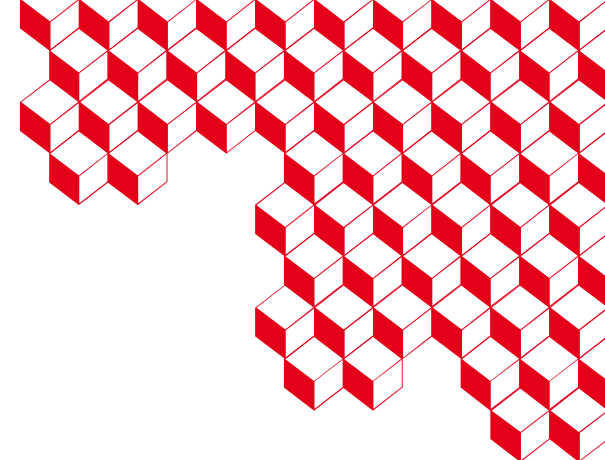




isec



Les procédés de recyclage des métaux critiques

Université d'été – Sauvons le climat

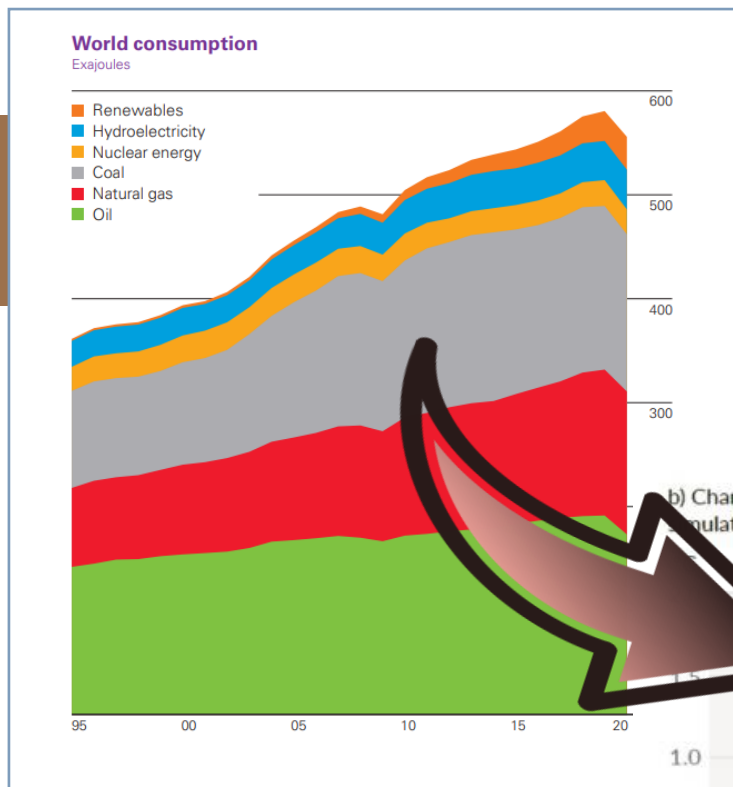
11 octobre 2023

agnes.grandjean@cea.fr



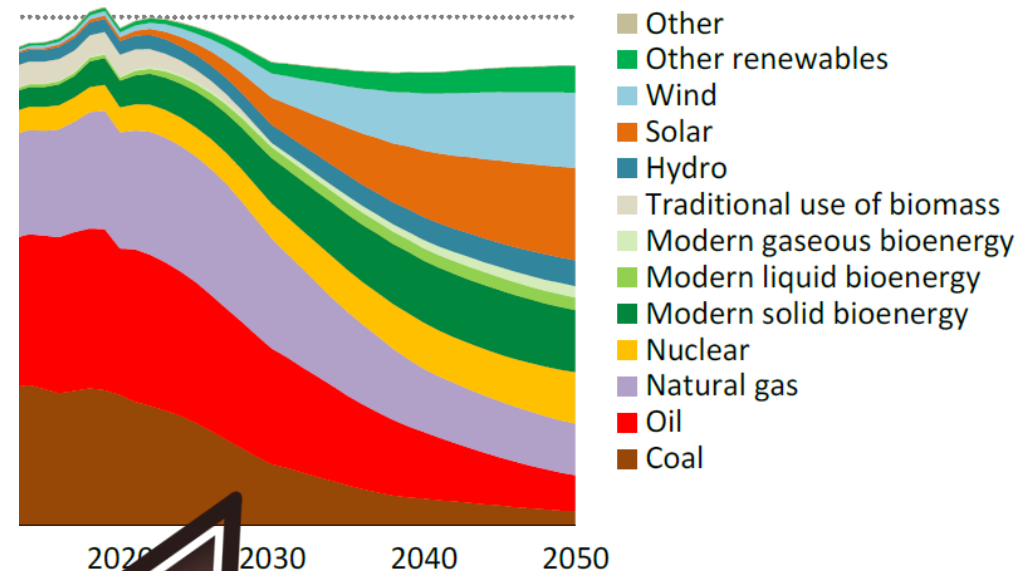
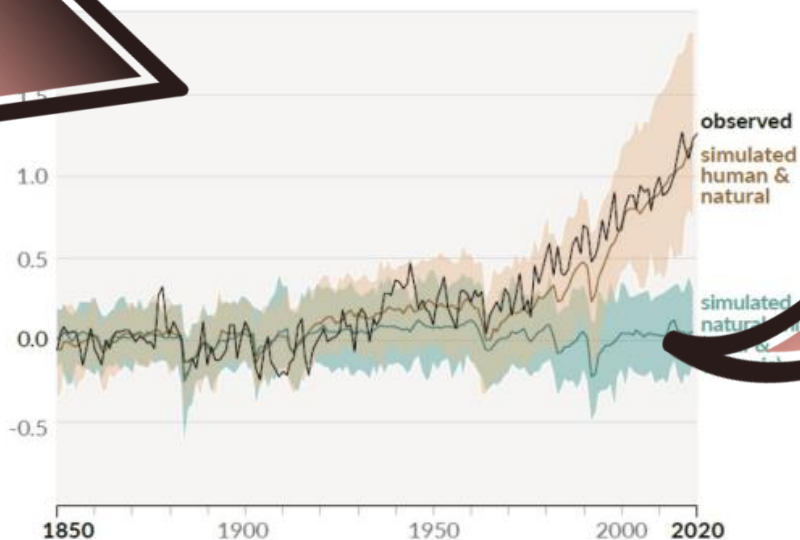
INTRODUCTION

Energie primaire & impact sur le climat



83% de l'énergie mondiale provient de fossiles (pétrole, charbon, gaz) et de sources de carbone élevées

b) Change in global surface temperature (annual average) as **observed** and simulated using **human & natural** and **only natural** factors (both 1850-2020)



Consensus global pour réduire les émissions de CO2 et atteindre le « net zero » en 2050

Quels leviers pour atteindre les objectifs « net zero » en 2050 ?

Développer un système électrique flexible et couplage à d'autre forme d'énergie (chaleur, H2).

Réunir les conditions d'émergence d'une filière hydrogène et carburant de synthèse

01

Production bas carbone

02

Système flexible

03

Réduction

04

Autres carburants

05

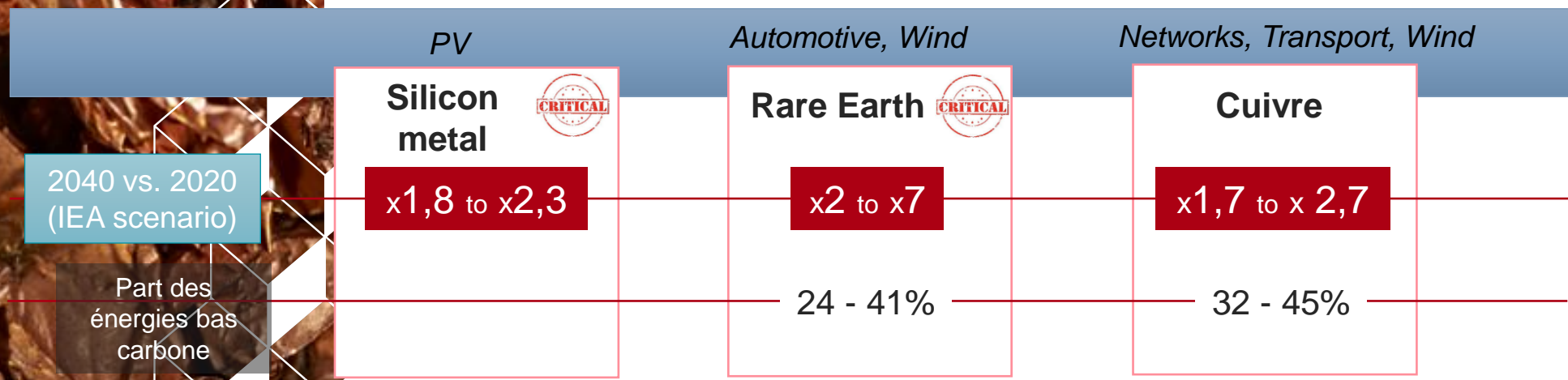
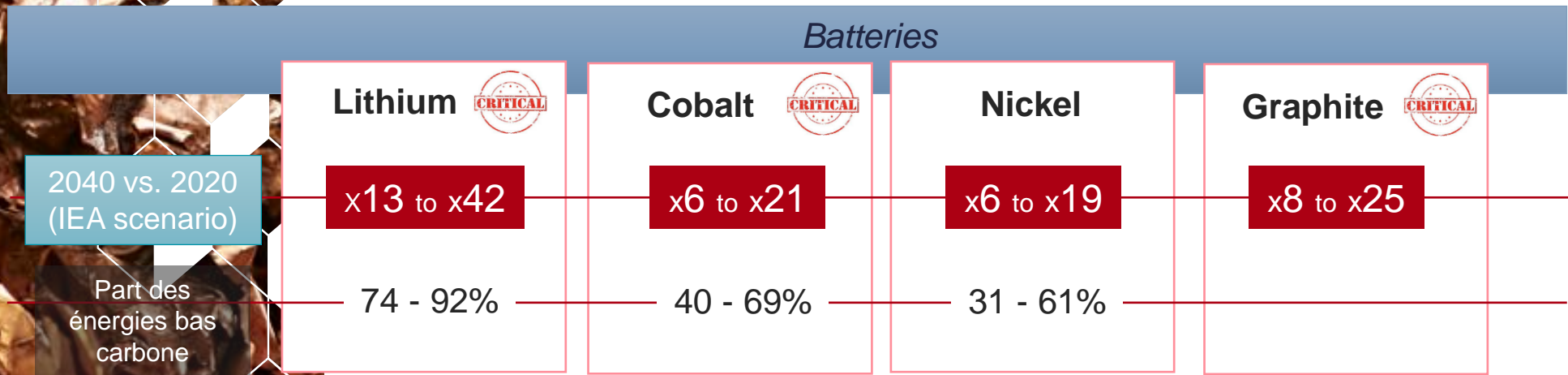
Economie circulaire

Construire un mix de production bas carbone diversifié assurant souveraineté et compétitivité (technologies renouvelables et nucléaires)

Réduire les consommations d'énergie et l'empreinte carbone.

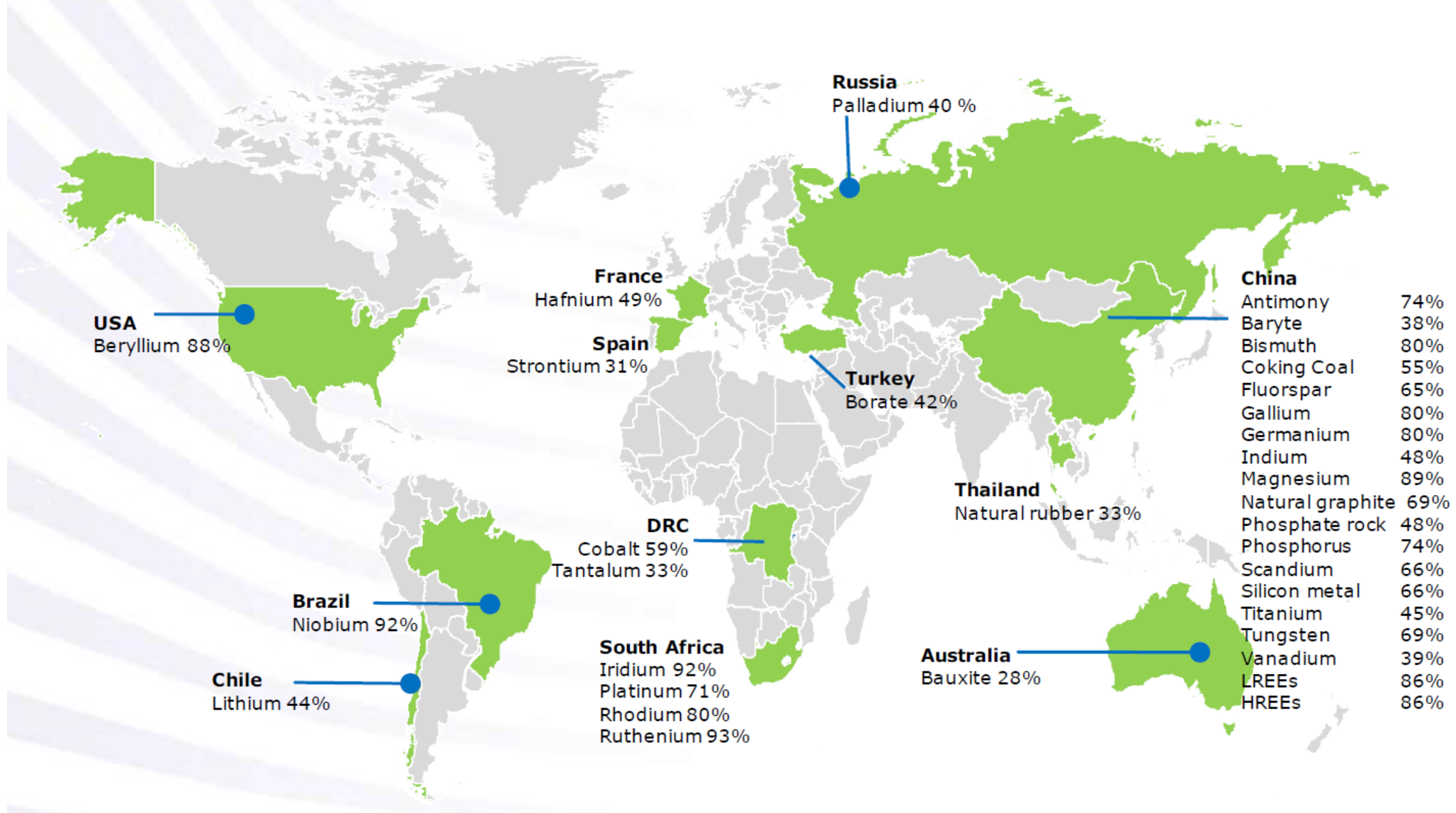
Développer des filières française et européennes afin de conserver les matières premières et la valeur ajoutée de leurs procédés de mise en œuvre.

Tous les scenarii pour la transition énergétique demandent une large quantité de matières premières



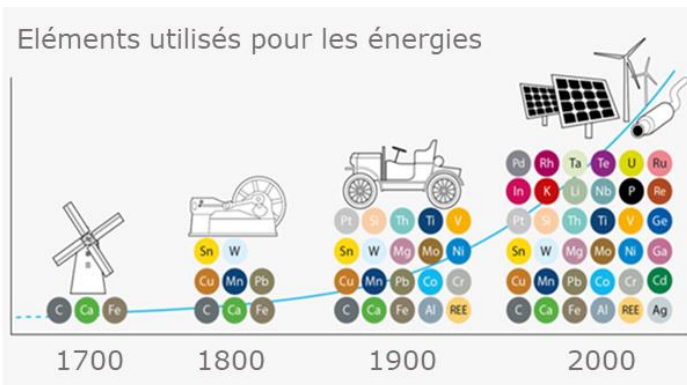
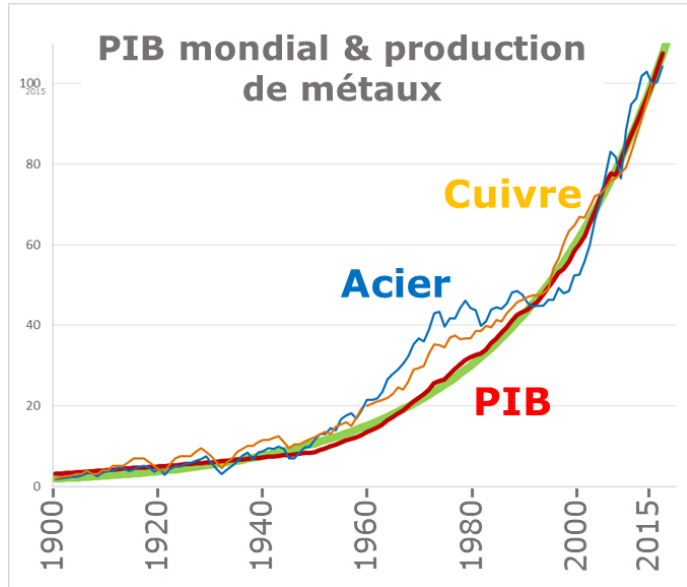
De l'ère des fossiles à l'ère des matières

Où sont les matières premières ?



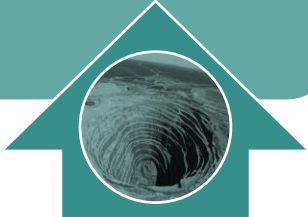
Approvisionnement des matières : enjeux stratégiques & géopolitiques

https://lapenseecologique.com/author/fgrosse/?print=print-search



► **Croissance exponentielle** des besoins en matières & métaux

► **Forte dépendance** de l'Europe à la Chine (44% des approvisionnements)



Intensifier le recyclage des matières :

- Réduire la dépendance, pas gagner l'indépendance
- Être en capacité d'accepter un large spectre de matières à recycler & en quantité
- Evolutions technologiques
⇒ inclure une stratégie agile en tête de procédé

Intensifier la production primaire :

- Forts investissements capitalistiques (mines + raffinage)
- Extraction minière : 10% de la production mondiale d'énergie primaire*
- Raffinage : impact environnemental important selon le lieu de production
- Acceptation sociétale

*données Nuss & Eckelman 2014

► **Maîtrise du cycle des matières indispensable !**

Vers une économie circulaire

Linear Economy



L'économie actuelle est principalement linéaire

La circularité mondiale n'est que de 8,6 % et tend à baisser

Circular Economy





ETAPES PROCEDES RECYCLAGE

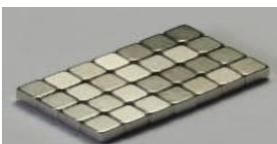
Positionnement des procédés de recyclage



Nature de la ressource

Développements Technologiques (+ TE, ACV)

Produits



aimant



batterie



PV



composite

DECHARGE / DESASSEMBLAGE

PRÉTRAITEMENT - PRÉPARATION

Mise en sécurité, préparation (broyage, retrait des parties organiques), prétraitement (séparation physique,...)

RÉCUPÉRATION DES MATIÈRES D'INTÉRÊT

HYDROMÉTALLURGIE

- Dissolution
- Extraction/ Dé-extraction : L/L; SPE; précipitation

PYROMÉTALLURGIE

- Pyrochimie
- Electrometallurgie

AUTRE

- Procédés supercritiques; assistés par ultra-sons, microwave, ...

GESTION DES DÉCHETS ULTIMES

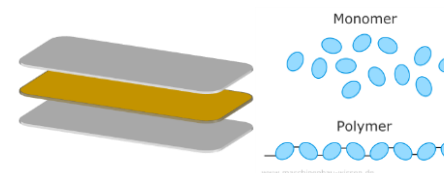
TRANSFORMATION EN MATERIAU
COMMERCIAL



Sels métalliques



Métaux



Mono-poly-mère

Recyclages des composants des énergies renouvelables

Panneaux photovoltaïques
Ag, Cu, Al, Si

Aimants permanents
Terres Rares

DEEE (PCB)
Au, Pd...

Electrolyse Haute Température
Y, Ni, Zr, Co, La, Pr, Mn, Ce



Batteries Li-ion
métaux de transition, Li, Al

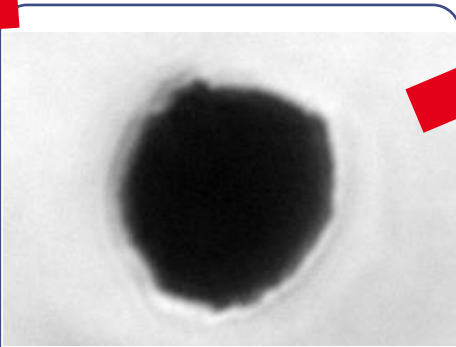
Piles à combustible PEMFC
Catalyseurs (Pt, Co), Nafion

Recyclage des plastiques

Procédés de recyclage par hydrométallurgie



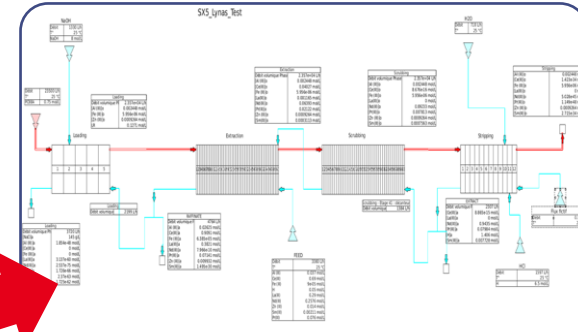
Préparation



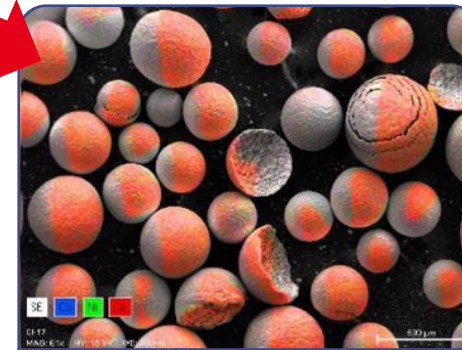
Dissolution



Séparation L/L & S/L



Recyclage des solvants/supports



Conversion

Etape de dissolution

Choix de milieu d'attaque

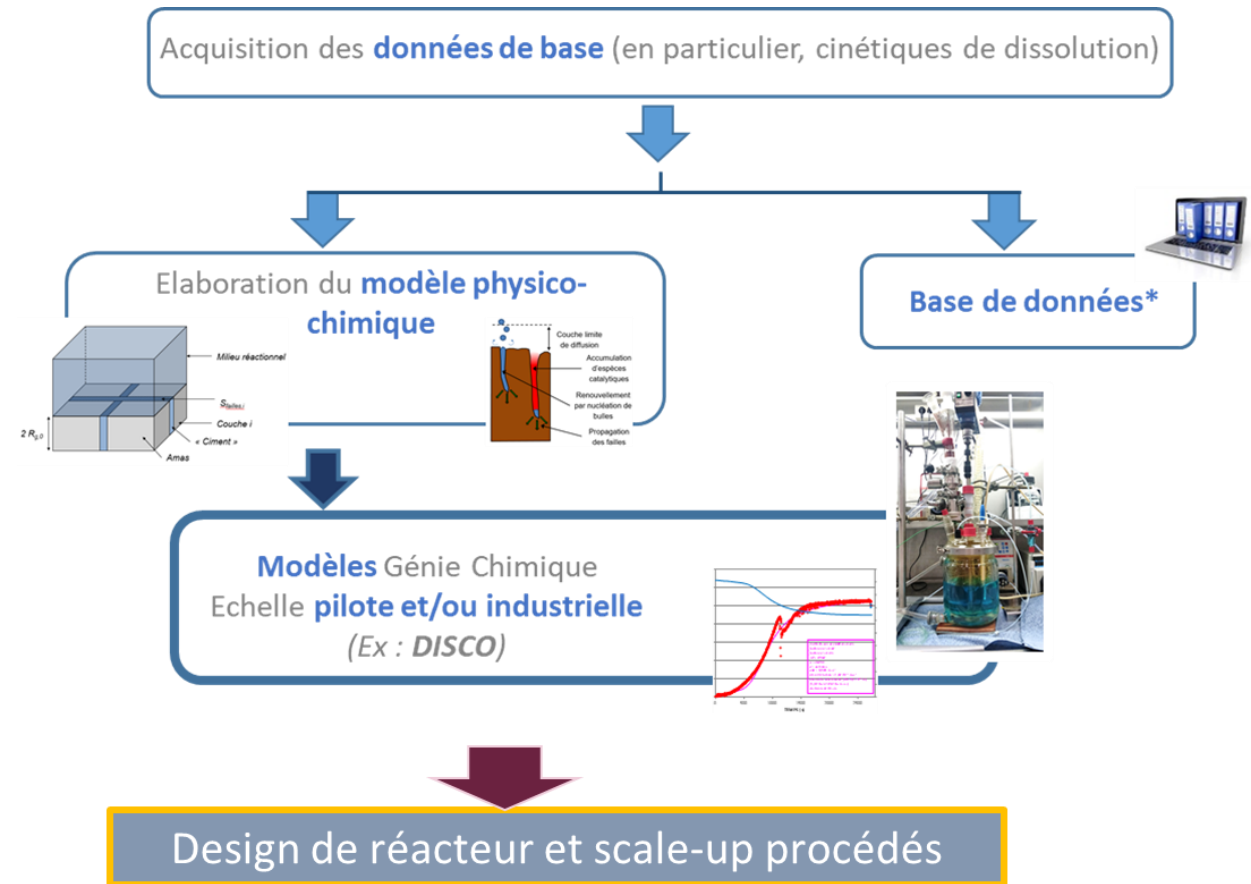
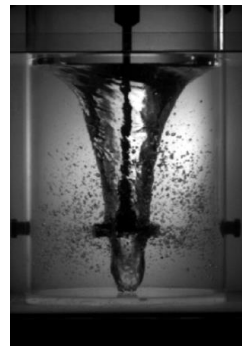
- Dissolution sélective
- Augmentation du rendement de lixiviation

Optimisation de la dissolution

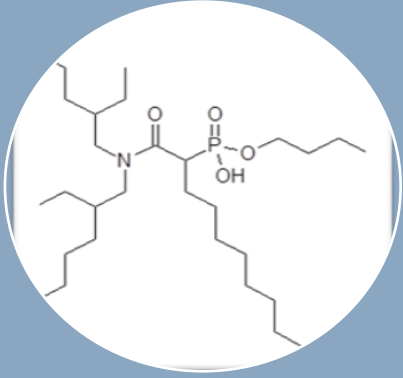
- Etude des mécanismes de dissolution par des techniques de microscopie optique in-situ (ombroscopie)
- Modélisation des cinétiques de dissolution

Développement technologique

- Adaptation des technologies de dissolvants
- Scale-up industriel



Etape de purification : ex : extraction L/L



Synthèse de systèmes extractants

- Design moléculaire
- Synthèse organique
- Analyse, caractérisation des impuretés

TRL ~2-3



Optimisation du procédé

- Optimisation de la formulation
- Test du procédé en batch sur solutions simulées ou réelles

TRL ~3



Développement de contacteurs

- Mélangeurs-décanteurs
- Extracteurs centrifuges
- Colonnes (pulsées, agitées)
- Micro, milli systèmes

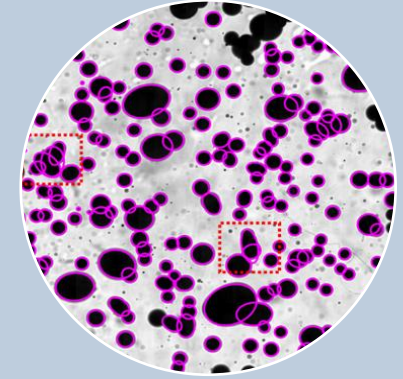
TRL ~4-5



Test sur pilotes de laboratoire

- Elaboration de modèles et calcul de schémas de procédés
- Mise en œuvre d'essais de cycle d'extraction à petite échelle

TRL ~4-5



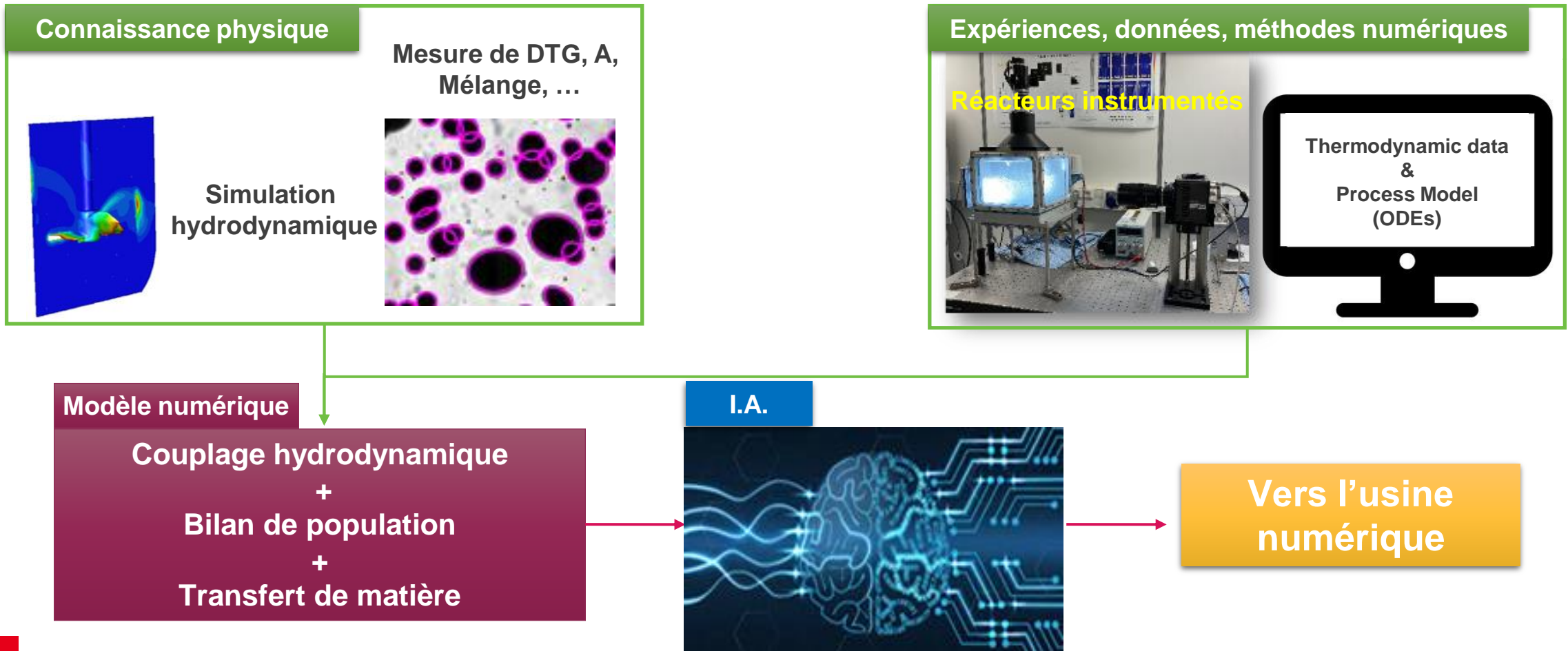
Caractérisation et simulation d'écoulements polyphasiques

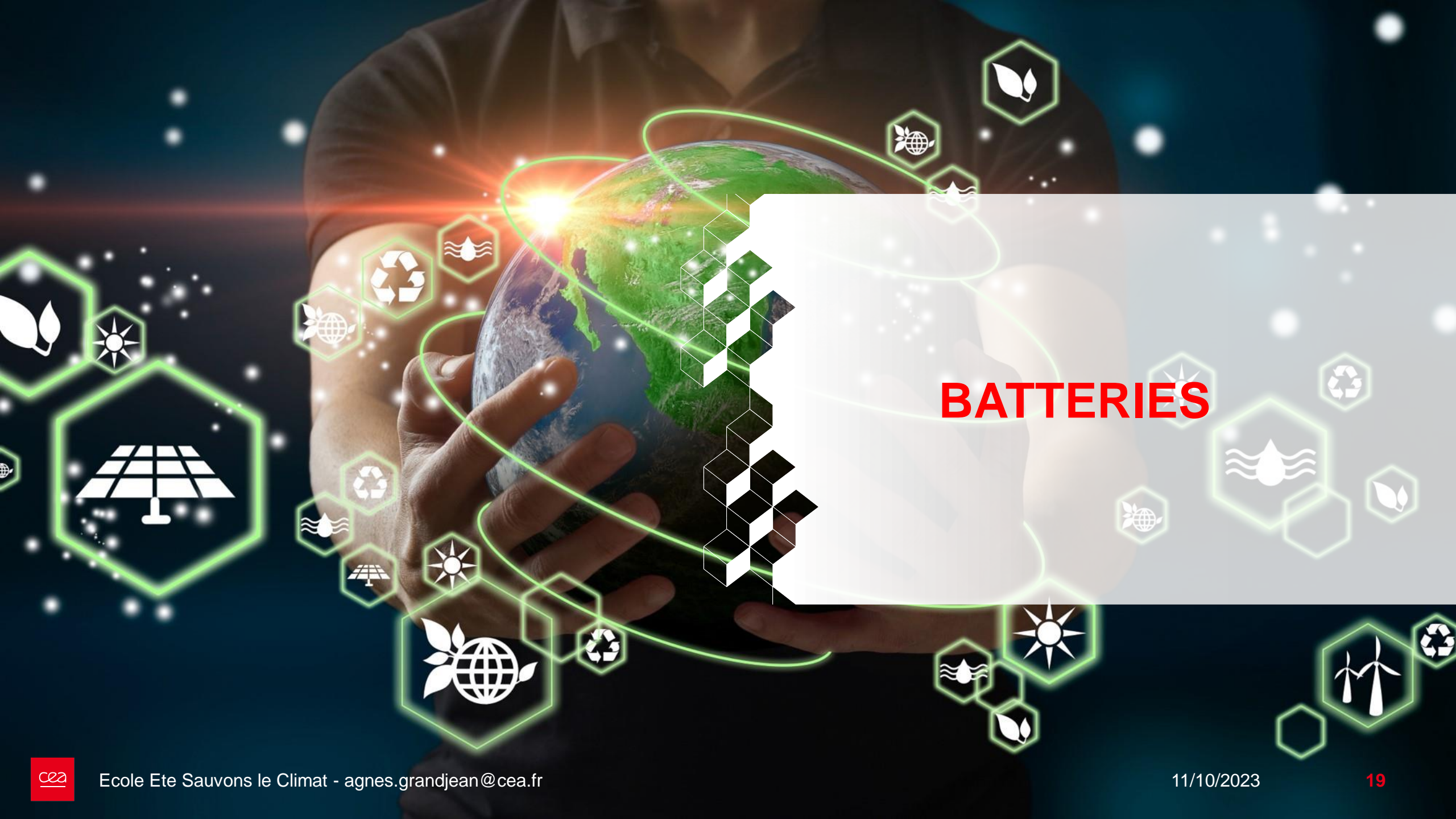
- Caractérisation par techniques optiques (vitesse, aire interfaciale, ...)
- Simulation CFD

TRL ~5

Modélisation et simulation des procédés de recyclage

Démarche de modélisation/simulation des procédés avec deux objectifs principaux: l'étude des nouveaux procédés de recyclage par extraction liquide-liquide et l'aide au changement d'échelle (R&D \leftrightarrow Industriel)

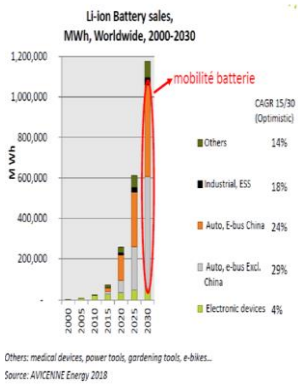




BATTERIES

Enjeux du recyclage batteries

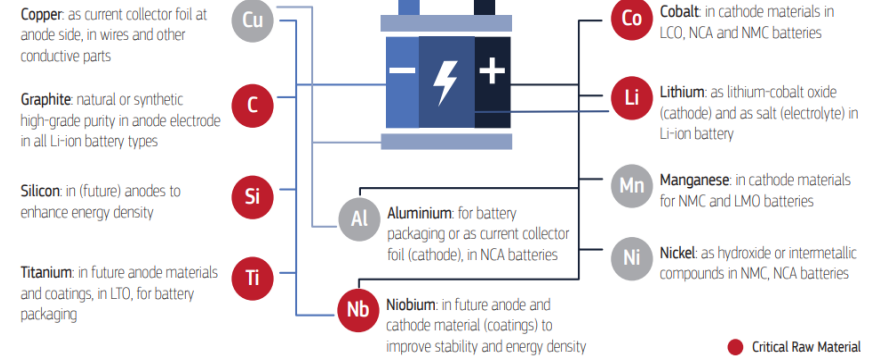
Véhicules électriques : accroissement du besoin en batteries (x10 en 12 ans)



Marché européen 2020 du recyclage ~20-25 kt/an – prévisions x10-x30 d'ici 5 ans

~6kg Li, ~15kg Co, 25kg Ni, 100kg Cu par véhicule électrique

Technologie Li-ion



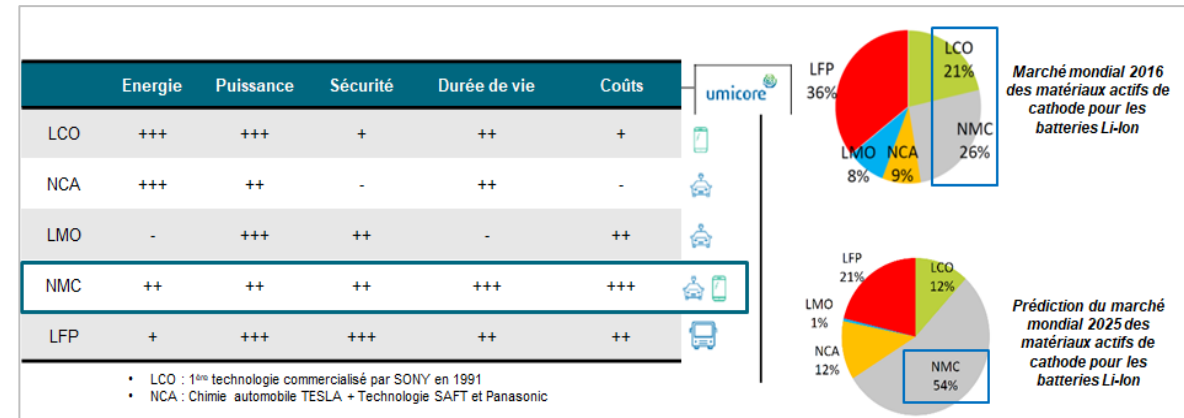
Directive européenne et nationale :

- Actuellement 50% de recyclage
- A terme 100% recyclage batterie Li-Ion

► Futures technologies de batteries : augmenter les densités d'énergie et diminuer la teneur en métaux critiques

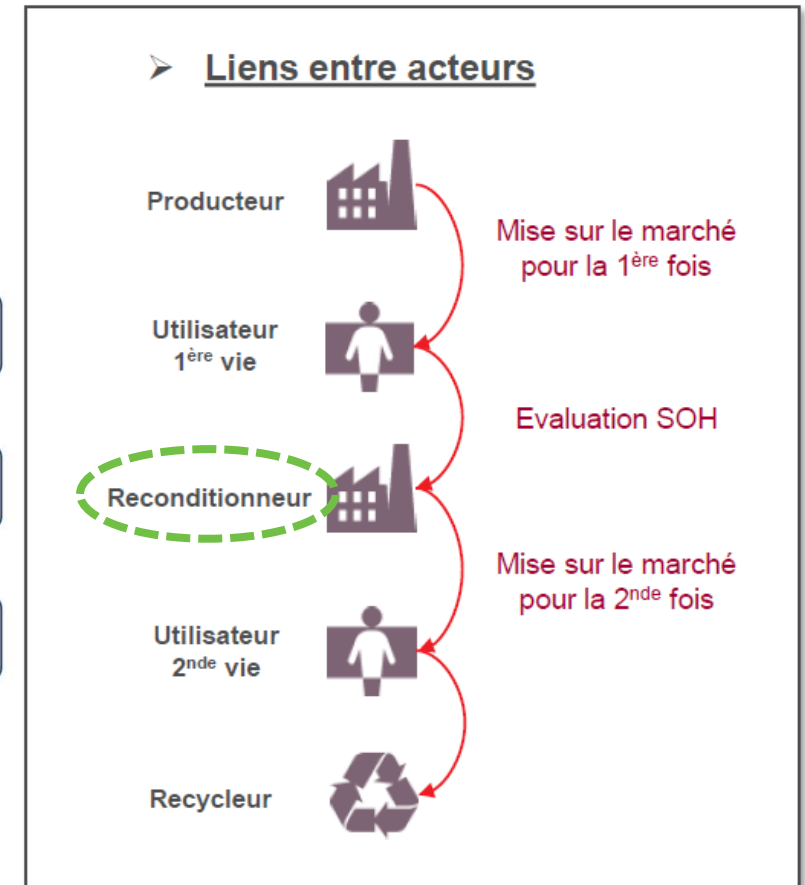
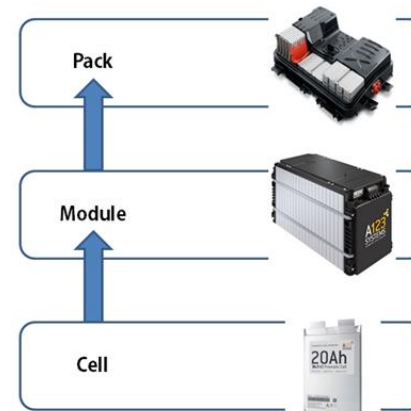
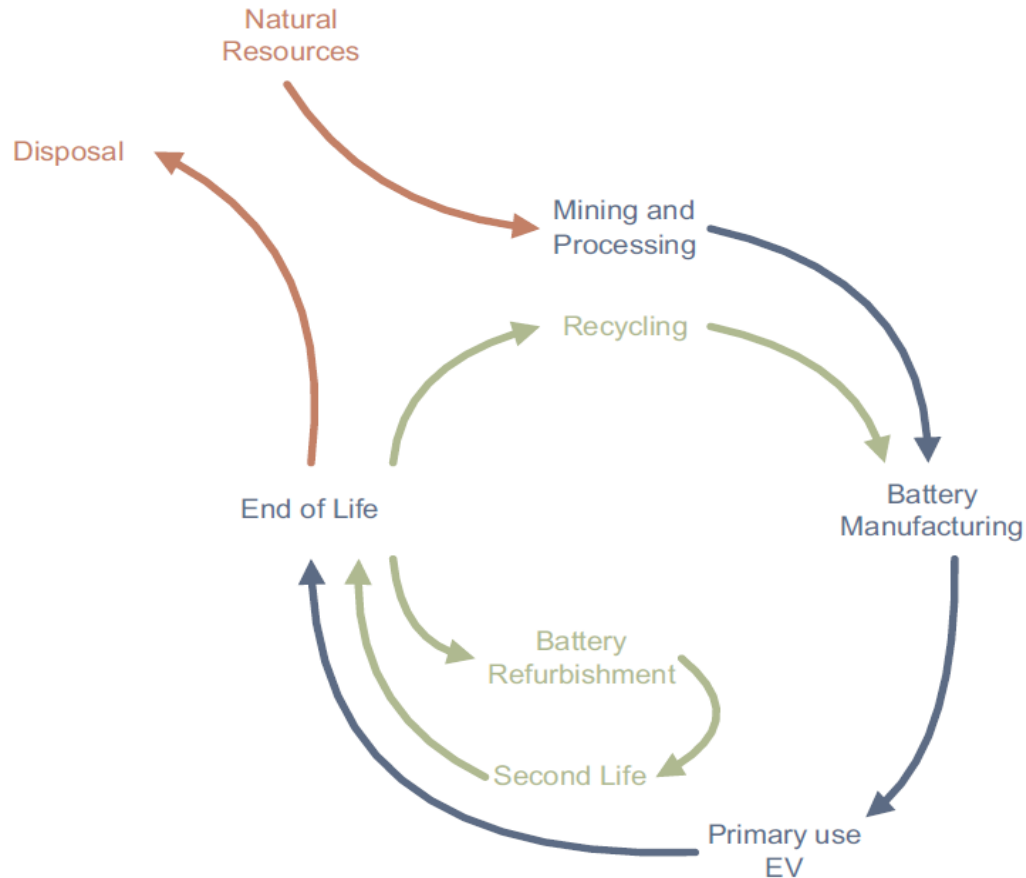
- Gen3b Nickel rich
- Gen4 : tout solide
- Gen5 : Lithium Soufre

► Multiples possibilités en faisant varier la composition des matériaux d'électrodes positives (Co, Ni, Mn, Li)



Options pour refermer le cycle

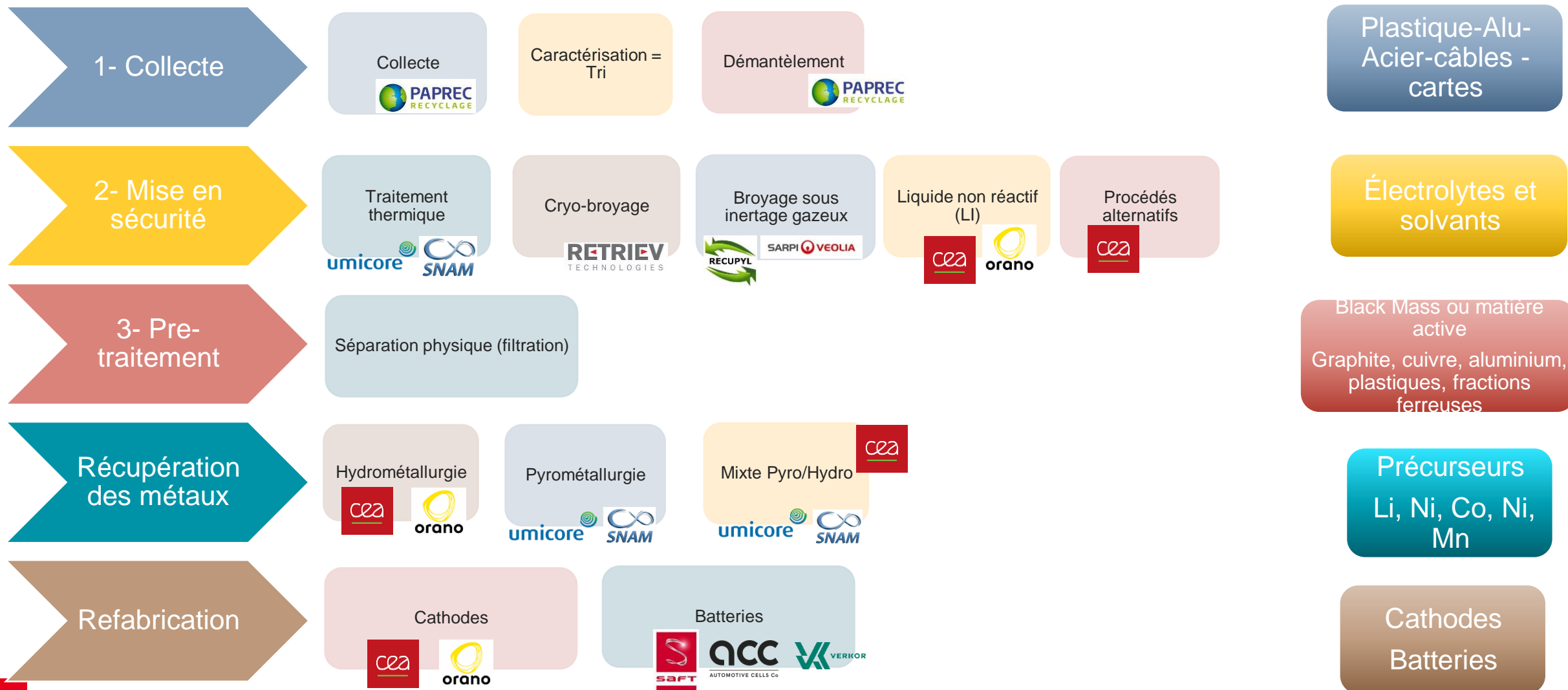
Seconde vie ou recyclage ? Un arbitrage à trouver entre les aspects techniques / environnementaux / économiques



E.Martinez, Renew.Sust.Energy Reviews, 93 (2018) p.701

Chaine de la valeur recyclage des batteries

Positionnement des différentes étapes et qqs acteurs industriels (et CEA)



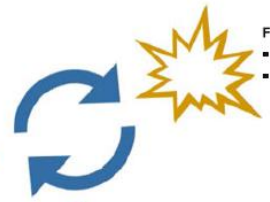


Accidents à différentes étapes de la filière de recyclage des batteries

Electrical Hazard



- electric shock
- short circuits



Chemical Hazard



- carcinogenic coating materials (nickel and cobalt oxide)
- formation of toxic gases

Fire and Explosion Hazard



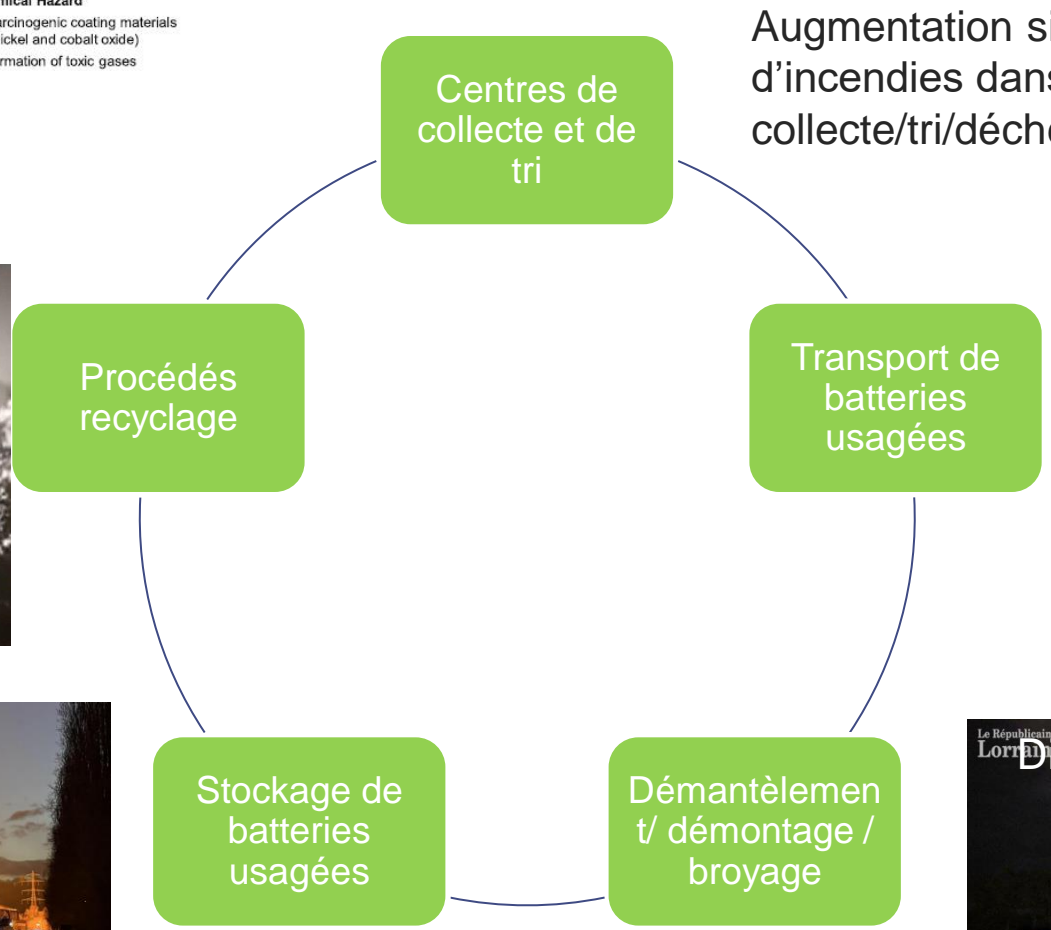
- flammable carbonates
- flammable reaction products



Chine, 2021, usine de recyclage



Grand-Couronne– France - 2023



Augmentation significative du nombre d'incendies dans les centres de collecte/tri/déchèterie



Explosion d'un Wagon contenant des batteries Li-ion usagées, Houston, USA 2017



Viviez – France - 2015



Dieuze, 2010, alvéole de stockage

Etape clef : désactivation / mise en sécurité



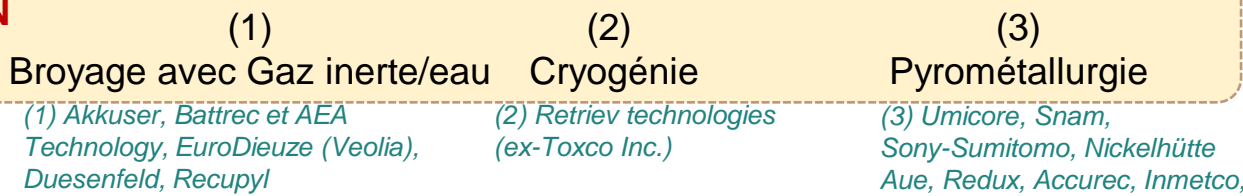
La désactivation est le principal verrou pour le recyclage des batteries Li-ion

↓

Coûts, Quantité/Qualité des matières, Impacts environnementaux, Sécurité



DÉSACTIVATION COMPLÈTE



MODULE EN FIN DE VIE SOC [1-100%]

DÉMANTÈLEMENT N°1 MODULE (IMPÉRATIF)



DÉCHARGE ÉLECTRIQUE SOC [1-3%]



DÉMANTÈLEMENT N°2 CELLULE SOC [1-3%]



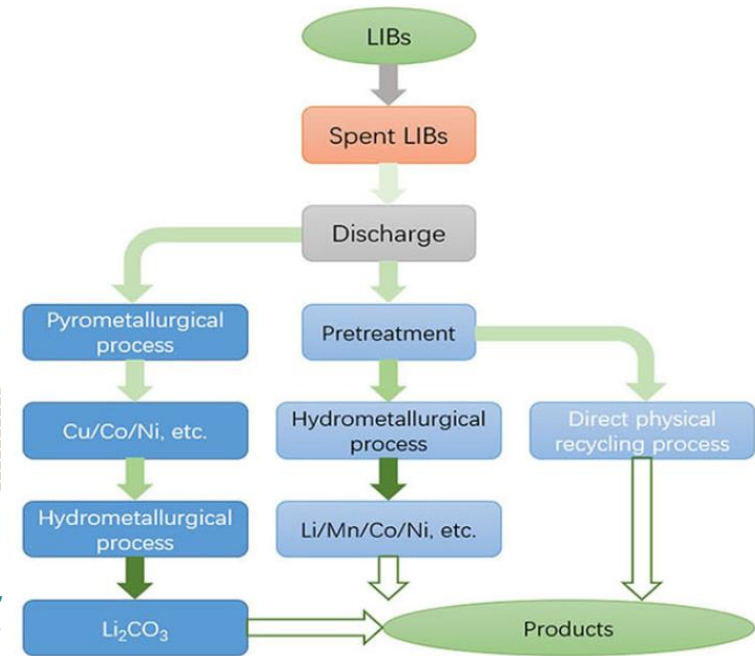
PACK BATTERIES LI-ION

*DÉCHARGE ÉLECTRIQUE (QUELQUES HEURES)
* Si et seulement si : BMS OK + Cellules OK + Accès infos cellules OK



** **MODULE DÉFECTUEUX** SOC [1-140%]
** Module et/ou Cellule avec endommagement, BMS out, CID KO

Pyrométallurgie (complexe et couteux)



L.Zhou, *Frontiers in Chemistry*, 2020

Tonnage

Li-ion domestique

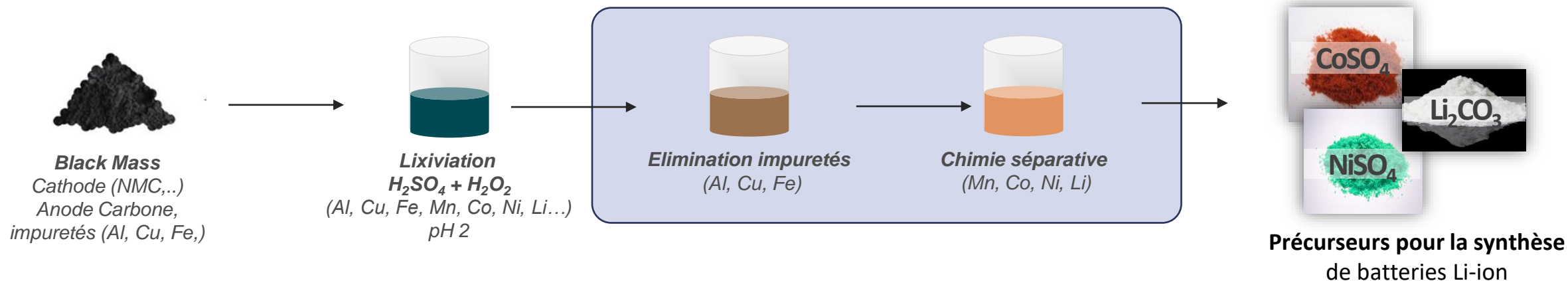
4 000 t/a <

5 000 t/a <

> 50 000 t/a



Principales étapes d'un procédé hydrométallurgique de référence



Verrous principaux

Variabilité en entrée du procédé (gisements évolutifs)

- Durée de vie technologique variable, diversité des technologies, forte variation de composition
- Robustesse et flexibilité des procédés, analyses en ligne, autorégulation procédé

Forte dépendance du modèle économique

- Volatilité des prix, évolution de la réglementation et évolution de la notion de métal critique
- Flexibilité du process
 - Valorisation des produits finis et sous-produits

Réduction de l'empreinte environnementale des procédés

- Procédés sobres, recyclage des flux aqueux, procédés continus
- Compréhension des mécanismes réactionnels mis en jeu
- Gestion des sous-produits (valorisation, recyclage)

Cahier des charges

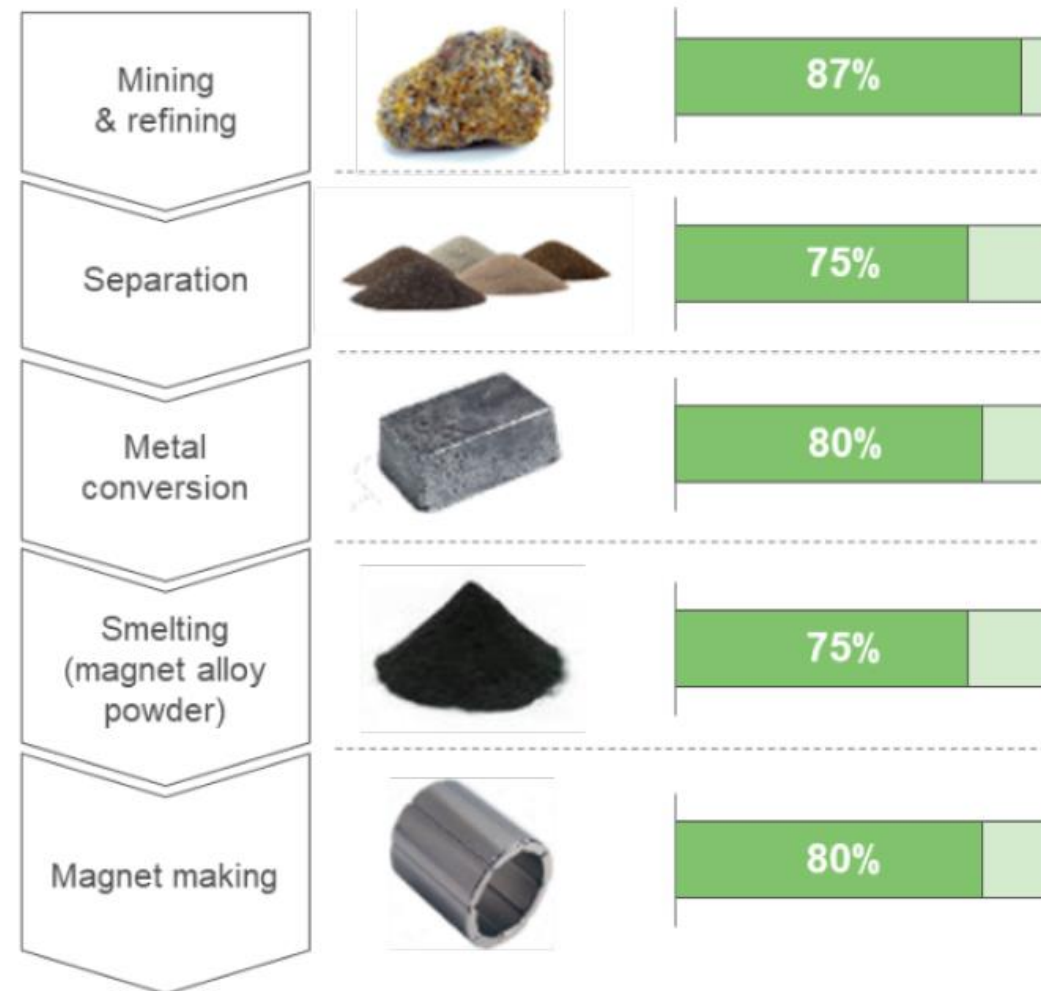
- Haut rendement de récupération et très haut niveau de pureté (99,9 %) pour le **Ni**, **Co** sous **forme sulfate ou une autre forme** compatible avec la fabrication de nouvelles cathodes
- Bon rendement et niveau de pureté (90-95%) pour le **Li** sous forme **carbonate** ou LiOH



AIMANTS

Panorama mondial – aimant NdFeB

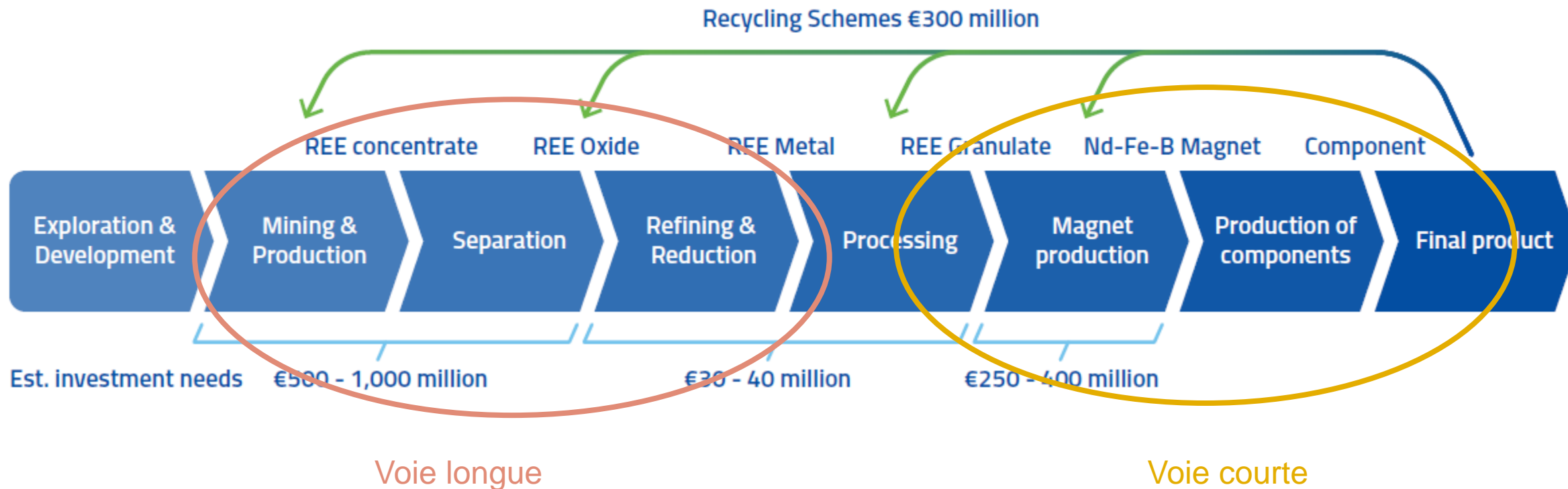
- ▶ Marché mondial aimants NdFeB (2019) : 6,5 Md€ / **130 kt** dont 94% produits en Chine.
Consommation Europe ~16 kt/an.
- ▶ Capacité de production **Europe ~1 kt /an**
(concurrence asiatique + secteurs de niche)
- ▶ Marchés en croissance pour les aimants frittés :
génératrices d'éolienne off-shore (~400kg/MW) et
moteur pour véhicule électrique (~1kg/voiture)
- ▶ **Pas de recyclage** (<1%)
- ▶ **Sources minières** importantes hors Chine :
Montain Pass /USA (production aimants ~2025),
projets en Afrique + Australie + Canada + Europe
du Nord
- ▶ Manque de transparence dans la chaîne
d'approvisionnement, de suivi des standards
miniers et la certification : **enjeux de traçabilité**
pour une transition énergétique soutenable



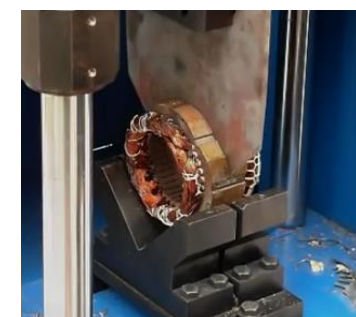
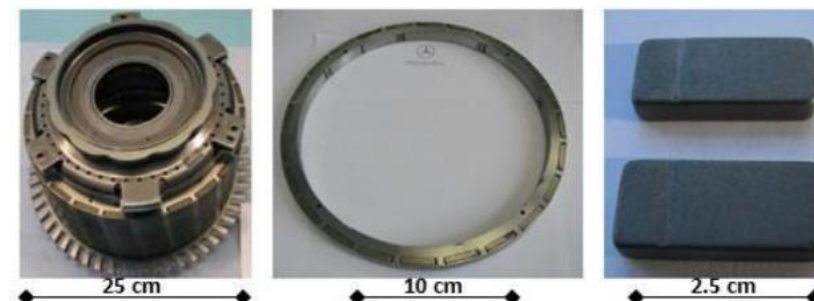
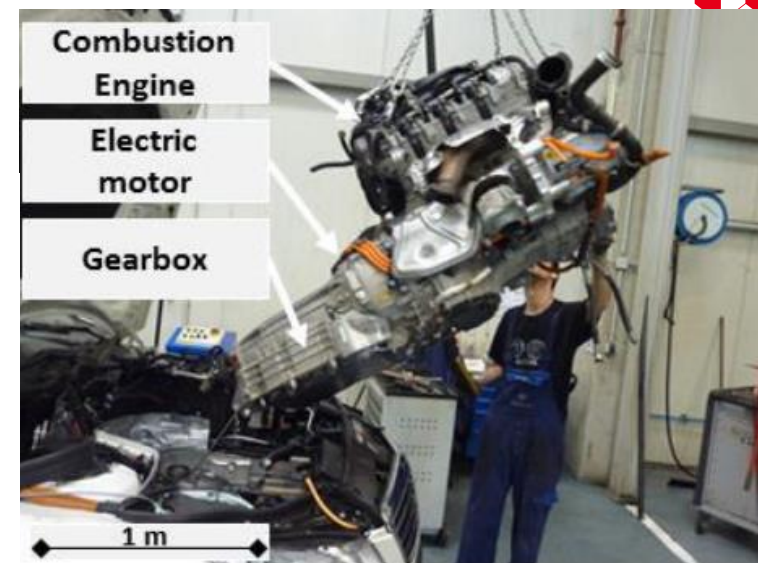
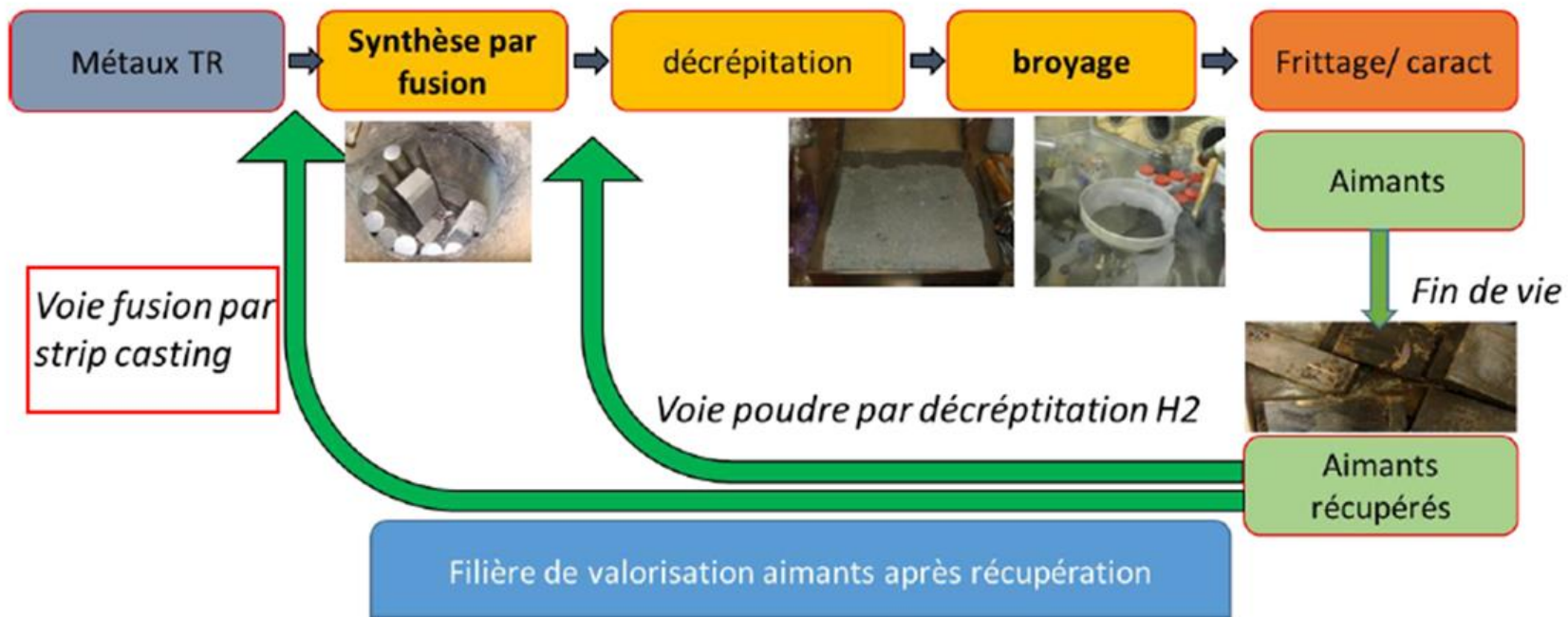
Part de la Chine dans la chaîne d'approvisionnement des aimants en TR (volume)

Chaîne de valeur des aimants NdFeB

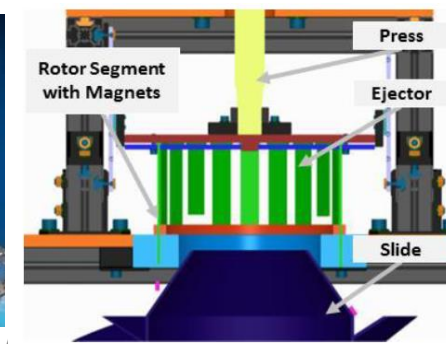
Montant des investissements pour atteindre **20%** de la demande européenne en 2030 (ERMA, 2021)



Voie courte de recyclage aimant

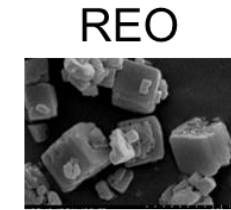
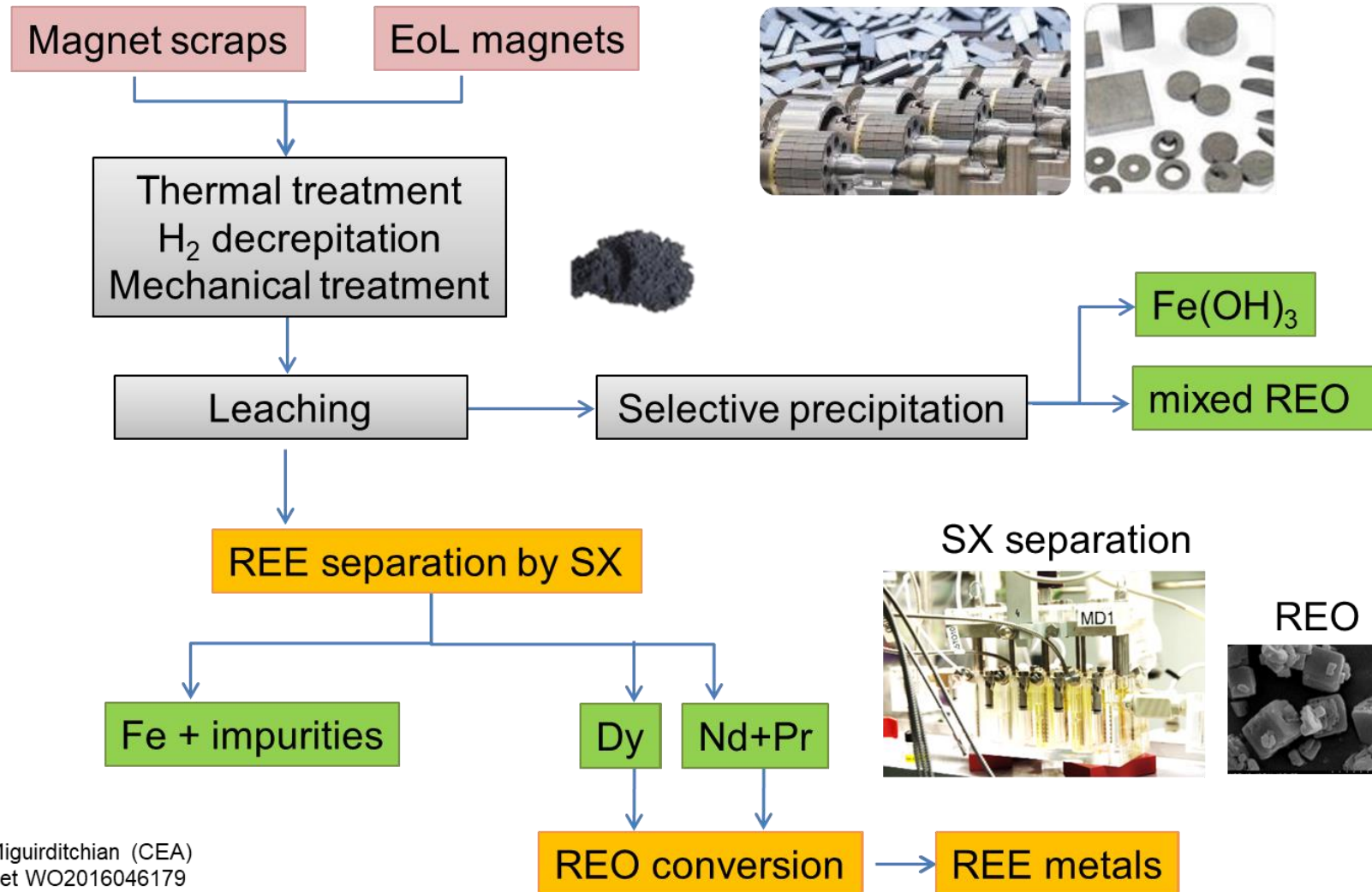


Prodrive (2014) ^{11/}



Elwert (2016)

Récupération des TR des aimants permanents par voie longue (projet RECAPE)



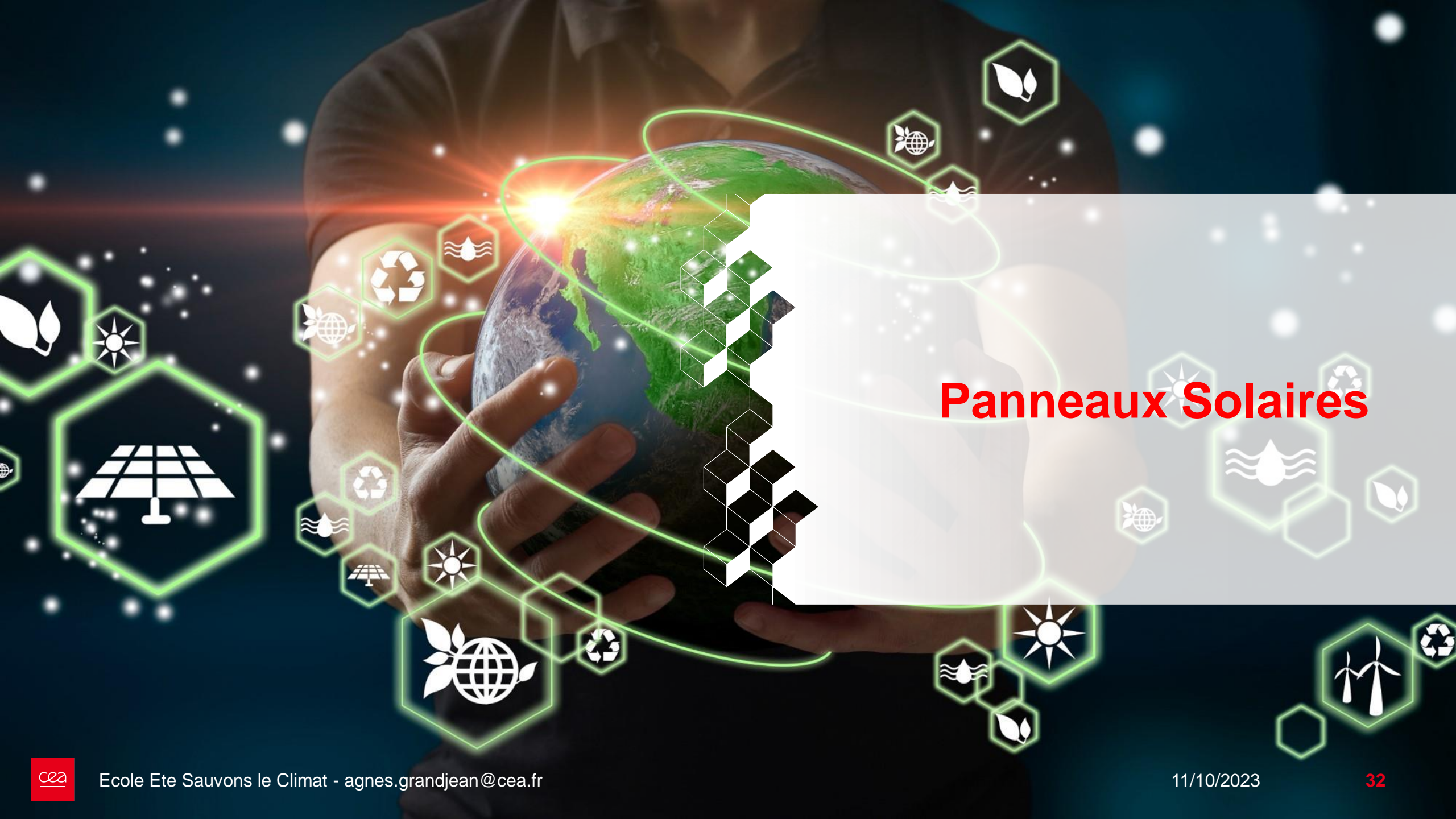
R. Laucournet (CEA)
Brevet WO2014/06459

M. Miguiditchian (CEA)
Brevet WO2016046179

Voie longue : recyclage des TR des aimants permanents



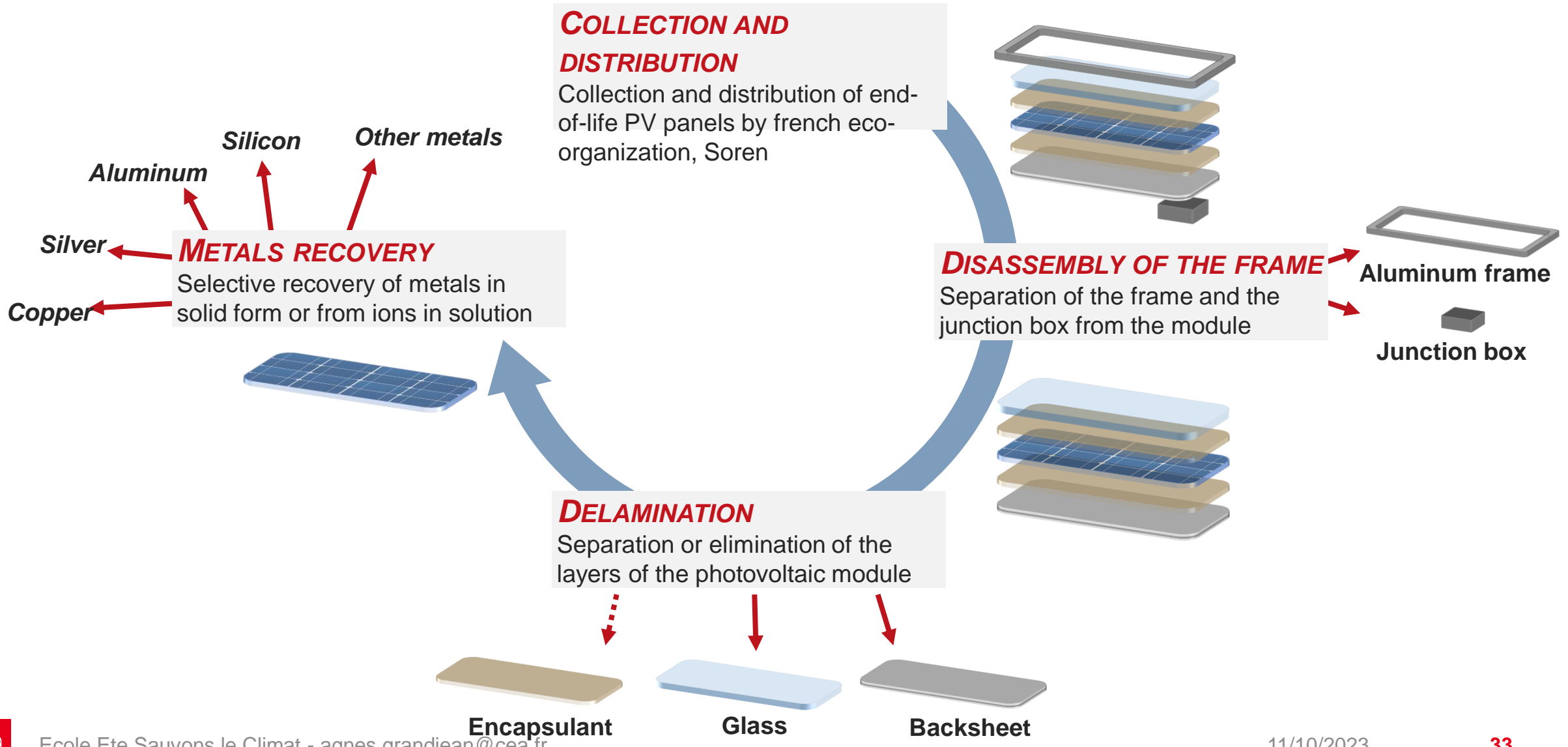
- ✓ Développement d'un **procédé intégral** hydro- et pyrométallurgique
- ✓ Démonstration de la **faisabilité scientifique** de la récupération des TR sans séparation préalable des impuretés des métaux de transition (Fe)
 - Récupération > 99,5% du Nd et Dy séparés avec une excellente pureté > 99,95%
 - Conversion du Dy en oxyde par précipitation oxalique suivie d'un traitement thermique
 - Production du **Nd et Dy métallique** à l'échelle du g par électrolyse en milieu des sels fondus
- ✓ **Étude technico-économique + ACV du procédé**
 - Propositions limitant l'investissement et les coûts d'exploitation



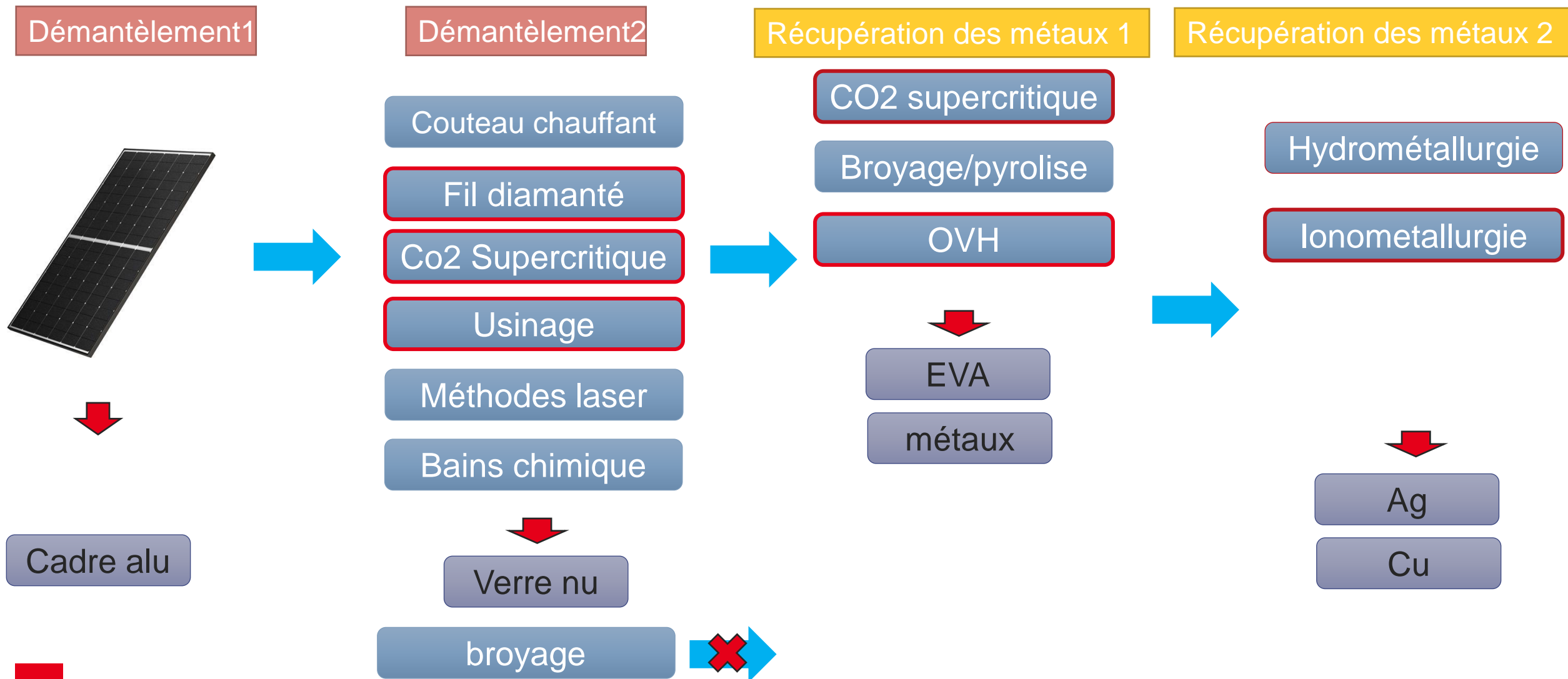
Panneaux Solaires



Major operations to process end-of-life PV panel



Différents étapes

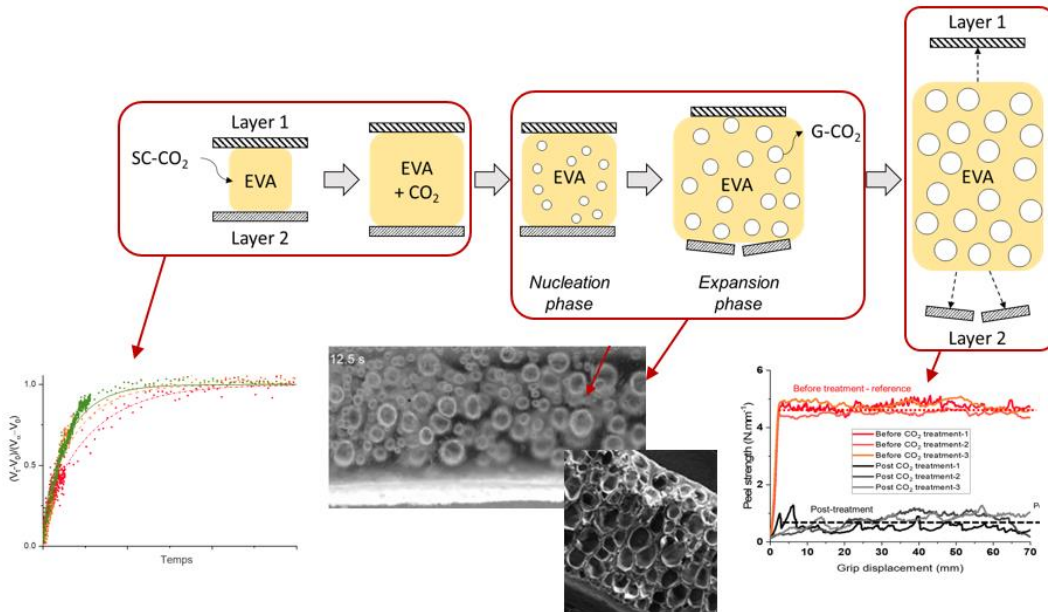
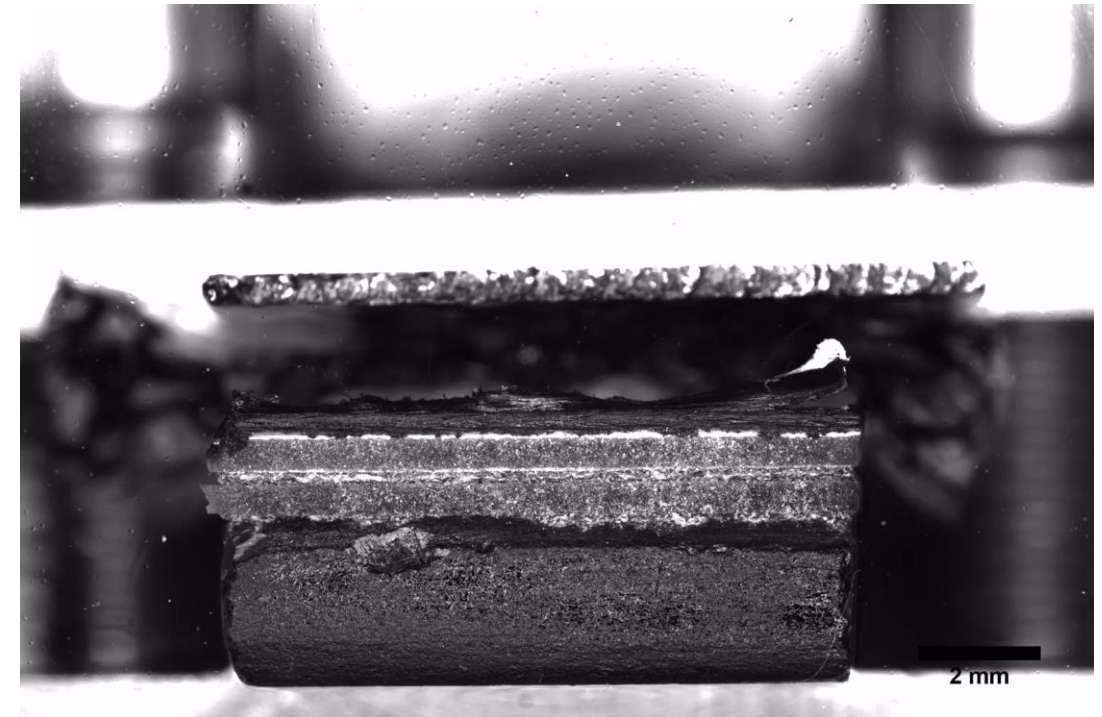


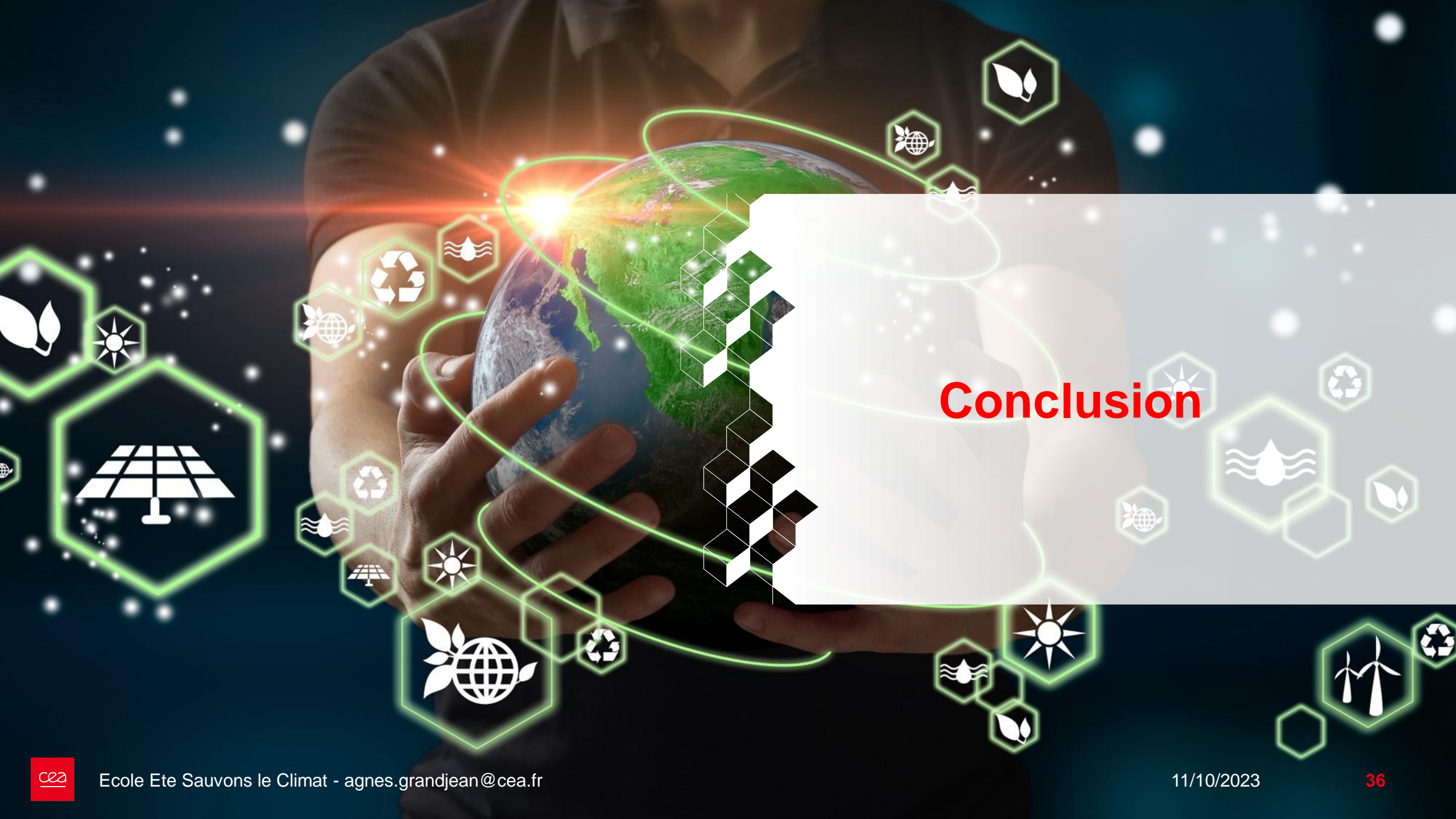
Recycling of PV Panels



Delamination using supercritical dioxide (SC-CO₂)

- **Patented method** : WO 2020/104754 A1 : Cycles of pressurization, absorption phase and fast depressurization leading to important loss of adhesion.
- Role of the **operating parameters** to control the separation of each layers in a c-Si PV modules
- **Versatility of the process** : works for module with unbroken glass but also with broken glass
- **Time treatment less than one hour** : independant of the number of PV modules treated





Conclusion

En conclusion : métaux critiques & économie circulaire

Le recyclage des matières a un rôle majeur dans l'économie circulaire des matières pour les besoins énergétiques, mais il y aura également besoin de ressources.

Les technologies et procédés développés sont proches quelques que soient la ressource : primaire ou secondaire : tri, extraction/séparation, raffinage, valorisation des déchets ultimes

Nécessité d'avoir une approche systémique : l'optimum ne correspond pas à la somme des optima de chaque étape

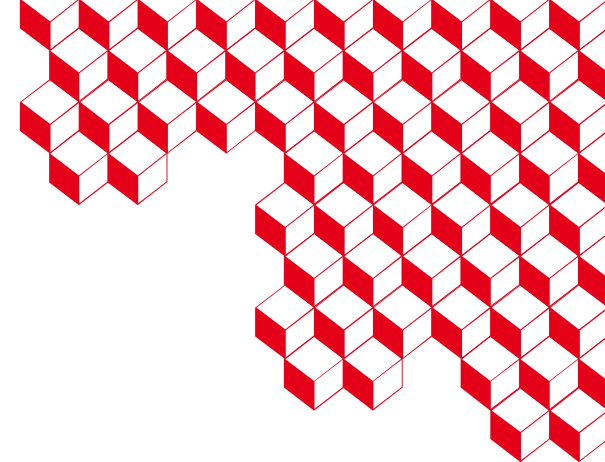
Nécessité d'intégrer au plus tôt les dimensions de l'économie circulaire : substitutions, eco-conception, cycle des matières, filières industrielles

► Challenges :

- Optimiser le tri pour mieux et plus recycler les matières
- Inventer les têtes de procédés « agile »
- Intensification des procédés de raffinage
- Fabriquer des matériaux à partir d'intrants à faible niveau de pureté
- Proposer ces matériaux (moins purs/non-critiques) :
 - pour des systèmes, moins performants (mais répondant aux usages),
 - le tout, associé à un modèle économique adapté



isec



Merci

CEA Marcoule

30207 Bagnols sur Cèze Cedex

France

xxx@cea.fr

Standard. + 33 xxxxx