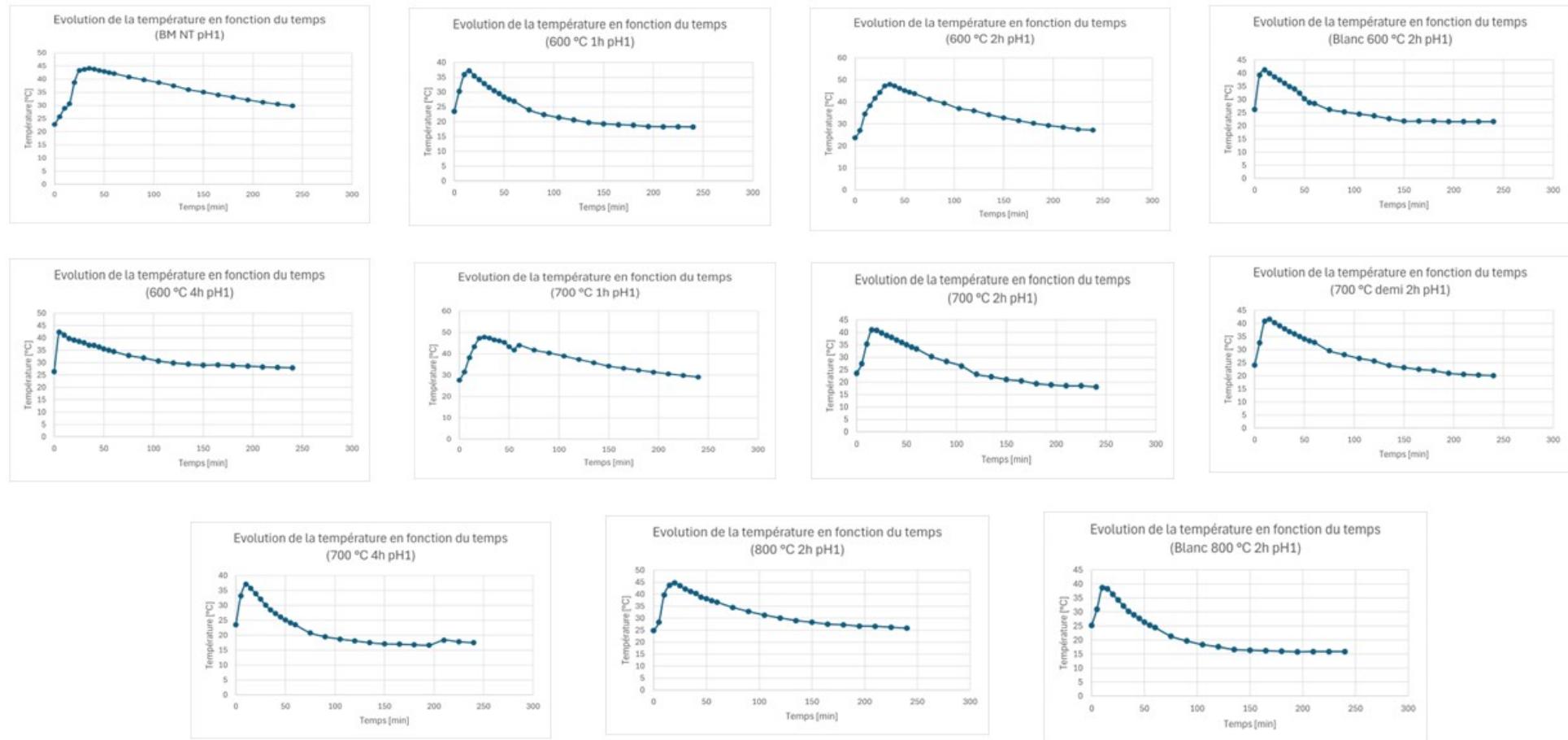


Figure 33 – Profils d'évolution de la température pour les black mass traitées thermiquement à pH 1

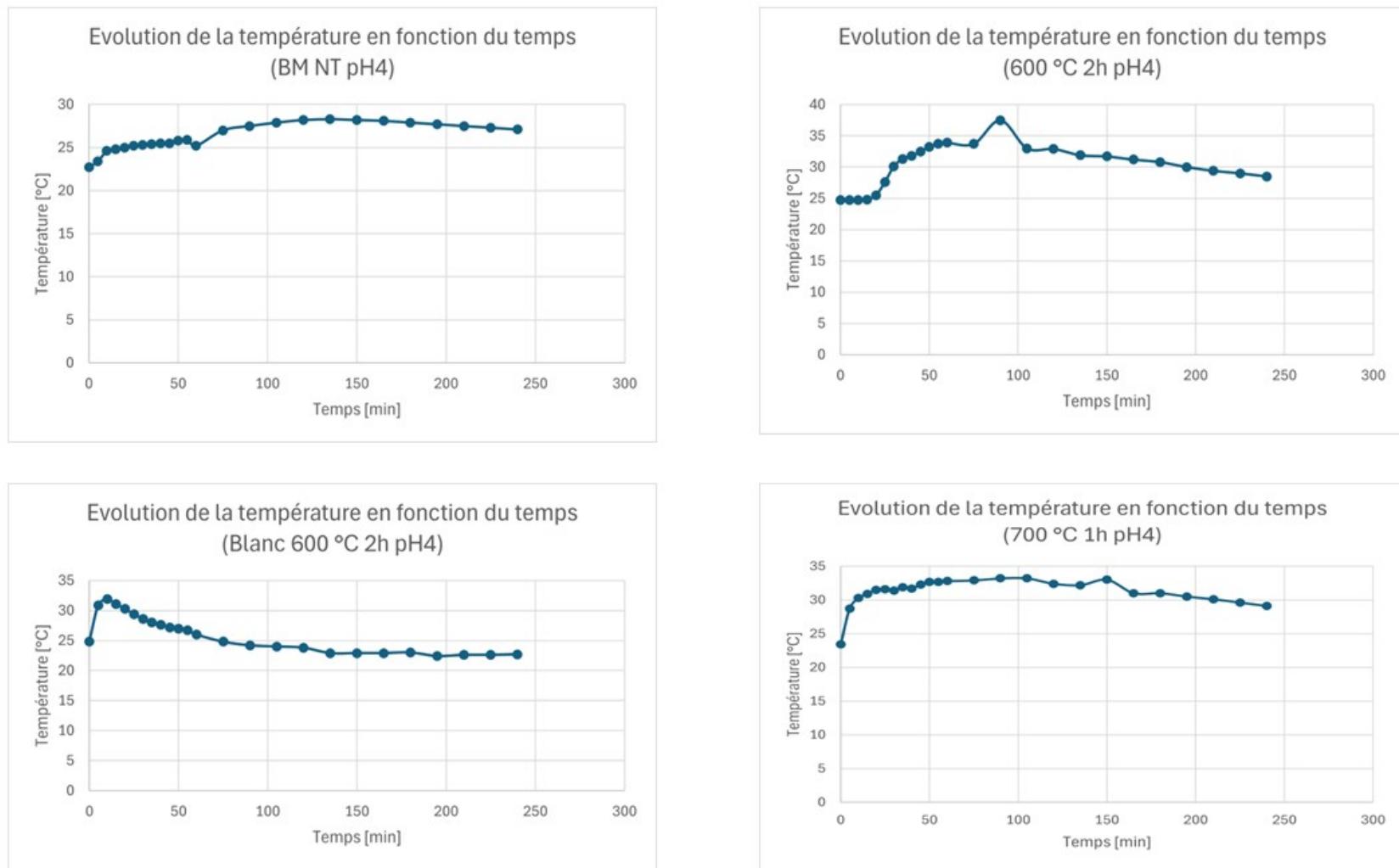


Figure 34 – Profils d'évolution de la température pour les black mass traitées thermiquement à pH 4

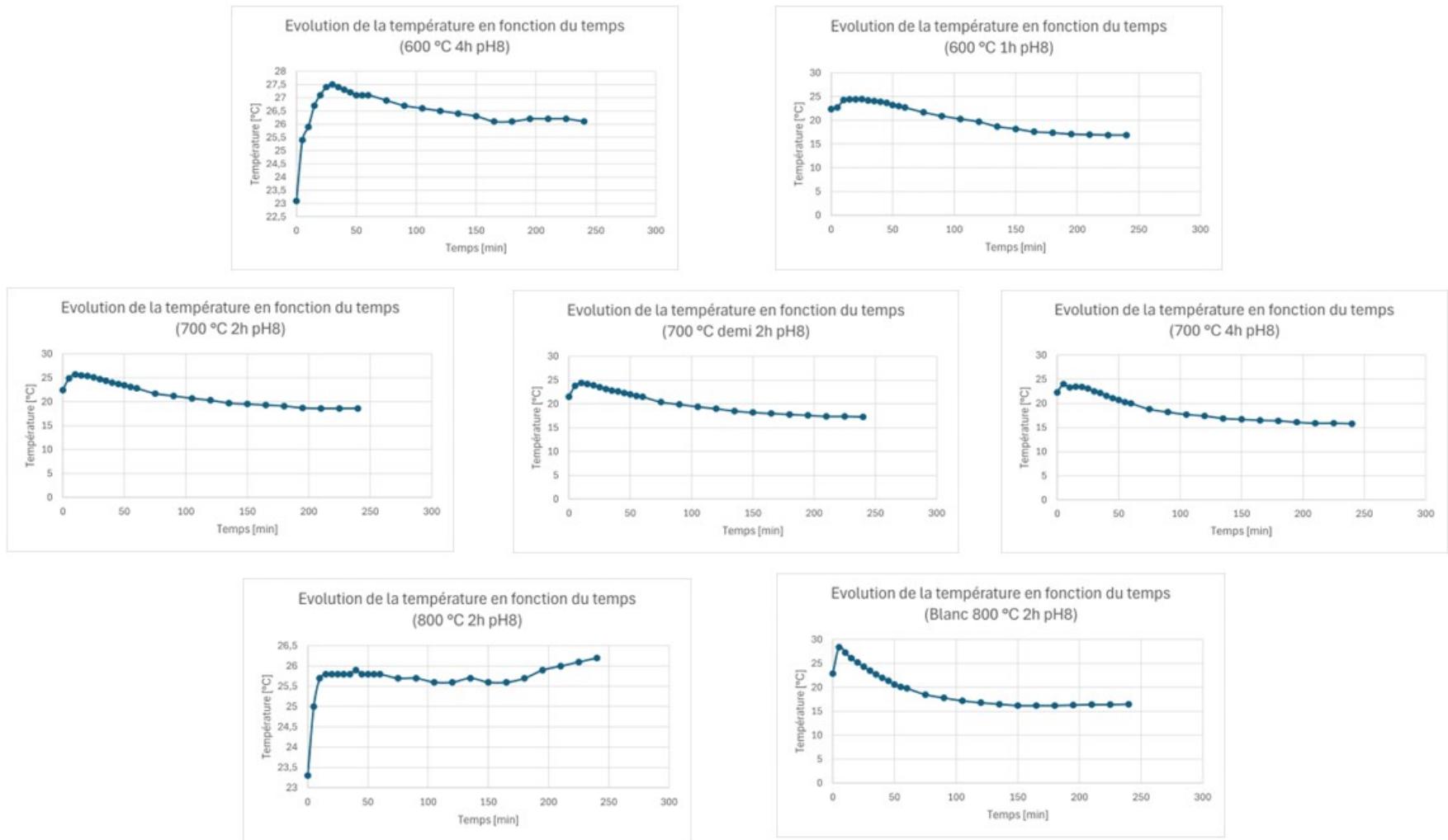


Figure 35 – Profils d'évolution de la température pour les black mass traitées thermiquement à pH 8

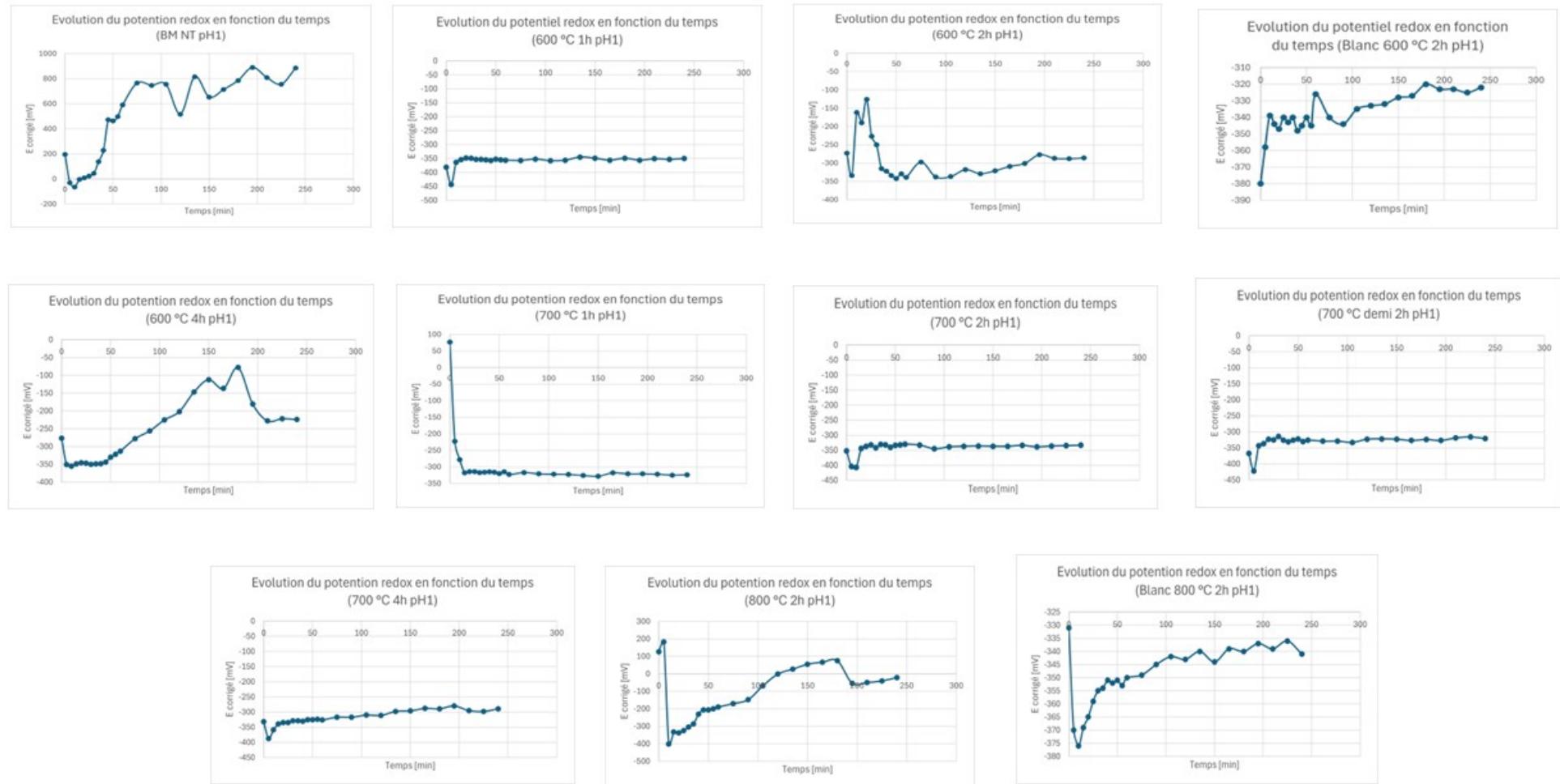


Figure 36 – Profils d'évolution du potentiel redox pour les black mass traitées thermiquement à pH 1

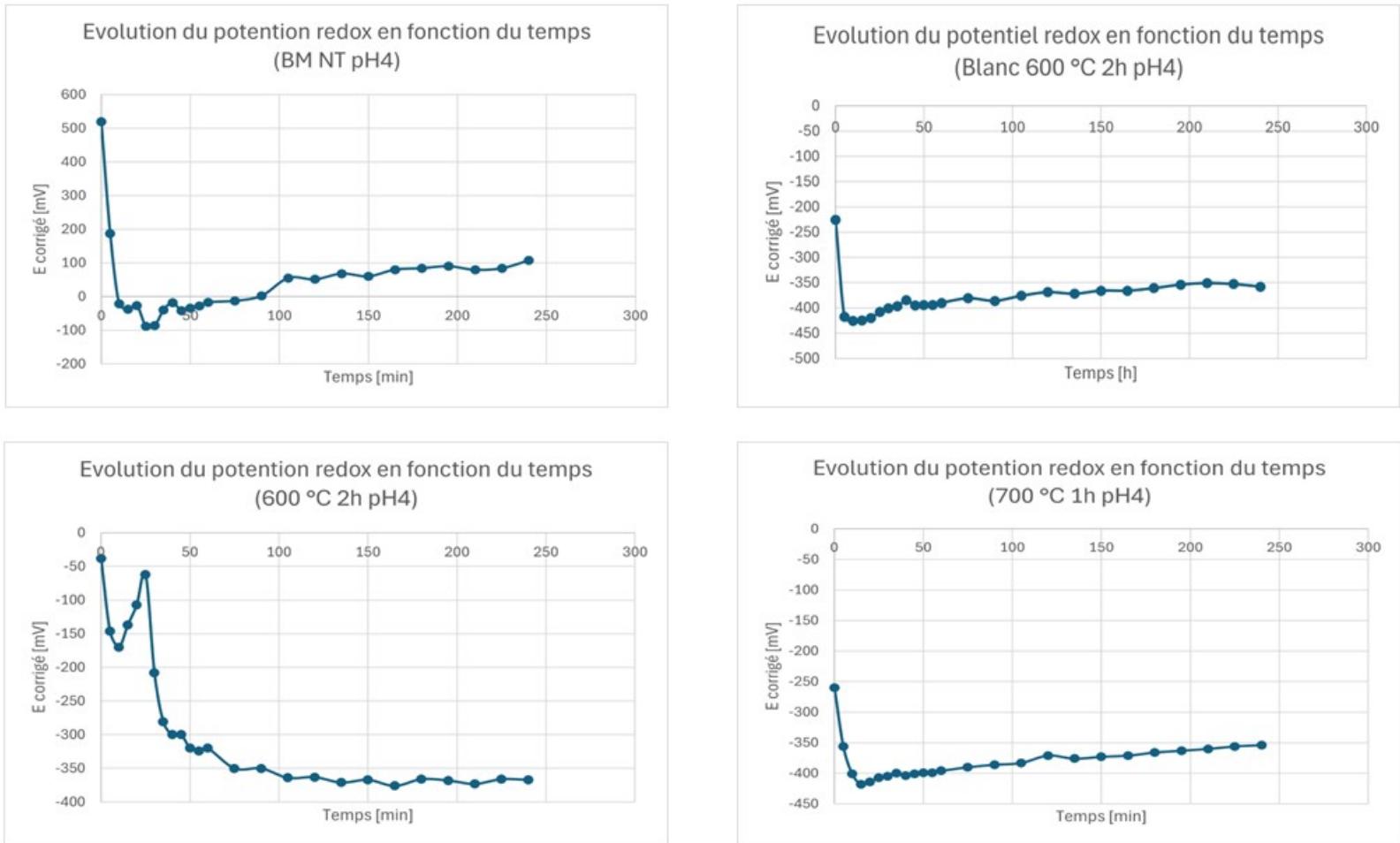


Figure 37 – Profils d'évolution du potentiel redox pour les black mass traitées thermiquement à pH 4

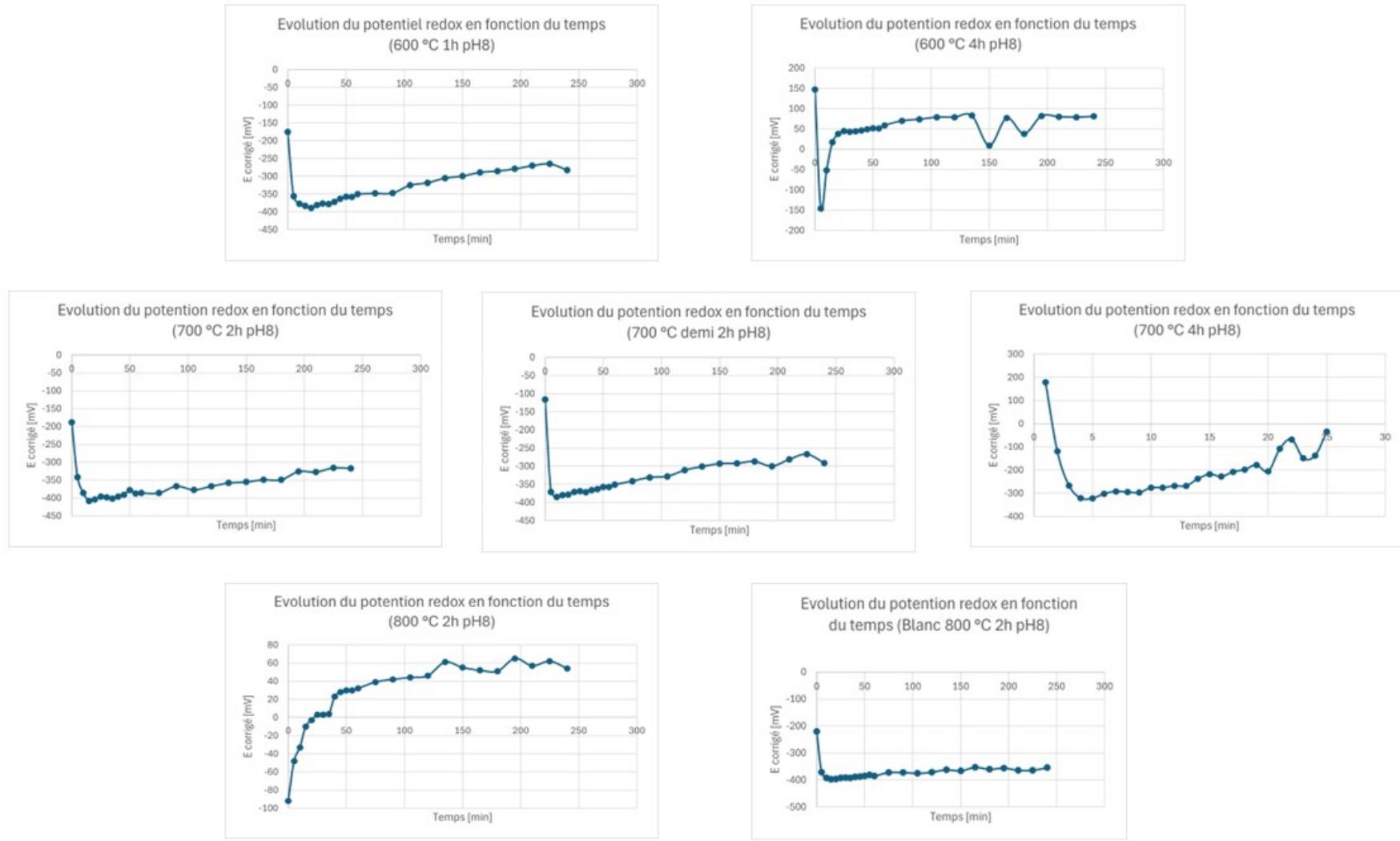


Figure 38 – Profils d'évolution du potentiel redox pour les black mass traitées thermiquement à pH 8

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 39 – Résumé des rendements des métaux valorisables

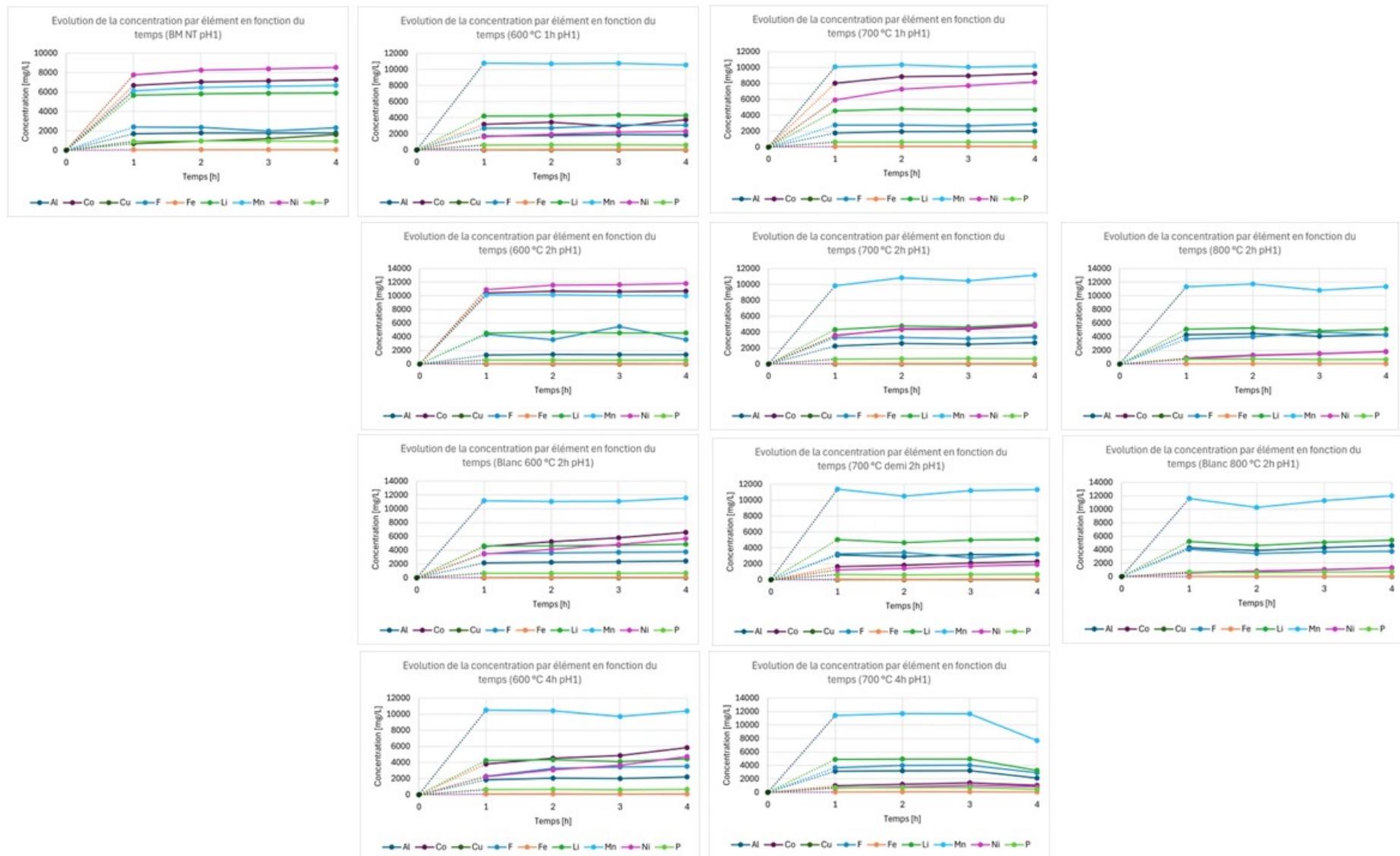


Figure 40 – Profils d'évolution de la concentration des éléments pour les black mass traitées thermiquement à pH 1

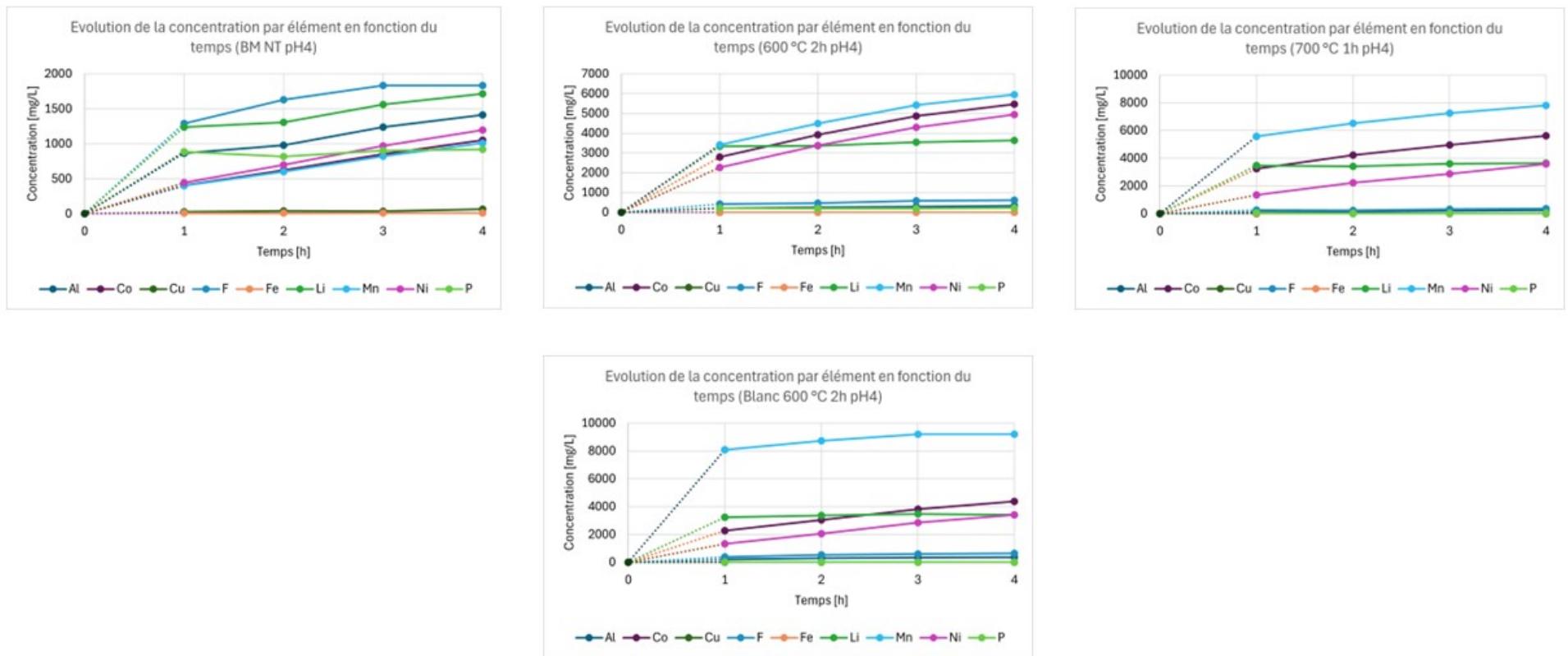


Figure 41 – Profils d'évolution de la concentration des éléments pour les black mass traitées thermiquement à pH 4

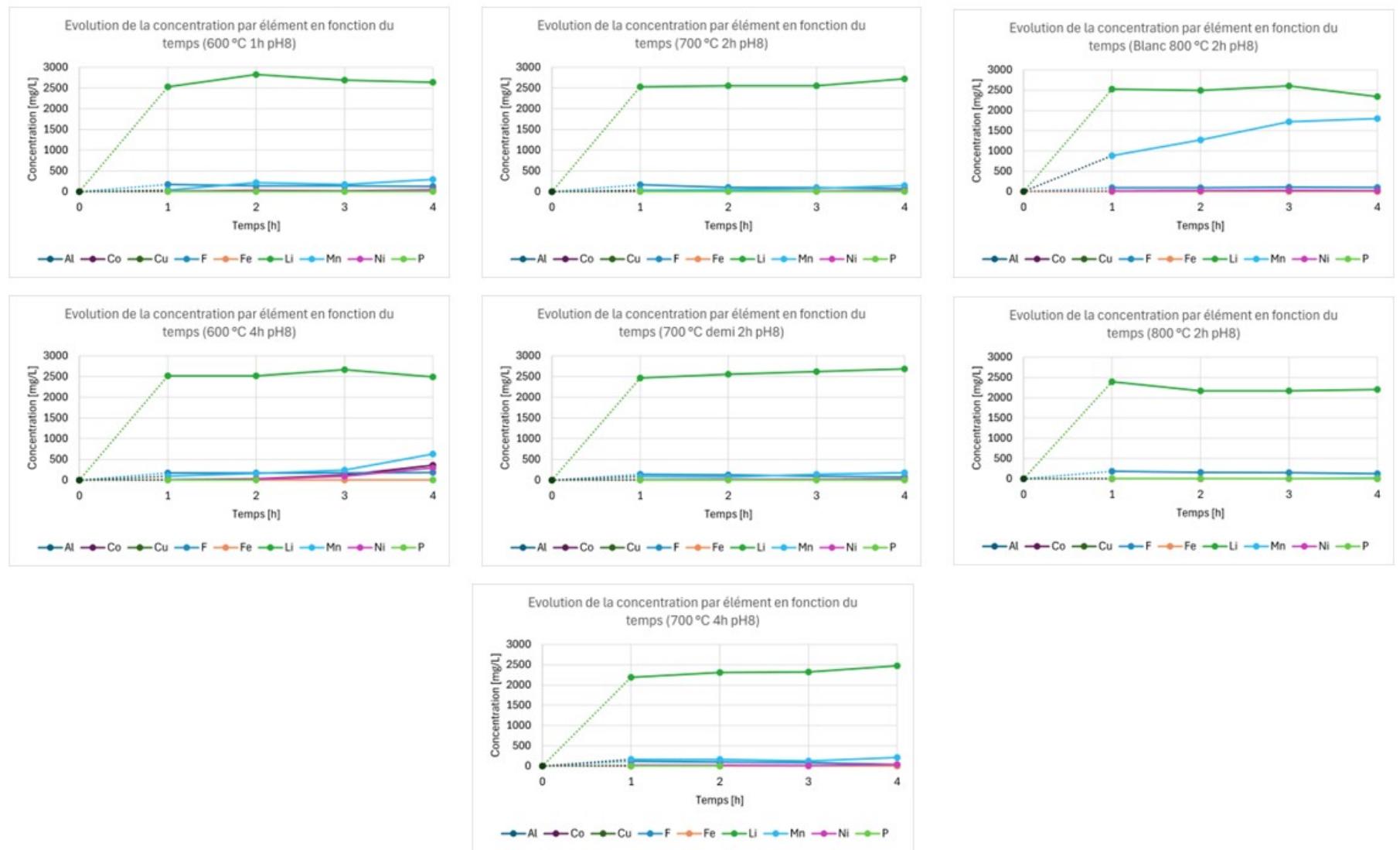


Figure 42 – Profils d'évolution de la concentration des éléments pour les black mass traitées thermiquement à pH 8

Illustrations

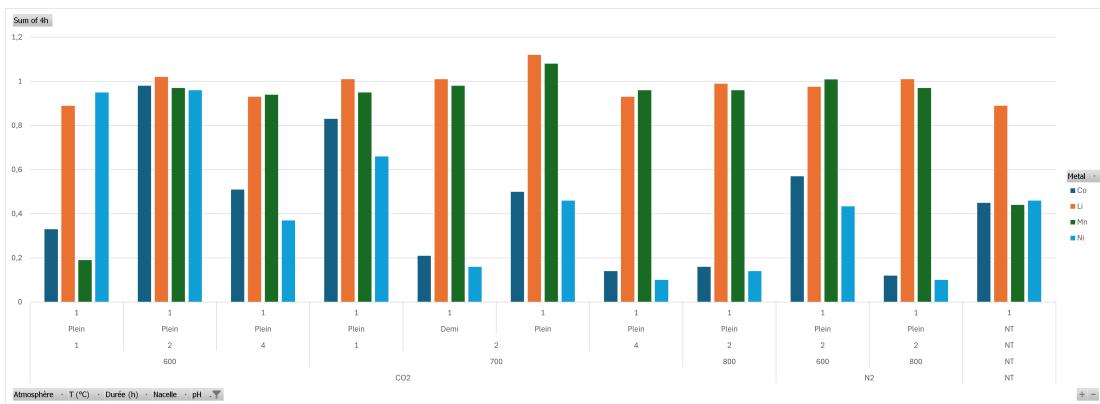


Figure 43 – Rendement des métaux d'intérêt à pH 1

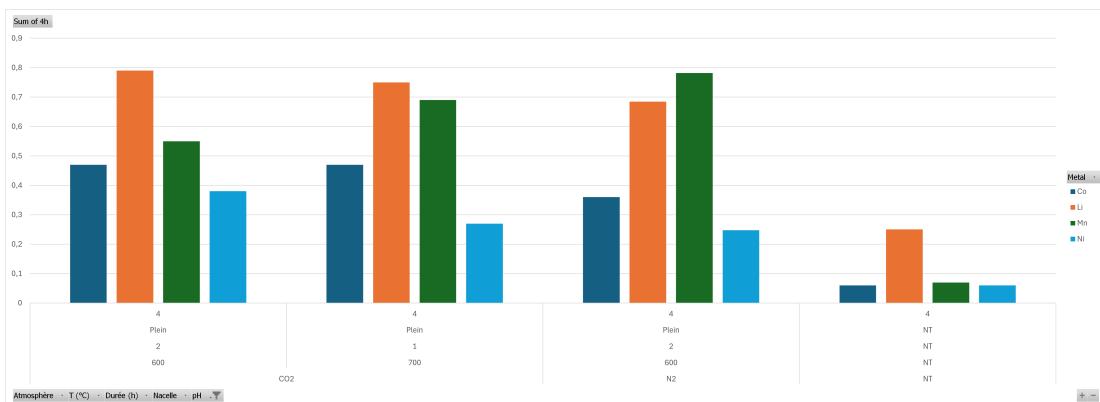


Figure 44 – Rendement des métaux d'intérêt à pH 4

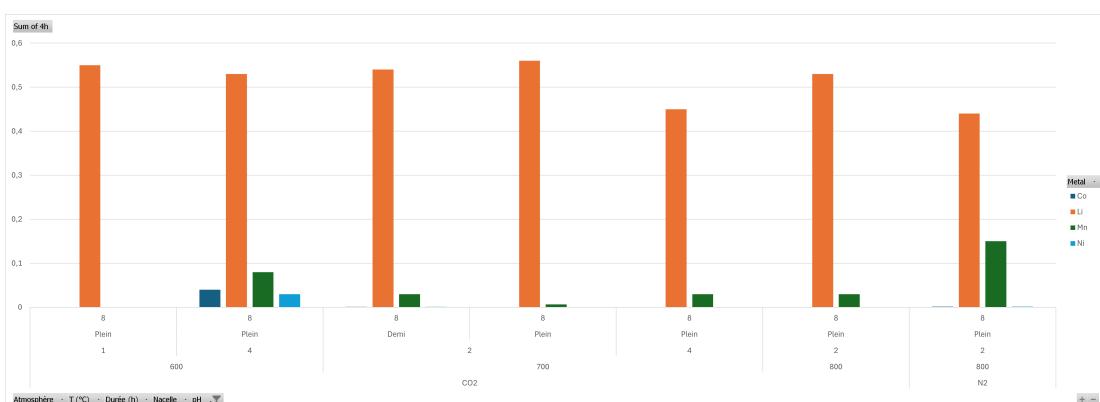


Figure 45 – Rendement des métaux d'intérêt à pH 8



Figure 46 – Profils d'évolution des rendements des métaux valorisables pour les black mass traitées thermiquement à pH 1

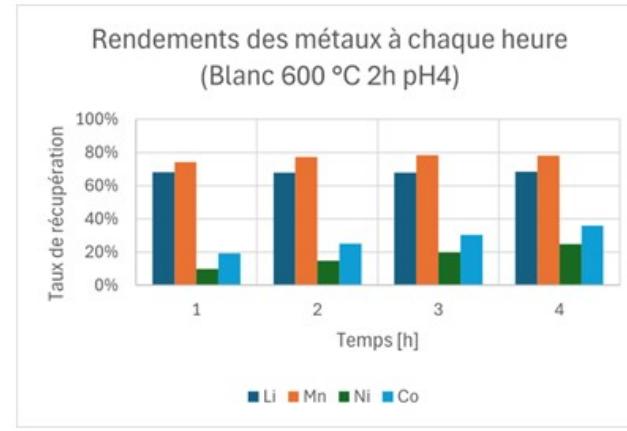
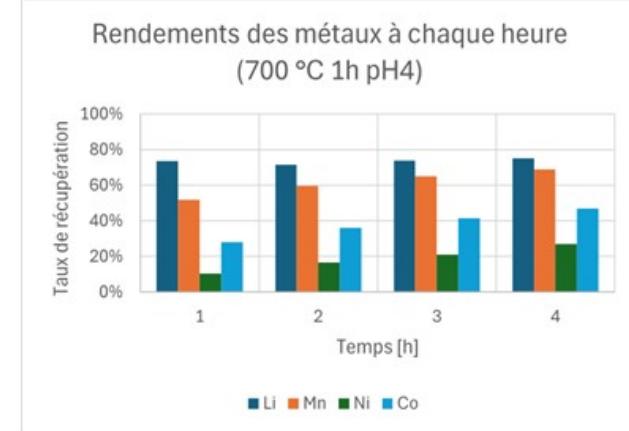
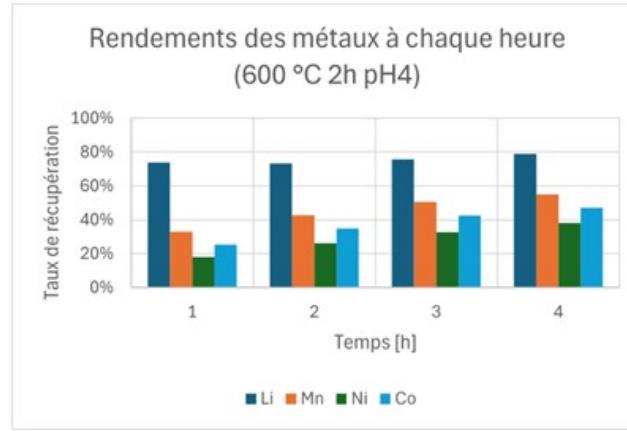
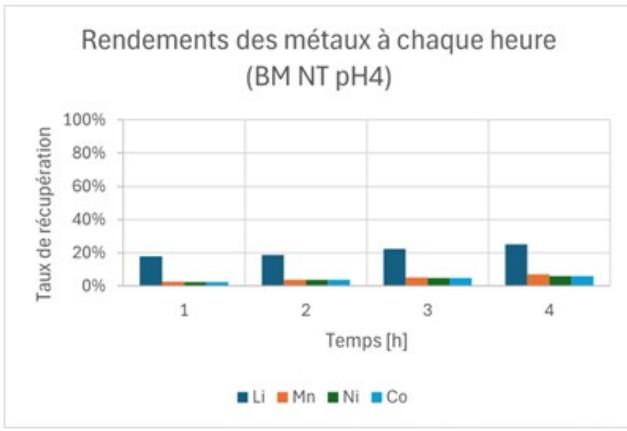


Figure 47 – Profils d'évolution des rendements des métaux valorisables pour les black mass traitées thermiquement à pH 4

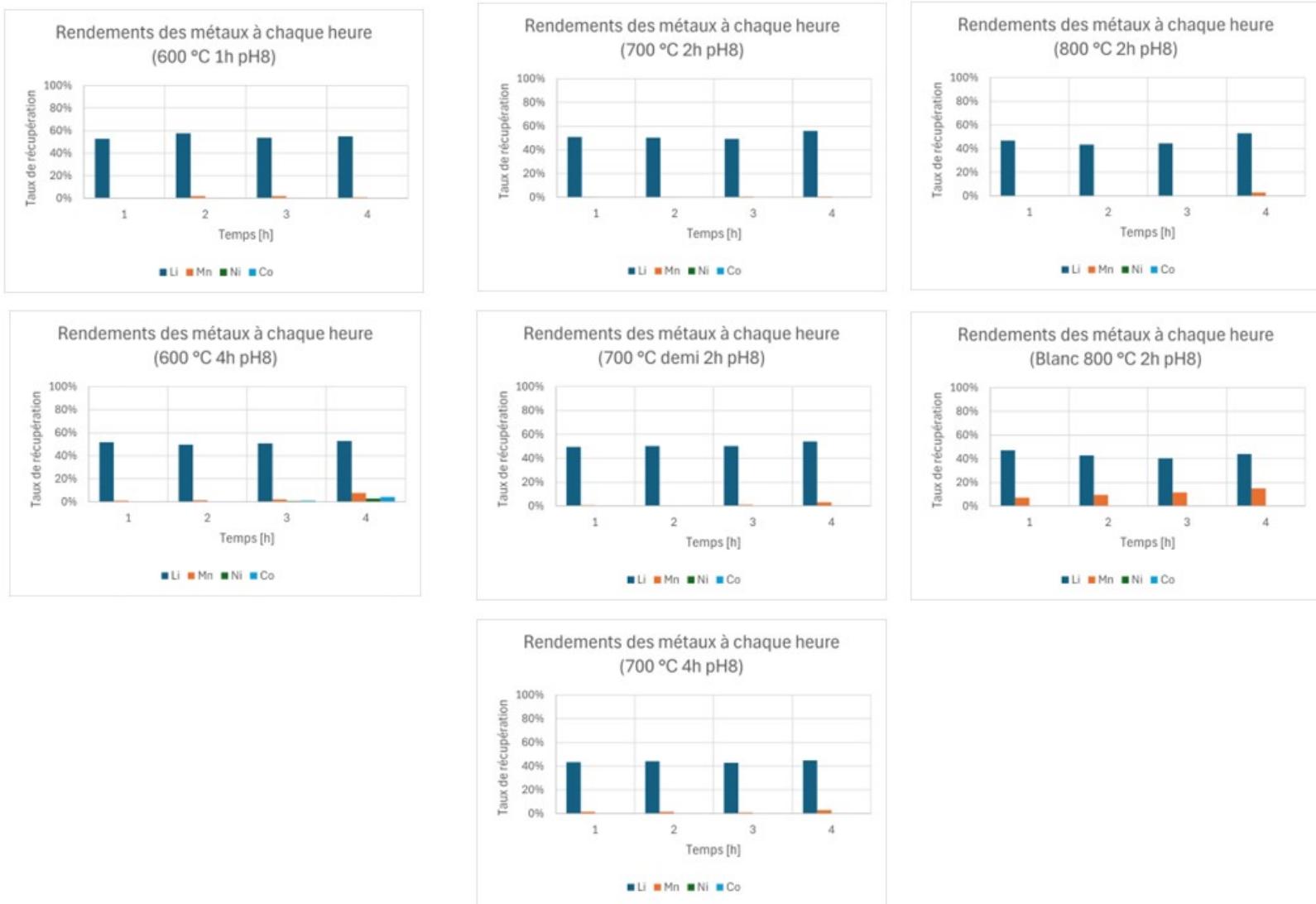


Figure 48 – Profils d'évolution des rendements des métaux valorisables pour les black mass traitées thermiquement à pH 8

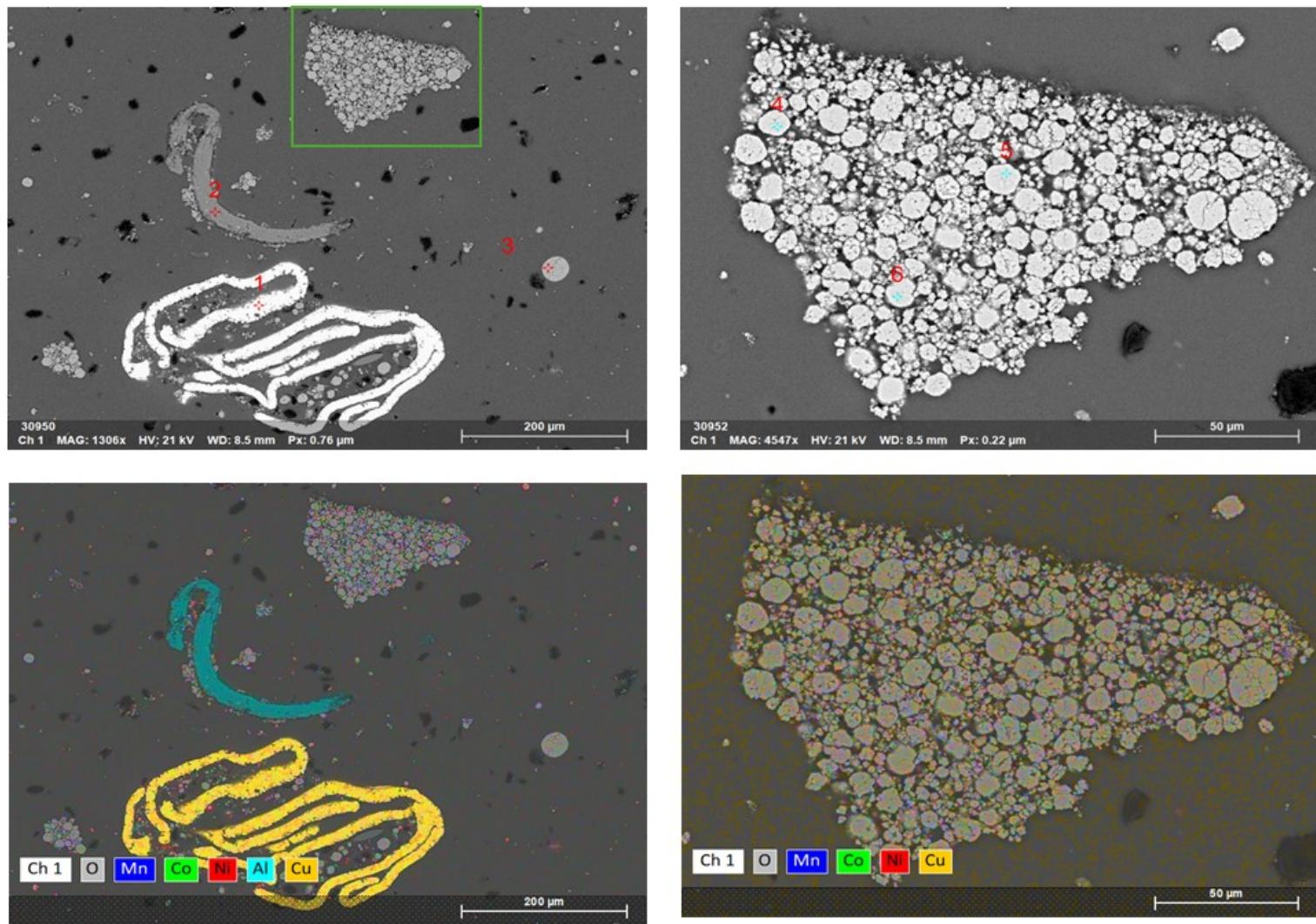


Figure 49 – Analyses au SEM de la black mass non traitée thermiquement

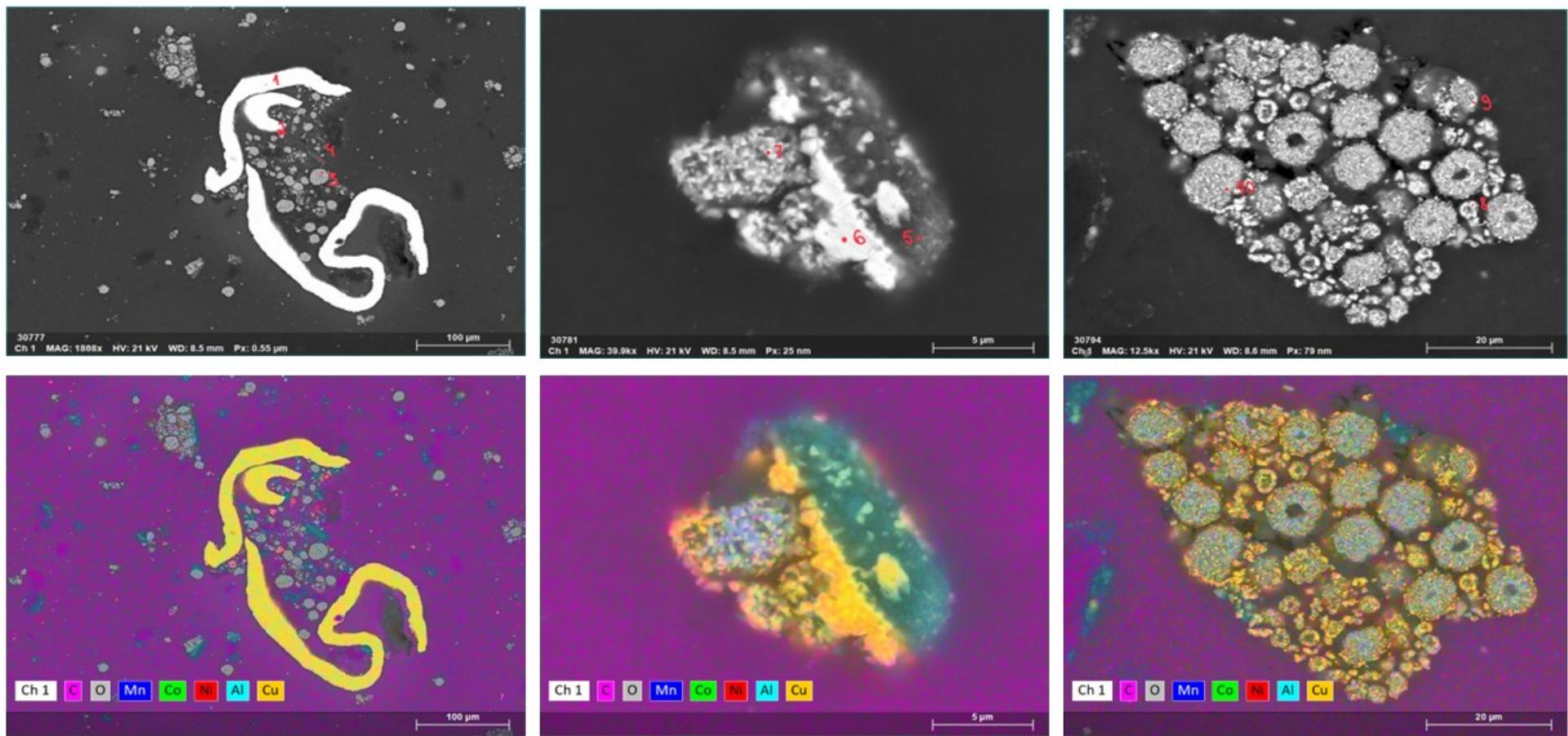


Figure 50 – Analyses au SEM de la black mass traitée thermiquement à 600 °C 2h

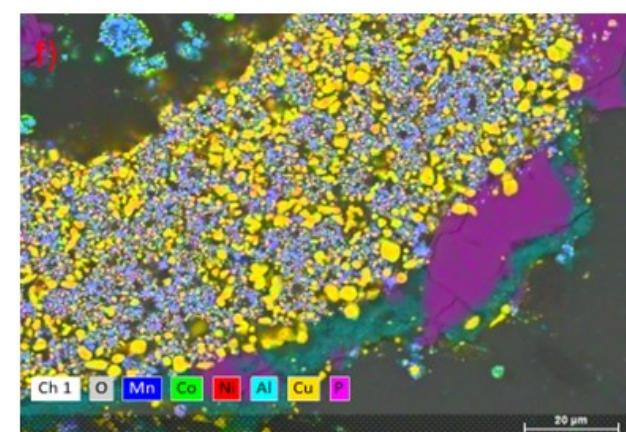
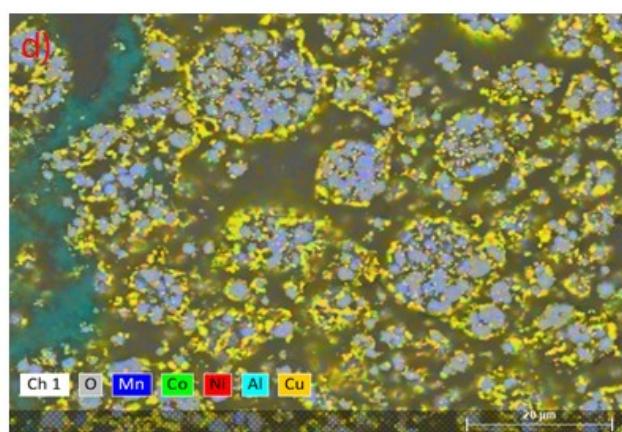
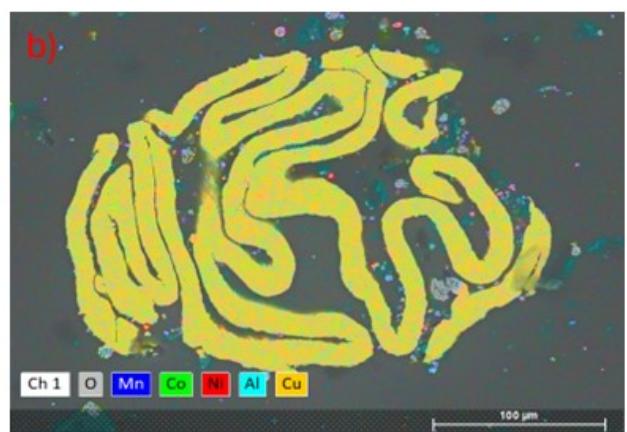
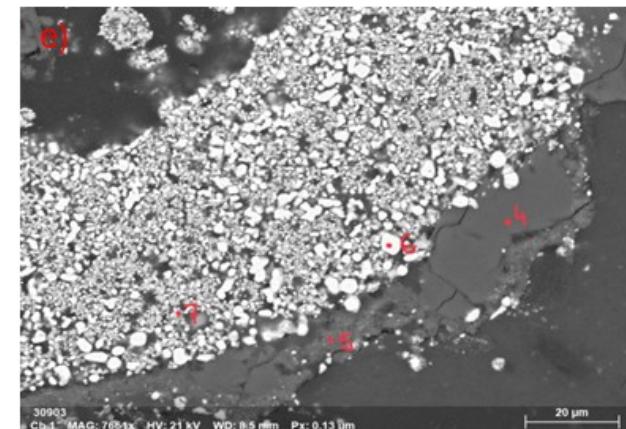
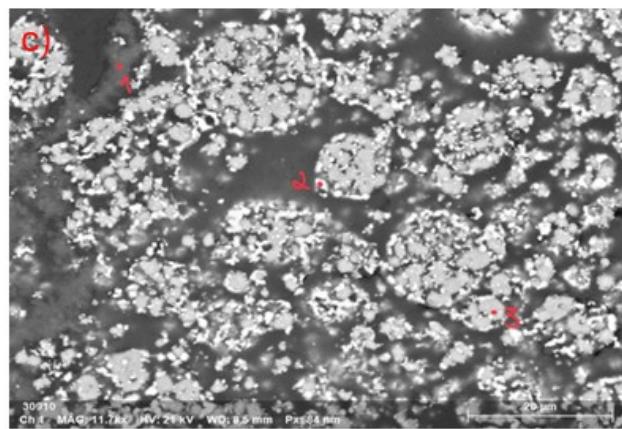
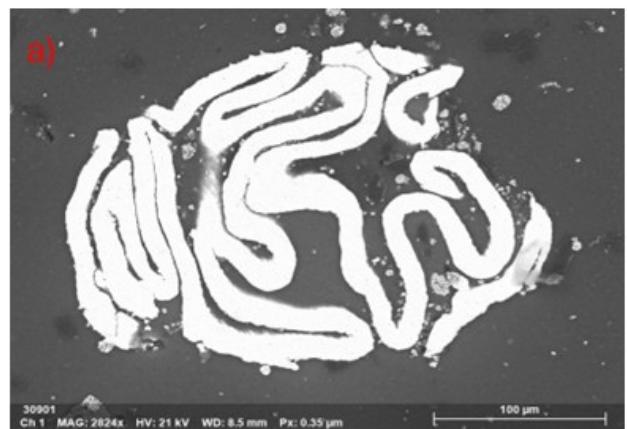


Figure 51 – Analyses au SEM de la black mass traitée thermiquement à 600 °C 4h

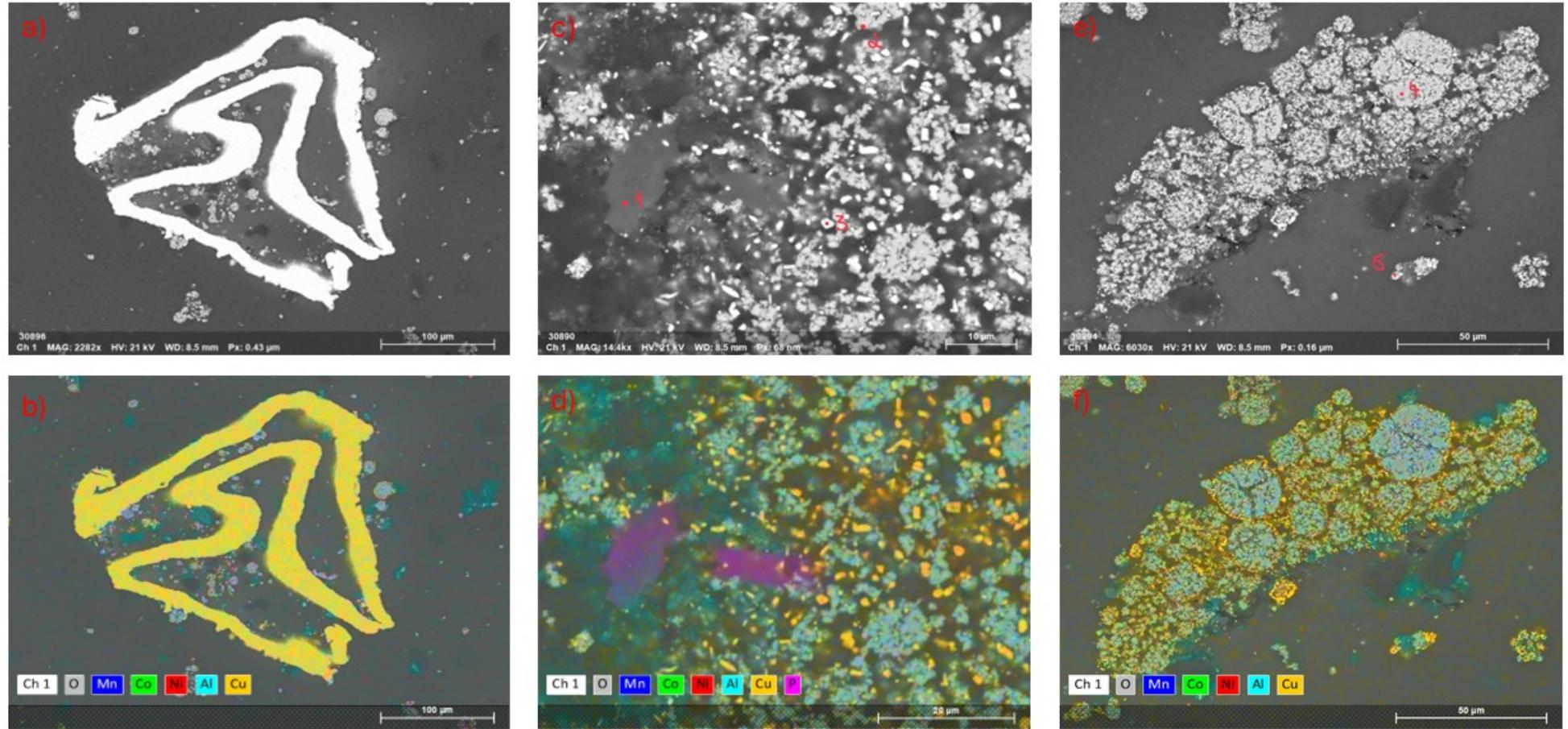


Figure 52 – Analyses au SEM de la black mass traitée thermiquement à 700 °C 1h

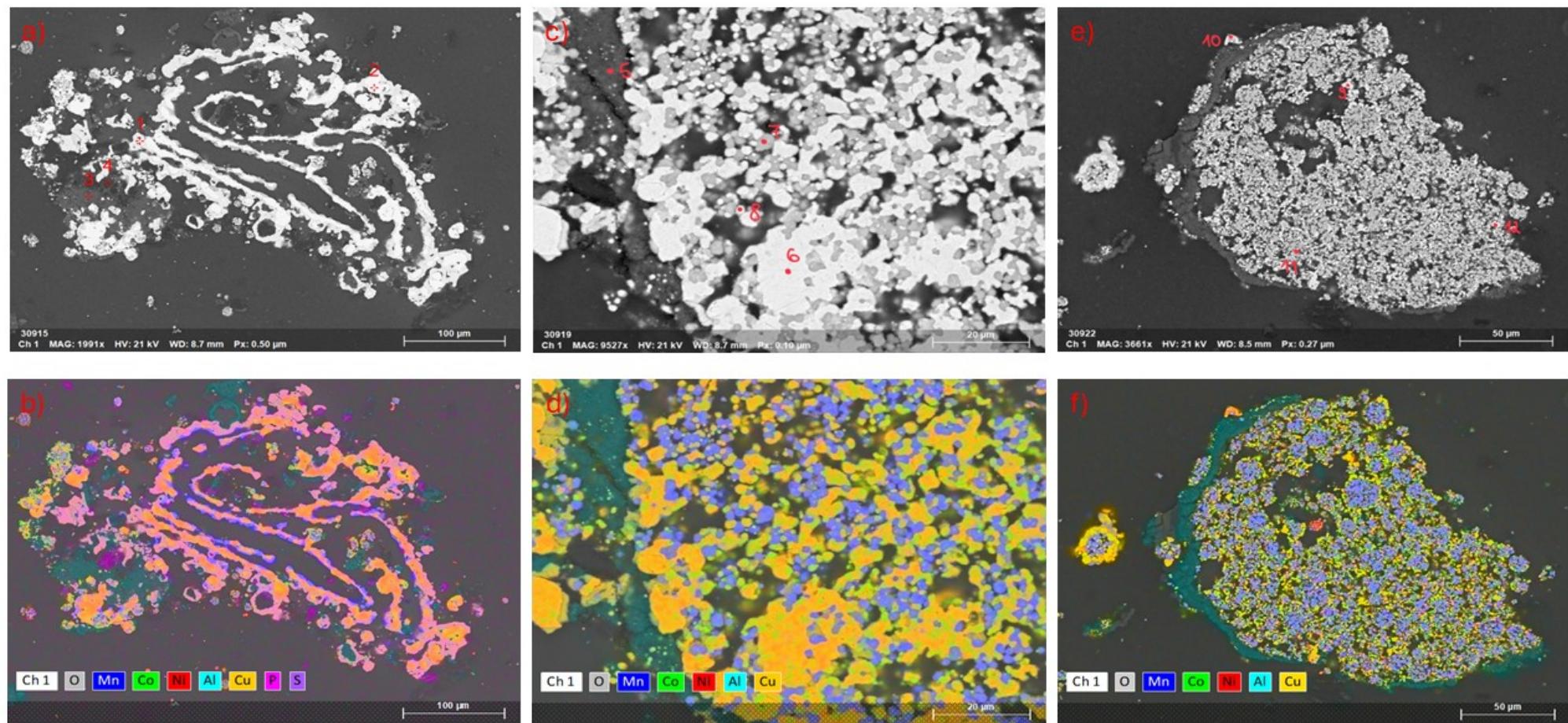


Figure 53 – Analyses au SEM de la black mass traitée thermiquement à 700 °C 4h

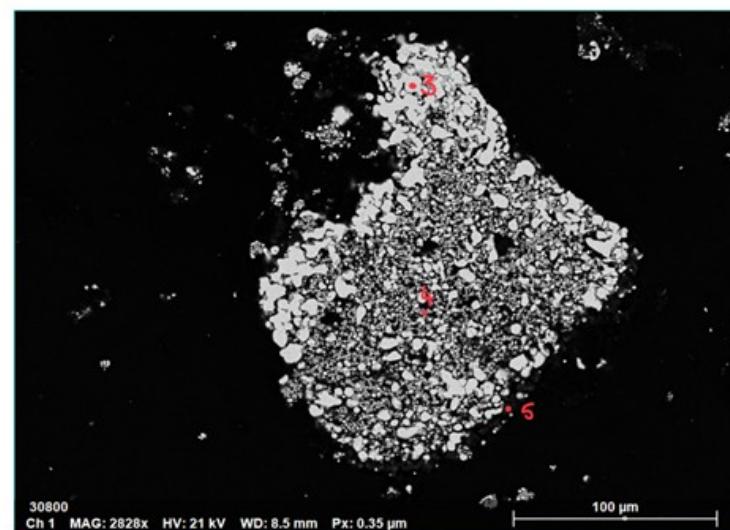
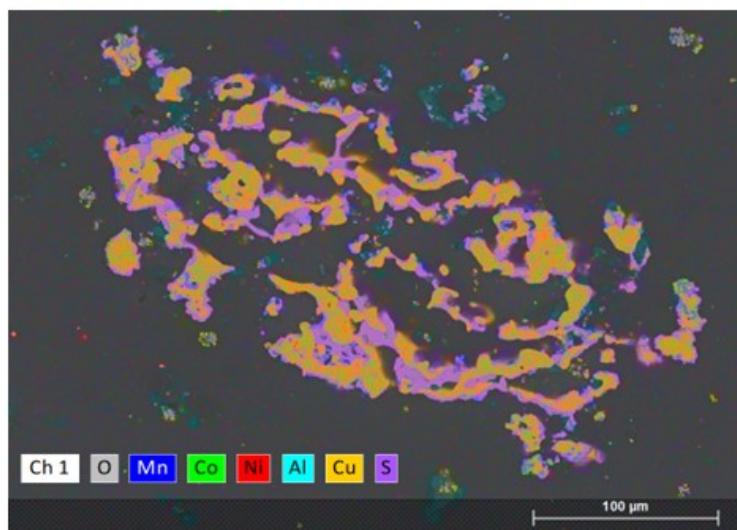
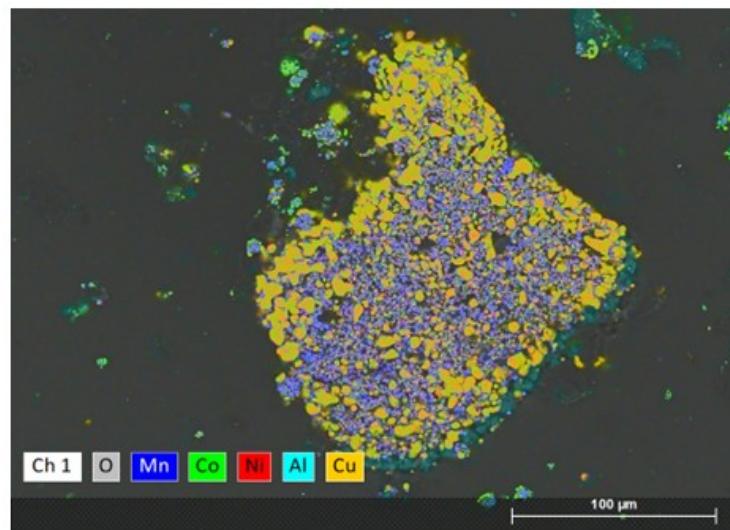
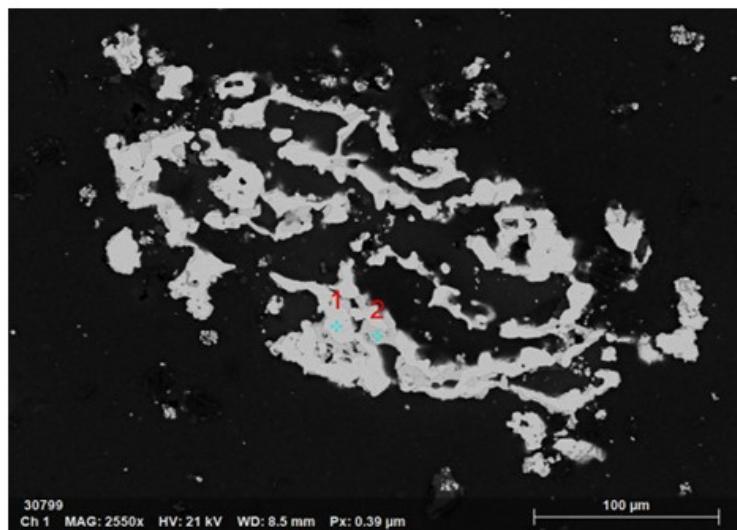


Figure 54 – Analyses au SEM de la black mass traitée thermiquement à 800 °C 2h - partie 1

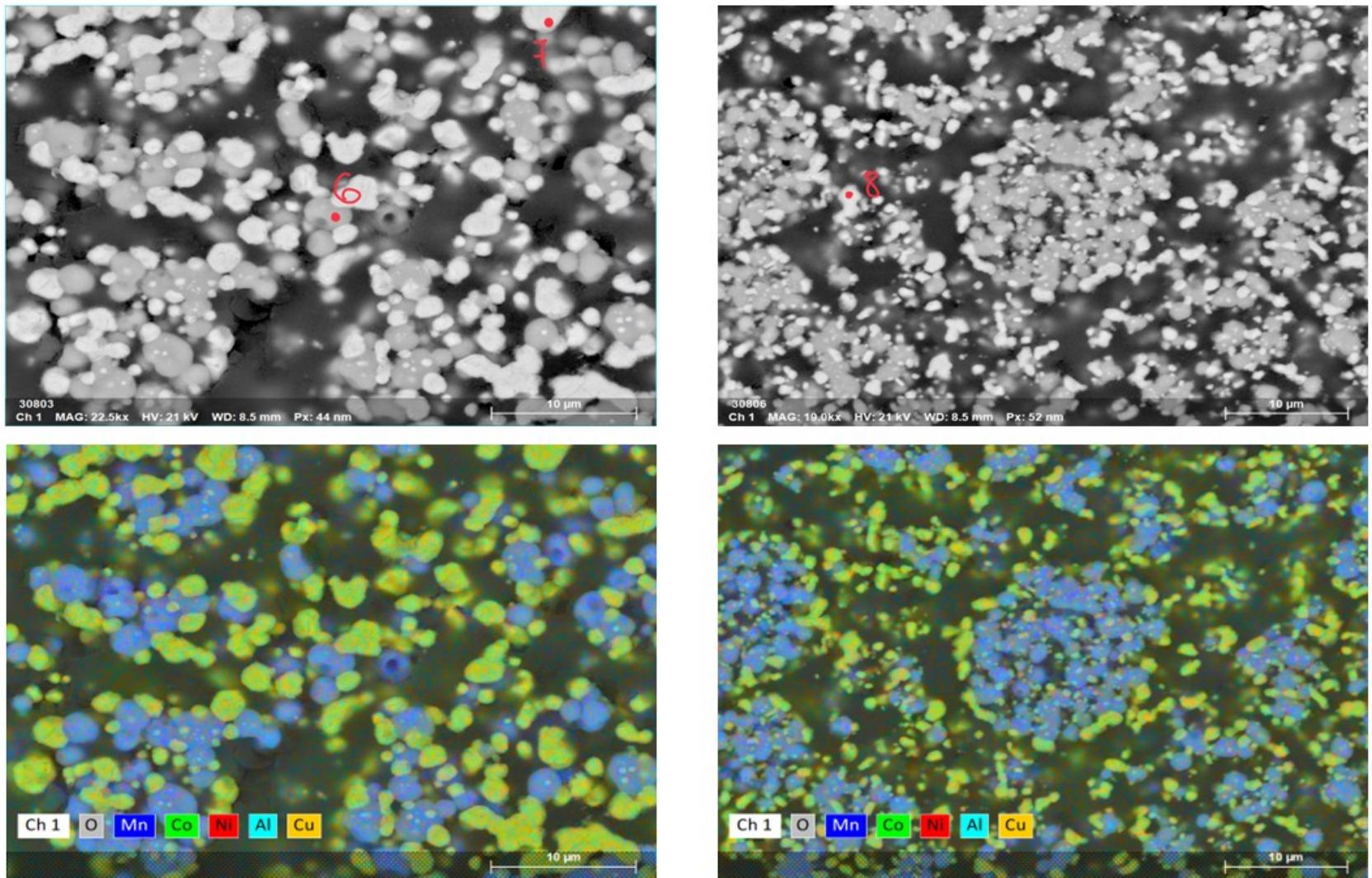


Figure 55 – Analyses au SEM de la black mass traitée thermiquement à 800 °C 2h - partie 2

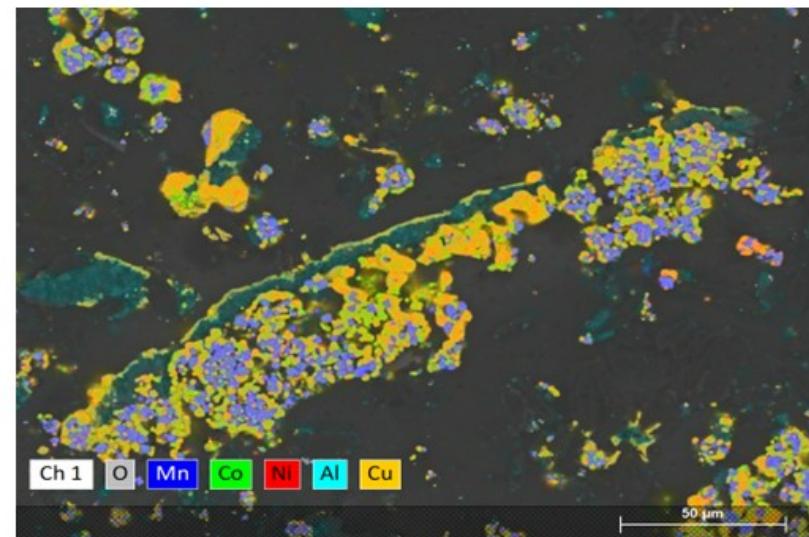
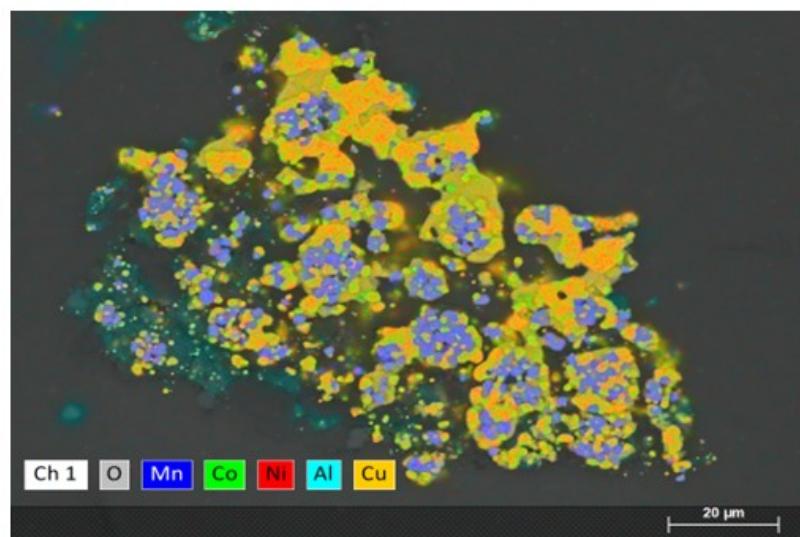
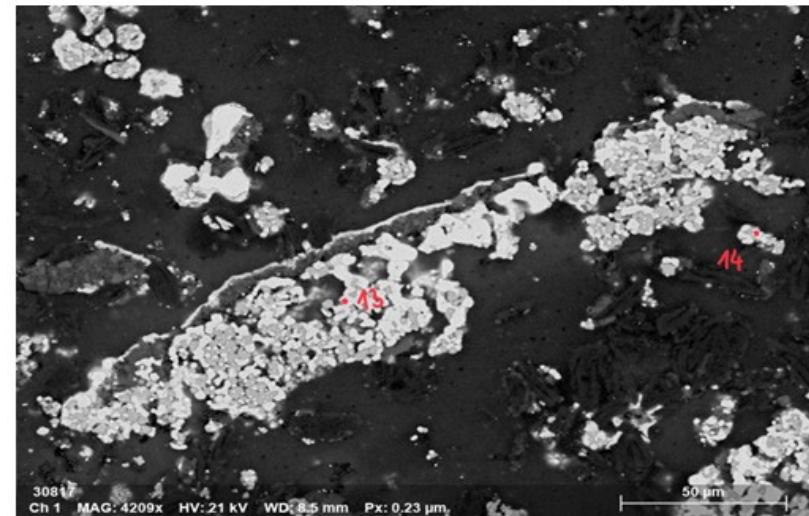
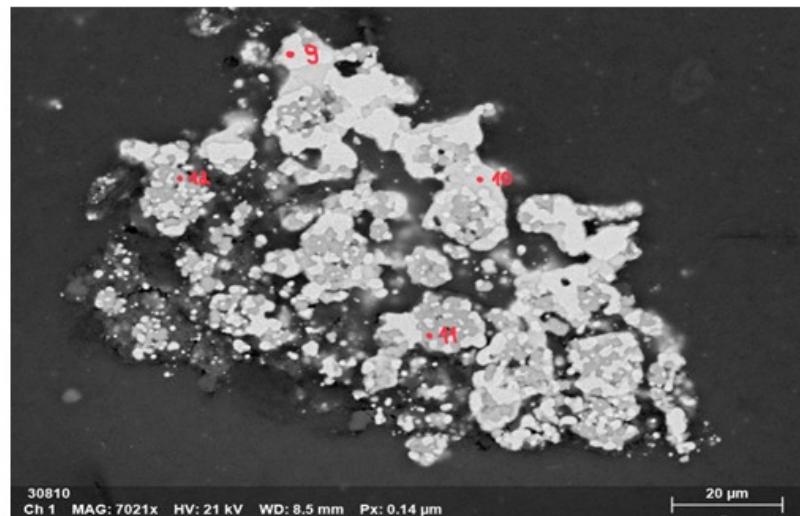


Figure 56 – Analyses au SEM de la black mass traitée thermiquement à 800 °C 2h - partie 3

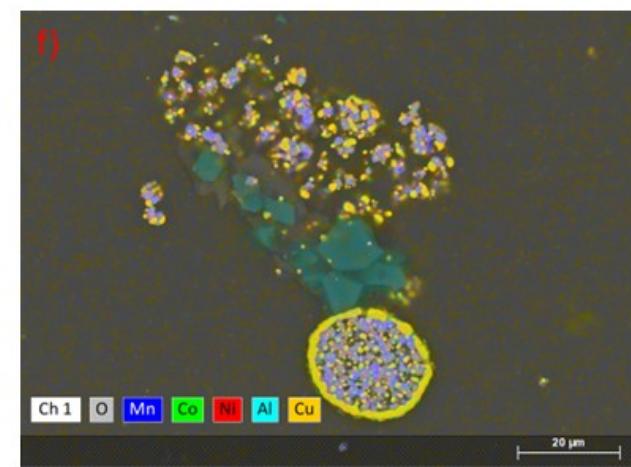
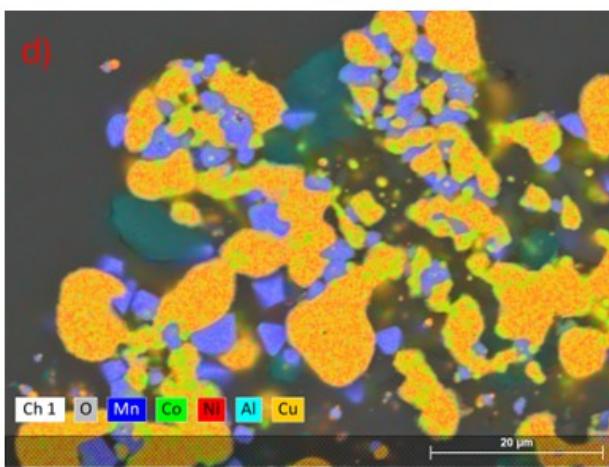
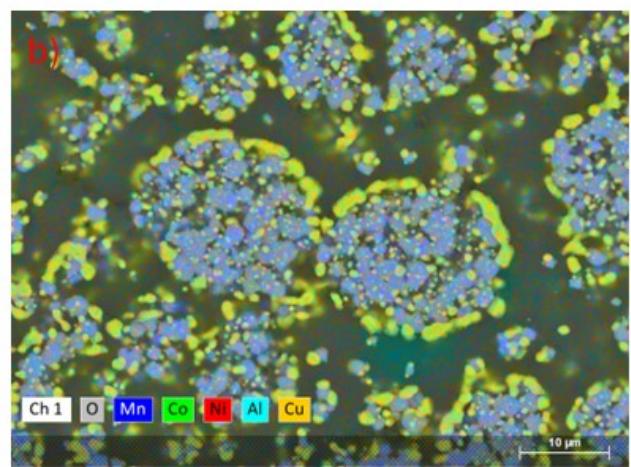
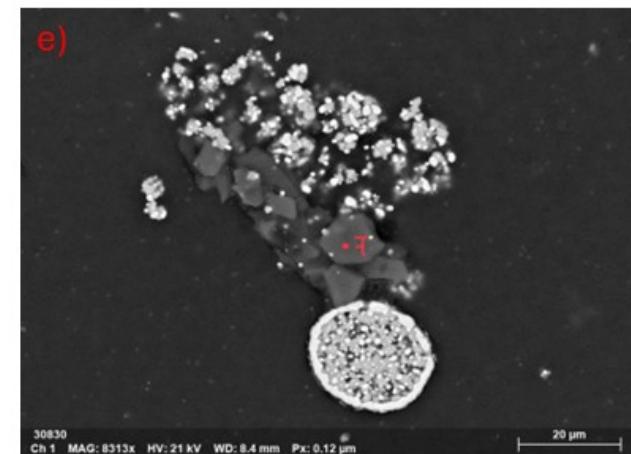
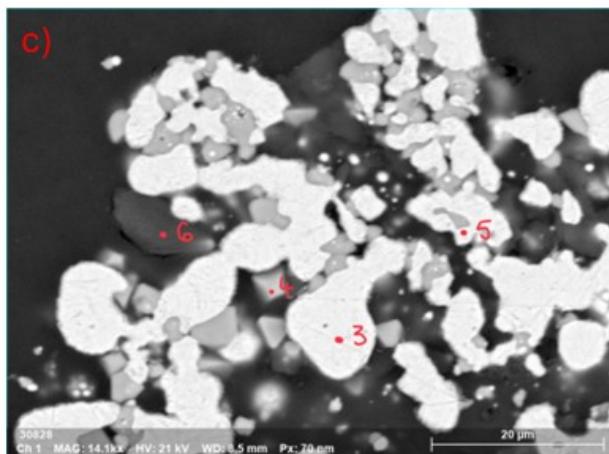
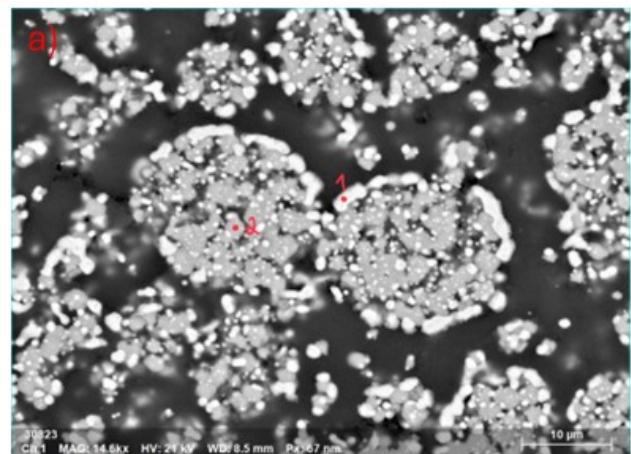


Figure 57 – Analyses au SEM de la black mass traitée thermiquement à Blanc 800 °C 2h

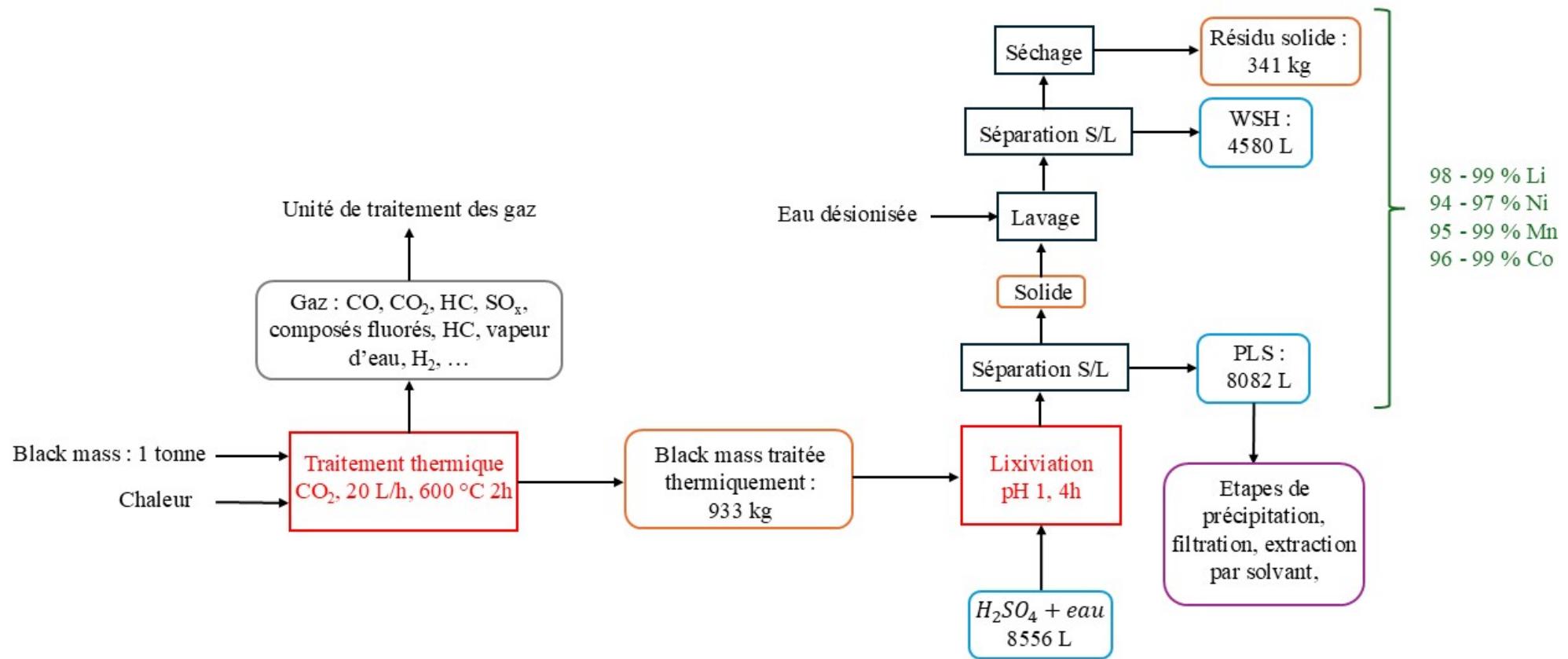


Figure 58 – Route de traitement thermique pour une black mass traitée thermiquement à 600 °C 2h lixiviee à pH 1 permettant de récupérer tous les métaux d'intérêt à haut rendement

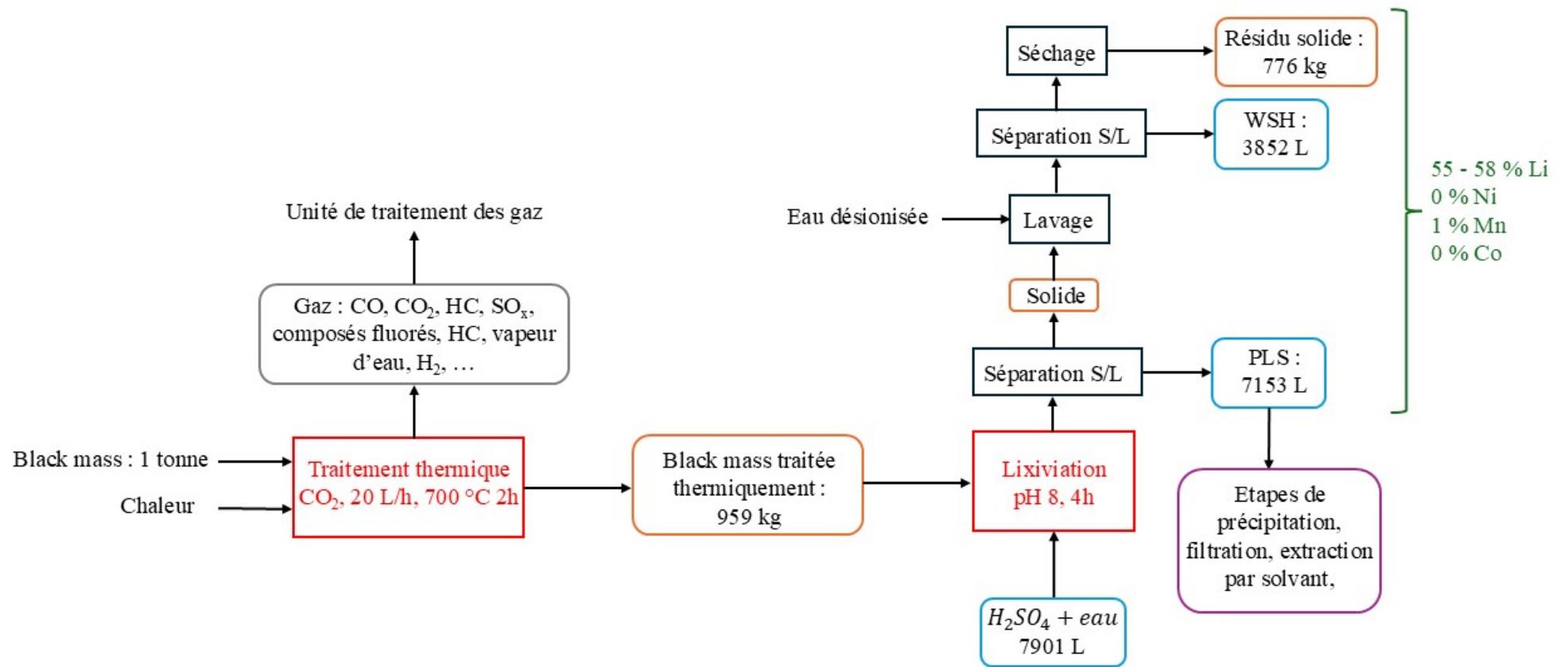


Figure 59 – Route de traitement thermique pour une black mass traitée thermiquement à 700 °C 2h et lixiviee à pH 1 permettant de récupérer sélectivement le lithium

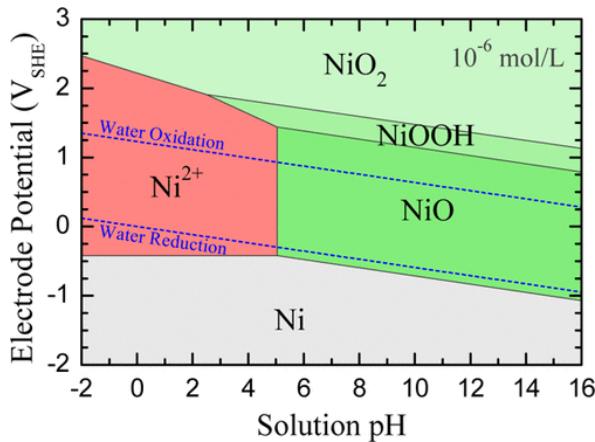


Figure 60 – Diagramme de Pourbaix pour le nickel [14]

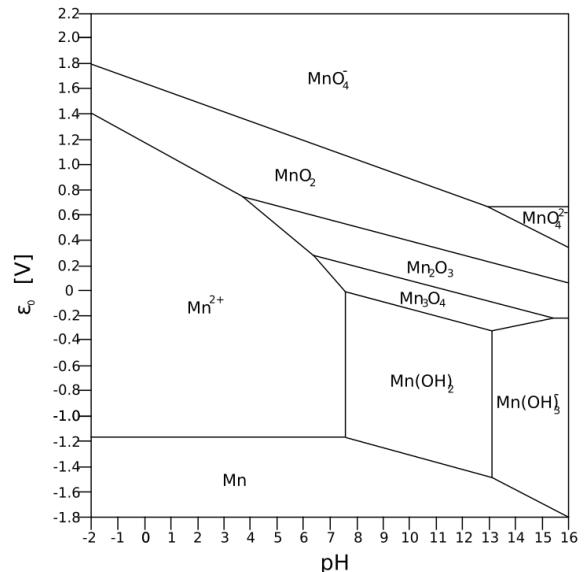


Figure 61 – Diagramme de Pourbaix pour le manganèse [15]

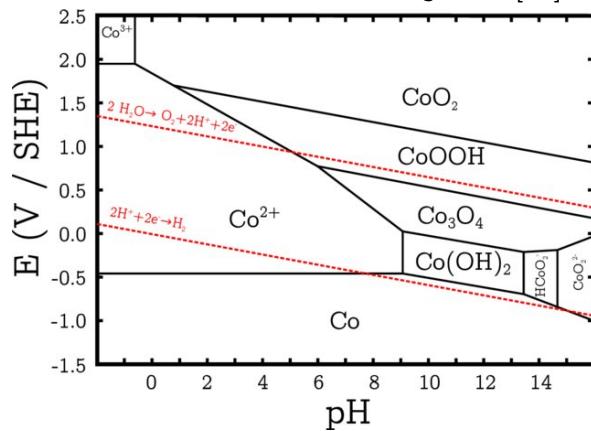


Figure 62 – Diagramme de Pourbaix pour le cobalt [16]

Figure 63 – Diagramme de Pourbaix pour le nickel, le manganèse et le cobalt

Bibliographie

- [1] 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>.
- [2] 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].
- [3] 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, and%20manganese%20\(by%202025\)](https://rmis.jrc.ec.europa.eu/analysis-of-supply-chain-challenges-49b749#:~:text=Possible%20supply%20shortages%20will%20remain, and%20manganese%20(by%202025)) [Consulté le 23/02/2025].
- [4] 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].
- [5] 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].
- [6] Wu Z. et al. : Efficient and prioritized lithium recovery from spent Li_{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>.
- [7] 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>.
- [8] 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>.
- [9] 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>.
- [10] Batutiako M. : GeMMe.
- [11] Gleichmann N. : *Technology Networks*, 2024. <https://www.technologynetworks.com/analysis/articles/sem-vs-tem-331262> [Consulté le 02/05/2025].
- [12] 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].
- [13] 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).

BIBLIOGRAPHIE

- [14] 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>.
- [15] Fichier :pourbaix diagram for manganese.svg. Wikipedia. https://fr.m.wikipedia.org/wiki/Fichier:Pourbaix_diagram_for_Manganese.svg.
- [16] 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>.