

**Université du Québec
Institut National de la Recherche Scientifique
Centre Eau Terre Environnement**

**EXTRACTION DE L'INDIUM À PARTIR DES ÉCRANS À CRISTAUX LIQUIDES
(LCD) D'ORDINATEURS PAR UN PROCÉDÉ HYDROMÉTALLURGIQUE**

Par

El Houssaine Moutiy

Mémoire présenté pour l'obtention du grade de
Maître ès sciences (M.Sc.) en Sciences de l'eau
Programme bi-diplômation (ISHÉDD-INRS)

Jury d'évaluation

Président du jury et
examineur interne

Louis-César PASQUIER
INRS-ETE

Examinatrice externe

Kacem EL KACEMI
Faculté des Sciences,
Université Mohammed V,
Rabat, Maroc

Directeur de recherche

Jean-François BLAIS
INRS-ETE

Codirecteur de recherche

Lucie COUDERT
UQAT-IRME

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de recherche, le professeur Jean-François BLAIS, non seulement pour m'avoir offert l'opportunité d'effectuer une maîtrise au sein de son équipe au centre INRS-ETE, mais aussi pour ses conseils et sa disponibilité durant toute ma période sous sa direction. Je remercie également la professeure Lucie COUDERT pour ses encouragements, son enthousiasme et sa persévérance pour s'assurer de la bonne qualité de notre travail.

Je tiens aussi à remercier Monsieur Kamal EL HAJI, directeur général de l'institut supérieur des hautes études en développement durable (ISHÉDD), pour ses conseils précieux durant ma formation au sein de son établissement et aussi pour la chance qu'il m'ait offerte pour intégrer l'INRS-ETE. Mes sincères remerciements aussi au personnel administratif de l'ISHÉDD.

J'exprime ma reconnaissance et ma gratitude à Lan Huong TRAN, associée de recherche du professeur Guy MERCIER, et Kristin MUELLER, associée de recherche du professeur BLAIS, pour leurs disponibilités, leurs patiences et leurs vaillances.

Finalement je tiens à remercier Geneviève RIOUX, assistante de recherche de M. BLAIS, pour sa disponibilité et son aide lors la rédaction de ce mémoire.

RÉSUMÉ

En raison de ses performances semi-conductrices et optoélectroniques, l'indium (In) est l'un des métaux les plus couramment utilisés dans l'industrie électrique et électronique. Par conséquent, la recherche de sources secondaires pour accroître la production d'indium semble cruciale pour garantir la continuité des marchés électrique et électronique, où des milliers de nouveaux gadgets sont produits chaque année et vendus en grandes quantités. Parmi les sources secondaires riches en indium, nous pouvons citer les écrans d'affichage à cristaux liquides (LCD), qui peuvent contenir jusqu'à 0,03% d'indium ou 0,7 g d'indium par mètre carré sous forme d'oxyde d'indium-étain (ITO). L'ITO est un revêtement d'alliage fritté qui contient une grande partie d'oxyde d'indium (90%) et une petite partie d'oxyde d'étain (10%).

Ce projet de recherche vise à optimiser un procédé hydrométallurgique permettant de récupérer efficacement l'indium présent dans les écrans LCD usagés, tout en minimisant les coûts d'exploitation. Après le démantèlement, le déchetage et le broyage des écrans LCD d'ordinateurs, la concentration d'indium dans les différentes composantes des écrans (c'est-à-dire l'écran noir, le verre et le film polymère) a été déterminée. La lixiviation de l'indium à partir d'échantillons composites (taille des particules inférieure à 4 mm) d'écrans LCD broyés a également été étudiée. L'influence de plusieurs paramètres expérimentaux, tels que les solides totaux (10 - 50%), la température (20 - 80°C), la concentration d'acide sulfurique (H_2SO_4) (0,2 - 2 N) et le temps de réaction (15 min - 6 h), a été étudiée afin de déterminer les conditions optimales en termes d'efficacité d'extraction de l'indium. L'acide sulfurique a été choisi pour la lixiviation non

seulement pour son efficacité, mais aussi pour son faible coût (acide le moins cher). Les conditions optimales ont été déterminées à l'aide d'une méthodologie de plan d'expériences en surface de réponse de type Box-Behnken. Les conditions optimales de solubilisation de l'indium à partir d'écrans LCD broyés étaient une teneur en solides de 50% (p/v), une concentration d'acide (H_2SO_4) de 0,4 N, une vitesse d'agitation de 250 rotations par minute (rpm) et un temps de lixiviation de 30 min à une température de 70°C. L'efficacité de solubilisation de l'indium prédite par le modèle Box-Behnken était de 89,7%. Les essais expérimentaux de validation du modèle réalisés en triplicata ont montré un rendement de solubilisation de $99,5 \pm 9,7\%$ de l'indium présent dans les écrans LCD. Une étude technico-économique a également été réalisée afin d'évaluer les coûts d'exploitation du procédé hydrométallurgique.

Mots-clés: Écran LCD; Indium; Extraction; Solubilisation; Optimisation; Lixiviation chimique.

ABSTRACT

Due to its semiconductor and optoelectronic performance, indium (In) is one of the most commonly used metals in the electrical and electronics industry. Therefore, the identification of secondary sources to increase indium production seems crucial to ensure the continuity of the electrical and electronic markets, where thousands of new gadgets are produced each year and sold in large quantities. Indium-rich secondary sources include liquid crystal display (LCD) displays, which can contain up to 0.03% indium or 0.7 g indium per square meter as an oxide indium-tin (ITO). ITO is a sintered alloy coating that contains a large portion of indium oxide (90%) and a small portion of tin oxide (10%).

This research project aims to optimize a hydrometallurgical process to efficiently recover the indium present in used LCD screens, while minimizing operating costs. After the dismantling, shredding and grinding of computer LCD screens, the indium concentration in the various components of the screens (i.e. the black screen, the glass and the polymer film) was determined. The leaching of indium from composite samples (particle size less than 4 mm) of crushed LCD screens was also studied. The influence of several experimental parameters, such as total solids (10 - 50%), temperature (20 - 80°C), sulfuric acid concentration (H_2SO_4) (0.2 – 2 N) and reaction time (15 min – 6 h) was studied to determine the optimal conditions in terms of indium extraction efficiency. Sulfuric acid was chosen for leaching not only for its low cost (the cheapest acid), but also for its effectiveness. Optimal conditions were determined using an experimental design methodology using the Box-Behnken methodology. The optimum conditions for solubilization of indium from crushed LCD screens were a solids content of 50% (w/v), an

acid concentration (H_2SO_4) of 0.4 N, a stirring speed of 250 rotations per minute (rpm) and a leaching time of 30 min at a temperature of 70°C. The solubilization efficiency of indium predicted by the Box-Behnken model was 89.7%. Triplicate experimental validation tests of the model showed a solubilization efficiency of $99.5 \pm 9.7\%$ of the indium present in the LCD screens. A technical-economic study was also conducted to evaluate the operating costs of the hydrometallurgical process.

Keywords: LCD screen, Indium, Extraction; Solubilization; Optimization; Chemical leaching

TABLE DES MATIÈRES

1	REVUE DE LITTÉRATURE	3
1.1	Contexte général	3
1.2	Généralités sur les DEEEs et modes de gestion actuels	5
1.2.1	Catégories de DEEEs.....	5
1.2.2	Modes de gestion actuels des DEEEs	7
1.2.3	Métaux d'intérêt présents dans les DEEEs.....	9
1.2.4	Métaux d'intérêt présents dans les écrans LCD.....	11
1.3	Indium	13
1.3.1	Chimie de l'indium	13
1.3.2	Production de l'indium.....	13
1.4	Procédés thermique ou biologique de recyclage de l'indium présent dans les écrans LCD	16
1.4.1	Procédés pyrométallurgiques	16
1.4.2	Biolixiviation	18
1.5	Procédés hydrométallurgiques de recyclage de l'indium présent dans les écrans LCD	19
1.5.1	Prétraitement des écrans LCD pour l'extraction de l'indium	20
1.5.2	Solubilisation de l'indium présent dans les écrans LCD d'ordinateurs usagers	23
1.5.3	Procédés de récupération de l'indium solubilisé	27
1.6	Hypothèses de recherche	31
1.7	Objectifs du projet de recherche	31
1.8	Originalité de l'étude	32
2	MÉTHODOLOGIE	34
2.1	Échantillonnage et préparation des écrans LCD	34
2.2	Identification de la méthode de mise en solution de l'indium présents dans les écrans LCD	37
2.2.1	Digestion avec HNO ₃ + HCl	37
2.2.2	Fusion avec métaborate de lithium	39
2.2.3	Optimisation de la digestion	41
2.3	Caractérisation initiale des écrans	42

2.4	Essais préliminaires de lixiviation	44
2.5	Optimisation de la lixiviation par une méthode statistique de type Box- Behnken	46
2.6	Analyse technico-économique	47
2.7	Techniques d'analyse	43
3	<i>RÉSULTATS ET DISCUSSION</i>	49
3.1	Caractérisation des différentes composantes des écrans LCD	49
3.2	Optimisation de la digestion	51
3.3	Caractérisation initiale du sous-échantillon	55
3.4	Essais préliminaires de lixiviation et effets des paramètres opératoires sur la solubilisation de l'indium.....	57
3.4.1	Influence de la teneur en solides sur les performances de solubilisation de l'indium	57
3.4.2	Influence de la concentration en acide et du temps de réaction sur les performances de solubilisation de l'indium	59
3.4.3	Influence de la température et du nombre de phases de lixiviation et de lavage sur les performances de solubilisation de l'indium	63
3.4.4	Paramètres optimales primaires de lixiviation de l'indium à partir des écrans LCD	64
3.5	Optimisation de la lixiviation par une méthode statistique de type Box- Behnken	66
3.5.1	Significativité des paramètres opératoires de la lixiviation et leurs influences	71
3.5.2	Identification des conditions optimales pour la solubilisation de l'indium	74
3.5.3	Confirmation des conditions optimales pour la solubilisation de l'indium.....	76
3.6	Analyse technico-économique	79

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1	Catégories de déchets électroniques et électriques selon la directive européenne/classification usuelle (adapté de l'Institut National de Recherche et de Sécurité, France, 2005).....	6
Tableau 1.2	Composition élémentaire des écrans LCD	12
Tableau 1.3	Acides utilisés avec les meilleures conditions de lixiviation pour la solubilisation de l'indium à partir des écrans LCD	24
Tableau 1.4	Solvants utilisés et leurs concentrations pour l'extraction de l'indium à partir des écrans LCD...	29
Tableau 1.5	Résines utilisées pour l'extraction de l'indium à partir des écrans LCD	30
Tableau 2.1	Poids et dimensions des écrans LCD des ordinateurs fixes avant et après démantèlement	35
Tableau 2.2	Poids et dimensions des écrans LCD des ordinateurs portables avant et après démantèlement.	35
Tableau 2.3	Comparaison de l'indium récupéré par fusion et digestion (mg/kg)	40
Tableau 3.1	Répartition massique (%) et concentrations des principaux éléments (mg/kg) présents dans les écrans LCD pour les trois fractions principales	50
Tableau 3.2	Concentrations d'indium (mg/kg) mesurées dans le sous-échantillon pour différentes solutions de digestion (HNO ₃ + HCl et HCl seul) selon le temps de chauffage (T = 90°C)	51
Tableau 3.3	Composition élémentaire (mg/kg) du sous-échantillon mesurée lors de la digestion avec HNO ₃ + HCl avec différents temps de chauffage (T = 90°C)	53
Tableau 3.4	Concentrations (mg/L) d'indium solubilisées selon le temps de chauffage à 90°C (mg/L)	54
Tableau 3.5	Concentrations totales (mg/kg) des principaux métaux mesurées suite à la digestion de l'échantillon initial (somme de 10 digestions pour une masse totale de 24,5 g).....	56
Tableau 3.6	Concentrations (mg/L) d'indium mesurées dans les lixiviats pour différentes concentrations de H ₂ SO ₄ (T = 80°C, vitesse d'agitation = 250 rpm, teneur en solides = 50% (p/v), n = 3).....	60
Tableau 3.7	Concentrations de l'indium mesurées (mg/L) dans les lixiviats et eaux de lavage pour différentes températures (vitesse d'agitation = 250 rpm, temps de lixiviation = 2 h, [H ₂ SO ₄] = 0,2 N, teneur en solides = 50% (p/v), n = 3).....	63

Tableau 3.8	Conditions primaires de lixiviation à partir des écrans LCD déterminées expérimentalement et rendement correspondant de solubilisation de l'indium	66
Tableau 3.9	Masses d'indium récupérées (mg) et efficacités (%) pour les conditions d'optimisation identifiées par le plan d'expériences Box-Behnken (masse initiale d'indium dans les échantillons = 5,38 mg)	68
Tableau 3.10	Significativité des modèles mathématiques définis par le logiciel Expert Design 8,0 pour les réponses « lixiviation de l'indium » dans les écrans LCD (modèle quadratique)	69
Tableau 3.11	Significativité des paramètres pour les modèles mathématiques définis par le logiciel Design Expert 8,072	
Tableau 3.12	Solutions optimales suggérées par le logiciel Design Expert 8.0 pour la solubilisation de l'indium à partir des écrans LCD d'ordinateurs usagers	75
Tableau 3.13	Conditions optimales de lixiviation de l'indium à partir des écrans LCD déterminés par le logiciel Design Expert 8,0	76
Tableau 3.14	Concentrations des métaux dans le lixiviat obtenu dans les conditions optimales	78
Tableau 3.15	Coûts directs et coûts d'investissement liés au traitement par lixiviation acide de l'échantillon de verre ITO 80	

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1	Métaux présents et récupérables dans les DEEEs (Oguchi et al., 2011)	10
Figure 1.2	Production mondiale de l'indium (USGS, 2013).....	14
Figure 1.3	Structure d'un écran LCD (tiré et modifié de Zhang et al. (2017b)	16
Figure 2.1	Composantes principales d'un écran LCD d'ordinateurs avant déchiquetage (1) et après déchiquetage (2): a) Écran noir, b) Verre, c) Film polymère (crédits photo : Moutiy, 2018)	36
Figure 2.2	Schéma illustrant les étapes suivies lors les essais de récupération de l'indium: a) Essai comportant deux phases de lixiviation, b) Essai comportant une seule phase de lixiviation	45
Figure 3.1	Concentrations (mg/L) d'indium mesurées dans les lixiviats pour différentes teneurs en solides après 6 h de lixiviation (T = 80°C, vitesse d'agitation = 250 rpm, [H ₂ SO ₄] = 0,2 N, n = 3)	59
Figure 3.2	Effet de la concentration d'acide sulfurique (N) sur la solubilisation de l'indium (%) présent dans les écrans LCD (T = 80°C, vitesse d'agitation = 250 rpm, teneur en solides = 50% (p/v), n = 3)	62
Figure 3.3	Variation entre le rendement de l'indium mesuré à titre expérimental (actual) et celui prévu (predicted) par le modèle Design Expert 8,0 (modèle quadratique)	70
Figure 3.4	Surface de réponses de l'efficacité de solubilisation de l'indium en fonction de la concentration de l'acide et de la température (temps = 75 min)	74
Figure 3.5	Effet de la capacité de l'usine sur les coûts d'exploitation du procédé de solubilisation de l'indium à partir d'un échantillon de verre ITO	81

LISTE DES ÉQUATIONS

Équation 1.1	$\text{In}_2\text{O}_3 + 6 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{In}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O}$	20
Équation 1.2	$\text{SnO} + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{Sn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	20
Équation 1.3	$\text{SiO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_4\text{SiO}_4$	25
Équation 3.1	$\text{In}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{In}_2(\text{SO}_4)_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$	61
Équation 3.2	$Y_1 = 2,7432 + 1,8125 X_1 + 0,24875 X_2 + 1,6938 X_3 + 0,9475 X_1X_3 - 0,3096 (X_1)^2 + 0,5979 (X_3)^2$	73
Équation 3.3	$Y = -0,0824 + 0,0422 A + 0,0055 B - 12,5227 C + 0,2106 AC - 0,0003 A^2 + 26,5731 C^2$	73

ABRÉVIATIONS ET SYMBOLES

ACV	Analyse du cycle de vie
ANOVA	Analysis of variance
CFC	Chlorofluorocarbures
D2EPHA	Di-(2-éthylhexyl) phosphorique
DEEE	Déchets d'équipements électroniques et électriques
DEL	Diodes électroluminescentes
DPB	Déchets de piles et batteries
ETR	Éléments de terres rares
ICP - OES	Inductively coupled plasma - optical emission spectrometry
INRS-ETE	Institut national de la recherche scientifique – Centre Eau Terre et Environnement
ITO	Indium tin oxide
LCD	Liquid crystal display
LED	Light-emitting diodes
MDDELCC	Ministère du développement durable, de l'environnement et de la lutte contre les changements climatiques
PAF	Perte au feu
PC	Personal computer
PCB	Printed circuit board
PEFVU	Produits électroniques en fin de vie utile
PMMA	Polyméthacrylate de méthyle
POR	Potentiel d'oxydo-réduction
PVA	Patterned vertical alignment
TBP	Phosphate de tributyle
TCLP	Toxicity characteristic leaching procedure
USEPA	United States Environmental Protection Agency
USGS	United States Geological Survey

INTRODUCTION

L'Homme ne cesse de se développer en économisant son temps et son énergie pour satisfaire ses besoins quotidiens. Pour ce faire, les innovations technologiques ont pris une grande importance au quotidien et sont devenues cruciales non seulement pour garantir le confort, mais aussi pour sécuriser et préserver la vie. Parmi les technologies les plus utilisées, nous retrouvons celles qui proviennent du secteur électronique et électrique, dont les écrans (plasma, LED, LCD, etc.), qui sont d'une importance majeure pour atteindre différents objectifs et tâches. Ainsi, et vu que cette technologie est devenue indispensable, l'innovation dans ce secteur ne cesse de progresser à cause de la demande, des exigences des consommateurs et de la grande concurrence qui existe sur le marché.

Cependant, plus la production de ces technologies augmente, plus la demande en matière première augmente également et donc la quantité de déchets de ce type devient plus importante. Ceci amène à chercher des solutions concrètes afin de gérer ces déchets, voir les valoriser. L'indium (In), entre autres, est l'un des métaux les plus utilisés dans l'industrie électronique et électrique.

Notre recherche vise à étudier un procédé hydrométallurgique efficace, économique et environnemental et à développer et optimiser l'étape de la lixiviation afin de solubiliser l'indium à partir des écrans LCD, tout en valorisant et gérant une quantité importante de déchets qui pourraient représenter un danger pour la santé humaine et l'environnement à long terme.

Le premier chapitre de ce mémoire trace un portrait des connaissances actuelles en matière de récupération des éléments métalliques et, tout particulièrement, de l'indium à partir des écrans d'ordinateurs. Les hypothèses et objectifs de recherche sont aussi présentés à la fin de ce premier chapitre. Le deuxième chapitre décrit, pour sa part, la méthodologie utilisée au cours de cette étude. Le troisième chapitre regroupe l'ensemble des principaux résultats de ce projet de maîtrise. Finalement la dernière section vient présenter les conclusions et les recommandations associées à cette étude.

1 REVUE DE LITTÉRATURE

1.1 Contexte général

Le mode de vie actuel amène les humains à considérer les objets électroniques tels que les ordinateurs portables, les cellulaires et les tablettes comme des objets indispensables à leur vie quotidienne. L'importance de ces technologies de l'information dans leur vie, ainsi que leurs obsolescences contribuent aux volumes grandissants de déchets d'équipements électroniques et électriques (DEEEs) devant être gérés. De plus, la consommation importante de ces technologies entraîne une augmentation de la demande en métaux utilisés pour leur fabrication, incluant les métaux précieux (e.g. Au, Ag) et les métaux critiques (éléments de terres rares (ETR), cobalt, lithium, etc.), avec plus de 370 millions d'appareils électriques et électroniques vendus entre 1992 et 2007 (Lim & Schoenung, 2010). Parmi les métaux critiques les plus utilisés dans cette industrie, nous pouvons citer l'indium de symbole chimique « In » (Martinez *et al.*, 2005). À titre d'exemple, près de 80% de la quantité d'indium utilisée dans cette industrie est sous la forme d'oxyde d'indium et d'étain (ITO) (Park *et al.*, 2009), d'où 56% est destinée à la fabrication d'écrans plats (ITO pour écrans d'affichage à cristaux liquides (LCD), plasma, diode électroluminescentes (LED)), 10% pour le domaine de la soudure, 8% pour le photovoltaïque en couches minces, 6% pour les matériaux d'interface thermique, 5% pour les piles et batteries, 4% pour les alliages et composés, 3% pour les semi-conducteurs et LED et 8% pour les autres usages (BRGM, 2017). La caractéristique la plus importante de cet oxyde se trouve dans la combinaison de propriétés intéressantes en termes de conductivité électrique et de transparence optique.

La réserve naturelle mondiale estimée pour ce métal indispensable à la production d'écran LCD est de 2 600 t et la consommation annuelle était d'approximativement 230 t en 1999 (Takahashi *et al.*, 2009). Par conséquent, la réserve d'indium ne peut plus répondre aux besoins croissants des dernières années (Survey, 2013). De plus, selon l'USGS, en 2014, le prix de l'indium a augmenté de 26% par rapport à l'année précédente (Survey, 2014) du fait qu'on estime que la réserve d'indium dans la croûte terrestre sera épuisée d'ici 2020 (Silveira *et al.*, 2015) menant vers des pénuries et, par conséquent, une augmentation des prix. Il est donc nécessaire de trouver de nouvelles technologies permettant de récupérer ce métal présent dans de nombreuses sources secondaires. Parmi les sources secondaires qui sont très riches en indium, nous pouvons citer les déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEEs) qui sont produits en très grandes quantités à cause de leur utilisation excessive et de leur développement très rapide (obsolescence). De plus, ces déchets présentent une problématique liée à leur gestion sécuritaire et durable. Par conséquent, une filière de traitement favorisant la récupération de l'indium présent dans les écrans LCD serait une parfaite solution pour la gestion d'une proportion importante de ce type de déchets.

1.2 Généralités sur les DEEEs et modes de gestion actuels

1.2.1 Catégories de DEEEs

Un équipement électrique ou électronique (EEE) est défini comme étant un outil qui fonctionne grâce à un courant électrique ou à un champ électromagnétique (Alain Chollot *et al.*, 2005). Cet équipement n'est considéré comme déchet que lorsque:

- i. il est hors d'usage ou en panne et que le coût de réparation est très élevé;
- ii. un des éléments qui le compose est hors usage;
- iii. il fonctionne correctement, mais qu'il existe un modèle plus récent (Alain Chollot *et al.*, 2005).

Selon la classification usuelle, les DEEEs se divisent en 10 catégories décrites au Tableau 1.1. L'écran LCD a récemment occupé la majorité du marché de l'affichage en raison de son petit volume et de sa bonne qualité. Depuis 2010, plus de 200 M de téléviseurs LCD sont vendus en moyenne chaque année à travers le monde (Zhang *et al.*, 2015). Comme les données statistiques le montrent, les ventes enregistrées pour les tablettes et les ordinateurs portables sont similaires aux téléviseurs (Savvilotidou *et al.*, 2015). Considérant que le cycle de vie moyen des téléviseurs LCD est d'environ 3 - 5 ans et qu'il est encore plus court pour les ordinateurs et les téléphones mobiles, il n'est pas difficile de prévoir que les écrans LCD en fin de vie seront l'un des principaux DEEEs dans les prochaines années (Schmidt, 2005; Zhang *et al.*, 2015).

Tableau 1.1 Catégories de déchets électroniques et électriques selon la directive européenne/classification usuelle (adapté de l'Institut National de Recherche et de Sécurité, France, 2005)

Catégorie de DEEEs	Produit
Grands appareils ménagers	Réfrigérateur, congélateur, etc., (avec chlorofluorocarbures (CFC)) Lave-vaisselle, cuisinière, etc., (sans CFC)
Petits appareils ménagers	Aspirateur, grille-pain, etc.,
Équipements informatiques et de télécommunications	Ordinateur, imprimante, téléphone, etc.,
Matériel grand public	Téléviseur, poste de radio, etc.,
Matériel d'éclairage	Tube fluorescent, lampe à décharge
Outils électriques et électroniques (à l'exception de gros outils industriels fixes)	Fourreuse, scie, etc.,
Jouets, équipements de loisirs et de sport	Jeu vidéo, machine à sous, etc.,
Dispositifs médicaux (à l'exception de tous les produits implantés et infectés)	Ventilateur pulmonaire, équipement de radiologie, etc.,
Instruments de surveillance et de contrôle	Détecteur de fumée, Thermostat, etc.,
Distributeurs automatiques	Distributeur automatique de boissons, d'argent, etc.,

1.2.2 Modes de gestion actuels des DEEEs

Généralement, le processus de recyclage des DEEEs se fait en trois étapes principales: le démantèlement, la valorisation et le raffinage (Ashiq *et al.*, 2019). La phase de démantèlement est la première étape importante pour tous les types de déchets électroniques où les composantes dangereuses ou de valeur sont séparées manuellement. Cela se fait principalement à l'aide de marteaux et de tournevis pour démonter les composantes en différentes catégories en vue de leur récupération. Cette phase est ensuite suivie par le broyage mécanique des matériaux à travers une séparation magnétique. Finalement et après ce démantèlement physique ou mécanique, les procédés hydrométallurgiques, pyrométallurgiques, bio-hydrométallurgiques et/ou mixtes sont utilisés pour récupérer certains métaux utiles présents dans ces DEEEs, tel que l'indium.

En Inde, E-Parisaraa est la première entreprise de gestion des déchets électroniques autorisée par le gouvernement indien, elle a commencé ses activités en septembre 2005 (Herat & Panikkar, 2019). L'entreprise est engagée dans la manipulation, le recyclage et la réutilisation des DEEEs avec un processus respectueux de l'environnement. Son but est de réduire l'accumulation d'équipements électroniques et électriques usagés mis au rebut qui, pour la plupart, finissent dans des décharges ou sont partiellement recyclés dans des conditions insalubres, nuisant à l'environnement. L'objectif d'E-Parisaraa est de créer une opportunité de réutiliser les déchets dans des matières premières socialement et industriellement bénéfiques, telles que les métaux précieux, les plastiques et le verre en utilisant des technologies simples, rentables, locales, respectueuses de l'environnement et adaptées aux conditions indiennes. L'entreprise qui a débuté à

Bangalore a maintenant installé des installations de collecte et de démantèlement à Delhi, Mumbai, Chennai et Kolkata.

La Chine est parmi les plus grands pays producteurs de produits électroniques et l'une des économies émergentes du monde. Ce pays produit, consomme et exporte d'énormes quantités de produits d'équipements électriques et électroniques (Wang *et al.*, 2013a). Une masse de 7,2 Mt de DEEEs a été produite en 2016 en Chine, une quantité qui devrait atteindre 15,5 Mt d'ici 2020 (Awasthi & Li, 2017). Ce pays possède 109 entreprises de recyclage où 133 millions de DEEEs sont recyclées par année (Awasthi & Li, 2017). Selon Zeng *et al.* (2017), le volume total de DEEE démantelé a atteint environ 70,45 M d'unités en 2014, avec un taux de recyclage de 35%. Li J *et al.* (2009) ont suggéré que la solution optimale est d'adopter les meilleures technologies disponibles et les meilleures pratiques environnementales. Ils se concentrent sur la réduction du volume des déchets électroniques, puis sur leur réutilisation et leur recyclage standard. Ils ont exploré l'approche de recyclage éco-efficace, comme les fonderies pyrométallurgiques formelles, les sites d'enfouissement normalisés de déchets dangereux et les usines d'incinération.

Au Canada, il existe des programmes spécifiques pour chaque province pour la collecte des déchets de type électrique et électronique. Grâce à ces programmes, 1 566 sites de collecte de DEEEs ont été construits, où 45 685 t de déchets de ce type ont été recueillis en 2018 (électroniques, 2018). Dans la province de Québec, il existe un programme nommé programme de recyclage des produits électroniques en fin de vie utile (PEFVU) lancé par l'association pour le recyclage des produits électroniques (ARPE – Québec) en 2004. Ce programme a pour mission de récolter tous les DEEEs en fin de vie et de les revaloriser de manière sécuritaire, sûre et écologique. Selon Dominique Lévesque,

directrice générale de l'ARPE – Québec (association de recyclage des produits électroniques), il existe près de 1 000 points de dépôt officiels des DEEEs dans la province de Québec en 2018 (électroniques, 2018). Grâce aux efforts de cette association, près de 21 387 t de DEEEs ont été recueillies en 2018, dont 1 927 t ont été destinées pour le ré-emploi et 19 460 t ont été destinées pour le recyclage (électroniques, 2018).

1.2.3 Métaux d'intérêt présents dans les DEEEs

En se basant sur une étude réalisée par Oguchi *et al.* (2011), il existe au moins 54 métaux qui sont présents et récupérables dans les DEEEs. Ces métaux sont présentés à la Figure 1.1.

1.2.4 Métaux d'intérêt présents dans les écrans LCD

Les métaux présentés au Tableau 1.2 ont été mesurés dans des échantillons dont la taille des particules est inférieure à 0,25 mm. Les auteurs ont utilisé différentes techniques d'analyse afin de solubiliser les métaux présents dans les écrans LCD et de déterminer leurs concentrations (en pourcentage % ou en mg/kg). Parmi ces techniques d'analyse, nous pouvons citer l'analyse par fluorescence X, qui a été utilisée dans les études de Silveira *et al.* (2015) et Hong *et al.* (2010) présentées au Tableau 1.2. La spectrométrie d'émission optique avec plasma à couplage inductif (ICP - OES) est une autre technique d'analyse utilisée pour quantifier les métaux présents après digestion ou fusion d'échantillons solides, tel que mentionné par Yang *et al.* (2016) (Tableau 1.2).

Tableau 1.2 Composition élémentaire des écrans LCD

Élément	Teneur (%)		
	Hong <i>et al.</i> (2010)	Silveira <i>et al.</i> (2015)	Yang <i>et al.</i> (2016)
Al	14,4	9,27	1,03
As	0,90	ND	ND
Ba	0,85	2,65	ND
Ca	9,58	19,4	ND
Co	ND	ND	0,002
Cr	0,01	ND	ND
Cu	0,02	ND	0,37
Eu	ND	ND	0,03
Fe	0,34	ND	2,20
In	0,06	0,61	0,03
K	0,34	ND	ND
Mo	ND	ND	0,01
Nd	ND	ND	0,02
Ni	ND	ND	0,04
S	ND	1,34	ND
Sb	ND	0,67	ND
Si	69,8	35,7	ND
Sn	ND	1,10	0,07
Sr	0,01	26,1	ND
Ti	0,13	ND	ND
Y	ND	ND	0,32
Zn	0,18	ND	0,37
Autres	ND	3,17	ND

ND: Éléments non mesurés par les auteurs.

1.3 Indium

1.3.1 Chimie de l'indium

L'indium est un métal de couleur gris-blanc argenté qui est souvent associé à des matériaux contenant du zinc, tels que des solutions solides dans la sphalérite et la marmatite (Li *et al.*, 2009). Il s'agit donc d'un sous-produit important des opérations d'extraction du zinc métallique (Alfantazi & Moskalyk, 2003; Zhang *et al.*, 2009). La chimie de ce métal est similaire à celle de l'aluminium et du gallium. L'indium est doté d'une température de fusion basse (156,6°C) et une température d'ébullition assez élevée (2 080°C). Sa forme la plus utilisée est l'ITO (Indium Tin Oxide) (90% indium et 10% étain). En termes de santé, l'indium ne représente pas un danger pour l'homme (BRGM, 2017).

L'indium est un métal appartenant à la famille des métaux pauvres (Martinez *et al.*, 2005). L'utilisation majeure de ce métal (80%) est dans la fabrication d'appareils électroniques, plus précisément dans les écrans LCD. En effet, ce métal permet d'allier facilement transparence et conductivité, propriétés nécessaires dans la couche conductrice des écrans (couche transparente conductrice se trouvant dans le verre LCD) (UNEP & UNU, 2009).

1.3.2 Production de l'indium

En 2003, la réserve mondiale d'indium était estimée à 16 000 t (Alfantazi & Moskalyk, 2003). La concentration de cet élément dans la croûte terrestre est faible, soit entre 50 et 200 ppb seulement (Alfantazi & Moskalyk, 2003). À titre d'exemple, les ressources

mondiales en indium ne représentent qu'un sixième de celles de l'or (He *et al.*, 2014). L'indium n'est pas extrait sous forme de minerais en soi, il est généralement un sous-produit de l'exploitation du zinc et du plomb. La sphalérite et la chalcopryrite sont deux sources répandues de minerais où l'indium est présent comme impureté à des concentrations comprises entre 10 et 20 mg/kg (Gupta *et al.*, 2007; Takahashi *et al.*, 2009). La Chine est le principal producteur d'indium, suivie par la Corée, le Japon et le Canada (Figure 1.2). Au cours des dernières années, la Chine a fourni plus de la moitié de la consommation mondiale d'indium (Alfantazi & Moskalyk, 2003). À présent, cet élément est en raréfaction à cause de la demande excessive des objets d'équipements électroniques et électriques, il est également catégorisé comme une ressource essentielle par la Commission européenne.

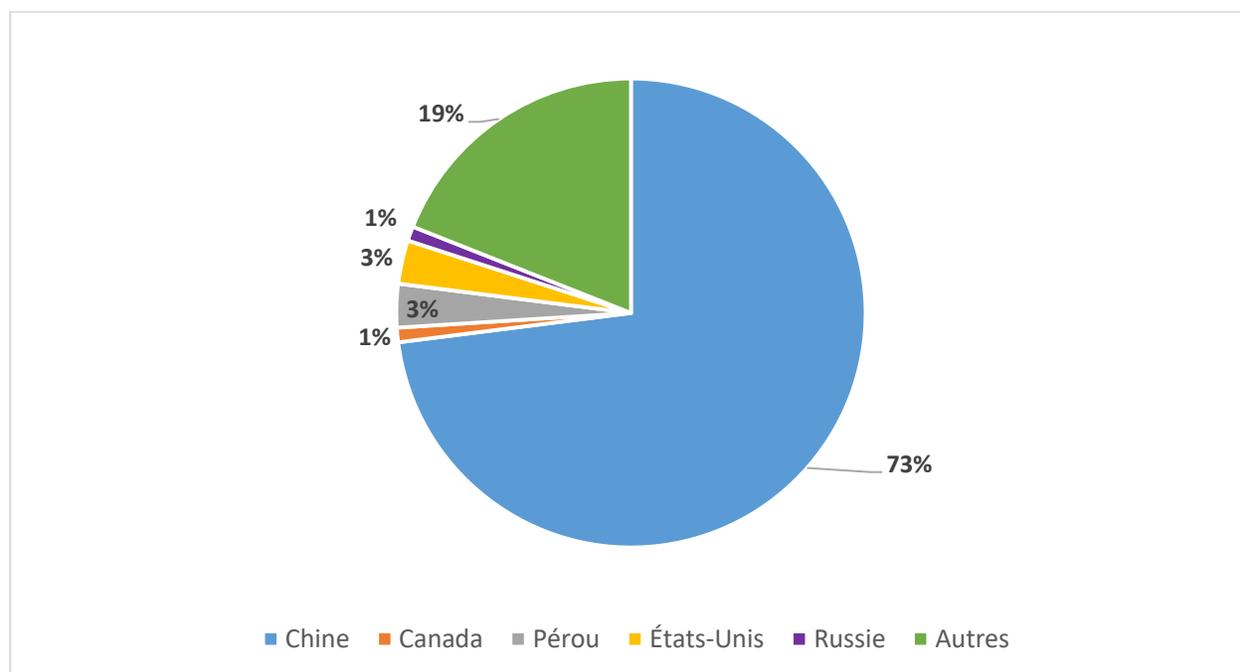


Figure 1.2 Production mondiale de l'indium (USGS, 2013)

Les DEEEs constituent l'une des sources secondaires les plus prometteuses d'indium et ont fait l'objet d'études approfondies, car près de 70% des ITO sont détruits lors du processus de pulvérisation magnétron (Ardente *et al.*, 2014). Une autre source secondaire potentielle pour la récupération de l'indium est les déchets de gravure, mais ils sont également déjà recyclés (Li *et al.*, 2009). Étant donné que des millions d'appareils électroniques LCD ont été produits et vendus ces dernières années, ces déchets représentent une source prometteuse pour la production d'indium (Lim & Schoenung, 2010). Cependant, les panneaux LCD ne sont pas encore recyclés et l'indium contenu dans ces déchets n'est pas récupéré, ni valorisé. Par conséquent, il est nécessaire de développer des technologies pour recycler l'indium présent dans les déchets LCD.

La **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** montre la composition d'un écran LCD d'ordinateur, cet écran comporte trois composantes principales qui sont: la partie des films polymère, la partie noire et la partie du verre. L'ITO se concentre principalement dans la partie noire, ce qui la rend une meilleure cible pour extraire l'indium.

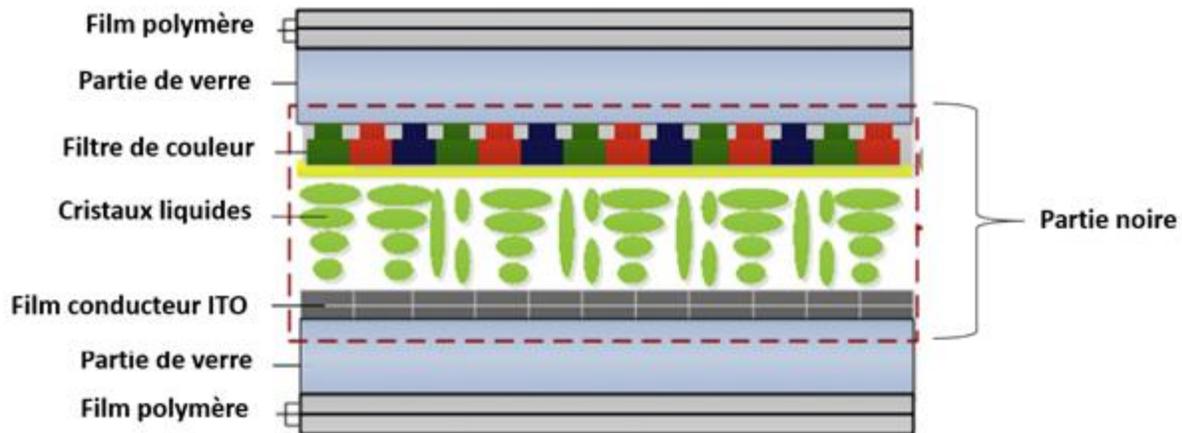


Figure 1.3 Structure d'un écran LCD (tiré et modifié de Zhang et al. (2017b))

1.4 Procédés thermique ou biologique de recyclage de l'indium présent dans les écrans LCD

Actuellement, trois différents types de procédé ont été proposés pour récupérer l'indium à partir des écrans LCD d'ordinateurs: les procédés pyrométallurgiques, la biolixiviation et les procédés hydrométallurgiques. Dans cette section, les procédés thermiques et biologiques seront présentés, tandis que les procédés hydrométallurgiques seront approfondis à la section 1.5.

1.4.1 Procédés pyrométallurgiques

Les procédés pyrométallurgiques sont peu utilisés afin de récupérer l'indium des écrans LCD, car ils nécessitent un chauffage à très haute température. Une des études ayant utilisé un procédé pyrométallurgique dans la littérature est celle de He *et al.* (2014). Leur procédé comporte une phase de prétraitement des écrans, soit un démantèlement à la

main des panneaux LCD à partir d'ordinateurs mis au rebut, suivi par un autre démantèlement manuel des films de polymère et du TAC (Triacétyl Cellulose) de ces panneaux, puis d'une étape de dissolution du cristal liquide entre deux verres par l'acétone (C_3H_6O). Les panneaux de verre restants ont été écrasés et tamisés à moins de 0,3 mm, une poudre de carbone (0,8 mm, teneur en carbone > 80%) a été préparée comme réducteur. Après ce prétraitement, l'échantillon a été placé dans un réacteur à tube en quartz (dimensions du réacteur: $\varnothing 35$ mm \times 900 mm), ensuite l'échantillon a été placé dans un four à résistance électrique tubulaire (dimensions de la chambre $\varnothing 40$ mm \times 600 mm), des températures entre 800 et 1 000 °C ont été étudiées lors de cette étape. L'évacuation du système a été effectuée par une pompe à vide d'une puissance de 0,25 KW. À la fin, l'échantillon a été refroidi à température ambiante sous atmosphère de vide et caractérisé avant et après l'expérience. Le taux de solubilisation de l'indium a augmenté fortement avec l'augmentation de la température à moins de 900 °C (de 30% à 98% en poids) et une valeur de plateau (100% en poids) est atteinte à plus de 900 °C.

Dans l'étude de Itoh and Maruyama (2011), un nouveau procédé pyrométallurgique a été développé dans le but de récupérer l'indium et l'étain des écrans LCD. Ce procédé se fait en deux étapes de réaction. La première étape consiste à réduire l'ITO en alliage In-Sn avec le monoxyde de carbone (CO) à faible température. Dans cette phase, 70% en volume de CO, 750 °C et 90 min sont les meilleurs paramètres pour la réduction de l'ITO avec du CO en alliage In-Sn. Dans la deuxième étape du procédé, l'indium de l'alliage In-Sn se vaporise préférentiellement à haute température en raison de la différence entre la pression de vapeur de l'indium et celle de l'étain, la température dans cette phase doit être supérieure à 1100 °C pour que l'indium sous vide se vaporise rapidement.

Une autre étude de Takahashi *et al.* (2009) a consisté à vaporiser l'indium présent dans les écrans LCD de téléphones cellulaires en combinant le traitement à l'acide chlorhydrique (HCl) avec un processus de chauffage effectué à une température relativement basse. Dans cette étude, un échantillon d'ITO pur a été utilisé pour étudier l'effet de la température de chauffage sur le taux de vaporisation de l'indium. Lorsque l'échantillon d'ITO est chauffé à 400 °C pendant 90 min sous atmosphère d'azote, le taux de vaporisation du chlorure d'indium atteint 86,5%, alors que lorsque l'échantillon d'ITO est chauffé à 700 °C pendant 90 min, le taux de vaporisation du composé d'indium induit par le chlorure est de 96,2%. Aussi, des essais ont été réalisés pour étudier les effets de la taille des particules de l'échantillon analysé, de la température de chauffage et du temps de chauffage sur le taux de vaporisation de l'indium. Les résultats expérimentaux ont indiqué que le taux de lixiviation de l'indium est plus important lorsque la taille des particules est réduite à moins de 75 µm. Le taux de vaporisation de l'indium provenant des écrans LCD broyés est élevé lorsque le processus de chauffage est effectué dans une atmosphère d'azote. De plus, le taux de vaporisation de l'indium a varié entre 82,3 et 86,6% lorsque l'échantillon a été chauffé pendant 90 min dans une atmosphère d'azote à une température de 400 °C ou plus.

Les procédés pyrométallurgiques ont démontré qu'ils sont efficaces au niveau de la solubilisation de l'indium mais, d'un point de vue économique, ils restent très coûteux puisqu'ils nécessitent une consommation énergétique très élevée.

1.4.2 Biolixiviation

Une seule étude a été effectuée jusqu'à présent concernant l'extraction de l'indium des écrans LCD par voie biologique (procédé de biolixiviation). Il s'agit d'une étude récente

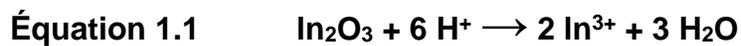
de Jowkar et al. (2018) dans laquelle la biolixiviation a été effectuée par la bactérie *Acidithiobacillus thiooxidans*. Ces bactéries ont été cultivées dans un milieu minéral ajusté à pH 2 placé dans des fioles d'ermeneyer agitées avec un apport de soufre élémentaire (5 g/L) pour assurer leur croissance. Il a été démontré que ces bactéries peuvent s'adapter jusqu'à une densité de pulpe de 4% (p/v) d'écrans broyés. Après cette phase d'adaptation, l'extraction de l'indium par ces bactéries a été optimisée par une méthodologie de surface de réponses avec un modèle statistique de type plan central composite (CCD). Les conditions optimales obtenues par ce modèle sont les suivantes: un pH initial = 2,6, une densité de pulpe de 1,6%, un temps de contact de 15 jours et une teneur initiale en soufre de 8,6 g/L. L'efficacité de solubilisation dans ces conditions a atteint 100% pour l'indium. Ce procédé a prouvé qu'il est efficace au niveau de la solubilisation de l'indium, mais il nécessite un temps de culture des microorganismes trop long (15 jours) pour une application industrielle.

1.5 Procédés hydrométallurgiques de recyclage de l'indium présent dans les écrans LCD

Les procédés hydrométallurgiques permettant la solubilisation de l'indium utilisent généralement la lixiviation, un procédé chimique qui a pour principe l'utilisation de différents acides afin de solubiliser les métaux présents dans la source visée. Les procédés de production d'indium à partir de minerais comprenant une lixiviation acide, une extraction par solvant, ainsi qu'un raffinage électrolytique permettant de produire de l'indium de haute pureté sont bien connus. Cependant, le développement de méthodes

de recyclage de l'indium à partir de matériaux secondaires devient de plus en plus important pour combattre l'épuisement des ressources naturelles.

Les conditions acides permettent de solubiliser les oxydes d'indium et, partiellement, les oxydes d'étain présents dans les déchets d'écrans à base d'ITO. Les principales réactions chimiques peuvent être résumées ainsi (Zhang *et al.*, 2015) :



1.5.1 Prétraitement des écrans LCD pour l'extraction de l'indium

Pour le recyclage des métaux à partir de déchets électroniques, une étape de prétraitement mécanique est généralement nécessaire afin de permettre à la fois la pré-concentration de l'indium et la récupération d'une fraction de verre pur pouvant être recyclée. Les différentes composantes et dispositifs peuvent être sélectivement démantelés et séparés en diverses fractions telles que les métaux (fer, cuivre, aluminium, magnésium, indium, etc.), plastiques, céramiques, papiers, bois et appareils tels que les condensateurs, batteries, tubes, écrans LCD et cartes de circuits imprimés (PCB) (Antrekowitsch *et al.*, 2006). Ces différentes composantes peuvent être réutilisées ou dirigées vers un processus de recyclage. Le processus de démantèlement permet également l'élimination des composantes dangereuses et la pré-concentration des métaux, ce qui augmente le potentiel économique du recyclage de ces déchets (Cui &

Forssberg, 2003). Suite au tri et à l'enlèvement des parties ne contenant pas d'éléments d'intérêt, les composantes métalliques sont soumises à une réduction de taille avant les processus de solubilisation et de récupération des métaux. Les broyeurs sont largement utilisés pour fragmenter, broyer, déchirer ou déchiqueter les déchets (Dalrymple *et al.*, 2007). L'ampleur de la réduction de la taille des particules dépend du processus de récupération sélectionné. En effet, un matériau relativement grossier peut facilement être soumis à un procédé pyrométallurgique, tandis que des particules plus fines sont nécessaires pour une récupération efficace des métaux par séparation physique, suivie d'un processus hydrométallurgique (Li *et al.*, 2009). À cet égard, Zhang Shunli and Forssberg. (1997) ont signalé que la libération presque complète du cuivre à partir des ordinateurs personnel (PC) et de déchets de circuits imprimés (PCB) peut être atteinte pour une taille de particules < 2 mm. Dans une étude réalisée par Dodbiba *et al.* (2012), deux méthodes différentes de libération, soit le broyage conventionnel et la désintégration électrique ont été testées et évaluées dans le contexte de l'analyse du cycle de vie (ACV). En d'autres termes, les méthodes ont été comparées afin de trouver celle qui assure la plus grande récupération de l'indium, ainsi que l'impact environnemental le plus faible. L'une des principales conclusions de cette étude était que la désintégration électrique était la méthode de libération la plus efficace, puisqu'elle libérait complètement l'indium présent, permettant une récupération de 969 mg In/kg d'écran LCD.

Généralement, un DEEE contient une variété de matériaux avec différentes propriétés physiques (gravité spécifique, susceptibilité magnétique, conductivité, etc.), qui peuvent facilement être exploitées pour séparer les métaux des composants non métalliques (Cui & Forssberg, 2003). À cet égard, l'application de diverses méthodes de séparation, telles

que la séparation par gravité (Galbraith & Devereux, 2002), la séparation magnétique (Zhang *et al.*, 1999), la séparation électrostatique (Zhao *et al.*, 2003), les courants de Foucault (Li *et al.*, 2017) et la classification de l'air par taille (Zhao *et al.*, 2003) ont été démontrées efficaces pour la pré-concentration des métaux provenant des DEEEs.

Dans l'étude de Lee *et al.* (2013), le processus de prétraitement des écrans LCD en vue d'une lixiviation en présence d'HCl 40% comprenait les étapes suivantes:

- Séparation manuelle des écrans LCD (métal, plastique, polyméthacrylate de méthyle (PMMA));
- Retrait du PVA (patterned vertical alignment) des écrans LCD par un choc thermique;
- Enlèvement de cristaux liquides du verre ITO;
- Broyage à billes à haute énergie pour avoir un échantillon bien homogénéisé qui facilitera et améliorera la phase d'extraction;
- Obtention d'une poudre de verre ITO qui contient une grande quantité d'indium.

1.5.2 Solubilisation de l'indium présent dans les écrans LCD d'ordinateurs usagers

Pour les écrans LCD, les acides les plus utilisés pour la lixiviation des métaux comme l'indium (In) et l'yttrium (Y) sont des acides inorganiques, tels que l'acide chlorhydrique (HCl), l'acide sulfurique (H₂SO₄) et l'acide nitrique (HNO₃). Cette solubilisation peut s'effectuer soit avec un de ces acides ou bien par une combinaison de ceux-ci. Généralement, l'acide sulfurique est l'acide le plus utilisé dans les procédés de lixiviation pour la solubilisation des éléments inorganiques et selon Sato (1992), l'extraction de l'indium s'effectue par trois principaux acides qui sont l'acide nitrique (HNO₃), l'acide sulfurique (H₂SO₄) et l'acide chlorhydrique (HCl) dans l'ordre suivant: HNO₃ > H₂SO₄ > HCl pour des concentrations d'acides inférieures à 2 M. À des concentrations plus élevées, l'ordre serait renversé (HCl > H₂SO₄ > HNO₃). Le Tableau 1.3 résume les principaux résultats obtenus concernant la solubilisation de l'indium en utilisant ces acides.

1.5.2.1 HCl et HNO₃

Swain *et al.* (2016) ont montré une augmentation de la solubilisation de l'indium avec une hausse de la concentration de HCl de 1 à 6 M. Lors de cette étude, les effets de la densité de pulpe (100 à 600 g/L), de la température (25 à 100°C) et de l'ajout de H₂O₂ (0 à 10% v/v) ont été évalués. Un rendement optimal de solubilisation de l'indium a été atteint après 2 h de lixiviation avec HCl (5 M) et H₂O₂ (10% v/v), à une température de 75°C et une densité de pulpe de 500 g/L.

Tableau 1.3 Acides utilisés avec les meilleures conditions de lixiviation pour la solubilisation de l'indium à partir des écrans LCD

Acide	Concentration (M)	Température (°C)	Temps (h)	Densité de pulpe (g/L)	Efficacité de solubilisation (%)	Références
HCl	5	75	2	500	ND	Swain <i>et al.</i> (2016)
HCl	3	ambiante	24	2 à 50	>90	Fontana <i>et al.</i> (2015)
HCl (40%)	ND	ambiante	0,5	ND	86	Kang <i>et al.</i> (2011)
HCl	1	80 ± 2	24	ND	ND	Yang <i>et al.</i> (2016)
H ₂ SO ₄	1	90	1	20	96,4	Silveira <i>et al.</i> (2015)
H ₂ SO ₄	1	20	24	ND	ND	Yang <i>et al.</i> (2013)
H ₂ SO ₄	0,6	66	0,7	ND	≈ 100	Wang <i>et al.</i> (2013b)
H ₂ SO ₄	0,75	80	3	100	100	Ferella <i>et al.</i> (2017)

ND: Éléments non mesurés par les auteurs.

De leur côté, Fontana *et al.* (2015) ont comparé la solubilisation de l'indium en présence de solutions de H₂SO₄, HCl et HNO₃ à 6 N, mais avec des densités de pulpe faibles de 2 à 50 g/L et à température ambiante. Les meilleurs rendements de solubilisation (> 90%) ont été obtenus avec l'HCl après 24 h de traitement.

Dans l'étude de Kang *et al.* (2011), il a été démontré qu'une solution d'HCl (40%) est plus efficace pour solubiliser les métaux présents dans les écrans LCD que les autres acides inorganiques utilisés, qui sont l'acide sulfurique (H₂SO₄) et l'acide nitrique (HNO₃). Les écrans LCD ont préalablement été broyés pendant 10 min et la taille des particules

obtenues était de 15 μm . Le temps de rétention optimal a été identifié à 30 min. Dans cette expérience, l'effet de la température n'a pas été considéré, les essais ont donc été réalisés à température ambiante. Le pourcentage de récupération de l'indium obtenu au cours de ces essais est de 86%.

Selon l'étude de Yang *et al.* (2016), il a été démontré que l'HCl est plus efficace que l'acide nitrique pour solubiliser l'indium et l'yttrium présents dans les écrans LCD. Dans cette étude, les auteurs ont mis en évidence que la lixiviation avec HNO_3 prenait beaucoup de temps pour atteindre la phase d'équilibre (3 jours), alors qu'avec le HCl, la lixiviation s'équilibrait plus rapidement (24 h). De plus, ces auteurs ont démontré qu'en présence de HNO_3 , la lixiviation était plus rapide pour l'Al, le Ni, le Zn et le Fe, alors qu'elle était plus lente avec l'indium et l'yttrium. Selon cette étude, la concentration idéale d'HCl pour la solubilisation des éléments d'intérêt présents dans les écrans LCD est de 1 M à une température de $80 \pm 2^\circ\text{C}$. À part la consommation d'énergie élevée, le principal inconvénient lié à la lixiviation à température élevée est la solubilité accrue d'autres métaux indésirables, tels que la silice (Équation 1.3), créant des problèmes lors des processus de purification de l'effluent par extraction par solvant.



D'autres études ont également démontré d'excellents rendements de solubilisation de l'indium en présence de concentrations élevées de HCl ($> 5 \text{ M}$) (Lee *et al.*, 2013; Li *et al.*,

2009). Le coût relativement élevé de HCl par rapport à H₂SO₄ et les concentrations élevées de l'acide sont toutefois des obstacles majeurs pour une application industrielle.

1.5.2.2 H₂SO₄

Silveira *et al.* (2015) ont démontré que 96,4% de l'indium présent dans la poudre d'écrans LCD (< 212 µm) peut être solubilisé en 1 h en utilisant H₂SO₄ (1 M) à 90°C et une densité de pulpe de 20 g/L. L'influence de plusieurs paramètres a été étudiée lors de cette recherche dont la concentration de H₂SO₄ (0,1 à 1,0 M), la densité de pulpe (10 à 100 g/L), la température (30 à 90°C) et le temps de réaction (0,5 à 12 h). Ce résultat est appuyé par une étude réalisée par Virolainen *et al.* (2011) qui ont confirmé qu'une concentration en H₂SO₄ de 1 M est optimale pour ce type de lixiviation. La durée de lixiviation dans cette étude était de 24 h. Pour des concentrations en H₂SO₄ supérieures à 1 M, aucune amélioration des rendements de solubilisation de l'indium n'a été observée (Yang *et al.*, 2013). C'est pour cette raison que les auteurs n'ont pas fait d'essais avec des concentrations plus importantes. Des essais additionnels ont été réalisés afin d'identifier le meilleur ratio solide/liquide. Les résultats ont montré que des ratios de 1/50 et 1/100 sont les plus favorables, avec une solubilisation de 630 et 617 ppm d'indium, respectivement. Cependant, les auteurs ont fixé ce ratio à 1/50 puisqu'avec ce ratio, il n'y a pas d'utilisation excessive de produits chimiques, réduisant ainsi les coûts de traitement. Par la suite, des tests ont montré que la température a un effet sur la lixiviation de l'indium. En effet, plus la température est augmentée, plus l'extraction de l'indium devient plus importante. Par conséquent, pour cette étude, une température de 90°C a été sélectionnée (Yang *et al.*, 2013).

Wang *et al.* (2013b) ont, pour leur part, optimisé la solubilisation de l'indium en présence d'acide sulfurique à l'aide d'un plan d'expériences basé sur un plan central composite. Ils ont proposé un procédé de lixiviation utilisant une concentration d'acide sulfurique de 1,2 N avec un temps de réaction de 42 min et une température de 66°C, l'efficacité de lixiviation avec ces paramètres a été proche de 100%.

Ferella *et al.* (2017) ont obtenu 100% de solubilisation de l'indium pour une lixiviation de 3 h en utilisant une solution de H₂SO₄ (0,75 M) et de H₂O₂ (10% v/v) à une température de 80°C, avec une densité de pulpe de 100 g/L.

L'utilisation de stratégies opératoires particulières pour accroître la performance des procédés de lixiviation à l'acide a également été proposée dans différentes études. Par exemple, Rocchetti *et al.* (2015) ont montré l'intérêt d'utiliser un procédé de lixiviation à contre-courant comprenant six étapes de 10 min de mise en solution de l'indium et ce, en présence de H₂SO₄ (2 M) à une température de 80°C. De même, l'application d'ultrasons pour rehausser la solubilisation de l'indium en présence d'acide a été testée avec succès par divers auteurs (Souada *et al.*, 2018; Zhang *et al.*, 2017a).

1.5.3 Procédés de récupération de l'indium solubilisé

1.5.3.1 Précipitation chimique

Selon Silveira *et al.* (2015), la précipitation est un moyen généralement très efficace pour la récupération des métaux à partir d'une solution issue d'un procédé de lixiviation réalisé en présence d'un ou plusieurs acides inorganiques. Pour confirmer cela, l'hydroxyde d'ammonium (NH₄OH) a été choisi pour cette phase. La précipitation de l'indium a

commencé à partir d'un pH de 3,3 mais le meilleur résultat de récupération de ce métal a été atteint à un pH de 7,4, avec un pourcentage de récupération de 99,8% de l'indium présent dans l'effluent.

1.5.3.2 Extraction par solvant

L'extraction par solvant est souvent utilisée pour la libération et la séparation de l'indium de différentes solutions qui contiennent ce métal. Les agents d'extraction utilisés pour ce faire sont l'acide di-(2-éthylhexyl)phosphorique (D2EHPA) (Yang *et al.*, 2013), le D2EHPA avec du phosphate de tributyle (TBP) (Virolainen *et al.*, 2011), l'acide 2-éthylhexyl-2-éthylhexylphosphonique (PC88A) (Gupta *et al.*, 2007; Kang *et al.*, 2011), le CYANEX 272 (Gupta *et al.*, 2007), le CYANEX 923 (Gupta *et al.*, 2004), l'acide sec-octylphénoxyacétique (CA12) et l'amine primaire (N1923) (Ma *et al.*, 2011). Les agents d'extraction les plus populaires pour extraire l'indium sont les agents organophosphorés. Ces agents ont des capacités de charge élevée pour l'indium et aussi une bonne sélectivité pour ce métal par rapport aux autres ions métalliques. Sato (1992) a constaté que l'extraction de l'indium est meilleure avec le D2EHPA qu'avec le PC88A. Pour l'extraction par solvant, plusieurs paramètres sont pris en considération tels que le pH de solution de lixiviation, le ratio solide/liquide, le volume de solvant ajouté, le temps de contact et la présence d'autres ions. Le **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**4 montre les solvants utilisés pour l'extraction de l'indium à partir des écrans LCD.

Tableau 1.4 Solvants utilisés et leurs concentrations pour l'extraction de l'indium à partir des écrans LCD

Concentration du lixiviat initial (mg/L)	Solvant	Récupération d'In (%)	Références
229,6	D2EHPA 0,25M	98	Yang <i>et al.</i> (2014)
700	TBP 1M	99	Virolainen <i>et al.</i> (2011)
700	TBP 0,8M + D2EPA 0,2M	99	Virolainen <i>et al.</i> (2011)
5741	PC88A 1M	> 97	Kang <i>et al.</i> (2011)
12	CYANEX 272 0,5M	95 ± 2	Gupta <i>et al.</i> (2007)
115	CYANEX 923 0,2M	99	Gupta <i>et al.</i> (2004)
115	CA 12 + N1923 0,05 M		Ma <i>et al.</i> (2011)

1.5.3.3 Échange ionique

L'utilisation de résines échangeuses d'ions est également une option envisageable pour la récupération et la purification de l'indium. Les résines comprenant des groupements fonctionnels acide iminodiacétique, telle que la résine Lewatit TP207, se sont révélées performantes à cet effet (Lee & Lee, 2016). La récupération de l'indium est également possible sur des résines macroporeuses de polystyrène-divinylbenzène avec différents groupements, tels que des fonctions d'acide (aminométhyl) phosphonique (Lewatit TP260), d'acide iminodiacétique (Lewatit TP208) ou de N-méthylglucamine (Amberlite IRA743) (Assefi *et al.*, 2018). Il est également possible d'employer des résines imprégnées de solvant (UCSIRs) ou des résines imprégnées de solvant modifié (MSIRs), tels que le EHEHPA (Yuan *et al.*, 2010) ou l'acide sec-octylphenoxy acétique (Li *et al.*, 2012). Une autre voie consiste en la séparation de l'indium par des résines d'échanges

cationiques ou d'autres supports solides (mousse de polyuréthane, polymères synthétiques, charbons activés, gels de silice, etc.) contenant des groupements fonctionnels à base de calix[6]arene (Adhikari *et al.*, 2012a). Le **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**5 présente des résines utilisées pour l'extraction de l'indium à partir des écrans LCD.

Tableau 1.5 Résines utilisées pour l'extraction de l'indium à partir des écrans LCD

[In] (mg/L)	Résines	Récupération (%)	Références
100	Lewatit TP207	99	Lee and Lee (2016)
30	Lewatit TP 208 + Lewatit TP 260 + Amberlite IRA 743	99	Assefi <i>et al.</i> (2018)
40	UCSIRs	98,9	Yuan <i>et al.</i> (2010)
60	MSIRs		Li <i>et al.</i> (2012)
830	Calix[6]arene	99	Adhikari <i>et al.</i> (2012a)

1.6 Hypothèses de recherche

L'hypothèse de ce projet de recherche est qu'il est possible de développer un procédé de traitement hydrométallurgique efficace et économiquement viable permettant de solubiliser l'indium présent dans les écrans LCD. Étant principalement présent dans la partie noire des écrans, l'indium pourrait être efficacement pré-concentrer à l'aide d'étapes de broyage/tamissage adaptées.

La solubilisation de l'indium est fortement influencée par la concentration en acide ainsi que le ratio solide/liquide et la température de lixiviation. L'optimisation de ces conditions opératoires (e.g. ratio solide/liquide, température, nature et agent de lixiviation) permettra de maximiser l'extraction de l'indium et de réduire le coût d'opération.

1.7 Objectifs du projet de recherche

L'objectif de ce projet de recherche est de mettre au point un procédé hydrométallurgique efficace et économiquement viable visant à extraire l'indium présent dans les écrans LCD usagés.

Les sous-objectifs de ce projet de recherche se définissent comme suit:

- Déterminer les principaux éléments présents dans les écrans LCD;
- Identifier une filière de prétraitement des écrans LCD afin d'améliorer le potentiel d'extraction de l'indium;
- Optimiser les conditions opératoires de la phase de lixiviation chimique (concentration d'agent de lixiviation, température de lixiviation, temps de lixiviation);
- Effectuer une étude technico-économique du protocole de lixiviation optimal.

1.8 Originalité de l'étude

L'augmentation de l'utilisation des appareils de type électrique et électronique a causé une croissance remarquable au niveau des déchets de ce type (parmi lesquels figurent les écrans LCD), ce qui a poussé l'Homme à réfléchir à des solutions afin de gérer cette quantité importante de déchets, tout en limitant leurs impacts négatifs au niveau de la santé humaine et de l'environnement. Des procédés de valorisation d'une partie de ces déchets ont été développés pour permettre la récupération de certaines matières premières importantes telles que l'indium.

Les particules des sous-échantillons utilisés dans les expériences pour la récupération de l'indium à partir des écrans d'ordinateur usagés (ces sous-échantillons sont composés seulement de la partie noire des écrans (ITO)) sont fines (tailles micrométriques). De plus, entre les trois agents de lixiviation utilisés dans les études antérieures (acide chlorhydrique (HCl), nitriques (HNO₃) et sulfurique (H₂SO₄)), l'acide sulfurique (H₂SO₄) reste le moins cher et a montré une bonne efficacité pour solubiliser l'indium.

À ce jour, il n'y a pas d'industrialisation des procédés développés pour récupérer l'indium des écrans LCD d'ordinateurs usagés vu qu'il n'existe pas des études technico-économiques pour appuyer les résultats obtenus et de les projeter à grande échelle.

Présentement, il n'y a pas d'étude technico-économique permettant d'établir les coûts d'opérations des procédés développés dans les études précédentes pour la récupération de l'indium à partir des écrans LCD usagés, ce qui rend l'industrialisation de ces procédés compliquée. De plus, on ne constate pas suffisamment d'essais pour réduire les coûts

opératoires des procédés développés, que cela soit pour certaines étapes de la phase de prétraitement (broyage) ou pour les paramètres opératoires de la phase de lixiviation. L'originalité de notre projet de recherche est de développer un procédé hydrométallurgique viable non seulement à l'échelle environnementale mais aussi à l'échelle économique afin de pouvoir le projeter au niveau industriel. Par conséquent, les points forts qui illustrent l'originalité de ce projet de recherche sont l'identification des principaux métaux présents dans chaque fraction unique qui compose un écran LCD d'ordinateurs, l'optimisation des paramètres opératoires de la lixiviation avec une meilleure solubilisation de l'indium tout en réduisant les coûts par une approche statistique de type Box-Behnken et la réalisation d'une étude technico-économique de notre protocole optimal de lixiviation.

2 MÉTHODOLOGIE

La démarche méthodologique suivante a été utilisée pour atteindre les objectifs associés à cette étude :

- i. Caractériser et identifier les différentes composantes des déchets d'écrans LCD après leur démantèlement, leur concassage et leur déchiquetage;
- ii. Comparer la performance de différents procédés de lixiviation chimique pour solubiliser l'indium présent dans les déchets d'écrans LCD;
- iii. Optimiser les conditions opératoires (densité de pulpe, concentration d'acide sulfurique, temps de lixiviation et température de réaction) du procédé retenu pour solubiliser l'indium par une approche de type plan d'expériences – méthodologie de type Box-Behnken;
- iv. Valider expérimentalement les conditions opératoires optimales de lixiviation obtenues par le modèle mathématique de Design Expert 8,0.

2.1 Échantillonnage et préparation des écrans LCD

Dans le cadre de ce projet de recherche, six écrans LCD d'ordinateurs fixes ainsi que 10 écrans LCD d'ordinateurs portables ont été collectés afin d'obtenir un échantillon homogène d'écrans LCD pouvant être mis au recyclage. Les caractéristiques de chaque écran collecté sont présentées aux Tableau 2.1 et

Tableau 2.1 Poids et dimensions des écrans LCD des ordinateurs fixes avant et après démantèlement

Écran	Poids net (kg)	Poids des écrans après démantèlement (kg)	Dimension (L x l) (mm)
Nec (Samsung)	6,48	1,64	Non identifié
Hp Pavillon 20 bw	2,79	1,57	442 x 249
Samsung 171 N *	3,59 – 5,07	1,37 – 1,74	102 x 100
Dell	3,47	1,64	Non identifié
Poids total des écrans	26,5	9,64	

* Intervalles incluent trois écrans du même modèle.

Tableau 2.2 Poids et dimensions des écrans LCD des ordinateurs portables avant et après démantèlement

Ordinateur portable	Poids net (kg)	Poids de l'écran seulement (kg)	Poids après démantèlement (kg)	Dimension (L x l x h) (mm)
Hp Elite Book 8440p	2,060	0,642	0,322	31,3 x 336 x 236
Hp Elite Book 6930p *	1,800 – 2,120	0,694 – 0,744	0,332 - 0,350	330 x 244 x 305
Hp Elite Book 8470p	2,430	0,608	0,308	338 x 231 ***
Hp Elite Book 8460p	2,330	0,618	0,306	330 x 338 x 231
Acer	1,860	0,722	0,372	Non identifié
Lenovo	1,520	0,618	0,210	Non identifié
Eee **	1,230	0,450 – 0,452	0,218	Non identifié
Poids total des ordinateurs	18,560	6,270	2,980	

* Intervalles incluent 3 écrans du même modèle.

** Intervalles incluent 2 écrans du même modèle.

*** Hauteur non identifiée.

Le poids total des écrans est de 26,5 kg avant le démantèlement manuel et de 12,6 kg après le démantèlement, une fois les composantes plastiques retirées. Après le démantèlement, les différentes composantes des écrans LCD (écran noir, verre, film polymère) (Figure 2.1) ont été séparées manuellement afin de déterminer la composition chimique de chaque composante. Le sous-échantillon pour les expériences de lixiviation a été composé de la partie des écrans noirs et celle de verre.

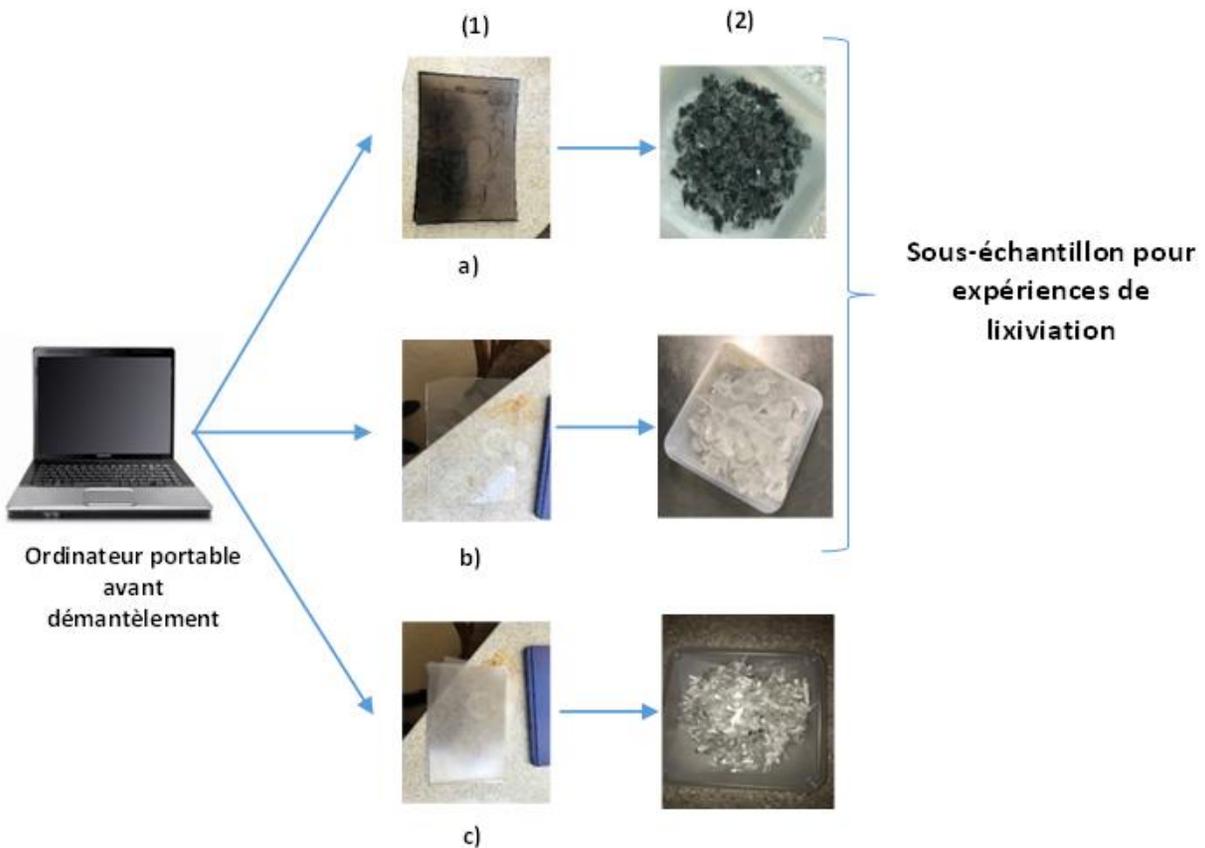


Figure 2.1 Composantes principales d'un écran LCD d'ordinateurs avant déchetage (1) et après déchetage (2): a) Écran noir, b) Verre, c) Film polymère (crédits photo : Moutiy, 2018)

2.2 Identification de la méthode de mise en solution de l'indium présents dans les écrans LCD

Afin de caractériser l'échantillon initial et de déterminer la méthode de préparation des échantillons la plus efficace, ceux-ci ont été mis en solution selon deux méthodes: la digestion avec HCl et HNO₃ et la fusion avec du métaborate de lithium. Ces deux méthodes sont détaillées ci-dessous.

2.2.1 Digestion avec HNO₃ + HCl

La digestion avec de l'acide nitrique et chlorhydrique est réalisée en suivant les étapes ci-dessous :

- Ajouter une masse de 2 g de l'échantillon dans chaque tube de digestion.
- Ajouter 1,5 mL de HNO₃ dans chaque tube.
- Ajouter 4,5 mL de HCl dans chaque tube.
- Placer les tubes dans un bloc chauffant et chauffer à une température de 90°C pendant une nuit.
- Ajouter 1,5 mL de HCl et 0,5 mL de HNO₃.
- Chauffer à une température de 90°C pendant une heure.
- Récupérer des solutions des tubes de digestion et compléter jusqu'à 50 mL avec de l'eau distillée.

2.2.2 Fusion avec métaborate de lithium

La fusion alcaline consiste à liquéfier un fondant à très haute température afin de permettre la dissolution d'échantillons solides. Le mélange fondant-échantillon (perle) est par la suite mis en solution dans une solution acide (10% HNO_3 + 0,5% HCl). Selon les besoins ou la nature des échantillons, différentes combinaisons de fondants sont possibles. Le fondant choisi est à base de métaborate de lithium chauffé dans un creuset de platine.

Pour effectuer la fusion, on suit les étapes suivantes:

- Ouvrir la bombonne de propane reliée au fluxeur.
- Installer solidement les creusets sur les pinces du fluxeur.
- Placer les trois béchers de téflon vis-à-vis des creusets correspondants.
- Abaisser le support à creusets.
- Allumer les brûleurs avec un briquet à long bec.
- Par la suite, les creusets vont se vider automatiquement dans les béchers de téflon.
- À la fin du cycle, transférer les béchers de téflon sur une plaque agitatrice, les recouvrir d'un verre de montre et laisser agiter 5-10 min.

Avant d'effectuer la fusion, l'échantillon traité nécessite un prétraitement pour éliminer toute la matière organique présente, cela se fait en mettant l'échantillon dans un four à

une température d'au moins 550°C. Cela peut causer des pertes au niveau des concentrations de métaux présents dans les écrans LCD d'ordinateurs usagers.

Le Tableau 2.2 montre les concentrations d'indium mesurées dans chaque fraction par les deux méthodes (fusion et digestion).

Tableau 2.3 **Comparaison de l'indium récupéré par fusion et digestion (mg/kg)**

Composantes	Méthode de digestion	
	Fusion	Digestion
Écran noir	0,02	35,5
Verre	nul *	0,12
Film polymère	0,27	2,39

* *Masse initiale = 33,54 g, évaporation complète après perte au feu à 550°C.*

D'après les résultats obtenus, la digestion est plus efficace que la fusion. Avec cette méthode, il n'y a pas de pertes d'indium dans la phase préparatoire des échantillons. En effet, préalablement à la fusion, les échantillons ont été placés dans un four à une température de 550°C pendant une nuit, ce qui a causé une évaporation importante de certains métaux présents dans les écrans.

2.2.3 Optimisation de la digestion

Dans le but de caractériser l'échantillon initial, d'optimiser les conditions de digestion et d'assurer une bonne solubilisation des métaux présents dans les écrans, des essais de cinétique ont été effectués pour deux méthodes de digestion différentes, soit une digestion avec HNO_3 et HCl et une autre avec HCl seulement (sans HNO_3).

2.2.3.1 Digestion avec HNO_3 + HCl

La digestion avec de l'acide nitrique et chlorhydrique a été réalisée en suivant les étapes ci-dessous :

- Ajouter une masse de 2 g de l'échantillon dans chaque tube de digestion.
- Ajouter 1,5 mL de HNO_3 dans chaque tube.
- Ajouter 4,5 mL de HCl dans chaque tube.
- Placer les tubes dans un bloc chauffant à une température de 90°C .
- Faire des prélèvements après un temps de chauffage de 0 min, 30 min, 1 h, 2 h et 4 h dans cinq tubes différents.
- Récupérer les solutions des tubes de digestion et compléter jusqu'à 50 mL avec de l'eau distillée.

2.2.3.2 Digestion avec HCl

La digestion avec de l'acide chlorhydrique a été réalisée en suivant les étapes ci-dessous:

- Ajouter une masse de 2 g de l'échantillon dans chaque tube de digestion.
- Ajouter 4,5 mL de HCl dans chaque tube.
- Placer les tubes dans un bloc chauffant à une température de 90°C.
- Faire des prélèvements après un temps de chauffage de 0 min, 30 min, 1 h, 2 h et 4 h.
- Récupérer les solutions des tubes de digestion et compléter jusqu'à 50 mL avec de l'eau distillée.

2.3 Caractérisation initiale des écrans

Afin de pouvoir déterminer la concentration de chaque élément inorganique présent dans les différentes composantes des écrans LCD, les échantillons solides ont subi au préalable une étape de préparation par digestion permettant la mise en solution des éléments d'intérêt. Les éléments en solution ont été analysés par spectroscopie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-AES) fabriqué par Varian (modèle Vista-Ax CCO, Palo Alto, CA, États-Unis).

2.4 Techniques d'analyse

Les concentrations d'éléments dans les échantillons solides ont été mesurées par ICP-AES suite à une digestion par HNO_3 et HCl . Les échantillons liquides (lixiviat) ont également été mesurés par ICP-AES. L'ICP-AES comporte un plasma d'argon dans lequel l'échantillon liquide est injecté. Les éléments inorganiques présents dans l'échantillon sont alors ionisés et excités dans le plasma. Lors de leur retour à l'état stable, les ions excités émettent des photons à différentes longueurs d'onde caractéristiques. L'intensité des photons émis est quantifiée à l'aide d'un détecteur afin de déterminer la concentration de chaque élément. Les courbes d'étalonnage ont été préparées à partir de solutions liquides certifiées pour chaque élément (SCP Science, Laval, Canada). Des contrôles ont été préparés à l'aide de solutions certifiées (étalon à plusieurs éléments, catalogue 900-Q30-002, SCP Science, Lasalle, Canada) pour assurer la conformité de la courbe d'étalonnage. Les contrôles ont été analysés après chaque série de 20 échantillons.

Les mesures de pH dans les échantillons liquides ont été effectuées à l'aide d'un pH-mètre (Fisher Acumet, modèle 915) équipé d'une électrode Cole-Parmer à double jonction avec une cellule de référence Ag/AgCl . Le pH-mètre a été calibré avant chaque série de mesures par des solutions tampons certifiées ($\text{pH} = 2,00$, VWR, $\text{pH} = 4,00 \pm 0,012$, Fisher Scientific, SB101-500, numéro de lot: 094895 et $\text{pH} = 7,00 \pm 0,01$, Fisher Scientific, SB 107-500, numéro de lot: 095309).

2.5 Essais préliminaires de lixiviation

Ces essais ont permis d'observer l'influence de chaque paramètre opératoire de lixiviation étudié sur la solubilisation de l'indium et également d'accumuler des résultats sur lesquels le plan d'expériences de type Box-Behnken est basé.

Les paramètres qui ont été étudiés lors des essais préliminaires sont les suivants:

- Ratio Masse/Volume (%): 10 – 20 – 30 – 40 – 50;
- [H₂SO₄] (N): 0,2 – 0,4 – 0,8 – 1,2 – 1,6;
- Temps de lixiviation (h): 0,5 – 1 – 2 – 4 – 6;
- Température (°C): 20 – 50 – 80.

Aussi, plusieurs essais de lixiviation ont été effectués, le premier essai a été effectué sur deux phases de lixiviation, suivies par un lavage, alors que le deuxième essai a été réalisé avec une seule phase de lixiviation suivie d'un lavage (Figure 2.2).

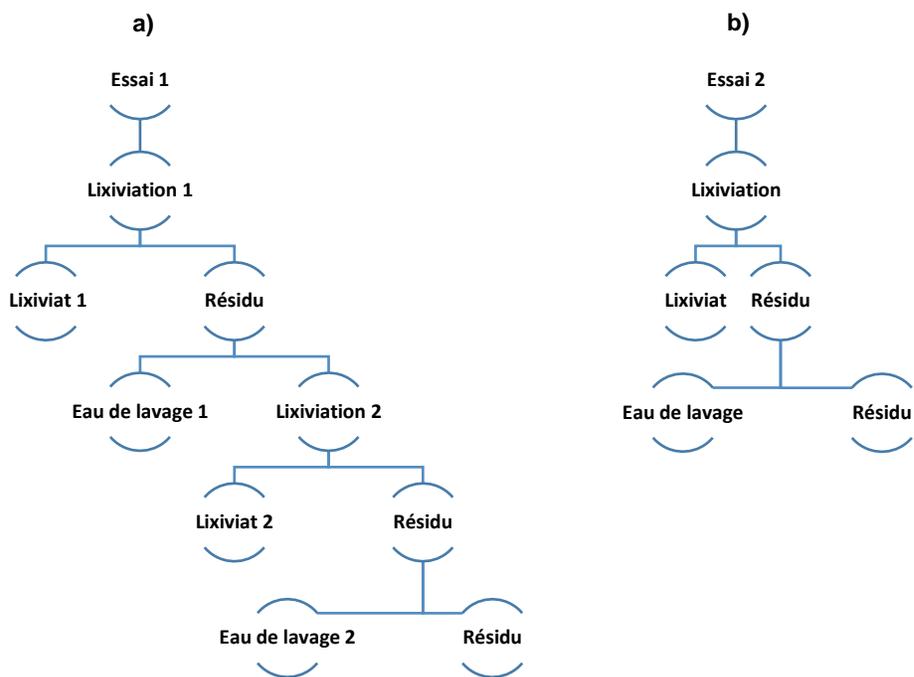


Figure 2.2 Schéma illustrant les étapes suivies lors les essais de récupération de l'indium: a) Essai comportant deux phases de lixiviation, b) Essai comportant une seule phase de lixiviation

Les expériences de lixiviation ont été réalisées dans des fioles d'Erlenmeyer en pyrex de 500 mL, munies de chicanes. Des volumes de 100 mL de solutions d'acide sulfurique (H_2SO_4 , 18 M, 95-98%, Fisherbrand) diluées à différentes concentrations (0,2 à 1,6 N) ont été placés dans les erlenmeyers et différentes quantités (50 g) de l'échantillon combiné (écran noir + verre) y ont été ajoutées. Les erlenmeyers ont été agités à l'aide d'un agitateur gyrotoire (modèle 3540, Orbit) à une vitesse de 250 rpm et avec un contrôle de la température. Des échantillons ont été prélevés à différents temps et filtrés sur des

membranes en fibre de verre (G6, Fisherbrand) ayant une porosité de 1,6 μm . Les échantillons ont ensuite été acidifiés à l'aide de HNO_3 (5%) avant leur analyse.

2.6 Optimisation de la lixiviation par une méthode statistique de type Box-Behnken

La méthode statistique de type Box-Behnken est une approche statistique qui permet d'obtenir les conditions optimales d'un procédé avec le minimum d'expériences à effectuer (dans ce cas, 17 essais ont été effectués par l'approche Box-Behnken, tandis qu'avec l'approche classique de lixiviation le nombre d'essais requis aurait été de 126 tests). Pour cette démarche statistique, il faut inclure au moins trois paramètres à étudier (ex: temps, concentration, température, etc.), ces paramètres sont optimisés simultanément. De plus, ce procédé permet d'obtenir les conditions optimales selon différents paramètres de réponse (rendement, coût, etc.).

En se basant sur les résultats obtenus lors des essais préliminaires de lixiviation, les paramètres qui ont été saisis avec le protocole de type Box-Behnken sont les suivants :

- Température = 20 – 50 – 80 °C;
- Temps de lixiviation = 30 – 75 – 120 min;
- $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ = 0,1 – 0,25 – 0,4 N.

Les résultats obtenus expérimentalement ont été entrés dans le logiciel Design Expert 8,0 et analysés par celui-ci. Une analyse de variance (ANOVA) a aussi été effectuée à

l'aide de ce logiciel afin de vérifier la significativité du modèle mathématique et de déterminer l'influence de chaque paramètre opératoire étudié sur l'efficacité de solubilisation de l'indium.

2.7 Analyse technico-économique

Le calcul des coûts d'exploitation et d'investissement a été effectué pour une industrie d'une capacité de traitement de 100 t de solides par jour (période d'exploitation = 350 jours/an, période d'exploitation quotidienne = 8 h/jour). L'estimation des coûts d'exploitation directe a été effectuée sur la base des prix unitaires suivants: 207 \$CAN/t H₂SO₄, 30,375 \$CAN/h en coût moyen de main-d'œuvre, 0,100 \$CAN/kWh d'électricité, 0,50 \$CAN/m³ d'eau de procédé et 3,50 \$CAN/M Btu de gaz naturel (Coudert *et al.*, 2013; Metahni *et al.*, 2017). Les coûts en capital ont été évalués en utilisant une période de remboursement de 20 ans et un taux d'intérêt annuel de 5%. Les coûts d'investissement comprennent tout le matériel nécessaire pour la solubilisation de l'indium (réacteurs de lixiviation par acide, pompes, filtre-presses, réservoirs, etc.). Ils comprennent également la main-d'œuvre de construction, les matériaux de construction, les achats de matériel, les transports, les travaux de conception et d'ingénierie, la gestion de la construction et les imprévus.

3 RÉSULTATS ET DISCUSSION

3.1 Caractérisation des différentes composantes des écrans LCD

Le Tableau 3.1 présente la répartition massique de chaque composante (écran noir, verre, film polymère, autre) des écrans LCD. L'écran noir est la composante majoritaire avec une proportion massique de 37,1% de l'échantillon total, alors que le film polymère et le verre représentent 35,7% et 11,3%, respectivement de l'écran total. Les concentrations des principaux métaux présents dans chaque fraction des écrans sont aussi présentées dans ce **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**

L'indium se concentre principalement dans la partie noire des écrans (156 mg/kg), suivi par la partie de verre (12 mg/kg), alors qu'il est très faible dans la partie de film polymère (1,4 mg/kg). Cela explique le choix de notre sous-échantillon pour les expériences de lixiviation, celui-ci était composé d'un mélange entre la partie noire et le verre et excluait la partie de film polymère.

Après l'étape de déchiquetage des écrans (prétraitement), une fraction massique était déjà bien broyée et bien mélangée (fraction noire et verre), la séparation manuelle des composantes de cette partie n'était pas possible, ce qui explique pourquoi le total des fractions massiques est à 84% et non à 100%.

Tableau 3.1 Répartition massique (%) et concentrations des principaux éléments (mg/kg) présents dans les écrans LCD pour les trois fractions principales

	Fractions des écrans		
	Polymère	Noir	Verre
Proportion (%)	35,7	37,1	11,3
Élément (mg/kg)			
Al	10 ± 6	442 ± 231	392 ± 274
As	N.D.	21 ± 5	6 ± 2
Ba	N.D.	130 ± 88	931 ± 236
Ca	1795 ± 119	2153 ± 23	3050 ± 70
Cu	9 ± 1	21 ± 4	43 ± 33
Fe	20 ± 1	45 ± 20	45 ± 12
In	1,4 ± 0,2	156 ± 43	12 ± 3
K	109 ± 9	224 ± 13	132 ± 7
Mg	250 ± 14	324 ± 1	355 ± 17
Si	208 ± 12	290 ± 12	310 ± 20
Sr	9 ± 1	86 ± 15	105 ± 26

3.2 Optimisation de la digestion

L'objectif de cette étape était d'améliorer le rendement de solubilisation de l'indium pour la mesure de celui-ci dans les échantillons solides. Cet essai a permis d'observer l'évolution de la solubilisation de l'indium dans le temps. Les résultats obtenus sont présentés au Tableau 3.2.

Tableau 3.2 Concentrations d'indium (mg/kg) mesurées dans le sous-échantillon pour différentes solutions de digestion (HNO₃ + HCl et HCl seul) selon le temps de chauffage (T = 90°C)

Solution de digestion	Temps (h)				
	0,5	1	2	4	4*
HNO ₃ + HCl	81,83	107,6	83,12	63,36	67,78
HCl	75,48	100,4	nul **	21,44	52,20

* Essai effectué à température ambiante (20°C).

** Volume initial = 6 mL, évaporation complète après 2 h.

En comparant les concentrations d'indium mesurées par ICP-AES, on observe qu'avec une digestion à l'aide de HNO_3 et HCl , la solubilisation de ce métal est plus importante par rapport à une digestion avec HCl seulement. De plus, après 1 h de chauffage à 90°C , la quantité d'indium solubilisée diminue. Un temps de chauffage d'une heure à 90°C est donc suffisant pour solubiliser efficacement l'indium présent dans les écrans LCD.

Le Tableau 3.3 présente l'évolution de la solubilisation des autres métaux présents dans la poudre d'écrans LCD en fonction du temps de digestion pour l'acide le plus efficace pour la digestion de l'indium, soit un mélange de HNO_3 et HCl .

Dans le but de confirmer qu'il n'y a pas de volatilisation d'indium lors de la digestion à une température de 90°C , des ajouts dosés ont été réalisés en utilisant un standard d'indium d'une concentration fixée à 2 mg/L. En se basant sur les résultats du Tableau 3.4, on peut conclure qu'une température de 90°C pour effectuer la digestion ne volatilise pas l'indium, cette température sera donc utilisée par la suite. On observe également que la chaleur permet une meilleure solubilisation de l'indium présent dans l'échantillon.

Tableau 3.3 Composition élémentaire (mg/kg) du sous-échantillon mesurée lors de la digestion avec HNO₃ + HCl avec différents temps de chauffage (T = 90°C)

Éléments (mg/kg)	Temps (h)				
	0,5	1	2	4	4*
As	5,09	18,88	29,99	1,50	7,28
Ba	56,25	190,8	271,5	< LDI	0,03
Ca	224,0	515,8	508,0	247,0	21,29
Co	0,13	< 0,07	0,45	0,25	65,33
Cr	5,86	7,10	< 0,12	4,95	10,37
Cu	53,33	32,29	34,10	< 0,07	3,75
Eu	0,16	0,64	0,42	0,76	4,65
Fe	29,10	34,03	< LDI	23,33	0,17
In	59,16	92,35	75,85	58,66	68,74
K	40,05	30,64	36,35	33,89	< LDI
Mg	33,89	53,75	53,88	13,44	1,76
Mo	9,82	13,27	12,24	12,64	4,25
Nd	0,47	0,66	0,44	0,39	0,19
Ni	11,91	6,61	6,86	3,83	0,12
Si	7,47	22,82	36,30	< LDI	3,83
Sn	25,76	11,41	12,17	42,53	7,28
Sr	26,42	85,11	125,13	10,39	0,03
Ti	0,88	2,27	4,63	0,89	21,29
Y	2,19	9,99	6,74	0,51	65,33
Zn	9,44	13,45	13,72	13,14	10,37

* Essai effectué à température ambiante (20°C).

Tableau 3.4 Concentrations (mg/L) d'indium solubilisées selon le temps de chauffage à 90°C (mg/L)

Échantillons	Temps (h)				
	0,5	1	2	4	4*
Standard d'indium (2 mg/L)	1,93	1,84	1,83	1,84	nul **
Échantillon (2 g)	2,37	3,69	3,03	2,35	2,75
Standard d'indium + Échantillons (2 g)	5,55	4,47	4,88	4,28	2,79

* Essai effectué à température ambiante (20°C).

** Volume initial = 2 mL, évaporation complète après 4 h.

Le meilleur protocole de digestion déterminé à partir de ces expériences est comme suit:

- Ajout d'une masse de 2 g de l'échantillon dans chaque tube de digestion.
- Ajout de 1,5 mL de HNO₃ dans chaque tube.
- Ajout de 4,5 mL de HCl dans chaque tube.
- Mettre les tubes digestifs dans le bloc chauffant à une température de 90°C pendant 1 h.
- Récupérer les solutions des tubes de digestion et compléter jusqu'à 50 mL avec de l'eau distillée.

3.3 Caractérisation initiale du sous-échantillon

Une digestion a été effectuée selon le protocole optimisé avec une fraction massique assez élevée (24,5 g) afin d'assurer l'homogénéité de l'échantillon digéré. La masse de 24,5 g a été digérée suite à une somme de 10 digestions. Les concentrations initiales en métaux (autre que l'indium) ont été identifiées par un protocole de digestion classique.

Le

présente les concentrations totales des principaux métaux présents dans l'échantillon de poudre d'écrans LCD. La teneur en indium (108 mg/kg) est surpassée par les concentrations d'aluminium, de calcium et de fer avec des valeurs moyennes de 768, 510 et 161 mg/kg, respectivement. Les échantillons contenant une partie importante de verre, il est également évident que les teneurs en silicium, bien que non-mesurées, sont encore plus élevées. Il faut également noter une teneur en étain (Sn) de 40 mg/kg, laquelle est attribuable à la couche d'oxyde d'indium et d'étain (ITO : indium/tin oxide).

Tableau 3.5 Concentrations totales (mg/kg) des principaux métaux mesurées suite à la digestion de l'échantillon initial (somme de 10 digestions pour une masse totale de 24,5 g)

Élément	Concentration (mg/kg)
Al	768
As	22,2
Ca	510
Cr	12,8
Cu	30,1
Fe	161
In	108
K	78,6
Mg	55,6
Mo	14,8
Ni	7,4
Sn	40,0
Sr	93,2
Ti	2,9
Y	23,4
Zn	28,7

3.4 Essais préliminaires de lixiviation et effets des paramètres opératoires sur la solubilisation de l'indium

L'objectif principal derrière cette étape est d'évaluer l'influence de chaque paramètre de lixiviation sur l'efficacité de solubilisation de l'indium à partir des écrans LCD d'ordinateurs usagers et aussi d'obtenir suffisamment de résultats qui vont nous permettre de développer notre protocole optimal de lixiviation de l'indium.

Un des objectifs visés dans cette étude était de réduire les coûts opératoires, pour cela l'agent de lixiviation choisi était l'acide sulfurique (H_2SO_4).

3.4.1 Influence de la teneur en solides sur les performances de solubilisation de l'indium

La concentration en solides utilisée lors de la lixiviation chimique affecte considérablement les coûts d'exploitation, particulièrement au niveau du dimensionnement des réacteurs de lixiviation. La Figure 3.1 montre l'indium solubilisé selon le temps pour différents ratios masse/volume et ce, lors d'essais menés à 80°C avec une solution de H_2SO_4 à 0,2 N.

Les résultats montrent une augmentation de la solubilisation de l'indium avec la hausse de la teneur en solides. Ceci témoigne d'une part que la solubilité de l'indium ne constitue pas une limite à l'utilisation de teneurs élevées en solides et, d'autre part, que le processus de lixiviation n'est pas contraint, jusqu'à une teneur en solides d'au moins 50%. La Figure 3.1 montre également que la mise en solution maximale de l'indium est complétée après 2 de réaction.

En observant les résultats obtenus avec différentes densités de pulpe, il est possible de remarquer qu'avec un ratio de 50%, l'efficacité d'extraction est meilleure qu'avec les autres ratios.

Plusieurs études publiées jusqu'à présent ont démontré de bons rendements de solubilisation de l'indium à partir d'échantillons d'écrans LCD, mais ceci en utilisant des teneurs en solides faibles, soient égales ou inférieures à 10% (p/v) (Ferella *et al.*, 2017; Fontana *et al.*, 2015; Lee *et al.*, 2013; Li *et al.*, 2011; Rocchetti *et al.*, 2015; Yang *et al.*, 2013; Yang *et al.*, 2016). Peu de recherches ont fait état de l'utilisation de teneurs en solides aussi élevées que 50%. Cependant, dans ces cas, les concentrations en acides utilisées étaient nettement plus élevées que dans la présente étude. Par exemple, Swain *et al.* (2016) ont utilisé une solution de HCl à 5 N, alors que Dodbiba *et al.* (2012) ont employé une solution de HCl à 6 N avec une densité de pulpe de 50%.

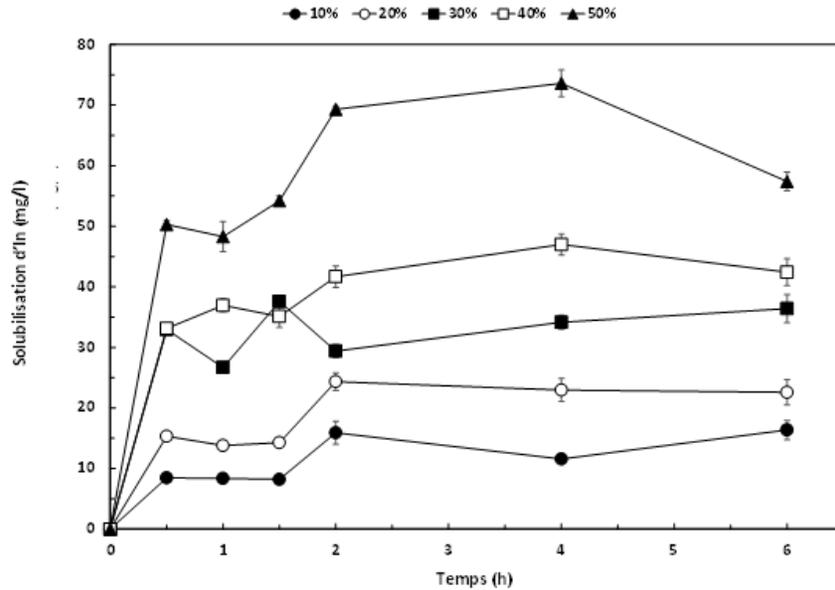


Figure 3.1 Concentrations (mg/L) d'indium mesurées dans les lixiviats pour différentes teneurs en solides après 6 h de lixiviation (T = 80°C, vitesse d'agitation = 250 rpm, [H₂SO₄] = 0,2 N, n = 3)

3.4.2 Influence de la concentration en acide et du temps de réaction sur les performances de solubilisation de l'indium

Après avoir fait varier la teneur en solides, des essais sur l'influence de la concentration de l'agent de lixiviation (H₂SO₄) sur la solubilisation de l'indium ont été réalisés. Plusieurs études antérieures sur la solubilisation de l'indium à partir des écrans LCD ont démontré d'excellents rendements de solubilisation de cet élément en utilisant des concentrations de H₂SO₄ ou de HCl de 1 M ou plus (Yang *et al.*, 2013). Or, l'utilisation de concentrations élevées en acide est associée à des coûts élevés et peut compliquer les étapes subséquentes de purification de l'indium. Dans la présente étude, des concentrations en acide inférieures à 2 N ont été évaluées à différents temps. Les résultats de ces essais,

conduits avec une teneur en solides de 50% et à une température de 80°C, sont présentés au Tableau 3.6.

Tableau 3.6 Concentrations (mg/L) d'indium mesurées dans les lixiviats pour différentes concentrations de H₂SO₄ (T = 80°C, vitesse d'agitation = 250 rpm, teneur en solides = 50% (p/v), n = 3)

Temps (h)	H ₂ SO ₄ (N)				
	0,2	0,4 *	0,8	1,2	1,6
0,25	36,0 ± 1,0	43,8 ± 0,2	45,0 ± 0,5	44,0 ± 1,0	41,0 ± 1,0
0,5	34,0 ± 2,0	43,6 ± 0,1	45,0 ± 0,3	39,4 ± 0,2	41,4 ± 0,6
1	49,4 ± 0,5	49,0 ± 1,0	45,1 ± 0,9	43,0 ± 1,0	46,0 ± 1,0
2	52,6 ± 0,5	46,0 ± 1,0	44,0 ± 1,0	48,0 ± 0,6	48,0 ± 1,0
4	53,0 ± 0,6	52,8 ± 0,7	49,0 ± 1,0	49,5 ± 0,9	36,0 ± 1,0
6	62,5 ± 0,7	49,7 ± 0,4	50,3 ± 0,9	47,9 ± 0,6	25,5 ± 0,8

* *Duplicata seulement.*

** *Teneur initiale = 108 mg/kg.*

Les résultats de ces essais montrent peu de différences au niveau de la solubilisation de l'indium pour des concentrations de H₂SO₄ se situant entre 0,2 et 1,6 N. En fait, une baisse de la solubilisation de l'indium a même été remarquée après 4 et 6 h pour une concentration d'acide sulfurique de 1,6 N. L'hypothèse est, qu'à une forte concentration d'acide sulfurique, une précipitation de sulfate d'indium pourrait s'effectuer selon l'Équation 3.1 suivante :



Certaines concentrations obtenues dépassent la concentration initiale d'indium, cela correspond probablement à la présence d'une quantité plus importante d'indium attribuable à l'hétérogénéité du matériel utilisé.

La Figure 3.2 ci-dessous présente les données du 3.6 sous un autre angle. Les courbes de solubilisation de l'indium révèlent une fois de plus qu'une solubilisation maximale est atteinte après environ 2 h de lixiviation. Suite à l'analyse de ces résultats, une concentration maximale de 0,4 N H_2SO_4 a été utilisée lors des essais d'optimisation par la méthodologie de Box-Behnken.

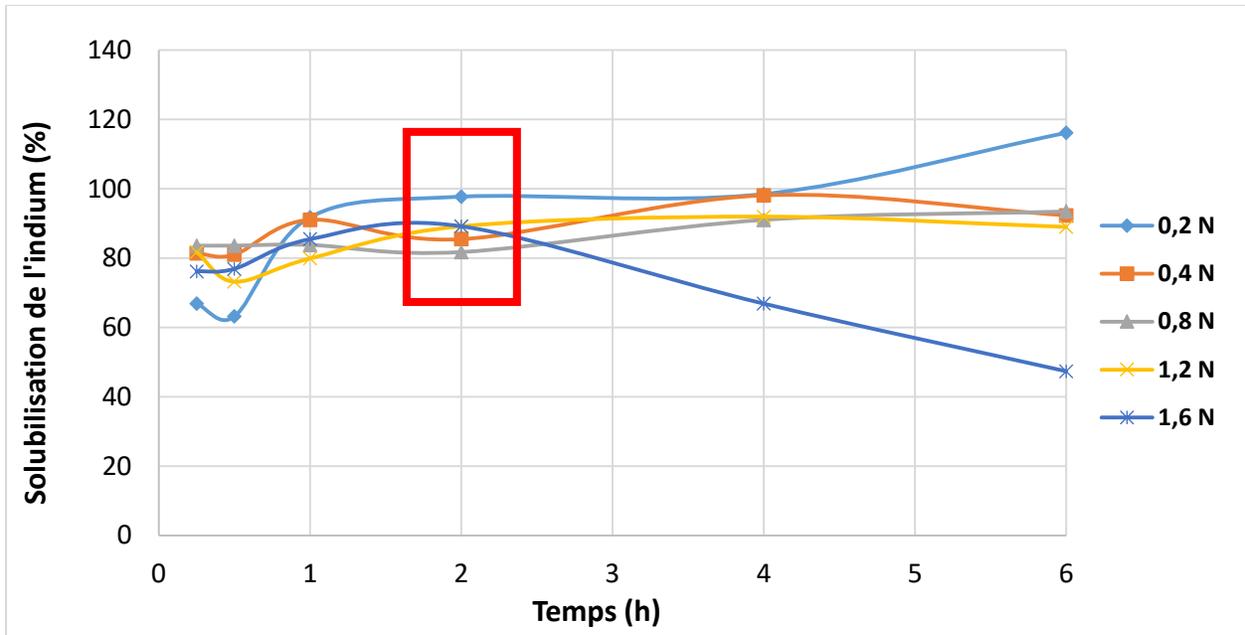


Figure 3.2 Effet de la concentration d'acide sulfurique (N) sur la solubilisation de l'indium (%) présent dans les écrans LCD (T = 80°C, vitesse d'agitation = 250 rpm, teneur en solides = 50% (p/v), n = 3)

On remarque à la Figure 3.2 que l'efficacité de solubilisation de l'indium avec une concentration de 0,2 N de H₂SO₄, à une température de 80°C et après 6 h de temps de lixiviation s'approche de 120%. Cela correspond probablement à la présence d'une quantité plus importante d'indium dans le matériel initial attribuable à l'hétérogénéité du matériel utilisé.

3.4.3 Influence de la température et du nombre de phases de lixiviation et de lavage sur les performances de solubilisation de l'indium

Après avoir réalisé des essais de lixiviation avec différentes teneurs en solides et concentrations d'acide, des essais avec différentes températures ont été réalisés afin de vérifier l'impact de ce paramètre sur la solubilisation de l'indium.

Le Tableau 3.7 montre les rendements de solubilisation obtenus lors d'essais de lixiviation menés à trois températures (20, 50 et 80°C) et ce, en utilisant une concentration de H₂SO₄ de 0,2 N, une densité de pulpe de 50% et un temps de lixiviation de 2 h. Quatre essais différents ont été réalisés ici, le premier comportant deux phases de lixiviation à 80°C, le deuxième une lixiviation à 80°C, suivie d'une phase de lavage, les troisième et quatrième essais comportant seulement une phase de lixiviation sans lavage à 50 et 20°C, respectivement.

Tableau 3.7 Concentrations de l'indium mesurées (mg/L) dans les lixiviats et eaux de lavage pour différentes températures (vitesse d'agitation = 250 rpm, temps de lixiviation = 2 h, [H₂SO₄] = 0,2 N, teneur en solides = 50 % (p/v), n = 3)

Essai	Solution	Température (°C)	Indium (mg/L)
1	Lixiviat 1	80	32,4 ± 0,2
	Lixiviat 2	80	6,9 ± 0,3
2	Lixiviat	80	41,0 ± 2,0
	Eau de lavage	20	2,4 ± 0,3
3	Lixiviat	50	23,0 ± 1,0
4	Lixiviat	20	8,6 ± 0,3

Les résultats présentés au Tableau 3.7 montrent qu'il est possible de solubiliser une concentration importante de l'indium avec une seule étape de lixiviation. En effet, une deuxième phase de lixiviation ou un lavage après lixiviation ne permettent pas de récupérer une quantité importante de l'indium, l'efficacité de solubilisation de l'indium dans la deuxième phase n'a pas dépassé 13% et la concentration de ce métal dans l'eau de lavage a été inférieure à 5%. Donc, ces étapes supplémentaires ne sont donc pas avantageuses au niveau économique. De plus, on remarque que l'augmentation de la température jusqu'à 80°C (83% de l'indium solubilisé) favorise grandement la solubilisation de l'indium comparativement aux essais réalisés à 20 (16% In) et 50°C (43% In).

Des conclusions similaires sur l'effet positif de la hausse de la température lors de la lixiviation avaient été obtenues lors d'études précédentes (Rocchetti *et al.*, 2015; Savvilotidou *et al.*, 2015; Swain *et al.*, 2016). Il a donc été décidé de tenir compte de ce paramètre dans les travaux d'optimisation de la solubilisation de l'indium par la méthodologie de plan d'expériences et de sélectionner une seule étape de lixiviation.

3.4.4 Paramètres optimaux primaires de lixiviation de l'indium à partir des écrans LCD

Les expériences préliminaires précédentes ont permis d'obtenir des gammes de valeurs pour les paramètres de lixiviation qui ont été utilisées pour établir le plan d'expériences selon la méthode de Box-Behnken.

Le Tableau 3.8 montre les meilleures conditions de lixiviation identifiées lors des essais préliminaires. Un rendement de solubilisation de l'indium de 83% a été obtenu dans ces conditions.

Tableau 3.8 Conditions primaires de lixiviation à partir des écrans LCD déterminées expérimentalement et rendement correspondant de solubilisation de l'indium

Paramètre	Condition primaire
Acide de lixiviation	H ₂ SO ₄
H ₂ SO ₄ (N)	0,2
Température (°C)	80
Temps de lixiviation (h)	2
Teneur en solides (% p/v)	50
Nombre d'étape de lixiviation	1
Indium initial (mg)	5,38
Indium récupéré (mg)	4,44 ± 0,02
Efficacité de solubilisation de l'indium (%)	83 ± 2

3.5 Optimisation de la lixiviation par une méthode statistique de type Box-Behnken

Un plan d'expériences basé sur la méthodologie de Box-Behnken et comprenant 17 essais a été employé afin d'évaluer l'effet individuel et combiné des trois paramètres opératoires suivants: température, temps et concentration de H₂SO₄. Les conditions évaluées et les rendements de solubilisation obtenus sont présentés au Tableau 3.9.

Les conditions de température de lixiviation étudiées étaient de 20, 50 et 80°C, alors que les temps de réaction imposés étaient de 30, 75 et 120 min. En ce qui concerne la concentration d'acide sulfurique, les concentrations étudiées étaient de 0,10, 0,25 et 0,40 N. Les rendements de solubilisation de l'indium obtenus varient de 10,8 à 134%

selon les conditions opératoires appliquées lors des essais, confirmant la pertinence des plages de valeurs sélectionnées pour les différents paramètres opératoires étudiés. La valeur de 134% correspond probablement à la présence d'une quantité plus importante d'indium attribuable à l'hétérogénéité du matériel utilisé.

La significativité statistique du modèle mathématique a été testée en utilisant l'approche d'analyse des variances (ANOVA). L'ANOVA est une approche statistique qui a pour objectif de vérifier si des relations significatives existent entre les variables étudiées. Cette méthode avec les valeurs de F (tests de Fisher) et les valeurs $Pr > F$ sont présentés au Tableau 3.10. Le test de Fisher (F) a pour but la vérification des significativités du modèle par rapport au résidu ainsi que la significativité de l'erreur liée au manque d'ajustement par rapport à l'erreur pure expérimentale. Les valeurs de F obtenues avec le modèle choisi sont élevées, ce qui signifie que la majorité des variations des réponses pourraient être expliquées. La significativité est déterminée par les valeurs $Pr > F$, lorsque cette valeur est inférieure à 0,05, le modèle ou le paramètre étudié est significatif. Par conséquent, les résultats présentés au Tableau 3.10 démontrent que le modèle mathématique choisi est significatif pour la solubilisation de l'indium. Les coefficients de corrélation (R^2 , $R^2_{\text{ajusté}}$ et $R^2_{\text{prédit}}$) sont respectivement de 0,94, 0,90 et 0,77. Cela signifie que seulement 6 à 23% de nos résultats expérimentaux ne peuvent pas être expliqués par le modèle quadratique proposé. On remarque aussi une précision uniforme de 18,19. Cette précision, correspondant au ratio signal/bruit de fond, est un critère important permettant de s'assurer que le modèle défini n'est pas attribuable au bruit de fond. Selon ces auteurs, une valeur de la précision uniforme supérieure à 4 permet de conclure que

le modèle mathématique établi répond bien aux essais expérimentaux (Coudert L. *et al.*, 2013).

Tableau 3.9 **Masses d'indium récupérées (mg) et efficacités (%) pour les conditions d'optimisation identifiées par le plan d'expériences Box-Behnken (masse initiale d'indium dans les échantillons = 5,38 mg)**

Température (°C)	Temps (min)	H ₂ SO ₄ (N)	Indium récupéré (mg)	Efficacité (%)
20	75	0,4	1,42	26,4
80	120	0,25	4,56	84,7
80	75	0,4	7,22	134
50	75	0,25	1,92	35,7
50	120	0,1	1,46	27,1
50	75	0,25	2,37	44,0
50	30	0,1	0,99	18,6
50	75	0,25	2,44	45,3
20	120	0,25	0,93	17,3
50	75	0,25	3,47	64,5
80	30	0,25	3,64	67,6
50	30	0,4	5,31	98,7
50	120	0,4	5,57	104
20	30	0,25	0,58	10,8
50	75	0,25	3,54	65,8
80	75	0,1	2,76	51,3
20	75	0,1	0,75	13,9

Tableau 3.10 **Significativité des modèles mathématiques définis par le logiciel Expert Design 8,0 pour les réponses « lixiviation de l'indium » dans les écrans LCD (modèle quadratique)**

Source	Somme des carrés	Degré de liberté	Carré moyen	Valeur de F	Prob > F	Conclusions
Modèle	55,15	6	9,19	24,77	< 0,0001	Significatif
Résiduel	3,71	10	0,37			
Manque d'ajustement	1,64	6	0,27	0,53	0,7694	non significatif
Erreur pure	2,07	4	0,51			
	R2 = 0,94	R2 ajust = 0,90	R2 préd = 0,77			Précision uniforme = 18,19

Les variations entre les valeurs réelles (obtenues expérimentalement) et les valeurs prédites par le logiciel mathématique pour le rendement de solubilisation de l'indium dans la poudre d'écrans LCD sont présentées à la Figure 3.3.

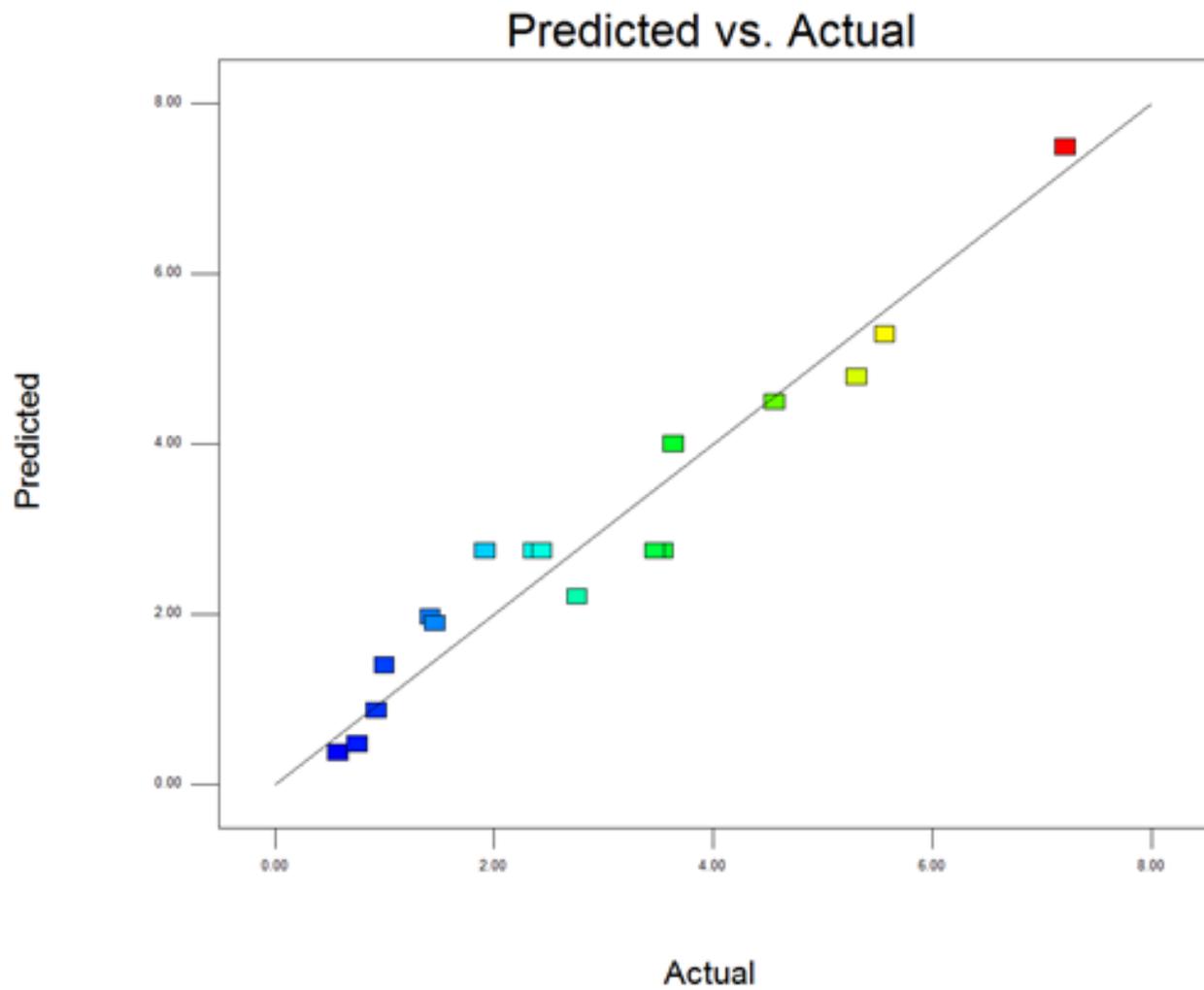


Figure 3.3 Variation entre le rendement de l'indium mesuré à titre expérimental (actual) et celui prévu (predicted) par le modèle Design Expert 8,0 (modèle quadratique)

La Figure 3.3 ci-dessus montre une bonne corrélation entre les résultats réels et ceux calculés par le modèle mathématique. L'adéquation du modèle mathématique pour prédire la solubilisation de l'indium à partir des écrans LCD d'ordinateurs est bien dans cette

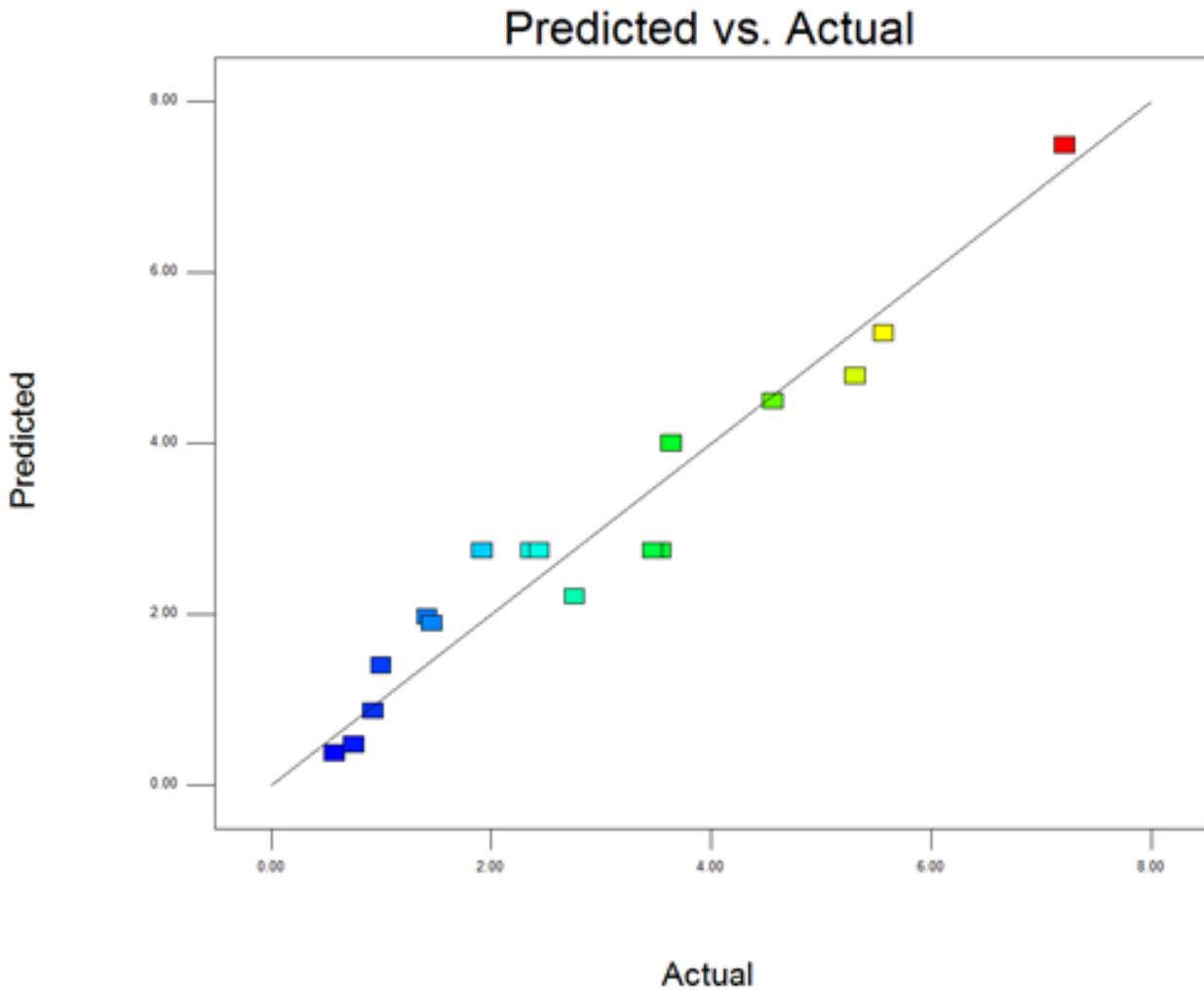


Figure 3.3. On peut donc conclure que le modèle mathématique choisi est significatif et qu'il peut prédire les conditions optimales de lixiviation avec une bonne précision.

3.5.1 Significativité des paramètres opératoires de la lixiviation et leurs influences

L'influence des trois paramètres de lixiviation indépendants, soit la température (A), le temps de rétention (B) et la concentration de l'agent de lixiviation (C) sur l'efficacité de solubilisation de l'indium à partir du sous-échantillon composé de la partie d'écran noir et de verre des écrans LCD d'ordinateurs a été évalué ici. La significativité des paramètres (valeurs (Prob > F) > 0,001) est présentée au Tableau 3.11.

Tableau 3.11 Significativité des paramètres pour les modèles mathématiques définis par le logiciel Design Expert 8,0

Source	Somme des carrés	Degré de liberté	Carré moyen	Valeur de F	Prob > F
Modèle	55,15	6	9,19	24,77	< 0,0001
A-Température	26,28	1	26,28	70,81	< 0,0001
B-Temps	0,49	1	0,49	1,33	0,2750
C-[H₂SO₄]	22,95	1	22,95	61,84	< 0,0001
AC	3,59	1	3,59	9,67	0,0110
A2	0,40	1	0,40	1,09	0,3209
C2	1,51	1	1,51	4,07	0,0714

Les paramètres codés, identifiés A (température) et C (concentration de H₂SO₄), ont un impact significatif sur la solubilisation de l'indium. De plus, le logiciel compare l'influence des interactions entre les paramètres étudiés. Les interactions entre A et C ont un effet significatif sur le processus de solubilisation de l'indium. En utilisant le logiciel Design Expert 8.0, des équations mathématiques en termes de facteurs codés (X1-température, X2-temps, X3-concentration agent lixiviation) ont été déterminées (présentées ci-dessous). Ces équations permettent de prédire les performances de solubilisation de l'indium (en mg) pour toutes les conditions proposées par le plan d'expériences Box-Behnken.

Équation 3.2 $Y_1 = 2,7432 + 1,8125 X_1 + 0,24875 X_2 + 1,6938 X_3 + 0,9475 X_1X_3 - 0,3096 (X_1)^2 + 0,5979 (X_3)^2$

Où Y_1 représente la solubilisation de l'indium à partir d'un échantillon de poudre d'écrans LCD.

À partir de cette équation et de la Figure 3.4 qui représente la surface de réponses de l'efficacité de solubilisation de l'indium en fonction de la température et de la concentration de l'acide de lixiviation, on peut constater que la concentration en acide et la température ont une influence importante et presque similaire sur l'efficacité de lixiviation de l'indium. En effet, plus les valeurs de ces paramètres sont élevées, plus la solubilisation de l'indium présent dans les écrans LCD est importante. La température est le paramètre le plus influant sur l'efficacité de lixiviation de l'indium, suivie par la concentration de l'agent de lixiviation. En termes de facteurs réels, une relation empirique entre le rendement de solubilisation de l'indium (Y) et la variable peut être exprimée par l'équation polynomiale de deuxième ordre simplifiée suivante:

Équation 3.3 $Y = -0,0824 + 0,0422 A + 0,0055 B - 12,5227 C + 0,2106 AC - 0,0003 A^2 + 26,5731 C^2$

Design-Expert® Software
Factor Coding: Actual
Untitled

● Design points above predicted value
○ Design points below predicted value



X1 = A: Température
X2 = C: Conc.H2SO4

Actual Factor
B: Temps = 75.00

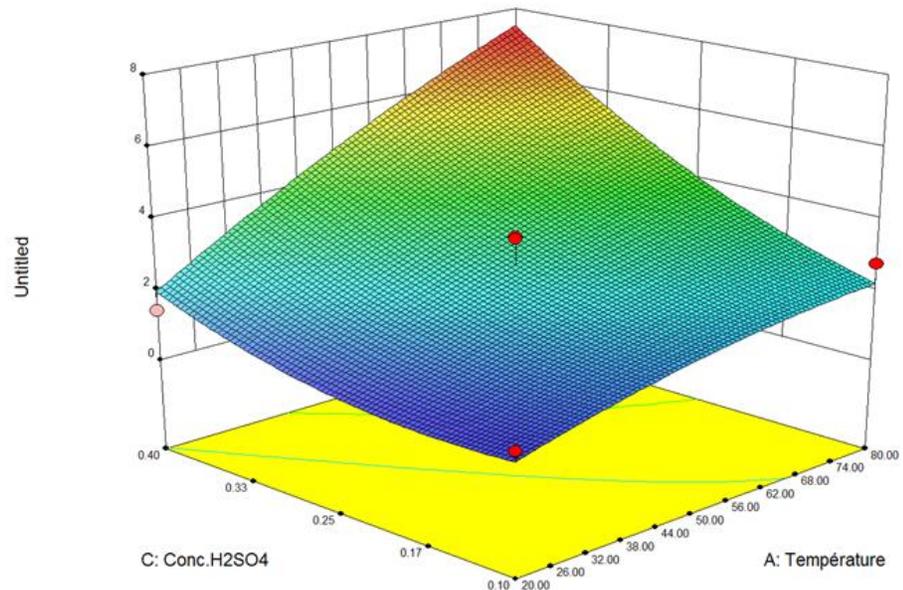


Figure 3.4 Surface de réponses de l'efficacité de solubilisation de l'indium en fonction de la concentration de l'acide et de la température (temps = 75 min)

3.5.2 Identification des conditions optimales pour la solubilisation de l'indium

L'objectif derrière l'utilisation du plan d'expérience Box-Behnken était d'identifier les conditions optimales pour lixivier l'indium présent dans les écrans LCD d'ordinateurs. Le critère d'optimisation principal des conditions opératoires était de maximiser le rendement de solubilisation de l'indium tout en optimisant les paramètres opératoires (concentration d'acide, température et temps).

Ce critère a été élaboré par le logiciel en termes de fonction désirabilité, qui a été comprise entre 0,63 et 0,96, pour identifier les conditions opératoires optimales. La désirabilité est une fonction objective dont les valeurs varient entre 0 (satisfaction basse)

et 1 (satisfaction élevée) dépendamment du niveau auquel le ou les critère(s) imposé(s) sont atteints ou non (Coudert L. *et al.*, 2013). Les bénéfices se calculent par la soustraction de la valeur de l'indium solubilisé des coûts directs et en capital. Selon le critère demandé, le logiciel Design Expert 8.0 propose 15 solutions classées seulement en fonction de la désirabilité obtenue (Tableau 3.12).

Tableau 3.12 Solutions optimales suggérées par le logiciel Design Expert 8.0 pour la solubilisation de l'indium à partir des écrans LCD d'ordinateurs usagers

N° solution	Température (°C)	Temps (min)	[H ₂ SO ₄] (N)	In solubilisé (%)	Bénéfices (\$)	Désirabilité
1	70	30	0,4	89,71	48,77	0,96
2	70	30,6	0,4	89,75	48,79	0,95
3	70	32,6	0,4	89,89	48,86	0,95
4	70	30	0,39	87,45	47,11	0,95
5	70	30	0,39	86,54	46,44	0,94
6	70	35,8	0,4	90,13	48,97	0,93
7	65,2	30	0,4	84,57	45,75	0,93
8	70	30	0,38	83,98	44,56	0,92
9	61,3	30	0,4	80,07	42,87	0,90
10	70	30	0,37	80,00	41,62	0,89
11	70	46,5	0,4	90,92	49,35	0,89
12	55,7	34,3	0,4	73,86	38,51	0,84
13	70	30,0	0,32	67,54	32,35	0,80
14	44,7	30	0,4	59,58	27,62	0,74
15	36,1	30	0,4	47,65	17,47	0,63

3.5.3 Confirmation des conditions optimales pour la solubilisation de l'indium

En se basant sur les solutions proposées (Tableau 3.12), des essais en triplicata des conditions optimales retenues (solution N°1) ont été réalisés. Le Tableau 3.13 présente les conditions optimales et les résultats expérimentaux obtenus. En comparant, l'efficacité de solubilisation de l'indium prédite par le modèle et l'efficacité de solubilisation de l'indium obtenue expérimentalement, il est possible de confirmer la validité et l'adéquation du modèle mathématique établi pour extraire l'indium présent dans les écrans LCD usagés.

Tableau 3.13 Conditions optimales de lixiviation de l'indium à partir des écrans LCD déterminés par le logiciel Design Expert 8,0

Paramètre	Condition optimale
Acide de lixiviation	H ₂ SO ₄
H ₂ SO ₄ (N)	0,4
Température (°C)	70
Temps de lixiviation (h)	0,5
Teneur en solides (% p/v)	50
Nombre de phase de lixiviation	1
Indium initial (mg)	5,38
Indium récupéré (mg)	5,4 ± 0,5
Rendement de solubilisation de l'indium attendu (%)	89,7
Rendement de solubilisation de l'indium obtenu (%)	99,5 ± 9,7

La solution 11 a été la meilleure au niveau de l'efficacité de solubilisation de l'indium qui atteint 90,92 %, cela a été réalisé avec une température de lixiviation de 70 °C, un temps

de 46,5 min et une concentration d' H_2SO_4 de 0,4 N. La désirabilité avec ces conditions a été de 0,89, ce qui est bon. D'autre part, la solution 15 a été la plus faible au niveau de l'efficacité de solubilisation de l'indium avec un pourcentage de 47,65 %, cette efficacité a été atteinte avec une température de 36,1 °C, un temps de 30 min et une concentration d' H_2SO_4 de 0,4 N, alors que la désirabilité est assez faible avec 0,63. De ces résultats, on peut constater que la température de lixiviation a une grande influence sur l'efficacité de solubilisation de notre élément, plus la température est importante, l'indium est plus solubilisé.

Dans les études de Silveira *et al.* (2015), Virolainen *et al.* (2011) et Yang *et al.* (2013), la concentration optimale pour solubiliser l'indium de la poudre des écrans LCD avec H_2SO_4 a été de 2 N, ce qui est supérieur à notre concentration optimale qui est de 0,4 N (5 fois plus faible). De même, la température de lixiviation dans ces études a été de 90°C, alors que dans notre étude, la température optimale a été de 70°C. De plus, le temps de lixiviation dans les études précédentes a été de 1 h (Silveira *et al.*, 2015) et de 24 h (Virolainen *et al.*, 2011), alors que dans notre temps optimal a été de 0,5 h. Une efficacité de solubilisation de l'indium de 99,5% a été mesurée avec nos conditions optimales (0,4 N H_2SO_4 , 70°C, 0,5 h), alors que dans les autres études et avec des conditions optimales plus coûteuses, les efficacités déterminées se situaient entre 96% et 99%.

Il existe plusieurs procédés envisageables pour l'extraction de l'indium après l'étape de lixiviation, tels l'extraction par solvant, où les agents organophosphorés sont les plus utilisés, tels le D2EPHA (Virolainen *et al.*, 2011; Yang *et al.*, 2013), le PC88A (Gupta *et al.*, 2007) et le CYANEX 923 (Gupta *et al.*, 2004). Aussi, l'un des procédés les plus utilisés pour extraire l'indium est l'échange ionique, où plusieurs résines sont efficaces pour ce faire, tels la résine Lewatit TP207 (Lee & Lee, 2016), la résine Amberlite IRA743 (Assefi *et al.*, 2018) ou des résines cationiques ou d'autres supports solides contenant des groupements fonctionnels à base de calix[6]arene (Adhikari *et al.*, 2012b).

Le Tableau 3.14 expose les concentrations des métaux dans le lixiviat généré lors de l'application des conditions optimales définies précédemment à des écrans LCD usagés. La récupération de l'indium, laquelle est étudiée par un autre étudiant, devra notamment tenir compte de la présence de certains éléments en concentrations élevées, tels que l'aluminium, le calcium, le fer, le magnésium, le potassium et le zinc.

Tableau 3.14 Concentrations des métaux dans le lixiviat obtenu dans les conditions optimales

Élément	Concentration (mg/L)
Al	142 ± 9
As	4,0 ± 1,0
Ca	259 ± 9
Cr	4,9 ± 0,4
Cu	2,8 ± 0,3
Fe	75 ± 9
In	53 ± 5
K	31 ± 1
Mg	12,2 ± 0,9
Mo	2,9 ± 0,1
Ni	0,61 ± 0,01
Sn	3,52 ± 1,03
Sr	10,8 ± 0,7
Ti	0,12 ± 0,04
Y	9,44 ± 2,85
Zn	11,7 ± 1,6

3.6 Analyse technico-économique

Le Tableau 3.15 présente les coûts liés à la solubilisation de l'indium à partir des écrans LCD dans le procédé de lixiviation avec H_2SO_4 . Les coûts totaux, exprimés en \$CAN/t, comprennent les coûts directs d'exploitation et les coûts en capital estimés pour la décontamination de 100 t de solides par jour.

Un coût total de 38,97 \$CAN/t a été calculé. Les coûts directs sont évalués à 25,79 \$CAN/t, tandis que les coûts en capital sont estimés à 13,18 \$CAN/t, en tenant compte d'une période d'amortissement de 20 ans et d'un taux d'intérêt annuel de 5%. Les coûts d'exploitation comprennent : 8,12 \$/t pour l'ajout d'acide sulfurique et 5,62 \$/t pour le gaz naturel (chauffage du réacteur). Le coût de la main-d'œuvre et le coût de l'électricité sont les deux autres paramètres importants d'un point de vue économique.

Tableau 3.15 Coûts directs et coûts d'investissement liés au traitement par lixiviation acide de l'échantillon de verre ITO

Conditions de fonctionnement de base			
Période de fonctionnement	350	jours/année	
Capacité de l'usine	100	t/jour	
Période d'exploitation journalière	8	h/jour	
Taux d'intérêt annuel	5	%/année	
Période d'amortissement	20	Années	
Coûts directs d'exploitation			(\$Can/t)
A. Produits chimiques	Consommation (kg/t)	Coût unitaire (\$/kg)	
Acide sulfurique	39,20	0,207	8,12
B. Travail	Main d'œuvre (h/t)	Coût unitaire (\$/h)	
Personnel d'exploitation et d'entretien	0,16	30,375	4,86
C. Services publics			
Électricité	Consommation (kWh/t)	Coût unitaire (\$/kWh)	
	36,21	0,100	3,62
Eau de processus	Consommation (m ³ /t)	Coût unitaire (\$/m ³)	
	1,00	0,500	0,50
Gaz naturel	Consommation (M Btu/t)	Coût unitaire (\$/M Btu)	
	1,60	3,500	5,62
D. Entretien et réparation	% coût en capital/année	2	1,99
E. Fournitures d'exploitation	% coût en capital/année	0,75	0,75
(\$Can/t)	% main d'œuvre direct	10	0,33
Total des coûts directs			25,79
Coûts d'investissement	3 940 840 \$	\$Can	
Amortissement			4,97
Service de la dette			8,21
Coûts en capital total			13,18
Coût total			38,97

La Figure 3.5 illustre la variation du coût du traitement en fonction de la capacité de traitement de l'usine. Cette **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** montre que le coût augmente fortement avec la diminution de la capacité de traitement en dessous de 50 t/jr. Par exemple, les coûts totaux sont évalués à 50,2 \$CAN/t et 108,9 \$CAN/t pour des capacités de traitement de 50 et 10 t/jr, respectivement. En comparaison, la valeur marchande de l'indium solubilisé dans des conditions optimales est estimée à 82,52 \$CAN/t.

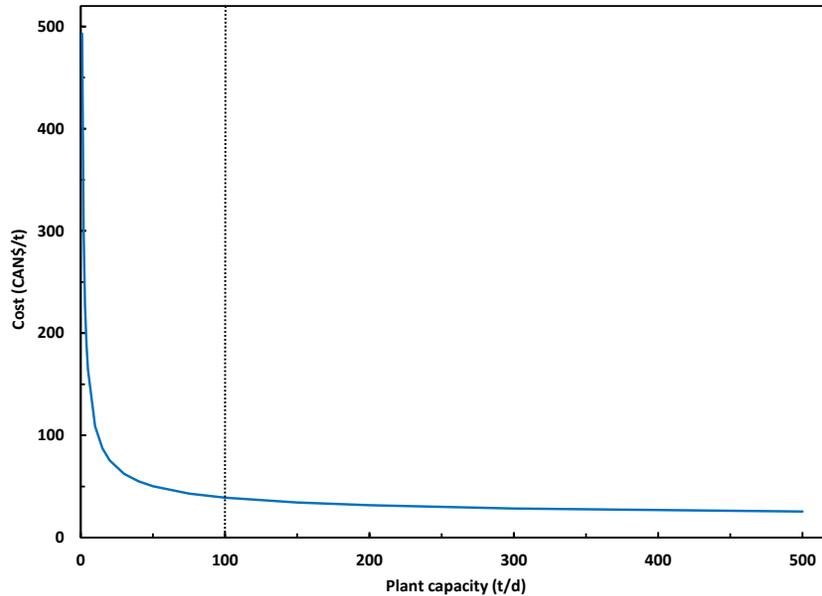


Figure 3.5 Effet de la capacité de l'usine sur les coûts d'exploitation du procédé de solubilisation de l'indium à partir d'un échantillon de verre ITO

CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

Ce projet de recherche a permis d'approfondir les procédés de solubilisation de l'indium, qui est connu comme l'un des métaux les plus utilisés dans l'industrie électrique et électronique, surtout dans les écrans LCD d'ordinateurs. La valorisation des écrans LCD usagés diminue la quantité de déchets électrique et électronique tout en assurant une nouvelle source secondaire pour la production de ce métal. Dans ce projet de maîtrise, un procédé hydrométallurgique favorisant la solubilisation de l'indium présent dans les écrans LCD usagés a été développé. Ce procédé présente de bonnes performances de solubilisation et de faibles coûts opératoires.

Les expériences effectuées dans ce projet ont permis de déterminer les teneurs initiales de chaque métal présent dans chaque fraction qui appartient à un écran LCD d'ordinateur (écrans noir, verre et films polymères) et de voir l'influence de chaque paramètre opératoire de la phase de lixiviation (teneur en solides, concentration de l'acide de lixiviation, temps de rétention et température) sur la solubilisation de l'indium. Les meilleures conditions de solubilisation de l'indium identifiées dans cette phase préliminaire ont été : une teneur en solides de 50% (p/v), une concentration de H_2SO_4 de 0,2 N, un temps de rétention de 2 h et une température de 80°C. Dans ces conditions, une efficacité de solubilisation de l'indium de 84% a été atteinte.

Un plan d'expériences utilisant la méthode de Box-Behnken a permis d'évaluer plus précisément l'influence de chaque paramètre de lixiviation sur les performances de solubilisation de l'indium et de déterminer les conditions optimales. Les conditions optimales pour la mise en solution de l'indium à partir de la poudre d'écrans LCD consistent en une lixiviation avec H_2SO_4 0,4 N, pendant 0,5 h à une température de 70°C

et une teneur en solides de 50%, alors que le paramètre de lixiviation qui a le plus d'influence sur l'efficacité de solubilisation de l'indium a été la température, suivi par la concentration de l'acide sulfurique.

L'étude technico-économique a permis de conclure que les coûts directs d'opération et les coûts en capitaux pour la mise en place d'une usine traitant 100 t de verres d'ITO par jour sont de l'ordre de 39 CAN\$/t de résidus de verre d'ITO.

Dans le but d'optimiser le rendement du procédé développé et d'envisager son application à l'échelle industrielle, plusieurs recommandations peuvent être faites, par exemple et pour le sous-échantillon de lixiviation, il peut être composé juste de la partie d'écran noir qui contient la plus grande concentration de l'indium présent dans les écrans LCD d'ordinateurs usagers, cela pourra nous éviter certains problèmes d'homogénéité du sous-échantillon de lixiviation. Aussi, nous pouvons optimiser les tailles des particules qui composent le sous-échantillon de lixiviation dans le but d'avoir une meilleure optimisation des paramètres de la phase de lixiviation pour solubiliser l'indium. Finalement, des tests TCLP (Toxicity characteristic leaching procedure) sont recommandés pour évaluer la toxicité du résidu de lixiviat et avoir une idée plus claire pour le gérer sans avoir des problèmes sur la santé humaine et l'environnement.

BIBLIOGRAPHIE

- Adhikari BB, Gurung M, Kawakita H & Ohto K (2012a) Solid phase extraction, preconcentration and separation of indium with methylene crosslinked calix[4]- and calix[6]arene carboxylic acid resins. *Chemical Engineering Science* 78:144-154.
- Adhikari BB, Gurung M, Kawakita H & Ohto K (2012b) Solid phase extraction, preconcentration and separation of indium with methylene crosslinked calix[4]- and calix[6]arene carboxylic acid resins. *Chemical Engineering Science*, 78:144-154.
- Alain Chollot, Clara Rodriguez, Bruno Courtois & Dornier G (2005) Déchets d'équipements électriques et électroniques *Institut nationale de la recherche et de sécurité de France*
- Alfantazi AM & Moskalyk RR (2003) Processing of indium: a review. *Minerals Engineering* 16(8):687-694.
- Antrekowitsch H, Potesser M, Spruzina W & Prior F (2006) Metallurgical recycling of electronic scrap *EPD Congress* 899-908.
- Ardente F, Mathieux F & Recchioni M (2014) Recycling of electronic displays: Analysis of pre-processing and potential ecodesign improvements. *Resources, Conservation and Recycling* 92:158-171.
- Ashiq A, Kulkarni J & Vithanage M (2019) Hydrometallurgical Recovery of Metals From E-waste. *Electronic Waste Management and Treatment Technology*, 10.1016/b978-0-12-816190-6.00010-8. p 225-246.
- Assefi M, Maroufi S, Nekouei RK & Sahajwalla V (2018) Selective recovery of indium from scrap LCD panels using macroporous resins. *Journal of Cleaner Production* 180:814-822.
- Awasthi AK & Li J (2017) Management of electrical and electronic waste: A comparative evaluation of China and India. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 76:434-447.
- BRGM (2017) L'indium (In) – éléments de criticité. *Biosciences pour une terre durable (brgm)*, 2017.
- Coudert L, Blais JF, Mercier G, Cooper P, Gastonguay L, Morris P, Janin A & Reynier N (2013) Pilot-scale investigation of the robustness and efficiency of a copper-based treated wood wastes recycling process. *J Hazard Mater* 261:277-285.
- Coudert L., Blais J.F. & Mercier G. (2013) *DÉCONTAMINATION DE DÉCHETS DE BOIS TRAITÉ À BASE DECOMPOSÉS CUIVRÉS EN VUE DE LEUR REVALORISATION*. Ph.D. (UNIVERSITE DU QUEBEC,).
- Cui J & Forssberg E (2003) Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: a review. *Journal of Hazardous Materials* 99(3):243-263.
- Dalrymple I, Wright N, Kellner R, Bains N, Geraghty K, Goosey M & Lightfoot L (2007) An integrated approach to electronic waste (WEEE) recycling. *Circuit World* 33(2):52-58.

- Dodbiba G, Nagai H, Wang LP, Okaya K & Fujita T (2012) Leaching of indium from obsolete liquid crystal displays: comparing grinding with electrical disintegration in context of LCA. *Waste Manag* 32(10):1937-1944.
- électroniques IAprdp (2018) RAPPORT ANNUEL ARPE 2018.).
- Ferella F, Belardi G, Marsilii A, De Michelis I & Vegliò F (2017) Separation and recovery of glass, plastic and indium from spent LCD panels. *Waste Management* 60:569-581.
- Fontana D, Forte F, De Carolis R & Grosso M (2015) Materials recovery from waste liquid crystal displays: A focus on indium. *Waste Management* 45:325-333.
- Galbraith P & Devereux JL (2002) Beneficiation of printed wiring boards with gravity concentration. *Concurrent Technologies Corporation Largo, Florida, USA Concurrent Technologies Corporation Largo, Florida, USA*:242-248.
- Gupta B, Deep A & Malik P (2004) Liquid-liquid extraction and recovery of indium using Cyanex 923. *Analytica Chimica Acta* 513(2):463-471.
- Gupta B, Mudhar N & Singh I (2007) Separations and recovery of indium and gallium using bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid (Cyanex 272). *Separation and Purification Technology* 57(2):294-303.
- He Y, Ma E & Xu Z (2014) Recycling indium from waste liquid crystal display panel by vacuum carbon-reduction. *Journal of Hazardous Materials* 268:185-190.
- Herat S & Panikkar AK (2019) E-waste Management in Australia: Current Status. *Electronic Waste Management and Treatment Technology*, 10.1016/b978-0-12-816190-6.00012-1. p 269-284.
- Hong HS, Jung H & Hong S-J (2010) Recycling of the indium scrap from ITO sputtering waste. *Research on Chemical Intermediates* 36(6-7):761-766.
- Itoh S & Maruyama K (2011) Recoveries of Metallic Indium and Tin from ITO by Means of Pyrometallurgy. *High Temperature Materials and Processes* 30(4-5).
- Jowkar MJ, Bahaloo-Horeh N, Mousavi SM & Pourhossein F (2018) Bioleaching of indium from discarded liquid crystal displays. *Journal of Cleaner Production* 180:417-429.
- Kang HN, Lee J-Y & Kim J-Y (2011) Recovery of indium from etching waste by solvent extraction and electrolytic refining. *Hydrometallurgy* 110(1-4):120-127.
- Lee C-H, Jeong M-K, Fatih Kilicaslan M, Lee J-H, Hong H-S & Hong S-J (2013) Recovery of indium from used LCD panel by a time efficient and environmentally sound method assisted HEBM. *Waste Management* 33(3):730-734.
- Lee S-K & Lee UH (2016) Adsorption and desorption property of iminodiacetate resin (Lewatit® TP207) for indium recovery. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 40:23-25.
- Li H, Liu J, Gao X, Liu C, Guo L, Zhang S, Liu X & Liu C (2012) Adsorption behavior of indium(III) on modified solvent impregnated resins (MSIRs) containing sec-octylphenoxy acetic acid. *Hydrometallurgy* 121-124:60-67.

- Li J, Yu K & Liu L (2009) Implementation of Progress of China WEEE. Asia Electrical and Electronic Green Society international Conference. Bangkok, Thailand, :20-25.
- Li J, Gao S, Duan H & Liu L (2009) Recovery of valuable materials from waste liquid crystal display panel. *Waste Management* 29(7):2033-2039.
- Li J, Jiang Y & Xu Z (2017) Eddy current separation technology for recycling printed circuit boards from crushed cell phones. *Journal of Cleaner Production* 141:1316-1323.
- Li Y, Liu Z, Li Q, Liu Z & Zeng L (2011) Recovery of indium from used indium–tin oxide (ITO) targets. *Hydrometallurgy* 105(3-4):207-212.
- Lim SR & Schoenung JM (2010) Human health and ecological toxicity potentials due to heavy metal content in waste electronic devices with flat panel displays. *J Hazard Mater* 177(1-3):251-259.
- Ma H, Lei Y, Jia Q, Liao W & Lin L (2011) An extraction study of gallium, indium, and zinc with mixtures of sec-octylphenoxyacetic acid and primary amine N1923. *Separation and Purification Technology* 80(2):351-355.
- Martinez AN, Barrera AB & Bermejo BP (2005) Indium determination in different environmental materials by electrothermal atomic absorption spectrometry with Amberlite XAD-2 coated with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol. *Talanta* 66(3):646-652.
- Metahni S, Coudert L, Chartier M, Blais J-F, Mercier G & Besner S (2017) Pilot-Scale Decontamination of Soil Polluted with As, Cr, Cu, PCP, and PCDDF by Attrition and Alkaline Leaching. *Journal of Environmental Engineering* 143(9).
- Oguchi M, Murakami S, Sakanakura H, Kida A & Kameya T (2011) A preliminary categorization of end-of-life electrical and electronic equipment as secondary metal resources. *Waste Manag* 31(9-10):2150-2160.
- Park K-S, Sato W, Grause G, Kameda T & Yoshioka T (2009) Recovery of indium from In₂O₃ and liquid crystal display powder via a chloride volatilization process using polyvinyl chloride. *Thermochimica Acta* 493(1-2):105-108.
- Rocchetti L, Amato A, Fonti V, Ubaldini S, De Michelis I, Kopacek B, Vegliò F & Beolchini F (2015) Cross-current leaching of indium from end-of-life LCD panels. *Waste Management* 42:180-187.
- Sato TSaK (1992) Liquid-liquid extraction of indium (III) *Hydrometallurgy*, 30 (1992) 367-383 Elsevier Science Publishers B. Y., Amsterdam.
- Savvilotidou V, Hahladakis JN & Gidaracos E (2015) Leaching capacity of metals–metalloids and recovery of valuable materials from waste LCDs. *Waste Management* 45:314-324.
- Schmidt M (2005) A production-theory-based framework for analysing recycling systems in the e-waste sector. *Environmental Impact Assessment Review* 25(5):505-524.
- Silveira AVM, Fuchs MS, Pinheiro DK, Tanabe EH & Bertuol DA (2015) Recovery of indium from LCD screens of discarded cell phones. *Waste Management* 45:334-342.

- Souada M, Louage C, Doisy J-Y, Meunier L, Benderrag A, Ouddane B, Bellayer S, Nuns N, Traisnel M & Maschke U (2018) Extraction of indium-tin oxide from end-of-life LCD panels using ultrasound assisted acid leaching. *Ultrasonics Sonochemistry* 40:929-936.
- Survey USG (2013) Mineral commodity summaries 2013. *U.S. Geological Survey, Reston, Virginia: 2013.*
- Survey USG (2014) Mineral commodity summaries 2014. *U.S. Geological Survey, Reston, Virginia: 2014.*
- Swain B, Mishra C, Hong HS & Cho S-S (2016) Beneficiation and recovery of indium from liquid-crystal-display glass by hydrometallurgy. *Waste Management* 57:207-214.
- Takahashi K, Sasaki A, Dodbiba G, Sadaki J, Sato N & Fujita T (2009) Recovering Indium from the Liquid Crystal Display of Discarded Cellular Phones by Means of Chloride-Induced Vaporization at Relatively Low Temperature. *Metallurgical and Materials Transactions A* 40(4):891-900.
- UNEP & UNU (2009) Sustainable innovation and technology transfer industrial sector studies—recycling from e-waste to resources. Berlin, Germany. *United Nations Environment Programme & United Nations University, 2009.*
- Virolainen S, Ibane D & Paatero E (2011) Recovery of indium from indium tin oxide by solvent extraction. *Hydrometallurgy* 107(1-2):56-61.
- Wang F, Huisman J, Stevels A & Balde CP (2013a) Enhancing e-waste estimates: improving data quality by multivariate Input-Output Analysis. *Waste Manag* 33(11):2397-2407.
- Wang X, Lu X & Zhang S (2013b) Study on the waste liquid crystal display treatment: focus on the resource recovery. *J Hazard Mater* 244-245:342-347.
- Yang J, Ekberg C & Retegan T (2014) Optimization of indium recovery and separation from LCD waste by solvent extraction with bis(2-ethylhexyl) phosphate (D2EHPA). *International Journal of Chemical Engineering* 2014.
- Yang J, Retegan T & Ekberg C (2013) Indium recovery from discarded LCD panel glass by solvent extraction. *Hydrometallurgy* 137:68-77.
- Yang J, Retegan T, Steenari B-M & Ekberg C (2016) Recovery of indium and yttrium from Flat Panel Display waste using solvent extraction. *Separation and Purification Technology* 166:117-124.
- Yuan Y, Liu J, Zhou B, Yao S, Li H & Xu W (2010) Synthesis of coated solvent impregnated resin for the adsorption of indium (III). *Hydrometallurgy* 101(3-4):148-155.
- Zeng X, Duan H, Wang F & Li J (2017) Examining environmental management of e-waste: China's experience and lessons. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 72:1076-1082.
- Zhang K, Li B, Wu Y, Wang W, Li R, Zhang Y-N & Zuo T (2017a) Recycling of indium from waste LCD: A promising non-crushing leaching with the aid of ultrasonic wave. *Waste Management* 64:236-243.

- Zhang K, Wu Y, Wang W, Li B, Zhang Y & Zuo T (2015) Recycling indium from waste LCDs: A review. *Resources, Conservation and Recycling* 104:276-290.
- Zhang L, Wang Y, Guo X, Yuan Z & Zhao Z (2009) Separation and preconcentration of trace indium(III) from environmental samples with nanometer-size titanium dioxide. *Hydrometallurgy* 95(1-2):92-95.
- Zhang L, Wu B, Chen Y & Xu Z (2017b) Energy and valuable resource recovery from waste liquid crystal display panels by an environment-friendly technological process: Pyrolysis of liquid crystals and preparation of indium product. *Journal of Cleaner Production* 162:141-152.
- Zhang S, Forssberg E, Houwelingen Jv, Rem P & Wei L-Y (1999) End-of-life electric and electronic equipment management towards the 21st century. *Division of Mineral Processing, Lulea University of Technology, Lulea, Sweden*.
- Zhang Shunli & Forssberg. E (1997) Mechanical separation-oriented characterization of electronic scrap. . *Resources, Conservation and Recycling. Division of Mineral Processing, Lulea University of Technology, S-971 87, Lulea, Sweden*. 21:247-269.
- Zhao H, Castle GSP, Inculet II & Bailey AG (2003) Bipolar charging of poly-disperse polymer powders in fluidized beds. *IEEE Transactions on Industry Applications* 39(3):612-618.