

Centre Eau Terre Environnement

EXTRACTION ET PURIFICATION DES ÉLÉMENTS DE TERRES RARES ET AUTRES MÉTAUX À PARTIR DES DÉCHETS DE PILES NON-TRIÉS

Par

Aba Marie Anne-Antoine Otron

Thèse présentée pour l'obtention du grade de
Philosophiae Doctor (Ph.D.)
en sciences de l'eau

Jury d'évaluation

Président du jury et
examineur interne

Louis-César Pasquier
INRS-ETE, Université du Québec

Examineur externe

Robert Hausler
École de Technologie Supérieure

Examineur externe

Maria Elektorowicz
Concordia University

Directeur de recherche

Jean-François Blais
INRS-ETE, Université du Québec

Codirecteur de recherche

Lan Huong Tran
INRS-ETE, Université du Québec

REMERCIEMENTS

Remerciements, un bien faible mot pour témoigner ma gratitude à Dieu et la vie qui m'en a montré des vertes et des pas mures.

Ce travail n'aurait pas été possible sans l'approbation de mon directeur de recherche « Monsieur Jean-François » comme j'aime si bien le nommer. Votre sérénité, votre calme, votre soutien ont été pour moi un moteur, une raison de ne pas abandonner malgré les épreuves silencieuses que j'ai traversé durant ces cinq dernières années.

À toi ma codirectrice, affectueusement Lan, ce travail t'est également dû pour tes directives et ta disponibilité sans pareil.

Un grand Merci à toute mon équipe sans exception, aux techniciens et techniciennes du laboratoire, à l'équipe administrative du centre INRS – ETE. Vous avez été tous très avenants.

À mes amis(es), surtout à toi Marie Eugénie Jamba, cette thèse n'aurait pas eu cette saveur si particulière sans les moments de doutes, de motivation, de critiques, et de fous rires partagés.

À ma famille, vos prières ont enfin atteint leurs courses. Votre soutien malgré les dix mille kilomètres qui nous séparent a été sans faille.

À toi mon fils Karl, qui a aujourd'hui l'âge de mon doctorat, t'avoir durant mon projet de thèse a été une bénédiction. Ton innocence, tes questions et tes câlins sont pour moi quotidiennement un havre de paix et de douceur. Tu es ma plus grande source de motivation. Tu m'as appris que le courage est ma seule option.

Je vous remercie tous, autant que vous êtes, nommés ou pas, pour cette belle aventure qui a laissé une marque indélébile dans le livre de ma vie.

Merci! Merci! Merci!

AVANT – PROPOS

Cette thèse présente des travaux de recherche réalisés avec pour visée l'obtention du grade de *Philosophiae Doctor* (Ph.D.) en Sciences de l'eau, à l'Institut National de la Recherche Scientifique du Québec (INRS). Ces travaux ont été appuyés par le Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada : [Numéro de subvention RGPIN-2019-05767, 2019], dans l'optique de proposer des procédés viables d'extraction et de purification de l'ensemble des éléments métalliques à valeur contenus dans les déchets de piles et les déchets d'équipements électriques et électroniques (DEE). Des solutions de valorisation, appliquées à ces éléments mis au rebut, ont été explorées à travers trois travaux de doctorat et deux de maîtrise. Le rapport présente uniquement et de façon explicite les travaux et les résultats obtenus dans le cadre de l'élaboration d'un procédé d'extraction et de purification des éléments de terres rares (ETR) et autres métaux à partir des déchets non triés de piles. De ces travaux de recherche ont découlé la rédaction d'un brevet et de trois articles scientifiques.

Le manuscrit est divisé en trois parties. La première englobe l'étude bibliographique, la présentation et l'approche méthodologique du projet. La deuxième partie présente les différents articles publiés et soumis dans des journaux scientifiques internationaux avec comités de lecture dans l'ordre suivant :

Otron, A. M. A. A., Millogo, T., Tran, L. H., & Blais, J. F. (2023). Optimization of metals and rare earth elements leaching from spent Ni-MH batteries by response surface methodology. *Environmental Technology*, 45(20), 4156–4168.

<https://doi.org/10.1080/09593330.2023.2243391>

Otron, A. M. A. A., Tran, L. H., & Blais, J. F. (2024). Mass balance and economic study of a treatment chain for nickel, cobalt and rare earth elements recovery from Ni-MH batteries. *Environmental Technology*, 1–15.

<https://doi.org/10.1080/09593330.2024.2387374>

Otron, A. M. A. A., Tran, L. H., & Blais, J. F. (2024). Sustainable extraction and purification of REE and other metals from unsorted battery waste. *Minerals Engineering* (article soumis le 10 octobre 2024).

Bien que ne faisant pas partie du contenu de ce manuscrit, une demande de brevet a été déposée au Canada et peut être citée de la façon suivante :

Blais, J. F., Tran, L. H., Diallo, S., **Otron, A. M. A. A.**, Tanong, K. & Pasquier, L. C. (2022). Method for treating an electronic waste and recovering valuable metals and rare earth elements therefrom. Demande internationale de brevet No. PCT/CA2023/051651, Publication PCT No. WO/2024/124341, 14 décembre 2022.

La troisième et dernière partie consiste à mener une discussion générale et ce, de façon critique des principaux résultats obtenus sur l'ensemble des travaux, suivi d'une conclusion générale.

RÉSUMÉ

Avec l'essor des nouvelles technologies, le marché des piles et des batteries rechargeables ne cesse de croître. Peu importe leur typologie, leur gestion en fin de vie soulève des problématiques tant au niveau de leur contenu que de leur quantité. Ces déchets contiennent des teneurs élevées en éléments et métaux toxiques (le zinc, le manganèse, le nickel, le cadmium, etc.) mais, qui ont aussi un fort intérêt économique. Dans l'ensemble des procédés développés, un tri est préalablement intégré car, les piles sont traitées en fonction de leur composition chimique. Ce tri reste largement manuel et nécessite une logistique bien définie qui limite le potentiel du recyclage. L'objectif de ce projet est de développer une filière technologique permettant l'extraction et la purification des éléments de terres rares (ETR) et autres métaux à partir des déchets de piles non-triés ou de piles mélangées. Les travaux réalisés comportent trois axes. Le premier étant d'optimiser les conditions de solubilisation des ETR et autres métaux provenant des déchets de piles nickel-hydrure métalliques (Ni-MH) ; le deuxième axe implique de développer et d'évaluer la performance économique d'un processus complet de récupération du nickel (Ni), du cobalt (Co) et des ETR à partir des déchets de piles Ni-MH. Le troisième et dernier axe vise la définition d'un procédé technologique d'extraction et de récupération des ETR et autres métaux (zinc (Zn), manganèse (Mn), cadmium (Cd), cobalt (Co) et nickel (Ni)) dans les déchets de piles non triés. Dans la mise en œuvre de l'optimisation des conditions de solubilisation des ETR à partir des déchets de piles Ni-MH, les métaux contenus dans la poudre de pile ont été analysés. Il en ressort de cette caractérisation les teneurs majoritaires suivantes : 548 g/kg de nickel, 45 g/kg de lanthane, 32 g/kg de cobalt, 22 g/kg de zinc, 15 g/kg de néodyme, 12 g/kg de samarium et 11 g/kg de cérium. À la suite de la solubilisation des métaux en présence d'acide sulfurique (H_2SO_4), l'optimisation des conditions opératoires (concentration en acide, pourcentage solide/liquide, temps de lixiviation et température) s'est faite avec un plan d'expérience et une approche statistique en utilisant la méthode de Box-Behnken. Le meilleur rendement a été obtenu avec 2 M de H_2SO_4 , un ratio solide/liquide de 10%, à 60°C pendant 90 min. Ces paramètres optimaux ont permis de solubiliser 81% de Ni, 99% de Co, 70% des ETR. Après l'étape d'optimisation de la lixiviation, la mise en place de la filière de traitement du Ni, du Co et des ETR à partir des déchets de piles Ni-MH débute par la précipitation sélective des ETR au moyen du NaOH à pH 1,6. Dans le but d'augmenter le rendement de précipitation obtenu, le précipité a été purifié après une resolubilisation dans de l'acide nitrique. Le Ni et le Co sont séparés à la suite d'une extraction par solvant à l'acide phosphorique bis(2-éthylhexyle) (D2EHPA) suivie d'une autre à l'acide phosphinique bis(2,4,4-triméthylpentyl) (Cyanex 272). À la fin du

processus, les ETR, le Ni et le Co ont été récupérés sous forme d'oxydes après leurs précipitations sous forme d'oxalates. Les oxydes de terres rares, de nickel et de cobalt obtenus ont des puretés respectives de 97,6%, 97,2% et 93,2%. Concernant l'étude technico-économique, elle a été menée à l'aide du logiciel *SuperPro Designer*. Dans cette modélisation, la capacité de l'usine de production a été fixée à 1,0 t de poudre de piles usée par heure pour une période de fonctionnement de 8 h / j et 250 jours par an. L'investissement total en immobilisation a été estimé à 26,9 millions de dollars avec une période de récupération de 1,58 an. Pour une durée de vie du projet de 15 ans, la valeur actualisée nette de ce projet est estimée à 95,9 M\$, avec un taux d'intérêt de 7%. Le taux de rendement interne estimé à 46,1%, a été considéré comme acceptable et économiquement viable. Pour la réalisation du procédé visant à extraire les métaux à valeur des déchets de piles non triés, la lixiviation est réalisée en deux étapes avec comme agent lixiviant l'acide sulfurique associé à du métabisulfite de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$). Elle a entraîné la solubilisation de 84% de ETR, 100% de Fe, 100% de Zn, 100% de Cd, 100% de Mn, 100% de Ni et 97% de Co. Les ETR sont ensuite récupérés par précipitation de doubles sulfates, suivis d'une étape de reprécipitation sous forme d'oxalates. Le précipité produit est calciné pour former un concentré d'oxyde de terres rares d'une pureté de 95%. Après la récupération des ETR, le fer est éliminé par précipitation d'hydroxyde à pH 4, tandis que le zinc est séparé par extraction par solvant (30% Cyanex 272 + 5% phosphate de tributyle, rapport Organique/Aqueux = 0,4, pH 2,5-2,8) et électrodéposé avec une pureté de 99,96% à pH 2. Postérieurement, le Cd et le Mn sont séparés des autres métaux par extraction par solvant (30% D2EHPA + 5% TBP, rapport O/A = 2, pH 2,7-2,9) et précipités sélectivement sous forme de sulfure de cadmium avec une pureté de 83% à pH 7-8 et de carbonate de manganèse à pH 9,5-10,5. Le carbonate de manganèse est ensuite calciné pour produire de l'oxyde de manganèse de pureté 96%. Dans la continuité de l'extraction sélective, le cobalt est séparé du nickel par extraction par solvant (10% Cyanex 272 + 5% TBP, rapport O/A = 1, pH 5,7-6,5). Ces deux métaux sont récupérés par formation d'oxalates et calcinés par la suite pour former de l'oxyde de cobalt (pureté de 79%) et de l'oxyde de nickel (pureté de 97%).

Mots clés : déchets de piles; éléments de terres rares; métaux; oxyde; lixiviation; précipitation; extraction par solvant; électrodéposition; plan d'expérience; étude technico-économique

ABSTRACT

With the rise of modern technologies, the market for batteries and rechargeable cells continues to grow. Regardless of their type, end-of-life management poses problems both in terms of content and quantity. These wastes contain high levels of toxic elements and metals (zinc, manganese, nickel, cadmium, etc.) but have significant economic interest. In all developed processes, sorting is initially integrated because batteries are treated based on their chemistry. This sorting remains largely manual and requires a well-defined logistics that limits recycling potential. The objective of this doctoral project is to develop a technological process allowing sustainable extraction and purification of rare earth elements (REEs) and other metals from unsorted or mixed battery waste. The work carried out involves three main challenges : optimizing solubilization conditions for REEs and other metals from nickel-metal hydride (Ni-MH) battery waste; developing an economically viable complete recovery process for nickel (Ni), cobalt (Co), and REEs from Ni-MH battery waste; defining a technological process for extracting REEs along with zinc (Zn), manganese (Mn), cadmium (Cd), cobalt, and nickel in unsorted battery waste. In optimizing solubilization conditions for REEs from Ni-MH battery waste, metal contents in the powder were analyzed revealing major concentrations: 548 g/kg nickel, 45 g/kg lanthanum, 32 g/kg cobalt, 22 g/kg zinc ,15 g/kg neodymium ,12 g/kg samarium, and 11 g/kg cerium. Following metal solubilization with sulfuric acid (H_2SO_4); optimization using Box-Behnken method yielded best results at 2M H_2SO_4 , a solid/liquid ratio of 10%, at 60°C for 90 min achieving 81% Ni, 99% Co, 70% REE solubility. After the leaching optimization step, the establishment of the Ni, Co and REE treatment pathway from Ni-MH pile waste begins with the selective precipitation of REEs using NaOH at pH 1.6. In order to increase the precipitation yield obtained, the precipitate was purified after resolubilization in nitric acid. Ni and Co are separated following solvent extraction with phosphoric acid bis(2-ethylhexyl) (D2EHPA) followed by phosphinic acid bis(2,4,4-trimethylpentyl) (Cyanex 272).

At the end of the process, REEs, Ni and Co were recovered as oxides after precipitation as oxalates. The obtained rare earth oxide purity is 97.6%, nickel oxide is 97.2%, and cobalt oxide is 93%. Regarding the techno-economic study, it was conducted using SuperPro Designer software. In this model, the production plant's capacity was set at 1.0 ton of used battery powder per hour for an operating period of 8 hours per day and 250 days per year. The total capital investment was estimated at \$26.9 million with a payback period of 1.58 years. For a project lifespan of 15 years, the net present value is estimated at \$95.9 million with an interest rate of

7%. The internal rate of return (IRR) is estimated at 46.1%, considered acceptable and economically viable. For the process of extracting valuable metals from unsorted pile waste, leaching is carried out in two stages with sulphuric acid combined with sodium metabisulphite ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) as a leaching agent. It resulted in the solubilization of 84% REE, 100% Fe, 100% Zn, 100% Cd, 100% Mn, 100% Ni, and 97% Co. The REEs are then recovered by precipitation of double sulfates followed by re-precipitation as oxalates. The produced precipitate is calcined to form a rare earth oxide concentrate with a purity of 95%. After recovering the REEs, iron is removed by hydroxide precipitation at pH4 while zinc is separated via solvent extraction (30% Cyanex 272 + 5% TBP, O/A ratio = 0.4, pH 2.5-2.8) and electrodeposited with 99.96% purity at pH 2. Subsequently, Cd and Mn are separated from the other metals by solvent extraction (30% D2EHPA + 5% TBP, O/A ratio = 2, pH 2.7-2.9) and selectively precipitated as cadmium sulfide with 83% purity at pH 7-8 and manganese carbonate at pH 9.5-10.5. The manganese carbonate is then calcined to produce manganese oxide of 96% purity. As a continuation of selective extraction, cobalt is separated from nickel by solvent extraction (10% Cyanex 272 + 5% TBP, O/A ratio = 1, pH 5.7-6.5). These two metals are recovered by oxalate formation and subsequently calcined to form cobalt oxide (79% purity) and nickel oxide (97% purity).

Keywords: battery waste; rare earth elements; metals; oxide; leaching; solvent extraction; precipitation; electrodeposition; experimental design; technical-economic analysis.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	III
AVANT – PROPOS	V
RÉSUMÉ	VII
ABSTRACT	IX
TABLE DES MATIÈRES	XI
LISTE DES FIGURES.....	XV
LISTE DES TABLEAUX	XVII
LISTE DES ÉQUATIONS	XIX
LISTE DES ABRÉVIATIONS.....	XXI
INTRODUCTION	1
1 GÉNÉRALITÉS.....	3
1.1 GÉNÉRALITÉS SUR LES PILES	3
1.1.1 Définition	3
1.1.2 Fonctionnement et principe de base.....	3
1.1.3 Piles non rechargeables	5
1.1.4 Piles rechargeables.....	12
1.1.5 Consommation de piles et batteries.....	15
1.2 PROBLÉMATIQUES ET POTENTIELS DU RECYCLAGE	16
1.2.1 Métaux lourds contenus dans les piles et leur toxicité.....	16
1.2.2 Criticité et coûts des métaux.....	18
1.2.3 Économie primaire et impact environnemental.....	21
1.2.4 Gestion des déchets de piles.....	24
1.3 RECYCLAGE DES MÉTAUX CONTENUS DANS LES PILES	28
1.3.1 Techniques et procédés de recyclage	28
1.3.2 Traitement des déchets de piles en fonction de leur composition chimique	33
1.3.3 Traitement des déchets de piles mélangées	44
1.4 HYPOTHÈSE DU PROJET, OBJECTIFS ET ORIGINALITÉ	46
1.4.1 Hypothèse et objectifs.....	46
1.4.2 Originalité	48
1.5 APPROCHE MÉTHODOLOGIQUE	50
1.6 BIBLIOGRAPHIE DE L'INTRODUCTION	53
2 PREMIER ARTICLE	73
RÉSUMÉ	75

ABSTRACT	77
GRAPHICAL ABSTRACT	79
2.1 INTRODUCTION	80
2.2 MATERIALS AND METHODS	83
2.2.1 <i>Battery and characterization</i>	83
2.2.2 <i>Leaching tests</i>	83
2.2.3 <i>Experimental design</i>	84
2.2.4 <i>Water recirculation</i>	85
2.3 RESULTS AND DISCUSSION	87
2.3.1 <i>Sample characterization</i>	87
2.3.2 <i>Optimization of leaching conditions</i>	88
2.3.3 <i>ANOVA</i>	91
2.3.4 <i>Diagnostics</i>	94
2.3.5 <i>Graphics models</i>	97
2.3.6 <i>Determination of the optimal leaching conditions</i>	100
2.3.7 <i>Leaching using water recirculation</i>	102
2.4 CONCLUSION	106
FUNDING	107
2.5 BIBLIOGRAPHIE DU PREMIER ARTICLE	109
3 DEUXIÈME ARTICLE	113
RÉSUMÉ	115
ABSTRACT	117
GRAPHICAL ABSTRACT	119
3.1 INTRODUCTION	120
3.2 MATERIALS AND METHODS	123
3.2.1 <i>Experimental study</i>	123
3.2.2 <i>Process modeling and economic study</i>	128
3.3 RESULTS AND DISCUSSION	132
3.3.1 <i>Experimental study</i>	132
3.3.2 <i>Process modeling and economic study</i>	139
3.3.3 <i>Sensitivity analysis</i>	145
3.4 CONCLUSION	147
FUNDING	148
ACKNOWLEDGEMENTS	148
3.5 BIBLIOGRAPHIE DU DEUXIÈME ARTICLE	149
4 TROISIÈME ARTICLE	155
RÉSUMÉ	157

ABSTRACT	159
GRAPHICAL ABSTRACT	161
4.1 INTRODUCTION	162
4.2 MATERIALS AND METHODS	164
4.2.1 <i>Battery powder preparation</i>	164
4.2.2 <i>Leaching experiments</i>	165
4.2.3 <i>REE recovery</i>	166
4.2.4 <i>Fe and Zn recovery</i>	167
4.2.5 <i>Mn and Cd recovery</i>	168
4.2.6 <i>Ni and Co recovery</i>	169
4.2.7 <i>Analysis</i>	170
4.3 RESULTS AND DISCUSSION	170
4.3.1 <i>Battery and characterization</i>	170
4.3.2 <i>Leaching experiments</i>	172
4.3.3 <i>REE recovery</i>	173
4.3.4 <i>Fe and Zn recovery</i>	176
4.3.5 <i>Mn and Cd recovery</i>	179
4.3.6 <i>Ni and Co recovery</i>	181
4.4 CONCLUSION	183
4.5 BIBLIOGRAPHIE DU TROISIÈME ARTICLE	184
5 DISCUSSION GÉNÉRALE ET CONCLUSION	191
5.1 CARACTÉRISATION DES PILES NI-MH	191
5.1.1 <i>Désactivation, démantèlement, tri et analyse granulométrique de la poudre de pile</i>	191
5.1.2 <i>Composition de la poudre de pile Ni-MH</i>	195
5.2 OPTIMISATION DES CONDITIONS DE LIXIVIATION DES PILES NI-MH	196
5.2.1 <i>Évaluation du modèle</i>	199
5.2.2 <i>Analyse et interprétation de la réponse</i>	199
5.2.3 <i>Bilan de l'optimisation du modèle</i>	200
5.3 FILIÈRE HYDROMÉTALLURGIQUE DE RÉCUPÉRATION DES MÉTAUX DANS LES DÉCHETS DE PILES NI-MH	202
5.3.1 <i>Étude expérimentale</i>	202
5.3.2 <i>Étude technico-économique</i>	209
5.4 FILIÈRE HYDROMÉTALLURGIQUE DE RÉCUPÉRATION DES MÉTAUX DANS LES DÉCHETS DE PILES NON-TRIÉES	213
5.4.1 <i>Caractérisation des piles mélangées</i>	213
5.4.2 <i>Lixiviation</i>	215
5.4.3 <i>Récupération des ETR et autres métaux (Zn, Mn, Cd, Ni, Co)</i>	216

5.5	CONCLUSION.....	222
5.6	RETOMBÉES ET PERSPECTIVES	224
5.7	BIBLIOGRAPHIE DE LA DISCUSSION GÉNÉRALE	227
6	ANNEXES.....	233

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1	Principe de fonctionnement d'une pile (CESIFS (Conception et Étude de Sites Internet pour la Formation Scientifique) (Cesifs, 2019) 4
Figure 1.2	Valeur de la production et indice des prix des métaux et des minéraux, de 2001 à 2021 (dpr : dépenses provisoires) (Ressources Naturelles Canada 2024b)..... 22
Figure 1.3	Principaux minéraux, par valeur de production, en 2022 (dpr) (Ressources Naturelles Canada 2024c)..... 23
Figure 1.4	Collecte des piles en 2023 par composition chimique (Appel à Recycler Canada, Inc., 2024) 27
Figure 1.5	Quantité de piles annuellement collectées de 2010 à 2023 issu de la compilation des rapports d'activités annuels de 2010 à 2023 de Appel à Recycler Canada, Inc. 27
Figure 1.6	Schéma de traitement par hydrométallurgie (Rizet & Charpentier, 2000)..... 30
Figure 1.7	Fonctionnement du recyclage des piles alcalines et zinc- carbone (Ferella et al., 2008) 34
Figure 1.8	Schéma de principe du procédé Umicore (Pinegar & Smith, 2019). 40
Figure 1.9	Schéma du processus de recyclage pyrométallurgique des batteries au plomb-acide (Espinosa et al., 2004) 42
Figure 1.10	Approche méthodologique générale de la thèse 52
Figure 2.1	Counter-current leaching process for metals and REE solubilization from spent Ni-MH batteries. 86
Figure 2.2	Graphs of predicted versus observed values of Ni, Co, and REEs 96
Figure 2.3	Ni, Co, and REEs leaching iso-efficiency graph. 98
Figure 2.4	Metallic mass balance of the counter-current leaching process (100 g solid/L, [H ₂ SO ₄] = 2 M, T = 60 °C and t = 90 min)..... 104
Figure 3.1	Flowsheet of the Ni-MH battery waste treatment scenario. 124
Figure 3.2	Cobalt, nickel and REE solubilization balance at each stage of the sulfuric acid leaching process. Leaching conditions: [H ₂ SO ₄] = 2 M, t = 120 min, S/L = 10%, T1 = 60°C, T2 = 20°C. Water-washing conditions: t = 5 min, T = 20°C. 135
Figure 3.3	Financial robustness of the Ni-MH battery waste treatment scenario assessed using a sensitivity analysis of two key indicators: (a) net present value (NPV) and (b) internal rate of return (IRR). 146
Figure 4.1	Unsorted battery leaching protocol. 165
Figure 4.2	Recovery of rare earth elements protocol..... 166
Figure 4.3	Iron and zinc extraction protocol 167
Figure 4.4	Cadmium and manganese extraction protocol 168
Figure 4.5	Cobalt and nickel extraction protocol. 169

Figure 4.6	REE, iron, zinc, cadmium, manganese, nickel and cobalt solubilization balance at each stage of sulfuric acid leaching process. Leaching conditions: $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1.34 \text{ M}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5] = 0.45 \text{ g/g}$, $t = 60 \text{ min}$, $\text{S/L} = 10\%$, $T_1 = 60^\circ\text{C}$, $T_2 = 20^\circ\text{C}$. Water-washing conditions: $t = 5 \text{ min}$, $T = 20^\circ\text{C}$	173
Figure 4.7	Metal balance of REE recovery	175
Figure 4.8	Metal balance of iron and zinc recovery.	178
Figure 4.9	Metal balance of manganese and cadmium recovery.	180
Figure 4.10	Metal balance of nickel and cobalt recovery.	182
Figure 5.1	Coloration noirâtre découlant du trempage de la poudre de pile dans la solution saline	192
Figure 5.2	Tri des composantes des piles Ni-MH	193
Figure 5.3	Bilan de masse du démantèlement des piles Ni-MH	194
Figure 5.4	Courbe granulométrique de la poudre de pile Ni-MH	195
Figure 5.5	Bilan de masse métal en mg de la filière hydrométallurgique de récupération du Ni, Co et ETR dans les déchets de piles Ni-MH	207
Figure 6.1	Flowsheet of unsorted battery waste treatment scenario.	241

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1	Classification des piles lithium primaire en fonction du matériel cathodique	11
Tableau 1.2	Liste des métaux critiques pour l'Union européenne, les États unis d'Amérique et le Gouvernement du Québec.....	19
Tableau 1.3	Valeur marchande (USD/MT ¹) de certains métaux et éléments de terres rares contenus dans les piles	21
Tableau 1.4	Synthèse des travaux sur le traitement hydrométallurgique des batteries Ni-MH.....	38
Tableau 1.5	Comparaison des technologies existantes sur le traitement des déchets de piles mélangées.....	46
Tableau 2.1	Summaries of some research works on the hydrometallurgical treatment of spent Ni-MH batteries.	82
Tableau 2.2	Actual and coded levels of design of experience factors.	84
Tableau 2.3	Metals and REE concentrations in the spent Ni-MH battery powder.....	88
Tableau 2.4	Minimum and maximum solubilization yields (%) obtained for metal and REEs leaching from spent Ni-MH battery powder	88
Tableau 2.5	Degree of freedom for the evaluation of the model	89
Tableau 2.6	Standard error, VIF and R2 values of the model	90
Tableau 2.7	Significance of the model for the leaching of Ni, Co, and REEs from spent Ni-MH battery powder	92
Tableau 2.8	Coefficient of determination of Ni, Co and REEs responses	94
Tableau 2.9	Optimal point prediction confidence, prediction, and tolerance Intervals (100 g solid/L, [H ₂ SO ₄] = 2 M, T = 60°C and t = 90 min)	101
Tableau 2.10	Mass balance of Ni, Co and REEs for five loops in mode counter-current calculated for one kg of battery powder	105
Tableau 3.1	Summary of some research works on recovery of Ni, Co, and ETR in spent Ni-MH battery	122
Tableau 3.2	Calculation of the investment cost associated with the recycling scenario for nickel-metal hydride (Ni-MH) batteries.	129
Tableau 3.3	Financial parameters used to assess the scenario for recovering metals from waste Ni-MH batteries.....	130
Tableau 3.4	Key operational parameters employed in the techno-economic assessment of the Ni-MH battery waste treatment scenario.....	131
Tableau 3.5	Elemental composition (kg/t) of the initial Ni-MH battery waste powder and final treatment products	133
Tableau 3.6	Elemental composition (mg/L) of different aqueous fractions during the treatment of Ni-MH battery waste powder	136

Tableau 3.7	Mass balance of the solids of the Ni-MH battery waste treatment scenario.....	140
Tableau 3.8	Outlines a projected breakdown of the yearly operational expenses for the Ni-MH battery waste treatment scenario.....	143
Tableau 3.9	Income generated from the operation of the Ni-MH battery waste treatment scenario..	144
Tableau 3.10	Executive summary of techno-economic analysis of the Ni-MH battery waste treatment scenario.....	144
Tableau 4.1	Elemental composition (g/kg) of the initial battery waste powder and final treatment products	171
Tableau 5.1	Paramètres de lixiviation et réponses des tests de lixiviation au plan d'expérience	197
Tableau 5.2	Synthèse des quantités de piles collectées annuellement en millions de kilogramme et proportion par typologie de piles au Canada (2010-2023) tiré des rapports annuels de Appel à Recycler Canada Inc.	214
Tableau 6.1	Synthèse d'usage et de toxicité de certains métaux contenus dans les piles et batteries	234
Tableau 6.2	Studies in the literature on metal recovery from different types of batteries.....	237

LISTE DES ÉQUATIONS

Équation 1.1	Réaction d'oxydation du zinc dans les piles salines	6
Équation 1.2	Réaction de réduction de l'oxyde de manganèse dans les piles salines.....	6
Équation 1.3	Réaction d'oxydation du zinc dans les piles Zn/MnO ₂	7
Équation 1.4	Réaction de réduction du dioxyde manganèse dans les piles Zn/MnO ₂	7
Équation 1.5	Réaction d'oxydation du zinc dans les piles zinc-oxyde d'argent	7
Équation 1.6	Réaction de réduction de l'oxyde d'argent dans les piles zinc-oxyde d'argent.....	7
Équation 1.7	Réaction d'oxydation du zinc dans les piles alcalines air-zinc.....	8
Équation 1.8	Réaction de réduction du dioxygène de l'air dans les piles alcalines air-zinc	8
Équation 1.9	Réaction d'oxydation du zinc dans les piles zinc-oxyde de mercure.....	9
Équation 1.10	Réaction de réduction de l'oxyde de mercure dans les piles zinc oxyde de mercure	9
Équation 1.11	Réaction d'oxydation du lithium dans les piles lithium–chlorure de thionyle	10
Équation 1.12	Réaction de réduction de l'oxyde du chlorure de thionyle dans les piles lithium–chlorure de thionyle	10
Équation 1.13	Réaction de décharge à la cathode d'une pile nickel cadmium.....	12
Équation 1.14	Réaction de décharge à l'anode d'une pile nickel cadmium.....	12
Équation 1.15	Réaction d'oxydation de l'hydrure métallique dans les accumulateurs nickel-hydrure métallique.....	13
Équation 1.16	Réaction de réduction de l'oxyhydroxyde de nickel dans les accumulateurs nickel-hydrure métallique.....	14
Équation 1.17	Réaction de décharge à la cathode d'une pile lithium-ion	14
Équation 1.18	Réaction de décharge à l'anode d'une pile lithium-ion	14
Équation 1.19	Réaction d'oxydation du plomb dans les accumulateurs au plomb	15
Équation 1.20	Réaction de réduction de l'oxyde de plomb dans les accumulateurs au plomb	15
Équation 2.1	$y = a_0 + a_1A + a_2B + a_3C + a_4D + a_5AB + a_7AC + a_8AD + a_9BC + a_{10}BD + a_{11}CD + a_{12}A^2 + a_{13}B^2 + a_{14}C^2 + a_{15}D^2$	85
Équation 2.2	Ni solubilization equation in terms of significant encoded factors	93
Équation 2.3	Co solubilization equation in terms of significant encoded factors	93
Équation 2.4	REEs solubilization equation in terms of significant encoded factors.....	93
Équation 3.1	$Ni^{2+}_{(aq)} + C_2O_4^{2-}_{(aq)} \rightarrow NiC_2O_4(s)$	138
Équation 3.2	$Co^{2+}_{(aq)} + C_2O_4^{2-}_{(aq)} \rightarrow CoC_2O_4(s)$	138
Équation 3.3	$K_{sp} NiC_2O_4 = 4 \times 10^{-10}, S = (K_{sp})^{1/2} = 2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$	138
Équation 3.4	$K_{sp} CoC_2O_4 = 4 \times 10^{-10}, S = (K_{sp})^{1/2} = 3.15 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$	138
Équation 5.1	$H_2SO_4 \rightleftharpoons HSO_4^- + H^+$	202
Équation 5.2	$HSO_4^- \rightleftharpoons SO_4^{2-} + H^+$	202
Équation 5.3	$M^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftharpoons MSO_4$	203
Équation 5.4	$M^{2+} + H^+ + SO_4^{2-} \rightleftharpoons MHSO_4^+$	203

Équation 5.5	$2(ETR(NO_3)_3)_{aq} + 3(H_2C_2O_4) + NaOH \rightleftharpoons ETR_2(C_2O_4)_3s + Na^+ + 6H^+ + OH^- + 6NO_3^-$	204
Équation 5.6	$NiSO_4 + Na_2C_2O_4 \rightleftharpoons NiC_2O_4 + Na_2^{+} + SO_4^{2-}$	205
Équation 5.7	$CoSO_4 + H_2C_2O_4 + NaOH \rightleftharpoons CoC_2O_4 + Na_2^{+} + SO_4^{2-} + H_3O^+$	205
Équation 5.8	$MO + H_2SO_4 \rightarrow MSO_4 + H_2O$ avec M = Cd, Zn, Fe, etc.	215
Équation 5.9	$MnO + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + H_2O$	215
Équation 5.10	$Mn_2O_3 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + MnO_2 + H_2O$	215
Équation 5.11	$Mn_3O_4 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + MnO_2 + 2H_2O$	215
Équation 5.12	$2MnO_2 + Na_2S_2O_5 + H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + 2Na^+ + SO_4^{2-} + H_2O$	215
Équation 5.13	$2FeSO_4 + H_2O_2 + H_2SO_4 \rightleftharpoons Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O$	217
Équation 5.14	$Fe_2(SO_4)_3 + 6NaOH \rightleftharpoons 2Fe(OH)_3 + 3Na_2SO_4$	217
Équation 5.15	$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn(s) \ E^{\circ} = -0.763V$	218
Équation 5.16	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2(g) \ E^{\circ} = 0.00V$	218
Équation 5.17	$H_2O \rightarrow 2H^+ + 2e^- + \frac{1}{2} O_2(g) \ E^{\circ} = -1.229V$	219
Équation 5.18	$Zn(s) + 2H^+(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + H_2(g)$	219
Équation 5.19	$Cd^{2+}(aq) + S^{2-}(aq) \leftrightarrow CdS(s)$	220
Équation 5.20	$Mn^{2+}(aq) + Na_2CO_3(s) \leftrightarrow MnCO_3(s) + 2Na^+(aq)$	220

LISTE DES ABRÉVIATIONS

ANOVA :	Analyse de la variance
BAPU :	Batterie acide plomb usagée
BPA :	Batterie acide plomb
CAD:	Dollar canadien
CYANEX:	Acide phosphinique Bis(2,4,4-triméthylpentyl)
D2EHPA:	Acide phosphorique di-(2-Éthyl Hexyl)
DIVS :	Présentant un danger immédiat pour la vie ou la santé
DL :	Limite de détection
DOI :	Identifiant numérique d'objet
EDTA:	Éthylène diamine tetra-acétique
EPC:	Coût d'achat de l'équipement
ICP- AES:	Spectroscopie d'émission plasma-atomique à couplage inductif
INMETCO :	<i>International metals reclamation company</i>
INRS :	Institut national de la recherche scientifique
OTR :	Oxyde de terre rare
PA :	Piles et accumulateurs
PPSPA :	Petite pile scellée plomb acide
REO :	Oxyde de terre rare
REP :	Responsabilité élargie des producteurs
TBP :	Phosphate de tributyle
TCAC :	Taux de croissance annuel composé
TCI:	Total des investissements en capital
TOPS:	Solvant de phosphore organique Talcher
TPC:	Coût total de l'usine
TPDC:	Coût direct total de l'usine
TPIC :	Coût indirect total de l'usine
UE :	Union européenne
USA :	États-Unis d'Amérique
USD :	Dollar américain
VEMP :	Valeur d'exposition moyenne pondérée
VIF:	Facteur d'inflation de la variance
XFR:	Fluorescence à rayon X

INTRODUCTION

L'exploitation de mines primaires pour l'extraction de métaux, qui engendre d'énormes dépenses économiques et énergétiques, n'est pas sans conséquences sur l'environnement et la santé humaine. Elle doit aussi faire face à la problématique d'épuisement des ressources. Aujourd'hui, il s'avère nécessaire voire primordial de considérer la réutilisation des métaux dans une optique développement durable et de préservation de l'environnement. La croissance exponentielle des déchets des piles laisse la place à un énorme potentiel de valorisation de métaux. En effet, ces déchets contiennent des proportions non-négligeables d'éléments métalliques avec des valeurs économiques rentables, et aussi jugés critiques par plusieurs pays. Ce sont entre autres : les éléments de terres rares (ETR), le lithium (Li), le nickel (Ni), le cobalt (Co) et le zinc (Zn). Les métaux comme le mercure (Hg), le plomb (Pb) et le cadmium (Cd) s'avèrent très nocifs pour l'environnement. L'exploitation de ses éléments métalliques en tant que sources secondaires demeure, pour l'instant, le seul moyen permettant de rallier la contrainte économique à la contrainte environnementale.

À l'instar des procédés utilisés pour le traitement des métaux issus des sources primaires, la pyrométallurgie et l'hydrométallurgie sont utilisées pour la récupération des métaux dans les piles. Ces techniques restent diverses et variées, mais, surtout fonction de la chimie des piles. Le tri intégré en amont de la chaîne de valorisation rend les procédés sectaires, lourds, et coûteux. Ce projet de doctorat intitulé : « *Extraction et purification des ETR et autres métaux à partir des déchets de piles non-triés* » a pour objectif de traiter tous les métaux à valeur y compris les terres rares contenus dans l'ensemble des déchets de piles en supprimant l'étape du tri. Tout d'abord, la première partie de ce travail fera une ouverture sur les généralités sur les piles; définira les enjeux et le potentiel du recyclage; et décrira les procédés de valorisation des métaux contenus dans les déchets de piles. Elle dressera également en son dernier point les hypothèses, l'originalité, les objectifs, ainsi que l'approche méthodologique liés au projet de recherche. La deuxième partie présentera l'intégralité du contenu des différents articles publiés ou soumis qui renferme le matériel, la méthodologie et les différents résultats obtenus dans cadre de la réalisation de nos travaux. La dernière partie qui représentera la discussion générale, permet quant à elle de mener un regard critique, tout en jugeant de la pertinence de nos principaux résultats. Elle se terminera par une conclusion générale sur l'ensemble du projet doctoral.

1 GÉNÉRALITÉS

1.1 Généralités sur les piles

Cette partie présente d'abord le fonctionnement et le principe de base des piles et accumulateurs, puis dresse les différentes catégories et technologies de piles et se termine par la présentation de quelques données sur la consommation des piles et batteries.

1.1.1 Définition

Est considéré comme piles et accumulateurs (PA), toute source d'énergie électrique obtenue par transformation directe d'énergie chimique, constituée d'un ou de plusieurs éléments primaires (non rechargeables) ou d'un ou de plusieurs éléments secondaires (rechargeables) (Borrell Fontelles & Lehtomäki, 2006).

En effet, la pile est un dispositif créé en 1799 par le physicien italien Alessandro Volta en empilant successivement des couples de disques zinc-cuivre avec des morceaux de tissu imbibés d'eau salée (Pascal, 2019). Une pile électrique se distingue par son irréversibilité car, une fois épuisée, il n'est pas possible de restaurer le potentiel initial. Quant à l'accumulateur électrique, ou générateur électrochimique ou encore par abus de langage pile rechargeable, il est conçu pour être rechargé avec un courant de charge inverse grâce à une technique de conversion réversible de l'énergie.

1.1.2 Fonctionnement et principe de base

1.1.2.1 Piles

Il est important de noter que toutes les piles fonctionnent sur le même principe de base. Elles sont constituées d'électrodes et d'électrolyte.

Les électrodes sont constituées d'un collecteur électronique (plaque, grille ou déployé métallique) qui sert de structure conductrice électronique, sur lequel est appliquée de la matière réactive positive ou négative dite « matière active » (Sarrazin, 2001). Elles se composent de l'anode et de la cathode. L'anode est l'électrode négative (-) par laquelle le courant entre, c'est aussi le lieu où se produit la réaction d'oxydation qui va fournir les électrons. La cathode est l'électrode positive

(+) par laquelle le courant sort et où se produit la réaction de réduction qui va consommer les électrons.

L'électrolyte est le conducteur ionique qui assure le transfert d'ions de l'anode à la cathode à l'intérieur du générateur électrochimique (Hazotte, 2014). Il peut être solide ou liquide. De façon pratique, l'ensemble des deux électrodes et de l'électrolyte est inclus dans un boîtier de forme adaptée, généralement étanche. Les formes varient de cylindriques à prismatiques et sont plus complexes dans les applications professionnelles ou militaires (Sarrazin, 2001; Hazotte, 2014).

Une pile génère donc de l'énergie électrique en transformant de l'énergie chimique par une réaction d'oxydo-réduction entre l'anode et la cathode par le biais d'un électrolyte qui est le conducteur. La [Figure 1.1](#) montre que cela se produit par la combinaison de deux demi-réactions chimiques, mis en contact par un circuit extérieur, qui lorsqu'elles sont bien effectuées forme la réaction d'oxydoréduction. Les électrons se déplacent de l'anode vers la cathode à travers le circuit électrique extérieur pour fournir du courant en continu.

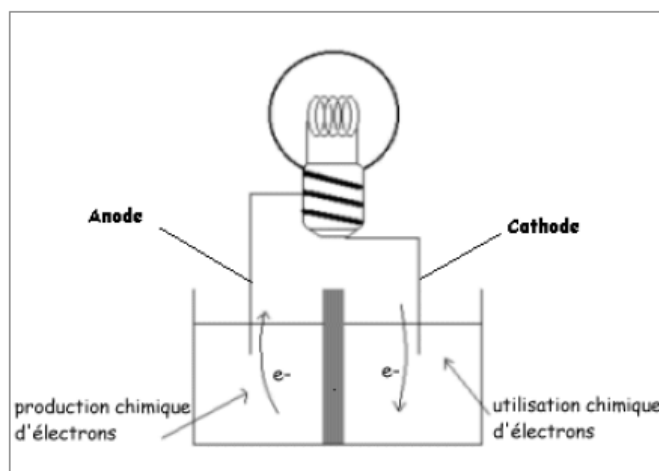


Figure 1.1 Principe de fonctionnement d'une pile (CESIFS (Conception et Étude de Sites Internet pour la Formation Scientifique) (Cesifs, 2019)

1.1.2.2 Accumulateurs

Un accumulateur se caractérise aussi par un couple oxydant/réducteur basé sur une marche réversible. Il possède un double mode de fonctionnement, celui de générateur ou décharge, où il convertit de l'énergie chimique en énergie électrique ; et celui de récepteur ou charge, où il réalise la conversion inverse sous trois formes (électrostatique, électromagnétique, électrochimique).

Bien qu'il soit possible de les classifier par leur technologie, leur format, leur force électromotrice, ou leur capacité nous nous intéresserons ici qu'à leur technologie ou leur composition chimique.

1.1.3 Piles non rechargeables

Les piles primaires sont des produits à usage unique, conçus pour être entièrement déchargées une seule fois puis jetée car, elles possèdent une réaction électrochimique irréversible. Ces piles se présentent pour la majorité sous forme cylindrique ou de piles boutons. Elles comprennent toutes la gamme des piles au zinc et piles au lithium. On peut les répartir sous quatre grands groupes que sont :

- Les piles alcalines ;
- Les piles salines ;
- Les piles au mercure ;
- Les piles au lithium.

Depuis de nombreuses années, elles forment la grande majorité de piles vendues pour les applications grand public (RIS International Ltd., 2007). Malgré l'apparition de technologies plus performantes, ces modèles restent très utilisés grâce à leur prix raisonnable.

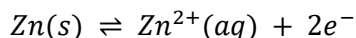
1.1.3.1 Piles salines

Elles sont encore appelées piles Leclanché ou piles sèches. La pile Leclanché, inventée par Georges Leclanché en 1867, a été pendant longtemps majoritaire dans la fabrication industrielle à travers le monde. Elle reste encore fabriquée et très utilisée aujourd'hui à cause de son très faible coût.

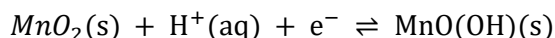
La matière active cathodique est constituée par d'un mélange de dioxyde de manganèse et de carbone. Un agent gélifiant est ajouté afin d'obtenir une bonne tenue mécanique de l'électrode

(Sarrazin, 2002b). L'électrolyte, acide, est formé de sels dissous de chlorure d'ammonium et ou chlorure de zinc. Les Équation 1.1 et Équation 1.2 montrent les réactions mis en jeu. Les deux couples oxydant-réducteur qui interviennent principalement dans ce type de pile sont $Zn^{2+}(aq)/Zn(s)$ et $MnO_{2(s)}/MnOH(OH)_{(s)}$.

Équation 1.1 Réaction d'oxydation du zinc dans les piles salines



Équation 1.2 Réaction de réduction de l'oxyde de manganèse dans les piles salines



Les piles salines (Zn/MnO_2 , Zn/C , Zn/Cl_2) permettent d'alimenter des appareils nécessitant peu de puissance mais aussi à fonctionnement sporadique comme les petits équipements électriques et électroniques autonomes ou portables. Elles se présentent exclusivement sous forme cylindrique. Toutefois, elles montrent leurs limites face aux applications à débit prolongé, où elles sont largement devancées par les piles alcalines dont les performances sont bien supérieures.

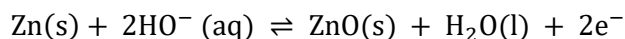
1.1.3.2 Piles alcalines

Les piles alcalines regroupent les piles alcalines – dioxyde de manganèse (Zn/MnO_2), les piles zinc – oxyde d'argent (Zn/AgO_2) et les piles zinc – air (Zn/O_2).

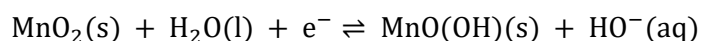
Les piles Zn/MnO_2 sont en quelques sortes une réponse à la faible intensité des piles salines. La chimie de base reste très similaire à la grande différence que l'électrolyte utilisé dans la fabrication est l'hydroxyde de potassium, qui est un alcalin, ce qui lui vaut le nom de pile alcaline. Elle reste majoritairement utilisée bien qu'elle soit plus coûteuse que la pile Leclanché. Les piles alcalines sont constituées de 30% de manganèse, 20% de zinc, 20% de fer, 5% d'hydroxyde de potassium, 10% d'eau et 15% d'autres matériaux non métalliques (RIS International Ltd, 2007). Comme dans le cas des piles salines, les additifs utilisés ont été le cadmium, le mercure et le plomb en faible quantité (0,01 à 0,06% en masse) (Lachapelle Charette, 2014). Depuis 1993, celles fabriquées au Canada, aux États-Unis, au Japon et en Europe ne contiennent plus de mercure (Lachapelle Charette, 2014). Les Équation 1.3 et Équation 1.4 montrent les réactions mis en jeu. Les deux

couples oxydant-réducteur qui interviennent principalement dans ce type de pile sont $\text{Zn(OH)}_4^{2-}/\text{Zn(s)}$ et $\text{MnO}_{2(s)}/\text{MnOH(OH)}_{(s)}$.

Équation 1.3 Réaction d'oxydation du zinc dans les piles Zn/MnO₂



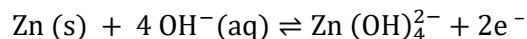
Équation 1.4 Réaction de réduction du dioxyde manganèse dans les piles Zn/MnO₂



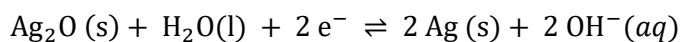
Les piles Zn/MnO₂ se retrouvent sous forme cylindrique sur le marché. Leurs applications sont multiples et les conditions d'utilisations sont plus larges que celles des piles salines, sans modification notable de leurs performances (Sarrazin, 2002b). Elles sont adaptées à des appareils mettant en œuvre de petits moteurs électriques avec une utilisation prolongée.

Les piles Zn/AgO₂ ont une popularité moindre en raison de leur contenu en mercure et en argent. En effet, elles contiennent 40% de fer, 30% d'argent, 10% de zinc, 3% d'hydroxyde de potassium, 1% de mercure, 6% d'eau et 10% d'autres matériaux non métalliques (RIS International Ltd, 2007). L'électrolyte alcalin est constitué soit d'hydroxyde de potassium ou d'hydroxyde de sodium avec du zincate dissout Zn(OH)_4^{2-} . Les [Équation 1.5](#) et [Équation 1.6](#) montrent les réactions mis en jeu. Les deux couples oxydant-réducteur qui interviennent principalement dans ce type de pile sont $\text{Zn(OH)}_4^{2-}/\text{Zn}$ et $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}$.

Équation 1.5 Réaction d'oxydation du zinc dans les piles zinc-oxyde d'argent



Équation 1.6 Réaction de réduction de l'oxyde d'argent dans les piles zinc-oxyde d'argent



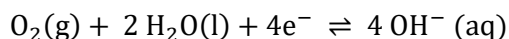
La pile zinc–oxyde d’argent est disponible sous forme cylindrique ou bouton. Elle est la plus utilisée des piles boutons à cause de sa plus grande densité d’énergie (Lachapelle Charette, 2014). Son excellente résistance aux chocs et vibrations lui vaut son utilisation dans des applications militaires spécifiques tels que la propulsion des torpilles électriques. Elle convient aux fonctions nécessitant de la précision comme l’alimentation des intensificateurs de lumière, les bouées actives, les systèmes de secours, les systèmes de surveillance, certains capteurs de sécurité etc.

Le système air-zinc est connu depuis le début du XX^e siècle. L’anode constituée de poudre de zinc ou de zinc sous forme métallique (Zn). Elle est mise en relation avec la cathode qui utilise le dioxygène de l’air (O₂) par le biais de l’électrolyte qui est une solution aqueuse d’hydroxyde de potassium (KOH). Les réactions d’oxydoréduction qui régissent le fonctionnement de ces piles sont une oxydation du zinc (Zn) en oxyde de zinc (ZnO) à l’anode (Équation 1.7), et une réduction du dioxygène de l’air (O₂) en hydroxyde (OH⁻) à la cathode (Équation 1.8). L’oxygène n’est pas stocké dans la pile. La pile présente une ouverture pour l’accès de l’oxygène à l’électrode afin de permettre sa réduction (Sarrazin, 2002b).

Équation 1.7 Réaction d’oxydation du zinc dans les piles alcalines air-zinc



Équation 1.8 Réaction de réduction du dioxygène de l’air dans les piles alcalines air-zinc



Les piles Zn/O₂ sont principalement utilisées, sous formes prismatiques et boutons, pour la réalisation de sources d’énergie dans les applications pour lesquelles on recherche de longues durées de décharge (régimes plutôt faibles); dans ces conditions elles permettent les coûts d’usage les plus bas (Sarrazin, 2002b).

1.1.3.3 Piles zinc-oxyde de mercure

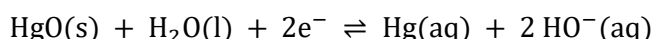
La pile Zn/HgO, appelée aussi pile Ruben-Mallory, est commercialisée depuis les années 1930 (Mayé, 2010). La directive européenne 98/101/CE du 22 décembre 1998 précise que : « Les États membres interdisent, à partir du 1^{er} janvier 2000 la mise sur le marché des piles et accumulateurs contenant plus de 0,0005% en poids de mercure, y compris dans les cas où ces piles, ou accumulateurs, sont incorporés dans des appareils. Les piles de type « bouton » ou les piles composées d'éléments du type « bouton » ne contenant pas plus de 2% en poids du mercure ne sont pas soumises à cette interdiction ». Les piles au mercure sont interdites en Europe et aux États-Unis pour la protection de l'environnement, car le mercure ainsi que ses composés sont très toxiques (Sarrazin, 2002b). Depuis la fin des années 90, les fabricants de piles de l'Amérique du Nord ont réduit la teneur en mercure dans les piles de 95%. L'utilisation du mercure dans les piles alcalines a été éliminée, sauf dans les piles bouton (Environnement et Changement Climatique Canada, 2007).

Les couples d'oxydoréduction mis en jeu sont $\text{Zn(OH)}_4^{2-} / \text{Zn}$ et HgO / Hg selon les [Équation 1.9](#) et [Équation 1.10](#).

Équation 1.9 Réaction d'oxydation du zinc dans les piles zinc-oxyde de mercure



Équation 1.10 Réaction de réduction de l'oxyde de mercure dans les piles zinc oxyde de mercure

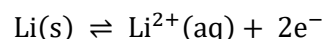


La pile Ruben-Mallory convient pour des applications de faible consommation de courant avec des charges continues ou intermittentes. Aujourd'hui, cette technologie est désuète à cause du danger que représente le mercure pour l'homme et l'environnement. Ses composantes sont remplacées par de l'argent, moins polluant, mais aussi par le lithium.

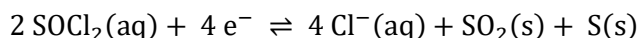
1.1.3.4 Piles au lithium primaire

Les piles au lithium primaire représentent la phase initiale de la conception des batteries au lithium. Elles ont permis de mettre en exergue le potentiel du lithium dans des applications nécessitant une source d'énergie à puissance élevée (Scrosati, 2011). Une douzaine de sortes ont été mises au point. En fonction du matériel cathodique on distingue deux types que sont les piles à cathodes liquides et les piles à cathodes solides ([Tableau 1.1](#)). Selon Granata et al. (2012), ses piles contiennent généralement 37% Mn, 5,5% Li, 3,0% Fe, 0,8% Al, 0,12% Ni, 1% Co, et 0,1% Cu. Pour exemple, les [Équation 1.11](#) et [Équation 1.12](#) présentent réactions d'oxydoréduction dans le cas de la pile lithium – chlorure de thionyle (Cook & Wagner, 2013).

Équation 1.11 Réaction d'oxydation du lithium dans les piles lithium–chlorure de thionyle



Équation 1.12 Réaction de réduction de l'oxyde du chlorure de thionyle dans les piles lithium–chlorure de thionyle



Ces piles ont une palette d'applications très diversifiées comparativement aux autres piles non rechargeables. Elles ont principalement fait leurs preuves dans les technologies militaires et médicales (défibrillateur, simulateur cardiaque, pacemaker, etc.).

Tableau 1.1 Classification des piles lithium primaire en fonction du matériel cathodique

Typologies de cathode	Appellation	Matériaux de cathode	Symboles	Formats	Références
Liquide	Lithium – Dioxyde de soufre	Dioxyde de soufre	SO ₂	Cylindrique	(Broussely, 1994; Messina et al., 1978; Sarrazin, 2002a; Scrosati, 2011)
	Lithium – Chlorure de thionyle	Chlorure de thionyle	SOCl ₂	Cylindrique	
	Lithium – Chlorure de sulfuryle	Chlorure de sulfuryle	SO ₂ Cl ₂	Cylindrique	
	Lithium - Iode	Iode	I ₂	Bouton	
Solide	Lithium – Dioxyde de manganèse	Dioxyde de manganèse	MnO ₂	Cylindrique	
	Lithium – Oxyde de cuivre	Oxyde de cuivre	CuO	Bouton / cylindrique	
	Lithium – Fluorure de carbone	Fluorure de carbone	(CF _x) _n	Bouton / cylindrique	
	Lithium – Disulfure de fer	Disulfure de fer	FeS ₂	Bouton / cylindrique	
	Lithium – Chromate d'argent	Chromate d'argent	Ag ₂ CrO ₄	Bouton	
	Lithium – Oxyde de plomb	Oxyde de plomb	PbO ₂	Bouton / cylindrique	
	Lithium – Sulfure de cuivre	Sulfure de cuivre	CuS	Bouton / cylindrique	
	Lithium – Pentoxyde de vanadium	Pentoxyde de vanadium	V ₂ O ₅	Bouton	

1.1.4 Piles rechargeables

Les piles secondaires ou accumulateurs disposent d'une ou de plusieurs cellules rechargeables.

Les technologies principales sont :

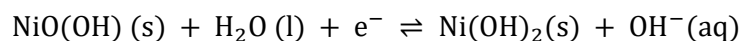
- Les piles nickel-cadmium (Ni-Cd);
- Les piles nickel-métal-hydrure (Ni-MH);
- Les piles lithium-ion (Li-ion) / lithium-polymères (Li-Po);
- Les petites piles scellées au plomb acide (PPSPA).

1.1.4.1 Accumulateurs nickel-cadmium

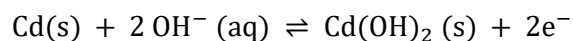
Les piles Ni-Cd ont été découverts en Suède par Waldemar Jungner, qui déposa un premier brevet en 1899, qu'il étendit aux États-Unis en 1901. L'invention mettait en œuvre de l'hydroxyde de nickel (Ni(OH)_2) à l'électrode positive, un mélange de cadmium et de fer à l'électrode négative, et un électrolyte d'hydroxyde de potassium (KOH) (Robert & Alzieu, 2005a).

Pendant la décharge, la cathode constituée d'oxyhydroxyde de nickel (NiO(OH)) et de graphite est réduite en hydroxyde de nickel (Ni(OH)_2). L'anode, composée de cadmium s'oxyde en hydroxyde de cadmium (Cd(OH)_2). L'électrolyte qui est une solution aqueuse concentrée de potasse (KOH), participe aux réactions de décharge et de charge sans aucune variation de sa concentration (Mayé, 2010). Les réactions à la décharge sont les suivantes :

Équation 1.13 Réaction de décharge à la cathode d'une pile nickel cadmium



Équation 1.14 Réaction de décharge à l'anode d'une pile nickel cadmium



Les réactions à la charge sont les inverses de celles qui se produisent à décharge.

À cause de leur taux important en cadmium qui est très nocif pour la santé et l'environnement, ces piles ont été interdites de vente par l'Union européenne depuis le 31 décembre 2016 à travers la directive 2006/66/CE du Parlement européen et du Conseil relative aux piles et accumulateurs (PA) ainsi qu'à leurs déchets (Borrell Fontelles & Lehtomäki, 2006).

Depuis le 18 février 2024, Le règlement européen UE 2023/1542 interdit la mise sur le marché des piles contenant plus de 0,002 % de cadmium en poids, qu'elles soient ou non vendues séparément ou incorporées dans des appareils, des moyens de transport légers ou d'autres véhicules (Parlement Européen, 2023). L'Amérique du Nord ne fait aucunement mention d'une interdiction de vente, bien que certains fabricants baissent de plus en plus le taux de mercure contenu dans ce type de pile. Au Canada, il n'y a pas de réglementation spécifique sur la production des piles Ni-Cd, cependant, ils ne doivent pas être jetés dans les ordures mais doivent être retournés au fabricant.

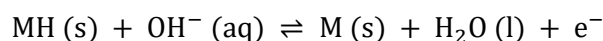
1.1.4.2 Accumulateurs nickel-métal hydrure (Ni-MH)

Découvert dans les années 1970, puis commercialisé depuis 1990, leur part de marché ne cesse de croître au détriment des piles nickel-cadmium et des piles primaires. Sur le plan environnemental, les matériaux utilisés sont beaucoup moins toxiques, bien qu'ils aient une masse et un coût plus élevé.

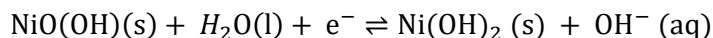
La cathode constituée d'oxyhydroxyde de nickel et l'anode d'un hydrure métallique (MH). L'alliage métallique (M) peut être composé de mélanges de nickel et de terres rares, ou de nickel mélangé avec du titane, du vanadium et du zirconium. L'électrolyte est une solution aqueuse de potasse. Il influence également le potentiel de charge et de décharge. Une petite quantité d'hydroxyde de lithium (LiOH) est ajoutée pour favoriser le transfert de charge à la cathode (Etiemble, 2013).

Pendant la décharge, la cathode est réduite en hydroxyde de nickel et l'anode est oxydée en alliage métallique M selon les [Équation 1.15](#) et [Équation 1.16](#).

Équation 1.15 Réaction d'oxydation de l'hydrure métallique dans les accumulateurs nickel-hydrure métallique



Équation 1.16 Réaction de réduction de l'oxyhydroxyde de nickel dans les accumulateurs nickel-hydrure métallique

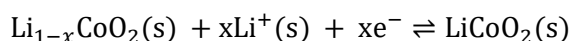


Les caractéristiques des batteries Ni-MH ont permis une première commercialisation de véhicules électriques avec des capacités d'énergie d'environ 27 kWh et des puissances de 50-100 kW dès 1998 (Etiemble, 2013). Ils sont utilisés dans les transports (véhicule hybride, ferroviaires), les applications stationnaires (l'éclairage de secours), les cellules photovoltaïques et dans de nombreux appareils électriques et électroniques.

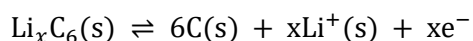
1.1.4.3 Accumulateurs lithium-ion / lithium-polymères

Les accumulateurs Li-ion font surtout appel à trois types d'oxydes métalliques : les oxydes de lithium-cobalt, les oxydes de lithium-nickel et les oxydes de lithium-manganèse (Moshtev et al., 1995). L'accumulateur lithium-ion possède une électrode négative en graphite, une électrode positive en oxyde métallique lithié et un électrolyte non aqueux (Cras & Bloch, 2016). Les réactions électrochimiques régissant son fonctionnement lors de la décharge sont données par les [Équation 1.17](#) et [Équation 1.18](#).

Équation 1.17 Réaction de décharge à la cathode d'une pile lithium-ion



Équation 1.18 Réaction de décharge à l'anode d'une pile lithium-ion



Les batteries lithium polymère (Li-Po) sont une variante de la technologie lithium ion. Dans ce type d'accumulateur, l'anode est un film mince de lithium. La cathode est un composé d'insertion réversible, choisi parmi la « basse tension » (V_6O_{13} , LiV_3O_8 , TiS_2) ou la « haute tension » (LiMn_2O_4). L'électrolyte, enfin, est un polymère comme le poly-oxyde d'éthylène, chargé en ions lithium ($\text{POE} - \text{Li}_x$) (Robert & Alzieu, 2005b). Les réactions électrochimiques sont similaires à celle qui sont mises en jeu dans les accumulateurs au lithium (Saïssset, 2004).

Le marché des accumulateurs lithium-ion est en grande extension. Ils sont utilisés pour des applications électroniques, dans les véhicules électrique ou hybride, dans les domaines où on apprécie leur faible masse et leurs formes variées.

1.1.4.4 Accumulateurs au plomb

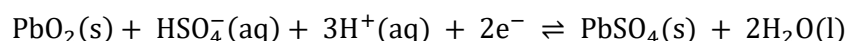
Malgré son ancienneté (Inventée par Gaston Planté en 1859), l'accumulateur au plomb reste le modèle le plus répandu car, Il présente l'avantage d'avoir le prix de revient le plus faible parmi tous les types d'accumulateurs connus (Karoui, 2007).

L'électrode positive est à base de dioxyde de plomb (PbO_2), l'électrode négative, à base de plomb métal. L'électrolyte est une solution aqueuse d'acide sulfurique, H_2SO_4 (Robert & Alzieu, 2004). Pendant la décharge à l'anode, le plomb élémentaire est oxydé en sulfate de plomb (Équation 1.19) et à la cathode, l'oxyde de plomb est réduit en sulfate de plomb (Équation 1.20).

Équation 1.19 Réaction d'oxydation du plomb dans les accumulateurs au plomb



Équation 1.20 Réaction de réduction de l'oxyde de plomb dans les accumulateurs au plomb



Les accumulateurs au plomb servent de source d'énergie auxiliaire pour les alimentations de secours et les stockages d'énergie. Les petites piles scellées au plomb-acide sont les plus utilisées dans le secteur des piles grand public dans les télécommunications, les instruments médicaux, les éclairages de secours, les fermes solaires (Hemavathi et al., 2023).

1.1.5 Consommation de piles et batteries

Avec le développement de nouvelles technologies et la ruée inéluctable des populations vers la consommation de masse, le secteur des piles et batteries connaît un essor fulgurant. Pour exemple, les piles alcalines qui sont couramment utilisées, représentent près de 80% des piles commercialisées en Amérique du nord (Olivetti et al., 2011). Au Canada, entre 2004 et 2007, 700 millions de piles ont été commercialisées contre 450 millions en 2004, une hausse de 55%. En 2015, les ventes au Québec ont avoisiné 179 millions, soit une hausse de 4% par rapport à

2010 (Roberge, 2010). Selon (CCE, 2016), en 2015, les piles primaires représentaient 97% du marché québécois soit 173 millions. La taille du marché financier mondial des piles primaires a été évaluée à 12,56 milliards USD en 2023 et devrait passer à 20,06 milliards USD d'ici 2031, avec un taux de croissance annuel composé (TCAC) de 6,12% au cours de la période de prévision (Ashim, 2024). Celle des piles alcalines définit une croissance de 7,22 milliards USD en 2023 à 10,62 milliards USD en 2028, avec un TCAC de 8,03% (Modorintelligence, 2023). Au vu de ses nombreux avantages, de son faible coût et des diverses applications, leur demande reste croissante surtout dans les applications militaires et électronique grand public. Par conséquent, elles dominent largement le marché.

Le marché des batteries rechargeables a presque doublé en 15 ans, notamment avec la multiplication d'applications nomades (Blanchin, 2019). Dans son étude portant sur la responsabilité élargie des producteurs (REP), Gendron et al. (2008) estime que en 2004, près de 106 millions d'unités de piles grand public auraient été vendues au Québec, dont 95,6% étaient des piles non rechargeables et 4,4% étaient des piles rechargeables. Un modèle a été mis en place par RIS International Ltd afin de quantifier le flux moyen des piles usagées découlant du nombre de vente et du poids des piles recyclées. Celui-ci tient aussi compte de leur durée de vie, du temps de conservation par les consommateurs et de leur parcours en fin de vie. Il a été déterminé que la durée de vie des piles primaires est d'environ 3 ans et celle des piles secondaires, de 5 à 7 ans, selon la composition chimique. Il en découle pour le Québec, un tonnage total de piles primaires et secondaires de 1 964 tonnes métriques (t) en 2001 contre 3 755 t en 2010 (Gendron et al., 2008).

1.2 Problématiques et potentiels du recyclage

Qu'elles soient rechargeables ou non, les piles ont une durée de vie limitée. Elles constitueront d'emblée une charge de déchets qu'il va falloir gérer. Les piles contiennent des éléments et métaux à fort intérêt économique mais également toxiques, dont la mauvaise gestion peut s'avérer crucial pour l'environnement et l'humain.

1.2.1 Métaux lourds contenus dans les piles et leur toxicité

Les métaux lourds jusqu'à ce jour n'ont pas une définition précise. Ils sont généralement définis comme tout métal ayant une densité supérieure à 5, tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du sodium ($Z = 11$) (Sedira, 2013). Ils sont présents naturellement dans notre environnement et utilisés massivement dans l'industrie (ASEF, 2020).

Tous les métaux peuvent s'avérer toxiques au-delà d'une certaine concentration. Mais leur toxicité ne dépend pas seulement de cette concentration, elle est aussi fonction de leur spéciation, c'est-à-dire de la forme chimique sous laquelle ils sont présents dans notre environnement (ASEF, 2020).

La Loi canadienne sur la protection de l'environnement (1999) définit les substances « toxiques » comme étant celles qui pénètrent ou pourraient pénétrer dans un environnement à des niveaux ou dans des conditions qui :

- Sont ou pourraient être nuisibles pour cet environnement;
- Sont ou pourraient être dangereux pour différentes formes de vie qui dépendent de cet environnement;
- Sont ou pourraient être dangereux pour la vie ou la santé humaine (Santé Canada, 2017).

Les métaux lourds sont toxiques à cause de leur non-dégradabilité et leur persistance dans les milieux, leur toxicité à faible concentration, ainsi que leur tendance à s'accumuler dans les organismes vivants. Dans le cas des piles, les métaux sont principalement le zinc (Zn), l'argent (Ag), le mercure (Hg), le cadmium (Cd), le lithium (Li), le nickel (Ni), le plomb (Pb), le fer (Fe), le manganèse (Mn), le cuivre (Cu) et les lanthanides. Ceux associés aux notions de pollution et de toxicité, sont généralement: Cd, Pb, Hg, Cu, Mn, Ni, Sn, Zn (Aarhus, 2021; Sedira, 2013). De plus, en raison de leur contenu en matières corrosives ou réactives, les piles sont qualifiées de matières dangereuses (Gendron et al., 2008). Le [Tableau 6.1](#) de l'[Annexe](#) liste quelques exemples de métaux ainsi que leurs impacts sur la santé humaine et l'environnement.

1.2.2 Criticité et coûts des métaux

1.2.2.1 Notion de criticité

L'universalité de notion de criticité des métaux n'existe pas. En effet, elle est très variable et tient compte des réalités économiques, industrielles et des problématiques d'approvisionnement de chaque état. Par exemple, le décret exécutif américain 13817 du 20 décembre 2017 (82 FR 60835, 26) définit un « minéral critique » comme étant un minéral ou un matériau minéral non combustible essentiel à la sécurité économique et nationale des États-Unis, dont la chaîne d'approvisionnement est vulnérable aux perturbations, et qui remplit une fonction essentielle dans la fabrication d'un produit, dont l'absence aurait des conséquences importantes pour l'économie américaine ou la sécurité nationale (Fortier et al., 2018). Sur la base d'une analyse réalisée par l'U.S. Geological Survey et d'autres agences gouvernementales américaines, en utilisant plusieurs critères, 35 minéraux ou groupes de matières minérales ([Tableau 1.2](#)) ont été identifiés qui sont actuellement (février 2018) considérés comme critiques. La catégorisation des minéraux comme critiques peut changer au cours du processus d'examen et est donc provisoire (Fortier et al., 2018). Le Gouvernement du Québec, lui, considère les minéraux critiques ([Tableau 1.2](#)) comme ceux qui revêtent aujourd'hui (2020) une importance économique pour les secteurs clés de son économie, qui présentent un risque élevé en matière d'approvisionnement et qui n'ont pas de substituts offerts commercialement (Gouvernement du Québec, 2020). Finalement, la Commission européenne à travers son rapport « économie circulaire et métaux critiques » ne retient que 27 substances critiques listés au [Tableau 1.2](#) (Gislev et al., 2018). Toutefois, la majorité des métaux qui entre dans la constitution des piles et accumulateurs sont jugés critiques par de nombreux pays.

Tableau 1.2 Liste des métaux critiques pour l'Union européenne, les États unis d'Amérique et le Gouvernement du Québec

Union européenne	États-Unis	Québec
Antimoine*	Aluminium (bauxite)*	Antimoine*
Barytine	Antimoine*	Cobalt*
Béryllium	Arsenic	Magnésium
Bismuth	Barytine	Bismuth
Borate	Béryllium	Éléments des terres rares*
Caoutchouc naturel	Bismuth	Niobium
Charbon à coke	Césium	Cadmium*
Cobalt*	Chrome	Éléments du groupe du platine
Fluorine*	Cobalt*	Scandium
Gallium	Spath fluor	Césium
Germanium	Gallium	Graphite (naturel)
Graphite (naturel)*	Germanium	Tantale
Hafnium	Graphite (naturel)*	Cuivre*
Hélium	Hafnium	Lithium*
Indium	Hélium	Titane
Magnésium	Indium	Étain
Niobium	Lithium*	Nickel*
Phosphore	Magnésium	Vanadium
Phosphorite	Manganèse*	Gallium
Platinoïdes	Niobium	Indium
Scandium	Métaux du groupe du platine	Tellure
Silicium métal	Potasse*	Zinc*
Tantale	Groupe des ETR*	
Terres rares légères*	Rhénium	
Terres rares lourdes*	Rubidium	
Tungstène	Scandium	
Vanadium	Strontium	
	Tantale	
	Tellure	
	Étain	
	Titane	
	Tungstène	
	Uranium	
	Vanadium	
	Zirconium	

* Métaux entrants dans la composition des piles.

1.2.2.2 Coûts des métaux

Les concepts économiques appliquées aux métaux permettent de distinguer les métaux précieux et les métaux semi-précieux. Le caractère précieux d'un métal est uniquement basé sur la valeur marchande de celui-ci et peut donc fluctuer à tout moment même si l'on associe dans bien des cas l'utilité des propriétés et la rareté du métal. Bien que la liste des métaux précieux soit fluctuante, l'or, l'argent et le platine sont les seuls qui ont toujours faits universellement l'unanimité (Das, 2010). Certains éléments de la liste des terres rares, comme le scandium, y font partie. Les métaux semi-précieux sont quant à eux jugés moins rares que les métaux précieux, néanmoins avec une faible abondance dans la croûte terrestre pour lesquelles la demande du secteur industrielle doit être considérable (24-carats, 2015). On y retrouve des métaux comme le cuivre, le nickel et l'aluminium, etc. Le [Tableau 1.3](#) dresse la valeur marchande de certains métaux à valeur contenus dans les piles.

Tableau 1.3 Valeur marchande (USD/MT¹) de certains métaux et éléments de terres rares contenus dans les piles

Métaux	Actuel	Plus élevé	Plus bas	Période	Références
Zn	3095	4603	176,3	1960 - 2024	(Trading Economics, 2024h)
Ni	17347	54050	3730	1993 - 2024	(Trading Economics, 2024g)
Co	24300	95250	21750	2010 - 2024	(Trading Economics, 2024b)
Mn	4250	6364	2600	2012 - 2024	(Trading Economics, 2024f)
Li ₂ CO ₃	10464	807629	5477	2017 - 2024	(Trading Economics, 2024e)
Al	2599	4103	1023	1989 - 2024	(Trading Economics, 2024a)
Cu	47840	57320	6613	1988 - 2024	(Trading Economics, 2024c)
Fe	106,6	219,7	38,54	2010 - 2024	(Trading Economics, 2024d)
Dy	408000	-	-	Octobre 2024	(Strategic Metals Invest, 2024)
Nd	110100	-	-	Octobre 2024	(Strategic Metals Invest, 2024)
Pr	110000	-	-	Octobre 2024	(Strategic Metals Invest, 2024)
Tb	1544300	-	-	Octobre 2024	(Strategic Metals Invest, 2024)

¹ USD/MT : dollars américains par tonne métrique.

1.2.3 Économie primaire et impact environnemental

L'exploration, l'exploitation et le traitement des matières premières minérales représentent d'énormes coûts, bien qu'elles dépendent de la conjoncture des marchés. La valeur de production des métaux et des minéraux, de 2022 à 2023 au Canada sont présentées à la [Figure 1.2](#). Malgré la baisse observée des dépenses d'exploration et de mise en valeur de gisements de 4,4 milliards CAD à 3,9 milliards CAD de 2022 à 2023, l'exploration minérale canadienne demeure incontournable pour la viabilité à long terme de l'industrie minière (Ressources Naturelles Canada 2024a). Le Canada figure parmi les cinq plus grands producteurs mondiaux de cadmium, de cobalt, de diamants, de pierres précieuses, d'or, de graphite, d'indium, de nickel, de niobium, de métaux du groupe du platine, de sel, de concentré de titane et d'uranium (Ressources Naturelles Canada, 2018).

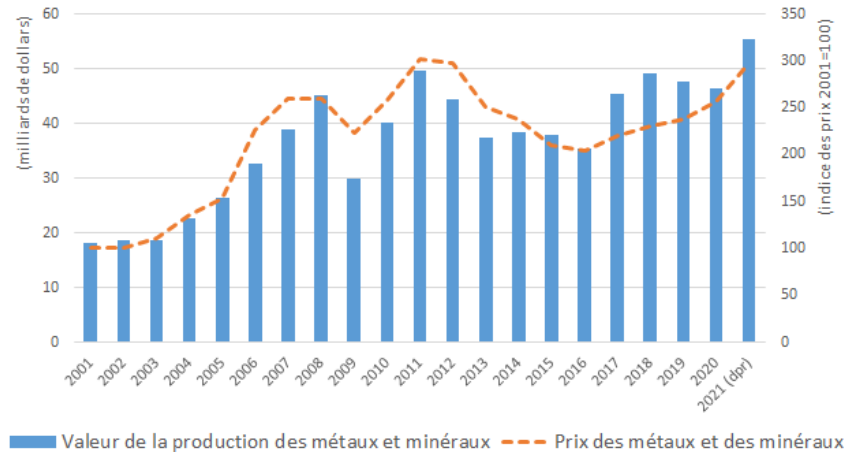


Figure 1.2 Valeur de la production et indice des prix des métaux et des minéraux, de 2001 à 2021 (dpr : dépenses provisoires) (Ressources Naturelles Canada, 2024b)

L'intégration des concepts d'énergie propre et le développement de nouvelle technologie à l'instar des véhicules électriques (VE) engendreront sur le long terme une hausse des dépenses d'exploration et d'exploitation (Ressources Naturelles Canada, 2024b). Ces énergies produites à partir de ressources renouvelables ont un moindre impact sur l'environnement, car elles génèrent moins de gaz à effet de serre voir pas du tout. Leur production nécessite l'usage des métaux essentiel comme le nickel, le lithium et le cobalt qui se sont vu attribués la connotation de minéraux et métaux de transition énergétique. Selon l'Agence internationale de l'énergie, la demande pour certains minéraux de transition énergétique devrait se multiplier par plus de vingt d'ici 2040 (Ressources Naturelles Canada, 2024a). La [Figure 1.3](#) présente en pourcentage les minéraux produits au Canada par ordre d'importance en 2022. Il y figure les éléments comme la potasse, le nickel qui entrent dans la fabrication des piles et accumulateurs.

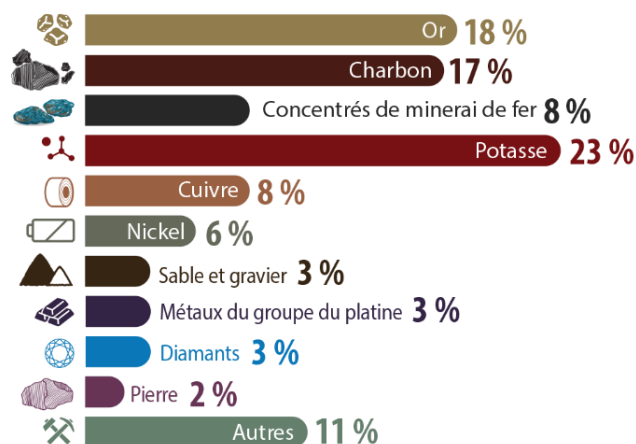


Figure 1.3 Principaux minéraux, par valeur de production, en 2022 (dpr) (Ressources Naturelles Canada 2024c)

Malgré le rôle et l'importance de l'exploitation primaire dans l'économie et la place qu'occupe les métaux, leur exploitation a des conséquences négatives irréversibles sur la société et l'environnement. Toutefois, l'initiative mines vertes dirigée par Ressources Naturelles Canada qui vise à améliorer davantage le rendement environnemental du secteur des minéraux et à créer des possibilités de technologies vertes (Ressources Naturelles Canada, 2024c) n'est malheureusement pas suffisante. Même si la loi sur la qualité de l'environnement, ainsi que la Loi sur les mines mettent en place des lignes directrices pour atténuer les effets néfastes sur l'environnement, le drainage minier acide reste un problème majeur et non pas des moindres. Il se définit par un écoulement d'eau acide contenant des métaux lourds dissous et résultant de l'oxydation naturelle des stériles, du minerai ou des résidus miniers exposés à l'air et à l'eau (Pelletier-Allard, 2014). Le drainage minier acide entraîne une contamination importante des milieux terrestres et aquatiques adjacents aux sites miniers (Singh & Bhatnagar, 1985). Le recyclage demeure le seul moyen de pallier l'épuisement des ressources, de limiter l'impact sur l'environnement et favoriser l'usage de manière durable des métaux. Les piles et accumulateurs contiennent certains métaux à haute valeur et surtout des matières toxiques. Leur recyclage favorise la réduction des rejets de substances dangereuses dans l'environnement et le gaspillage des ressources.

1.2.4 Gestion des déchets de piles

1.2.4.1 Cas de l'Europe

La filière des piles et accumulateurs est régie depuis 2009 par le décret n°2009-1139 du 22 septembre 2009 rattaché aux articles R. 543-124 à R. 543-134 du Code de l'environnement. A ce décret est associée la directive 2006/66/CE qui balise le cadre réglementaire européen fixant dans chaque état membre la gestion de la collecte et du traitement des déchets des piles et accumulateurs. Il y est mentionné les objectifs de collecte par état membre et les objectifs de rendement de recyclage par technologie en poids moyen des déchets. Il a été complété par les décrets n°2011-828 du 11 juillet 2011 et n°2012-617 du 2 mai 2012 qui définissent une responsabilité élargie des producteurs (REP) à tous les piles et accumulateurs. Leur mise en pratique permet d'améliorer entre autres la collecte sélective et d'assurer le suivi des piles et accumulateurs automobiles et industriels. En 2020, 47% des piles et accumulateurs portables ont été collectés pour être recyclés (Parlement Européen, 2022). En 2021, environ 242 000 tonnes de batteries et d'accumulateurs portables ont été mises en vente dans l'Union européenne (UE), tandis qu'environ 108 000 tonnes ont été collectées en tant que déchets recyclables soit environ 45% de collecte pour le recyclage (Eurostat, 2023).

Le nouveau Règlement européen UE 2023-1542 du 12 juillet 2023 relatif à toutes les batteries et aux déchets de ces batteries balise un cadre juridique complet couvrant l'ensemble du cycle de vie des batteries depuis la fabrication jusqu'à la gestion des déchets qui en sont issus en passant par une éventuelle seconde vie (Parlement Européen, 2023). En son Article 56, il soumet également à la REP, les opérateurs économiques mettant sur le marché des batteries en seconde vie au même titre que les producteurs et importateurs (Parlement Européen, 2023). Les objectifs de collecte sont de 63% fin 2027 et 73% fin 2030 (Urbyn, 2024).

Compte-tenu de leur contenu, les accumulateurs au plomb, les accumulateurs nickel-cadmium, les piles contenant du mercure, les électrolytes de piles et accumulateurs, les piles et accumulateurs en mélange ont été classés en tant que déchets dangereux par le décret n°2002-540 du 18 avril 2002. La directive 2013/56/UE du 20 novembre 2013 vient de ce fait encadrer l'utilisation de substances dangereuses dans les piles et accumulateurs. Leurs objectifs de recyclage dans la nouvelle réglementation de juillet 2023 est de 65% en poids moyen des batteries et accumulateurs au plomb, de 75% en poids moyen de piles et d'accumulateurs nickel-cadmium et de 50% en poids moyen d'autres batteries et accumulateurs (Eurostat, 2023). Il est aussi mentionné un niveau minimum de contenu recyclé qui est de 16% pour le cobalt, 85% pour

le plomb, 6% pour le lithium et 6% pour le nickel (Urbyn, 2024). Selon Corepile (2024) 1,3 milliards de piles et batteries sont vendues chaque année en France, soit 31 275 tonnes avec un taux de collecte de 50,8% en 2023 contre 24% en 2004.

1.2.4.2 Cas des États-Unis d'Amérique

En 1993, les États-Unis d'Amérique ont interdit la présence de mercure dans les piles primaires en interdisant les piles au mercure (Lachapelle Charette, 2014). Durant cette même année, un programme de recyclage a été proposé par l'industrie des piles et batteries Ni-Cd. Celui-ci comprend plusieurs éléments figurants dans la réglementation de l'agence américaine de protection de l'environnement. Il s'agit des obligations relatives à l'étiquetage uniforme, la création de réseaux national de points de collecte, de réglementation facilitant la collecte, de campagne de sensibilisation pour encourager la participation du public avec plusieurs plans de recyclage pour les détaillants, les collectivités, les entreprises et les organismes publics (OECD, 2001).

En 1994, un programme gratuit de collectes et traitements des piles rechargeables est mis en place par l'organisme « call2Recycle » afin de gérer le flux de piles usagées notamment les piles alcalines et les piles rechargeables sur l'ensemble du territoire.

Le Sénat et la Chambre des représentants des États-Unis d'Amérique adopte en 1996 une loi sur les piles portant sur la gestion de leur contenu en mercure. Elle vient également faciliter le recyclage des batteries rechargeables au nickel-cadmium et aux petites piles plomb-acide scellées par la mise en place de programme nationaux. Elle vient uniformiser l'étiquetage des piles sèches comme recyclable afin de faciliter leur retrait parmi les produits de consommation (Le Sénat et la Chambre des représentants USA, 1996). Avant celle-ci, il revenait à chaque État la gestion de ses piles hors d'usage. Dans certains États, les batteries rechargeables étaient soumises à l'ensemble des exigences relatives aux déchets dangereux, tandis que dans d'autres États, les batteries rechargeables étaient soumises à des exigences réduites de la règle universelle des déchets (Fiona Johnston, 1997). En 2023, c'est plus de 1,17 millions de kilogrammes de piles primaires collectées, une nette augmentation de 11% par rapport à 2022 et plus de 2,26 millions de kilogrammes de piles rechargeables collectées (Call2Recycle, 2024).

1.2.4.3 Cas du Canada

La responsabilité élargie des producteurs (REP) est renforcée par le plan d'action pancanadien mis en place par le Conseil canadien des ministres de l'environnement (Lachapelle Charette, 2014). Les programmes de REP sont reconnus comme un des mécanismes les plus efficaces soutenant la création d'une économie circulaire car ils permettent d'améliorer les taux de recyclage et de réduire les déchets, et créent également des conditions qui incitent à l'efficacité et réduisent les coûts de gestion en fin de cycle de vie (Conseil canadien des Ministres de l'Environnement, 2019).

La gestion des déchets de piles diffère d'une province à l'autre. Au Québec, les piles grand public proviennent uniquement de l'importation des fabricants établis en grande partie en Amérique du Nord et en Asie (Lachapelle Charette, 2014). Depuis 1993, les grands fabricants se sont regroupés dans l'association canadienne des piles domestiques pour la gestion des questions environnementales (Gendron et al., 2008). Les piles sont assimilables à des résidus domestiques dangereux, leur récupération se fait essentiellement par apport volontaire. Elles sont collectées dans les écocentres, les points de collectes dédiés par la municipalité, les récupérateurs indépendants, certains commerçants, lieux publics, et même les centres touristiques. Leur recyclage est pris en compte par des entreprises spécialisées de traitement au Canada et aux États-Unis en fonction de la composition chimique et des ententes avec les récupérateurs (Lachapelle Charette, 2014). En 2022, c'est près de 4,4 millions de kilogrammes de piles et batteries qui ont été collectés et recyclés avec une augmentation de plus de 32% en 2023 au Canada (Appel à Recycler Canada, Inc., 2023, 2024). La [Figure 1.4](#) présente la collecte des piles en 2023 par composition chimique et la [Figure 1.5](#) permet d'apprécier la croissance du potentiel du recyclage des déchets de piles au Canada sur les 13 dernières années.

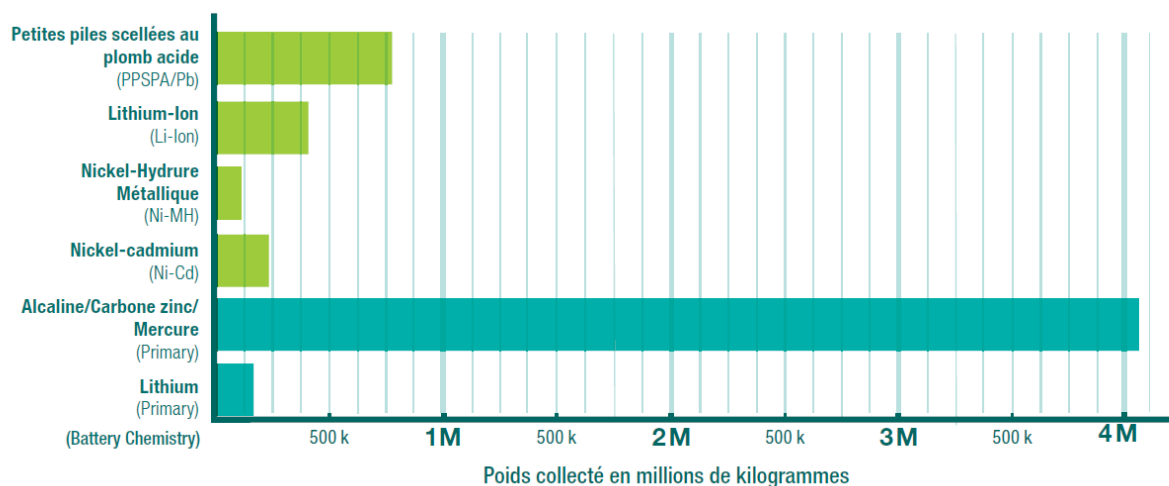


Figure 1.4 Collecte des piles en 2023 par composition chimique (Appel à Recycler Canada, Inc., 2024)

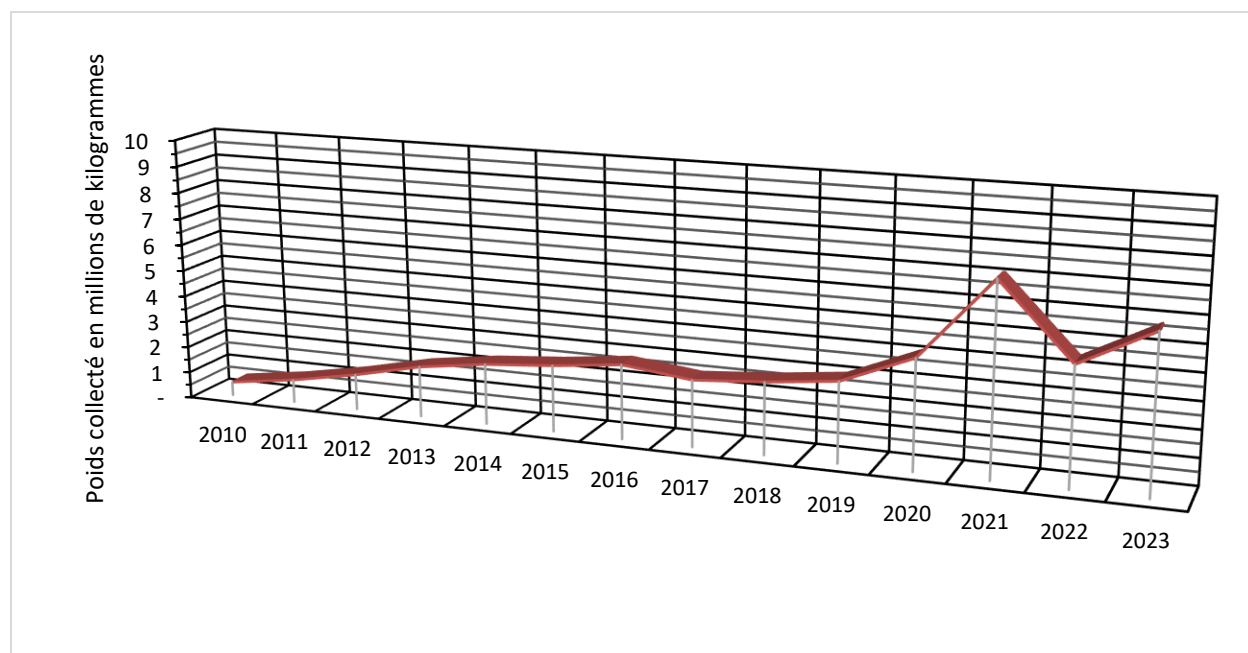


Figure 1.5 Quantité de piles annuellement collectées de 2010 à 2023 issu de la compilation des rapports d'activités annuels de 2010 à 2023 de Appel à Recycler Canada, Inc.

1.3 Recyclage des métaux contenus dans les piles

Cette partie résume la revue de littérature portant sur les techniques et procédés de recyclage, et présente les différents types de traitement des déchets de piles en fonction de leur chimie, mais aussi ceux appliqués aux déchets de piles mélangés.

1.3.1 Techniques et procédés de recyclage

Les techniques et procédés de recyclage des métaux contenus dans les piles passent par de la métallurgie extractive. Elle se définit comme étant l'ensemble des opérations visant à extraire un métal contenu dans un minerai ou dans des matières composites (Blazy & Jdid, 1997). Elle englobe deux grands domaines que sont la pyrométallurgie et l'hydrométallurgie. La pyrométallurgie a été la première employée, cela dès l'Antiquité et l'hydrométallurgie, quant à elle, n'a vu le jour qu'à partir de la fin du XIX^e siècle (Rizet & Charpentier, 2000).

1.3.1.1 Pyrométallurgie des déchets de piles

C'est un procédé métallurgique thermique d'extraction des métaux soumis à de nombreuses problématiques dont son coût énergétique élevé, la production de scories, l'émission de fumées, l'émission de gaz et de poussières nuisibles pour l'environnement et la santé humaine (Ramachandra Rao, 2006). La pyrométallurgie comprend les opérations unitaires telle la calcination, le grillage, la fusion, l'électrométallurgie, le convertissage, la distillation, la métallothermie et la métallurgie sous vide (Blazy & Jdid, 1998; Leite et al., 2019).

1.3.1.1.1 Calcination et grillage

La calcination vise l'élimination des produits volatils, du CO₂ et H₂O, tandis que le grillage cible des particules volatiles autres que CO₂ et H₂O en les mettant sous forme gazeuses. Différents types de grillage peuvent être appliqués selon le type de minerais ou de matières mis à disposition. Il existe le grillage volatilisant qui sert principalement à récupérer As₂O₃, Sb₂O₃ et ZnO sous forme de fines particules condensées ; le grillage agglomérant qui modifie les caractéristiques physiques du matériau; le grillage sulfatant, chlorurant ou carbochlorurant qui permet la préparation d'un matériau à une phase hydrométallurgique ultérieure ; le grillage magnétisant, ou réduction directe d'un oxyde qui opère une séparation minéralurgique; le grillage éclair et le grillage en lit fluidisé utilisé pour améliorer les échanges thermiques solide-gaz (Blazy

& Jdid, 1998). Toutefois, les étapes de grillage et de calcination peuvent servir d'étapes de prétraitement physique (réduction) avant l'application d'autres procédés.

1.3.1.1.2 Fusion et électrometallurgie

La fusion consiste à faire fondre la charge (minerais ou matériaux) par chauffage (Tehar, 2006). Une fois effectuée, les métaux fondus sont séparés des scories. La fusion se pratique généralement dans des fours verticaux comme les hauts-fourneaux qui permettent d'associer les techniques de réduction et de fusion et dans des fours à réverbère qui ont des opérations inverses à celle des hauts-fourneaux (Blazy & Jdid, 1998). Lorsque la température de fusion nécessaire est supérieure à 1 500°C, un four à arc électrique est utilisé (Glidden, 2022). Celui-ci permet de transformer localement l'énergie électrique en énergie thermique nécessaire à la fusion (Blazy & Jdid, 1998).

1.3.1.1.3 Convertissage

Le convertissage est une technique dans laquelle on injecte de l'air ou de l'air enrichi en oxygène ou de l'oxygène dans un réacteur appelé convertisseur de forme cylindrique compacte, afin de minorer les pertes thermiques. Il permet d'oxyder les impuretés contenues dans la fonte ou d'oxyder certains éléments comme le soufre (Blazy & Jdid, 1998).

1.3.1.1.4 Autres procédés pyrometallurgiques

La distillation à pression atmosphérique, la réduction métallothermique, la métallurgie en sels fondus et la métallurgie sous vide ou sous atmosphère contrôlée sont aussi considérées comme des opérations de séparation de phase en pyrometallurgie (Makuza et al. 2021).

La distillation à pression atmosphérique est une technique qui concerne les métaux à basse température d'ébullition et dont l'extraction s'opère à pression atmosphérique à l'exemple du mercure (Riviere-Huc et al., 2007), du zinc, et du magnésium. Quant à la réduction métallothermique des éléments, elle s'effectue par le biais d'halogénures, soit par halogénuration directe du métal, soit par carbo-halogénuration de l'oxyde. Le choix de l'halogène est important, car la métallothermie n'est attractive que si la chaleur dégagée est en mesure de fondre le sel produit, qu'on élimine sous forme liquide (Blazy & Jdid, 1998). Enfin, la métallurgie sous vide ou sous atmosphère contrôlée permet l'extraction des gaz dissous, tels N₂, H₂, et O₂ dans les métaux maintenus en fusion (Colombier, 1947, 1963).

1.3.1.2 Hydroméallurgie

L'hydroméallurgie a souvent pris le pas sur des procédés pyroméallurgiques pour la production de nombreux métaux (Zn, Ni, Cu) (Jia et al., 2020). Tout d'abord utilisée pour le traitement de minerais ou de concentrés, elle est employée, depuis une trentaine d'années, dans le traitement de déchets métalliques (Rizet & Charpentier, 2000). L'hydroméallurgie permet de solubiliser les métaux à partir d'opérations chimiques et ensuite de procéder à leur élaboration (Havlik & Skrobien, 1999; Sayilgan et al., 2009). Dans son étude sur les techniques hydroméallurgiques, (Rizet & Charpentier, 2000) ont présenté les étapes principales de ce procédé (Figure 1.6).

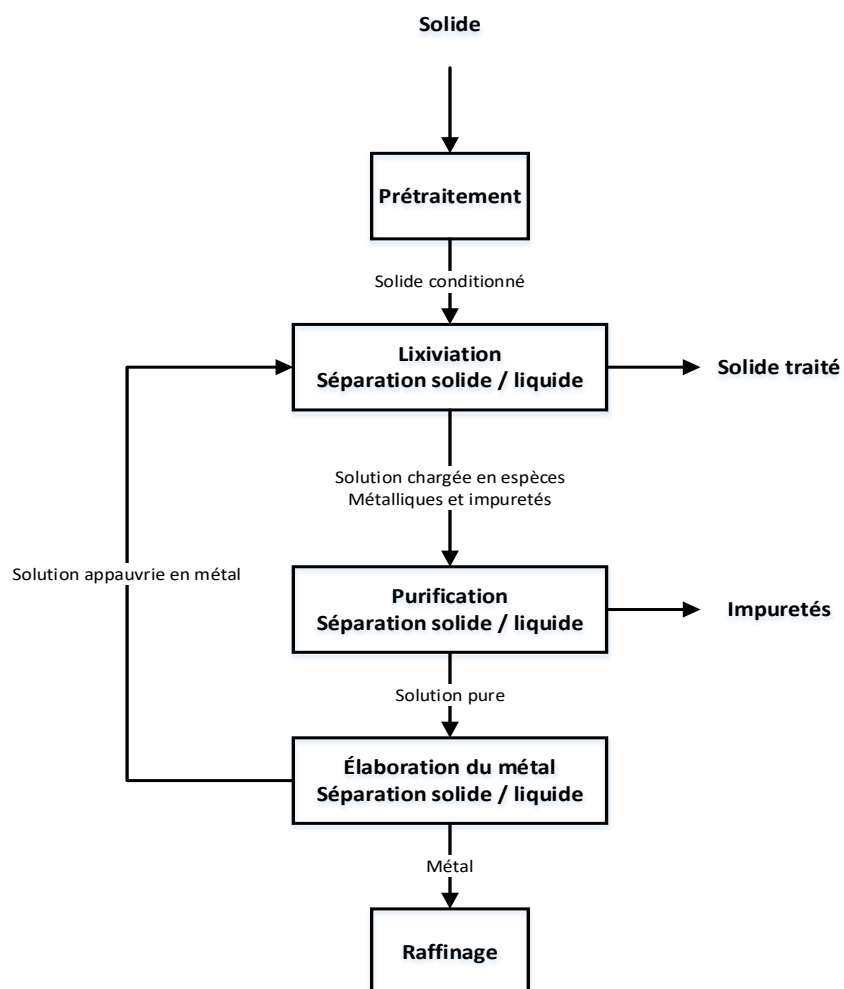


Figure 1.6 Schéma de traitement par hydroméallurgie (Rizet & Charpentier, 2000)

1.3.1.2.1 Prétraitement

Il regroupe l'ensemble des méthodes et techniques visant à préparer le métal à extraire afin de le solubiliser plus facilement. Ce sont principalement la séparation physique (tri, réduction granulométrique, séparation par densité, flottation, séparation magnétique et séparation électrostatique), le grillage et le lavage.

1.3.1.2.2 Lixiviation et purification

La lixiviation est un processus de solubilisation des métaux. Le choix de l'agent de lixiviation se fait en fonction du type de matériau mais surtout des éléments métalliques visés (García, 2024). Les plus couramment utilisés sont l'eau, les acides (l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, l'eau régale etc.), la soude, les complexes (ammoniacales, carbonatés, cyanurés, etc.), les solutions oxydantes mais aussi des bactéries (biolixiviation). La lixiviation peut s'opérer *in situ*, en tas, en autoclave, ou en réacteur agité. La lixiviation en réacteur agité est la technique la plus employée dans le secteur du traitement des déchets (Rizet & Charpentier, 2000).

Après l'étape de solubilisation, il s'en suit soit une décantation, soit une filtration, soit une centrifugation avant la purification. Parce que le lixiviat contient les métaux recherchés solubilisés avec des impuretés, il est primordial de procéder à leur récupération par des techniques telles que la cémentation, la cristallisation, l'adsorption, la séparation électrolytique et la précipitation (Havlik & Skrobjan, 1999). Contrairement à la précipitation qui se réalise par évolution du pH, de la température ou par ajout de réactifs et qui peut être réversible, la cémentation est une précipitation qui permet d'extraire le métal à partir de sels contenus dans le lixiviat entraînant une réaction quasi irréversible. La cristallisation, quant à elle, permet la formation d'un réseau cristallin qui minimise l'état énergétique des atomes et des molécules; elle est basée sur la solubilité des sels et la température.

1.3.1.2.3 Élaboration des éléments métalliques

À la suite de la lixiviation, le ou les métaux d'intérêt sont extraits de la solution aqueuse par électrodéposition, par fixation sur des résines échangeuses d'ions ou par extraction par solvant.

L'électrodéposition consiste à établir un courant électrique à travers une solution contenant les éléments métalliques favorisant leur dépôt sous forme massive sur une électrode. La croissance du dépôt dépend de la température, la nature de la cathode, la densité de courant, du pH, la concentration en métal et la présence d'impuretés (González-Zea et al., 2025).

Dans la technique de fixation sur ***résines échangeuses d'ions***, les espèces métalliques sont extraits de la solution par adsorption sur des résines qui, elles à leur tour libère d'autres ions de charges équivalentes à celles adsorbées (Tremillon, 1968). Cette technique reste très sélective et son efficacité dépend du choix du type de résine, de la nature des espèces métalliques, de la nature de la solution et des impuretés présentes (Hadioui et al., 2003). Elle comprend une étape de fixation, de lavage, d'élution et de régénération.

L'extraction par solvant est une technique de séparation liquide/liquide (El-Nadi 2017). La solution de lixiviation est mise en contact à une certaine température et à un pH donné avec une solution organique non miscible qui extrait préférentiellement un ou plusieurs éléments métalliques. Il s'en suit une phase de lavage appelée communément « stripping » pour retirer les éléments extraits par la phase organique de façon séquentielle ou en totalité. Le stripping peut aussi servir à purification de la solution organique en vue de sa réutilisation.

1.3.1.3 Biolixiviation

L'utilisation de microorganismes pour extraire des métaux à partir de ressources minérales est désormais une discipline à part entière de la métallurgie extractive (Morin, 2020), bien qu'elle ait été pendant longtemps considérée comme une technique d'hydrométallurgie. La biolixiviation est un procédé, qui a fait l'objet d'une mise en pratique industrielle très significative depuis la fin des années 1980 (Rawlings & Johnson, 2007), qui repose sur l'oxydation chimique des éléments métalliques. Elle permet de transformer des composés métalliques solides en des formes solubles et extractibles (Kulchaya Tanong et al., 2016) et est utilisée pour les matières minérales sulfurées, non sulfurées et l'extraction des métaux. Différentes bactéries sont utilisées pour l'oxydation de composés soufrés ou ferreux. Ce sont notamment les *thiobacilles*, tels que *Acidithiobacillus ferrooxidans* et *Acidithiobacillus thiooxidans* (Rizet & Charpentier, 2000). Les bactéries acidophiles *Acidithiobacillus ferrooxidans* et *Sulfolobus* sp. ont prouvé leurs efficacités dans le cadre du traitement des déchets de piles (Pant et al., 2012).

Les procédés de valorisation des métaux contenus dans les piles se font actuellement en fonction de la chimie (donc de manière séparée), bien que des travaux dans le sens du traitement des déchets de piles mélangées commencent de plus en plus à émerger (stade de recherche).

1.3.2 Traitement des déchets de piles en fonction de leur composition chimique

1.3.2.1 Traitement des piles alcalines et des piles Zn-C

Les piles alcalines représentent plus de 80% de la quantité de pile produite à travers le monde (Abid Charef et al., 2017). Les métaux contenus dans ces piles (manganèse et zinc) peuvent être récupérés par hydrométallurgie et pyrométallurgie (Espinosa & Tenório, 2004; Xiao et al., 2009).

Les procédés hydrométallurgiques restent avantageux en termes d'économie, d'efficacité, de prévisibilité, de contrôlabilité et de respect de l'environnement (Bernardes et al., 2004; Salgado et al., 2003). Ils sont basés sur l'utilisation d'acides, tels que HCl, H₂SO₄ (Sayilgan et al., 2010) et d'agent oxydant ou réducteur comme le H₂O₂.

Après la lixiviation de la poudre de pile, la récupération des métaux peut débuter avec une précipitation chimique sélective (Blais et al., 2008) ciblant le fer comme premier élément, il représente la majorité des polluants métalliques (Jha et al., 2012 ; Claassen et al., 2002 ; Bolin et Sundkvist, 2008 ; Ferella, De Michelis et Vegliò, 2008). Elle s'effectue par ajout de NaOH à différents pH (Chen et al., 2017), tandis que les impuretés métalliques, telles que le cuivre, le nickel et le cadmium sont éliminées par cémentation avec de la poudre de zinc (Calin et al., 2021). L'extraction par solvant, l'électrodéposition, l'électrolyse sont aussi d'autres moyens d'extraction (Calin et al., 2021; Ferella et al., 2008; Tanong et al., 2017). Ferella et al. (2008) ont récupéré le manganèse après la lixiviation sous forme de mélange d'oxydes par grillage du résidu solide. La [Figure 1.7](#) montre le fonctionnement typique du recyclage des piles alcalines et Zn-C intégrant une étape de séparation magnétique pour l'élimination des métaux ferreux.

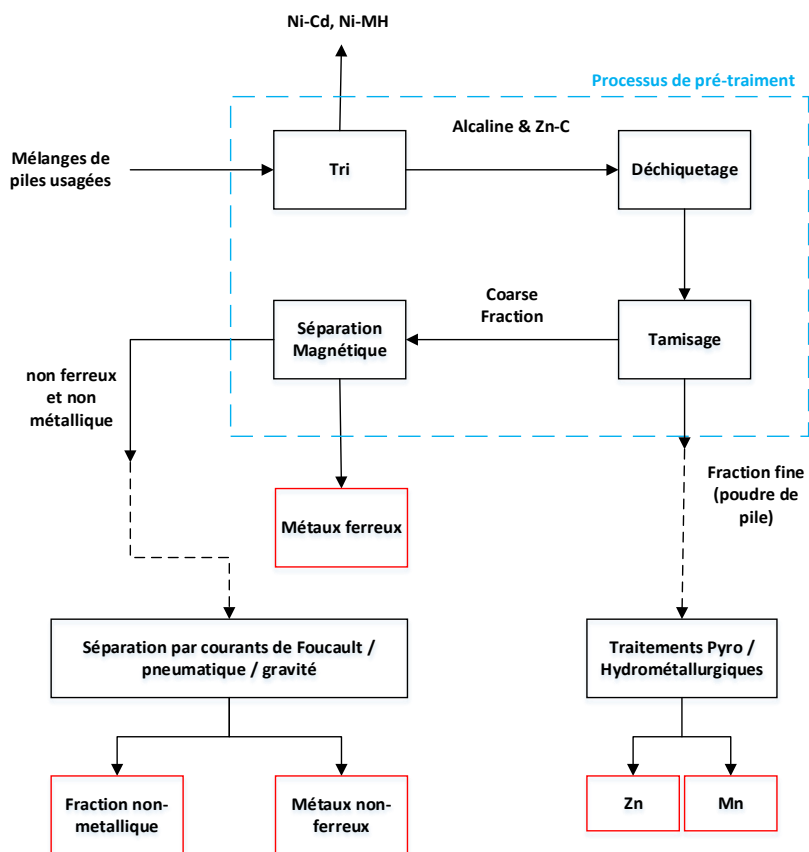


Figure 1.7 **Fonctionnement du recyclage des piles alcalines et zinc- carbone (Ferella et al., 2008)**

Différents auteurs ont travaillé sur la récupération des métaux non-ferreux. Ils proposent des méthodes telles que la séparation par courant de Foucault, la séparation pneumatique et la séparation par gravité (Calin et al., 2021; Ferella et al., 2008; Gasper et al., 2013; Ruffino et al., 2011).

Andak et al. (2019) ont procédé au lavage de la poudre de pile pour éliminer le potassium à hauteur de 92%. Celle-ci est ensuite lixiviée en milieu acide pour la récupération du zinc et du manganèse en minimisant le plus possible l'extraction additionnel de fer. Aux conditions optimales de lixiviation sélective (60°C, pH = 2, rapport L/S de 10), à pH contrôlé, les rendements d'extraction du zinc et du manganèse sont respectivement de 99,2% et 37,6%. Les impuretés comme le Cd, Co, Cu, Ni, sont éliminées par cémentation à l'aide de poudre de Zn, Sb_2O_3 et $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ et les rendements d'épuration sont respectivement de 97,9%, 74,7%, 84,0% et

75,9%. Un processus de séparation des sels par cristallisation peut y être ajouté (Purdon & Slater, 1946). Un traitement des effluents avant rejet est nécessaire afin d'éliminer le fer et d'autres métaux (Yang et al. 2021).

Calin et al. (2021) ont développé une technologie basée sur l'électrostatique, plus précisément la séparation corona-électrostatique pour la récupération des granules de zinc et de laiton. Cette méthode qui utilise un séparateur électrostatique à chute libre équipé d'une électrode corona agit par bombardement ionique. La différence de densité entre les granules métalliques (zinc et laiton) et les autres composants non métalliques conduit à des trajectoires différentes et rend possible leur collecte sous forme de fractions séparées. Les taux de récupération et de pureté sont supérieurs à 90%.

Bien qu'étant énergivores avec un fort taux d'émission de substances toxiques (Bernardes et al., 2004; Calin et al., 2021), la pyrométallurgie est effectuée par des usines tel Inmetco (États-Unis), Sumitomo (Suisse), Recytec (Suisse) et Waelz (Allemagne) (Sobianowska-Turek et al., 2016). L'usine Batrec dans son procédé de pyrolyse à 700°C récupère le mercure par distillation et les autres métaux sont réduits et fondus sous forme d'alliage ferromanganèse. Sauf le zinc, qui lui, est retenu par condensation, car il se présente sous la forme gazeuse (Ferella et al., 2008).

1.3.2.2 Traitement des piles Ni-Cd

Les batteries usagées Ni-Cd contiennent environ 43% à 49% de matériaux de cathode et d'anode en nickel et cadmium, 2% à 5% de séparateurs en plastique, 40% à 52% de gaines et plaques en acier (Nogueira & Margarido, 2007; Hazotte et al., 2015). Leur recyclage se fait par hydrométallurgie et pyrométallurgie (Cubas et al., 2015; Randhawa et al., 2016).

Les procédés pyrométallurgiques suggérées pour traiter les batteries Ni-Cd sont la réduction du charbon (Espinosa & Tenório, 2006) et la distillation sous vide (Espinosa & Tenório, 2004; Randhawa et al., 2016). Les procédés élaborés par des industriels tels que INMETCO (États-Unis), ACCUREC (Allemagne), SABNIFE (Suède) et SNAM-SVAM (France) produisent l'oxyde de nickel et de cadmium par réduction. En bout de chaîne, un alliage Ni-Fe est traité pour produire du ferronickel, de l'acier inoxydable ou du nickel métallique et le cadmium est récupéré sous formes d'effluents gazeux (Liotta et al., 1995; Money et al., 2000; Scoullou et al., 2012; Money et al., 2000; Scoullou et al., 2012). Shin et al. (2014) ont produit du cadmium métallique par traitement thermique en milieu inerte de la poudre d'électrode.

Les procédés hydrométallurgiques regroupent la lixiviation, la biolixiviation (Rahangdale et Kumar, 2018; Tanong et al., 2017; Tanong et al., 2016; Reddy et Priya, 2006), l'adsorption sur polymère et l'extraction par solvant (Cyanex, D2EHPA, TOPS, TBP). Le procédé de solubilisation à l'acide sulfurique 10% à basse température mis en place par (Randhawa et al., 2016) permet de récupérer 96% de nickel et 99,5% de cadmium. Ils ont montré que d'une façon générale l'addition de peroxyde d'hydrogène améliore la lixiviation du nickel. (Nogueira et Margarido, 2012) ont obtenu des rendements de récupération allant de 70% à 93% de nickel. L'acide chlorhydrique peut aussi être utilisé comme agent de lixiviation (Fernandes et al., 2012; Reddy & Priya, 2006) avec des rendements supérieurs aux autres types d'acides (Kim et al., 2011). Le EDTA comme réactif de lixiviation a fait l'objet de l'étude de (Barashev et al., 2011), ainsi que d'autres acides organiques comme l'acide citrique, l'acide malique et l'acide aspartique (Li Li et al., 2013; Ribeiro et al., 2018; Santana et al., 2017). Les techniques de lixiviation au sulfate ferrique valorisent le nickel et cadmium avec des efficacités de plus 80% (Jadhav & Hong, 2014).

Après la lixiviation, les techniques usuelles de récupération des métaux sont la précipitation chimique, l'extraction au solvant, l'extraction en phase solide, l'échange d'ions, l'adsorption et les procédés électrochimiques (Freitas & Rosalém, 2005; Jha et al., 2012; Khairy et al., 2014; Reza Khayati et al., 2014; Ling Zhao et al., 2008). L'électrodéposition par la technique galvanostatique est de plus en plus utilisée pour la récupération des métaux (Freitas et al., 2007). Bien que ces procédés aient l'avantage d'avoir une faible consommation énergétique et un taux bas d'émission de gaz, ils peuvent émettre dans l'environnement des gaz et des effluents toxiques (Ribeiro et al., 2018; Rozário et al., 2006).

La biolixiviation a pour avantage de palier aux contraintes environnementales. Elle se veut respectueuse de l'environnement et peu coûteuse (Nancharaiah et al., 2016). Zhao et al. (2008) et Zhu et al. (2003) ont utilisé les boues d'épuration, source de *thiobacilles*, où ces bactéries *acidophiles* produisent de l'acide sulfurique pour solubiliser les composants de la batterie en environ 25 à 40 jours (Randhawa et al., 2016). Ce temps de traitement est toutefois très long.

1.3.2.3 Traitement des piles Ni-MH

La caractérisation des batteries Ni-MH fait par (Rodrigues & Mansur, 2010) montre que les principaux métaux sont le nickel avec 50% en poids, le potassium (2,2–10,9%), le cobalt (5,1–5,5%), les éléments de terres rares (15,3–29,0%) et le cadmium (2,8%). D'autres auteurs comme (Innocenzi & Vegliò, 2012) mentionnent le manganèse (13%), le zinc (8%) et le fer (1%).

La technique utilisée pour solubiliser les métaux contenus dans la poudre de pile est la lixiviation. Les principaux agents de lixiviation sont l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique avec des concentrations allant pour la plupart de 1 à 3 M. Le procédé hydrométallurgique mis au point par Zhang et al. (1999) comprend une solubilisation dans 2 M de H_2SO_4 à 95°C avec un pH de 0,4. Les terres rares sont récupérées de la liqueur au moyen d'un circuit d'extraction par solvant avec 25% d'acide bis (2-éthylhexyl) phosphorique (D2EHPA) dans du kérosène, suivi d'une précipitation à l'acide oxalique. Les ETR précipitent sous forme d'oxalates qui seront ensuite calcinés pour affinage. Le taux de pureté est alors de 99,8% avec un rendement de 93,6%. Le cobalt et le nickel sont aussi extraits par extraction au solvant avec 20% d'acide bis 2,4,4-triméthyl-penthyll phosphinique (Cyanex 272) dans du kérosène. Les oxalates de cobalt et de nickel sont précipités par addition d'acide oxalique avec des puretés voisines de 99,6% et 99,8% respectivement et des rendements supérieurs à 96%. Zhang et al. (1998) ont obtenu des rendements d'extraction de 98% ETR, 99% Ni et 98% Co assez similaire aux travaux de Zhang et al. (1999) en utilisant du HCl à 2 M pour la lixiviation suivie de l'extraction par solvant avec 25% D2EHPA associé à du kérosène, suivi d'une précipitation à l'acide oxalique et d'une calcination. À la suite de leur procédé de lixiviation à l'aide de l'acide sulfurique, Innocenzi & Vegliò (2012) et Rodrigues & Mansur (2010) ont procédé à une récupération des ETR par précipitation en ajoutant du NaOH (5 M) avec des taux de récupération de 99% et 50% respectivement à pH inférieur à 2. Ces résultats sont analogues avec ceux de Pietrelli et al. (2002) et Bertuol et al. (2009) qui ont obtenu respectivement 80% et 98% de ETR. En augmentant le pH de la solution à 5,7, Bertuol et al. (2009) ont récupéré 98% de Co. Le [Tableau 1.4](#) résume les travaux de certains auteurs sur le traitement hydrométallurgique des batteries Ni-MH.

Tableau 1.4 Synthèse des travaux sur le traitement hydrométallurgique des batteries Ni-MH

Lixiviation		Extraction				Rendements (%)	Références
Agents de Lixiviation	Température (°C)	Temps (h)	Techniques	Agents	pH		
H ₂ SO ₄ 2M	20	2	Précipitation	NaOH	1,5	80% ETR	(Pietrelli et al., 2002)
H ₂ SO ₄ 2M	Ambiant	2	Précipitation	NaOH	1,6	90% ETR	(Bertuol et al., 2009)
					5-7	99% Ni - 98% Co	
HCl 2M	95	4	Précipitation	Acide oxalique, HCl	2	98% ETR	(Zhang et al. 1998)
			Ex par solvant	25% D2EHPA + kérosène		99% Ni	
			Calcination			98% Co	
H ₂ SO ₄ 2M	95	4	Ex. par solvant	25% D2EHPA + kérosène	2,5	94% ETR	(Zhang et al. 1999)
			Précipitation	H ₂ SO ₄		96% autres	
			Ex. par solvant	25% Cyanex 272	4,1		
			Précipitation	Acide oxalique			
H ₂ SO ₄ 3M	95	4	Alcanisation (ETR) Dissolution (Résidu)	NaOH, HCl		97.8% ETR	(Linyan Li et al., 2009)
			Ex. par solvant	20% P ₂ O ₄ + kérosène			
			Ex. par solvant	20% Cyanex 272 + kérosène	4,5		
H ₂ SO ₄ 2M (Étape 1)	80 - 85	3	Précipitation	NaOH	1,6	99% La, Ce	(Innocenzi & Vegliò, 2012)
H ₂ SO ₄ 1M (Étape 2)	25	1					
H ₂ SO ₄ 6M	50	1	Précipitation	NaOH		50% ETR	(Rodrigues et Mansur, 2010)
H ₂ O			Ex. par solvant	D2EHPA	3	100% Co	
				Cyanex 272	5,7		

1.3.2.4 Traitement des piles Li-ion

Les batteries lithium-ion usagées sont constituées de 5% à 20% de cobalt, 5% à 10% de nickel, 5% à 7% de lithium, 5% à 10% d'autres métaux (cuivre, aluminium, fer, etc.), 15% de composés organiques et 7% de plastique, et leur composition varient selon les fabricants (Ordoñez et al., 2016). Les métaux tels que le lithium, le nickel, le cobalt et le manganèse ont un recyclage économiquement rentable (Zheng et al., 2018). Leur taux de recyclage annuel réel en Amérique du Nord est estimé à 3% (Heelan et al., 2016). Les méthodes existantes de recyclage et de régénération de ces batteries comprennent principalement des processus physiques (processus de séparation mécanique, traitement thermique, processus mécano-chimiques, processus de dissolution) et chimiques (lixiviation acide, biolixiviation, extraction par solvant, précipitation chimique et électrochimique) (Ordoñez et al., 2016).

Le procédé spécifique pour le recyclage des métaux est la réduction des métaux par fusion à haute température; qui sont récupérés sous forme d'alliages (Zheng et al., 2017). Le procédé comprend un chauffage à 150-500°C pour éliminer les électrolytes et le solvant organique, puis un traitement à haute température entre 1 400°C et 1 700°C pour former des alliages de cobalt et des scories de Li_2O ou Li_2CO_3 . Les alliages et scories obtenus nécessitent un traitement supplémentaire par hydrométallurgie, développé par des sociétés tels que Umicore, Accurec, Onto et Inmetco (Assefi et al., 2020; Meshram et al., 2015).

Dans le procédé d'Umicore, la partie pyrométallurgique produit un alliage nickel-cobalt-cuivre-fer, tandis que la partie hydrométallurgique permet d'augmenter le raffinage des métaux (Yazicioglu & Tytgat, 2011). Les batteries usagées sont transformées en coke métallurgique, en scories et en oxydes métalliques dans un four à cuve sans prétraitement. Les plastiques, les solvants organiques et le graphite des batteries fournissent de la chaleur pendant la combustion, tandis que les composants métalliques sont réduits et convertis en alliages. Ensuite, la purification se fait par le biais d'une lixiviation à l'acide sulfurique. Les oxydes de cobalt et l'hydroxyde de nickel sont obtenus par extraction par solvant. En revanche, le lithium n'est pas récupéré (Pinegar & Smith, 2019). La [Figure 1.8](#) présente dans le détail les étapes du traitement.

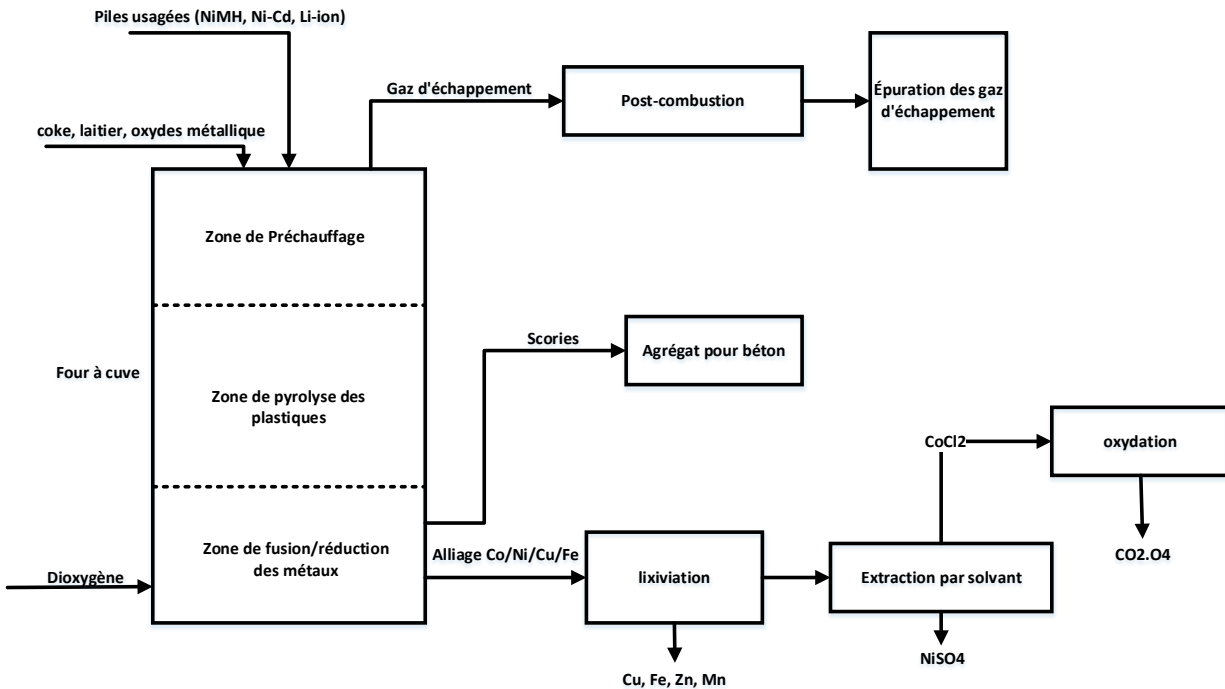


Figure 1.8 Schéma de principe du procédé Umicore (Pinegar & Smith, 2019).

Le processus de recyclage direct, qui valorise les composantes des batteries sans modification de la chimie présente l'avantage de faible coût d'exploitation, d'une baisse de la consommation énergétique et d'un moindre impact environnemental. Cela permettrait d'atteindre les objectifs de recyclage de l'Union européenne qui se positionne à 50% en poids total des piles d'efficacité de recyclage avec l'électrolyte (Gaines, 2018; Nowak & Winter, 2017; Pinegar & Smith, 2019). Un exemple de ce procédé est le système ECOBAT développé de chez Onto Technology LLC. Dans ce procédé, la plupart du lithium et de l'aluminium sont rejetés sous formes de scories et généralement non récupérés (Pinegar & Smith, 2019). Cependant, la récupération du lithium sous forme de carbonate reste possible en y intégrant des étapes de lixiviation et de précipitation avec un broyage préalable avec une faible consommation d'énergie (Zheng et al., 2018).

Les procédés hydrométallurgiques accompagnés d'un prétraitement mécanique peuvent permettre non seulement la récupération du lithium mais aussi des métaux d'intérêt, ainsi que d'autres composantes de batteries, telles que le graphite et l'aluminium (Pinegar & Smith, 2019) avec un excellent taux de récupération et une grande pureté des produits (Zheng et al., 2018). Le procédé de lixiviation fait partie des plus utilisés. Les agents de lixiviation les plus répandus

sont les acides inorganiques (HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4), les acides organiques et les systèmes de sels d'ammoniaque-ammonium (Chen et al., 2011; Chen et al., 2017; Dorella & Mansur, 2007; Lee & Rhee, 2002; Zheng et al., 2018). Des essais de précipitation sélectives ont été mis en place par Chen et al. (2016) à la fin de leur processus de lixiviation à l'acide citrique pour séparer et recycler les métaux précieux. Le lixiviat résiduel après précipitation peut être réutilisé comme agent de lixiviation.

La biolixiviation est considérée comme l'une des alternatives les plus prometteuses aux procédés hydrométallurgiques traditionnels en raison de son efficacité plus élevée, de son faible coût et de sa logistique. Dans ces processus, les acides inorganiques et organiques produits par les activités microbiennes favorisent la lixiviation des métaux des batterie Lithium-ion usées (Zeng et al., 2014). La bactérie *Acidithiobacillus ferrooxidans* a été utilisée par (Mishra et al., 2008) pour oxyder le fer et le soufre, tandis que Xin et al. (2009) ont étudié une culture mixte de bactéries oxydant le soufre et le fer avec différentes sources d'énergie. Toutefois, ces techniques font face à la difficulté de cultures des bactéries, et aux longs temps de lixiviation. Dans les études menées par Zeng et al. (2013), le processus de biolixiviation par *Acidithiobacillus ferrooxidans* est accéléré par ajout de cuivre pour récupérer le Co et le Li.

1.3.2.5 Traitement des batteries plomb-acide (BPA)

Dans leur étude sur la préparation de l'oxyde de plomb basique à partir de la pâte de batterie plomb-acide usée au moyen de la conversion chimique, Zhu et al. (2012) ont mentionné que les BPA usagés se composent de quatre grandes parties qui sont l'électrolyte (11 – 30%), le plomb et la grille d'alliage de plomb (24 – 30%), la pâte de plomb (30 – 40%), et les matières organiques et plastique (22 – 30%). La pâte de plomb, quant à elle, est formée de divers composés de plomb, dont PbO (~ 9%), PbO_2 (~ 28%), PbSO_4 (~ 60%) et Pb (~ 3%) (Liu et al., 2020; Zhu et al., 2012).

Ces batteries font parties des produits les plus recyclés du monde avec des taux de recyclage avoisinant 100% au Canada, au Mexique et aux États-Unis (CCE, 2016). Le plus grand des atouts, c'est qu'elles sont presque entièrement recyclables (Varshney et al., 2020). Les principales méthodes de récupération de la pâte de plomb sont la pyrométallurgie et l'hydrométallurgie (Liu et al., 2020). D'une façon globale et hormis la collecte et le transport, le processus de recyclage comprend la séparation et l'extraction; la coulée et la purification des composants contenant du plomb; le nettoyage, le broyage et la liquéfaction des composantes plastiques; la purification et l'assainissement de l'électrolyte, l'assainissement et le déversement

approprié des déchets; le contrôle des émissions de plomb; le raffinage et l'alliage du plomb, et enfin le moulage du plomb (Ahmed, 1996; Varshney et al., 2020).

Les procédés pyrométallurgiques conventionnels de recyclage des batteries au plomb restent très proche du traitement primaire. Les principales différences résident dans la préparation du matériau avant réduction. Ces procédés permettent la récupération de l'acide, du polypropylène et du plomb selon l'organigramme présenté la [Figure 1.9](#) (Espinosa et al., 2004).

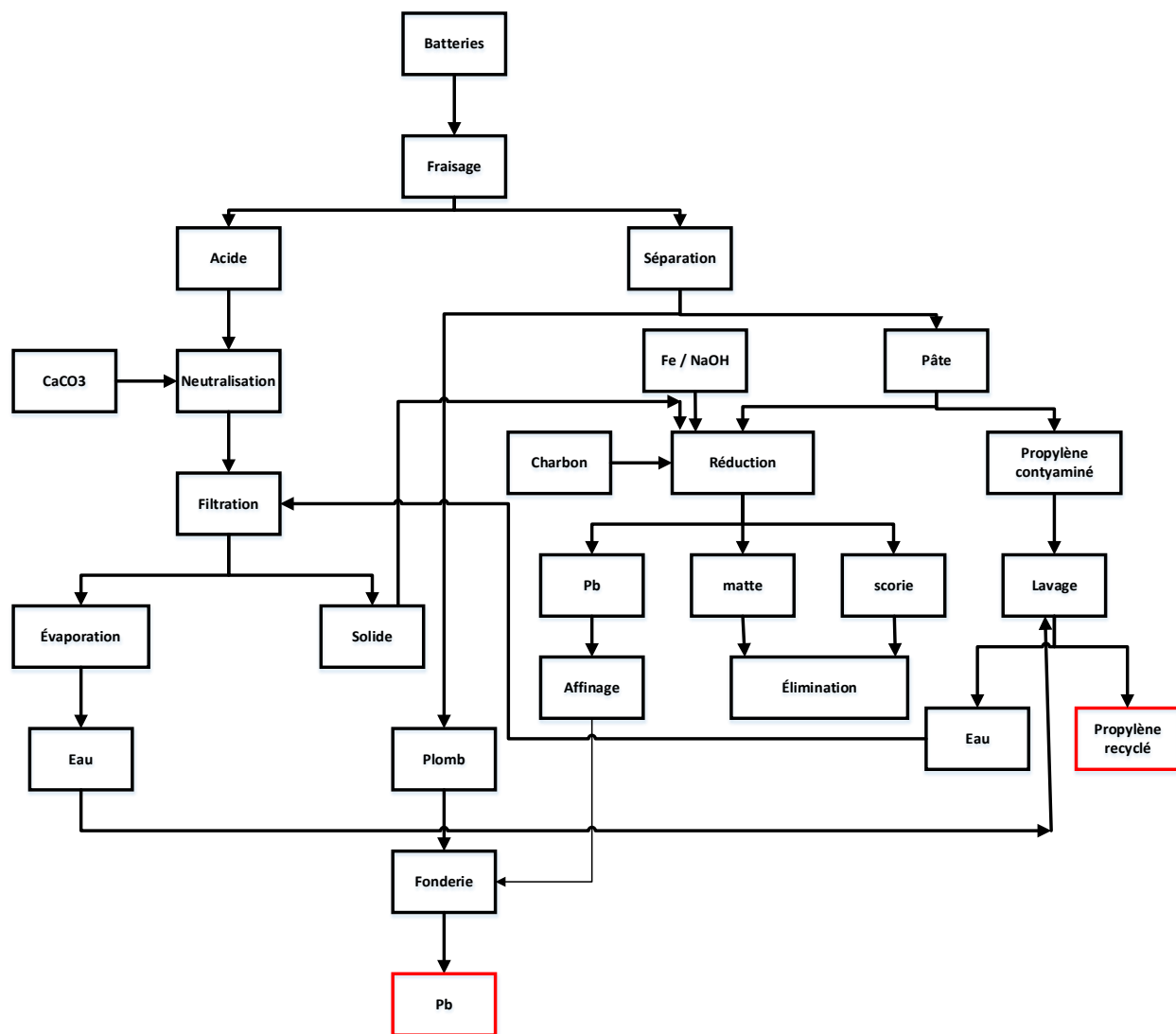


Figure 1.9 Schéma du processus de recyclage pyrométallurgique des batteries au plomb-acide (Espinosa et al., 2004)

Le procédé de fusion reste facile à utiliser et même les travailleurs non qualifiés peuvent le réaliser (Varshney et al., 2020). Il représente 90% des technologies de recyclage des BAPU (Liu et al., 2020). Toutes les parties contenant du plomb sont lavées, puis fondues dans un four et le plomb fondu est ensuite jeté dans des lingotières (Varshney et al., 2020; Vest, 2002). Les technologies utilisées sont les fours à réverbération, les hauts fourneaux, les fours électriques ou les fours rotatifs allant au-delà de 1 000°C (Ahmed, 1996; Vest, 2002). La récupération du plomb peut se faire en deux étapes de fusion (Tan et al., 2019). La première étape vise à une réduction de la ferraille de plomb par ajout de coke à des températures de 1 100 – 1 300°C, afin de produire un lingot contenant 85 à 92% en poids de Pb avec quelques impuretés (Sb, As et Sn). Un alliage de Pb-Sn contenant 8 à 10% en poids de Pb est obtenu à partir de la deuxième étape de fusion. Ce dernier besoin d'être raffiné avant sa mise sur le marché.

Le traitement de l'acide passe par une neutralisation par le bicarbonate de soude qui produit de l'eau. L'acide, par ajout de composés industriels, peut-être transformé en sulfate de sodium afin d'être valorisé dans la fabrication de détergents (Varshney et al., 2020). L'acide peut aussi être revalorisé dans la fabrication de nouvelles batteries (Vest, 2002). Malgré la facilité d'opération, les procédés pyrométallurgiques engendrent d'énormes quantités de fumées de plomb, de poussières de plomb, de scories de plomb, de dioxyde de carbone et de dioxyde de soufre (Kreusch et al., 2007); nocif pour l'environnement et la santé des travailleurs. Diverses fonderies ont incorporé des usines de lixiviation pour éliminer le soufre avant le processus de fusion afin de réduire la température pendant la fusion, par ricochet baisser le coût de production (Kreusch et al., 2007; Lei Li et al., 2012).

Les nouvelles technologies de recyclage des BAPU intègrent plusieurs critères selon (Varshney et al., 2020) qui sont une efficacité élevée de récupération et du traitement à partir de la ferraille ; la récupération des sous-produits; une opération en circuit fermé minimisant les effluents et la disposition des déchets solides. Tan et al. (2019) ajoutent à cela la réduction de la consommation énergétique. Ces technologies sont la désulfuration, le procédé iono-métallurgique et l'électrodéposition.

La désulfuration est le processus de transformation du sulfate de plomb produit pendant les réactions d'oxydo-réduction entre les électrodes et l'électrolyte en oxyde de plomb. Pour obtenir l'oxyde, le sulfate de plomb doit être désulfuré puis calciné à 400 – 500°C (Varshney et al., 2020). D'autres réactifs, tels que le HCl, NaO, NaCl, le CH₃COOH, le citrate de sodium et même l'eau, peuvent être utilisés avec des rendement proche de 99% (Prengaman & Mirza, 2017; Zhang et al., 2016; Zhu et al., 2019). L'iono-métallurgie, quant à elle, permet la dissolution des sels de

plomb dans un solvant eutectique (chlorure de choline et d'éthylène glycol). Le plomb et les ions Pb^{2+} sont récupérés par électrodéposition sous forme de fil élémentaire à la cathode d'une cellule électrochimique (Kumar, 2017). Enfin, l'électrodéposition est un procédé de récupération du plomb par le système de rinçage qui permet de réduire les eaux usées et les rejets chimiques (Varshney et al., 2020). Il comprend trois étapes que sont la rupture des batteries et la séparation des composés plastiques et des grilles, le traitement hydrométallurgique et la production d'une solution de Pb^{2+} (Expósito et al., 2001).

Les développements récents des technologies de recyclage des batteries plomb-acide se sont concentrés sur les procédés (électro) hydrométallurgiques à basse température (Tan et al., 2019). Ceux-ci comprennent un procédé de décharge où le plomb se dissout spécifiquement à basse température, et la pâte de plomb est transformée en sulfate soluble après réaction avec d'autres produits chimiques (Varshney et al., 2020). Un nouveau procédé de régénération de pâte de plomb, par couplage de réaction de réduction sous vide avec séparation de l'alliage Pb-Sb, a été développé par Liu et al. (2020). Ces travaux ont permis d'obtenir 99% de plomb. L'antimoine de l'alliage Pb-Sb est utilisé pour réduire la pâte de plomb désulfurée en plomb sous vide, pendant qu'il est oxydé en Sb_2O_3 volatil comme sous-produit. Par rapport aux procédés de recyclage pyrométallurgique, les procédés d'extraction électrolytique sont considérés comme moins favorables économiquement. Elles présentent des coûts d'exploitation élevés en raison des réactifs chimiques et des coûts d'investissement importants avec des taux de remplacement d'équipement élevés en raison de la corrosion des composants métalliques de l'équipement d'extraction électrolytique (Tan et al., 2019).

1.3.3 Traitement des déchets de piles mélangées

De plus en plus d'auteurs s'intéressent aux déchets de piles mélangés. Les procédés développés dans ce cadre se basent uniquement sur l'hydrométallurgie. Le tout premier est le procédé BATENUS développé par Fröhlich & Sewing (1995) et Lindermann (1996). Ce procédé donne lieu au brevet US5575907A brevet décrit un procédé de récupération de matières premières à partir de déchets collectés prétriés, notamment des piles et accumulateurs électrochimiques usagés de différents types. Les déchets de piles collectés sont d'abord triés pour éliminer les piles bouton à forte teneur en mercure qui sont traitées séparément. Les piles restantes sont ensuite refroidies à très basse température à l'aide d'azote liquide, de préférence afin de les rendre inertes et les fragiliser. Les piles fragilisées sont ensuite broyées et tamisées. La fraction grossière composée principalement de boîtiers de piles et l'électrolyte contenu dans la fraction

fine subissent respectivement une lixiviation à l'eau et à l'acide sulfurique. Les deux solutions (aqueuse et acide) sont ensuite traitées séparément pour récupérer les métaux dissous. Le mercure est d'abord éliminé des deux solutions par échange d'ions. Les autres métaux lourds (cuivre, zinc, nickel, cadmium) sont ensuite récupérés par des techniques d'échange d'ions, d'extraction liquide-liquide et d'électrolyse. Le dioxyde de manganèse est également récupéré par électrolyse. Lee (2008) développe un brevet WO2008111709A1 qui se distingue de celui de Fröhlich & Sewing (1995) en se focalisant plutôt sur le recyclage des composantes de la piles plutôt que sur l'extraction sélective des métaux. Ce vise à extraire les électrolytes, les métaux (ferreux et non ferreux), le polypropylène, les grilles et le plastique par différentes techniques de séparation comme le broyage, le criblage vibrant, la séparation magnétique et l'hydroséparation par densité. Le brevet WO2011113860A1 soumis par Pudas et al. (2011) a proposé plutôt un procédé modulable qui traite les piles par technologie en intégrant une étape de tri. Les piles au lithium subissent un broyage, une séparation magnétique suivi d'une fusion pour la récupération du cobalt et du cuivre. Le procédé mentionne une possibilité de recyclage des piles Ni-MH par broyage et fusion, et un recyclage de piles alcalines par broyage et séparation magnétique.

Provazi et al. (2011) ont étudié la séparation des métaux à partir des déchets des principaux types de piles usagées en comparant les techniques de précipitation sélective (NaOH) et de séparation par extraction liquide-liquide (Cyanex 272). Les meilleurs résultats sont obtenus avec l'extraction liquide-liquide et permettent d'obtenir 99% de Zn, 95% de Fe, 88% de Mn, 88% de Cr, 88% de Co, 85% de Ni, 80% de Cd et 90% de Ce. Dans ses travaux portant sur la récupération par voie hydrométallurgique des métaux à partir des déchets de piles mélangées, Tanong et al. (2016) a eu pour objectif de développer un procédé de traitement efficace et économiquement viable, permettant la valorisation des métaux présents dans les déchets de piles mélangées. Le meilleur rendement de solubilisation a été obtenu avec l'acide sulfurique 1,34 M à 20°C avec un ratio solide/liquide de 10 pendant 45 min avec 0,45 g Na₂S₂O₅/g de poudre de piles. Après l'étape de lixiviation, le zinc a été récupéré sélectivement par extraction par solvant suivie d'une étape d'électrodéposition à un pH 2 pendant 180 min. La solution aqueuse appauvrie en zinc a ensuite été mélangée avec 30% de D2EHPA et 5% de TBP pour une co-extraction du cadmium et du manganèse. Après la récupération du cadmium, le pH de la solution a été ajusté à 9 par ajout de NaOH et de Na₂CO₃ afin de précipiter le manganèse sous forme de carbonates avec une pureté de 94%. Enfin, les impuretés ont été éliminées à pH 5,9 en utilisant du Cyanex 272 à 50°C pendant 10 min avec 5% TBP. Le nickel a été récupéré sous forme de carbonates purs à 98% après ajout de Na₂CO₃. Shin et al. (2019), quant à eux, se sont intéressés au zinc,

au manganèse et au cadmium contenu dans les piles usagées. Après une lixiviation à l'acide sulfurique et au peroxyde d'hydrogène, ces métaux ont été récupéré à plus de 99% par extraction par solvant au D2EHPA. Le [Tableau 1.5](#) compare les types de piles traités et les métaux récupérés des technologies existantes sur le traitement des déchets de piles mélangées.

Tableau 1.5 Comparaison des technologies existantes sur le traitement des déchets de piles mélangées

	Brevet US5575907A (Lindermann, 1996)	Brevet US 2,827,710 (Tedjar, 2004)	Brevet WO2011113860A1 (Pudas et al., 2011)	Procédé développé par Provazi et al. (2011)	Procédé développé par Tanong et al. (2016)	Procédé développé par Shin et al. (2019)
Technologie de piles traitées	Zn-C	Zn-C	-	Zn-C	Zn-C	-
	Alcalines	Alcalines	Alcalines	Alcalines	Alcalines	Mn-Alcaline
	Lithium	-	Li-ion	Li-ion	Li-ion	Lithium
	Ni-Cd	Ni-Cd	-	Ni-Cd	Ni-Cd	Ni-Cd
	-	Ni-MH	Ni-MH	Ni-MH	Ni-MH	Ni-MH
Métaux récupérés	Zn, Ni, Cd, Mn, Cu	Zn, Ni, Cd, Mn	Fe, Co, Cu	Zn, Ni, Cd, Mn, Cr, Co, La, Ce	Zn, Ni, Cd, Mn	Zn, Mn, Cd

1.4 Hypothèse du projet, objectifs et originalité

1.4.1 Hypothèse et objectifs

Depuis de nombreuses décennies, la préservation de l'environnement occupe une place importante au sein des politiques mises en place. Le secteur du traitement des déchets avec le cycle de vie des produits n'en demeure pas moins à l'écart. La revue de littérature présentée dans ce manuscrit met en lumière la pléthore de procédés proposés pour traiter les déchets de piles en fonction de leur composition chimique. Les procédés développés dans le cadre du recyclage des piles mélangées n'existent toutefois qu'à l'échelle laboratoire. De plus, ils n'intègrent pas la totalité éléments de terres rares et des métaux valeurs qui pourraient être extraits et purifiés à partir des déchets de piles nickel métal-hydrure et des piles non-triées.

L'hypothèse principale est qu'en raison de leur contenu métallique, des propriétés physico-chimiques distinctes des éléments de terres rares (ETR) et des métaux contenus dans les

poudres de piles (nickel-métal hydrure (Ni-MH) et piles non-triées) et des connaissances actuelles en hydrométallurgie, il est possible de mettre en place un procédé de traitement efficace pour récupérer et purifier l'ensemble des métaux de valeur et des ETR, contenus dans les déchets de piles Ni-MH et des piles grand public non-triées.

L'objectif général de ce projet est donc de développer des filières de traitement hydrométallurgique de récupération des métaux et des ETR dans les déchets de piles Ni-MH et de piles non-triées.

La comparaison des technologies existantes sur le traitement des déchets de piles mélangées (Tableau 1.5) montre que les ETR sont les moins récupérés compte tenu de leur faible teneur dans les déchets de piles. En effet, la technologie de piles Ni-MH est la seule à contenir les ETR à raison d'une composition estimée entre 15% et 29% de la poudre de pile (Rodrigues & Mansur, 2010). De surcroît, les piles Ni-MH représentent seulement environ 2% du poids collecté des déchets de piles au Canada (Appel à Recycler Canada, Inc., 2023, 2024) et les ETR environ 0,9% des métaux contenus dans la poudre de pile des déchets de piles non-triées. Cette faible concentration se voit de ce fait, extrêmement diluée lorsqu'elle est ramenée aux déchets de piles mélangées, ce qui complexifie leur extraction et leur purification.

Une sous-hypothèse est qu'il est possible de définir des conditions optimales de solubilisation, d'extraction et de purification des ETR, du nickel et du cobalt dans les déchets de piles Ni-MH qui puissent être également appliquées aux déchets de piles non-triées.

De la résolution de notre problématique, il en découle trois objectifs spécifiques qui donneront lieu à la rédaction de nos articles scientifiques.

Objectif spécifique 1 : Le premier objectif ciblé dans le premier article consistait à déterminer des conditions optimales de lixiviation des ETR, du nickel et du cobalt contenus dans les piles Ni-MH.

La récupération par voie hydrométallurgique des ETR, du cobalt et du nickel à partir de la poudre de piles Ni-MH requiert d'abord leur mise en solution dans des conditions compatibles avec leur séparation subséquente. De même, dans le contexte de l'application de ces connaissances sur la récupération de ces éléments à partir des piles Ni-MH pour la récupération des métaux et ETR à partir de piles non-triées, il est important que les conditions de lixiviation puissent être applicables à tous les types de piles et surtout aux piles non-triées. La démarche suivie a donc été de déterminer par une approche statistique de plan d'expérience les conditions (concentration

d'acide, concentration de solides, temps, température) optimales de solubilisation des ETR, du nickel et du cobalt à partir des déchets de piles Ni-MH.

Objectif spécifique 2 : Le deuxième objectif visé dans le second article consistait à développer une filière de production optimale d'un concentré de ETR, de Ni et de Co à partir des déchets de piles Ni-MH avec réutilisation des eaux de procédé et à évaluer la faisabilité technico-économique de cette filière.

Une fois les métaux et ETR solubilisés, il est nécessaire de séparer ceux-ci afin de produire des produits métalliques suffisamment purs de ETR, de cobalt et de nickel à des fins de commercialisation. Pour ce faire, les différents principes de séparation de précipitation sélective et d'extraction par solvant ont été mis à profit pour mettre au point une filière pour la séparation des ETR, du cobalt et du nickel à partir des déchets non-triés de piles. Les différentes étapes de mise en solution et de récupération des ETR et des métaux nécessitant des volumes importants d'eaux de procédé, il a également été convenu d'étudier les possibilités de réutilisation de celles-ci. De plus, afin de montrer la faisabilité de la nouvelle filière de récupération des ETR, du cobalt et du nickel à partir des déchets de piles Ni-MH, des simulations de celle-ci et une étude technico-économique a été menée en utilisant le logiciel SuperPro Designer.

Objectif spécifique 3 : Le troisième objectif faisant l'objet du troisième article visait à combiner le procédé de récupération des ETR, du cobalt et du nickel à partir des piles Ni-MH aux connaissances actuelles à la mise au point d'une filière hydrométallurgique de récupération des ETR et des métaux de valeur (Cd, Co, Mn, Ni, Zn) présents dans les déchets de piles non-triées.

Dans le contexte du traitement de déchets non-triés de piles, il est également nécessaire de définir une filière permettant de séparer efficacement les ETR, le cadmium, le cobalt, le fer, le manganèse, le nickel et le zinc. Les connaissances sur la lixiviation des ETR, du cobalt et du nickel et leur récupération à partir des déchets de piles Ni-MH ont donc été combinées aux connaissances développées antérieurement dans notre équipe, pour définir une filière hydrométallurgique de récupération des ETR et des métaux de valeur (Cd, Co, Mn, Ni et Zn) à partir des déchets non-triés de piles.

1.4.2 Originalité

Télécommandes, appareils auditifs, montres, jouets, etc., les piles font parties intégrantes de notre mode de vie quotidien et leur quantité ne cesse de croître au fil des années. Ce sont alors des milliers de tonnes de piles qui se retrouvent mis au rebut, bien souvent avec les ordures

ménagères. Compte-tenu de leur dangerosité pour l'environnement et l'humain lié à leur manipulation et la présence de composés toxiques, la problématique d'une gestion efficace en fin de vie demeure incontournable.

L'enfouissement qui est le mode de gestion le plus ancien a prouvé ses limites. En effet, cette technique peut être sujette à la lixiviation des métaux présents au fil du temps, avec pour conséquence la contamination des sols, la contamination des nappes phréatiques et bien d'autres dégâts pour la flore et la faune. Cependant, il reste toujours utilisé dans de nombreux pays. Toutefois, du fait des défis écologiques et de la prise de conscience de la préservation de l'environnement, plusieurs techniques de traitement ont vu le jour. Vu que ces procédés sont fonction de la composition chimique des piles, ils restent donc plus complexes et variés. De façon concrète après la collecte des piles, il s'en suit un tri en fonction de la technologie afin de les orienter vers la filière de traitement adaptées (piles alcalines et zinc-air ; piles nickel-cadmium (Ni-Cd) ; piles nickel-métal hydrure (Ni-MH) ; piles lithium primaire et lithium rechargeable (Li-Ion) ; piles boutons et piles au plomb (PPSPA). Il existe le pré-triage, le tri manuel, le tri mécanique et le tri automatique. Bien que certains industriels comme BEBAT intègrent le tri automatique dans leur fonctionnement, pour la plupart le tri manuel reste la seule option. Qu'il soit manuel ou automatique, le tri doit présenter un taux de pureté supérieur à 99% pour permettre l'optimisation du traitement et de la valorisation des produits usagés (Chloé Chardin, 2000). Le tri nécessite une logistique bien définie, une main d'œuvre qui s'expose également à l'inhalation de composés toxiques, beaucoup de temps, ce qui rend le procédé de traitement fastidieux, lourd et coûteux.

Très peu de technologies ont été développées dans le but de traiter l'ensemble des déchets de piles mélangées. En 1995, le procédé BATENUS mis en place par Lindermann (1996) n'intègre pas les technologies de pile Ni-MH et les PPSPA. Le procédé développé par Provazi et al. (2011) prend en compte tous les types de piles sauf les PPSPA en ne s'intéressant qu'à l'optimisation de la mise en solution de la plupart des métaux à valeurs. Quant au procédé de Tanong et al. (2016) bien qu'il permette de traiter plus de technologie de piles, il ne permet pas la récupération du cobalt et des ETR. Le procédé le plus récent est celui de Shin et al. (2019) qui extrait seulement le zinc, le manganèse et le cadmium. Le [Tableau 1.5](#) compare les types de piles traités et les métaux récupérés des technologies existantes sur le traitement des déchets de piles mélangées. Aucun de ces projets n'est jusque-là parvenu à intégrer l'extraction et la purification de l'ensemble des ETR, du cobalt et du nickel à partir des déchets de piles nickel-métal hydrure et des ETR et autres métaux (Ni, Co, Zn, Mn, Cd, Fe) dans les déchets non-triés de piles. Ce projet de doctorat

permettra de développer un procédé de traitement efficace pour la récupération des ETR, du cobalt et du nickel à partir des piles nickel-métal hydrure et pour la récupération des ETR et des métaux de valeur de l'ensemble des piles domestiques non-triées.

1.5 Approche méthodologique

La [Figure 1.10](#) arbore de façon générale la méthodologie de travail qui a été adoptée dans la réalisation de ce projet de recherche donnant lieu à la publication de trois articles scientifiques. Elle peut être subdivisée en trois parties.

La première partie de cette recherche visait à optimiser les conditions de mise en solution des métaux (nickel (Ni) et cobalt (Co)) et des éléments de terres rares (ETR), principalement le lanthane (La), le néodyme (Nd), le samarium (Sm) et le cérium (Ce) et ce, à partir de la poudre de piles nickel-hydrure métallique (Ni-MH). Pour ce faire, un lot de 7 kg de piles Ni-MH a été récolté et inactivé par congélation à l'azote liquide avant d'ouvrir les piles et de recueillir la poudre contenant les métaux d'intérêt. À la suite de la caractérisation de la poudre de piles, un plan d'expériences utilisant la méthodologie de Box-Behnken a été employé afin d'évaluer l'effet des principaux paramètres opératoires sur la lixiviation en fioles d'ermenmeyers agitées des métaux et ETR par l'acide sulfurique. Les quatre paramètres étudiés ont été la concentration de l'acide, la teneur en solides, le temps de lixiviation et la température. Des conditions optimales ont ainsi été définies, lesquelles conditions ont été testées expérimentalement afin de valider la prédiction du modèle. Cette première partie de la recherche a également permis d'étudier l'effet du nombre de lavage et de rinçage de la pulpe de poudre de piles et de la recirculation des effluents de lixiviation et de rinçage.

La deuxième partie a été axée sur l'élaboration d'un procédé de traitement complet du Ni, du Co et des ETR contenu dans la poudre de piles Ni-MH et d'en évaluer sa viabilité technico-économique. Une lixiviation à l'acide sulfurique tenant compte des paramètres optimaux modélisés dans le plan d'expérience a permis de mettre en solution les métaux. Il s'en est suivi la récupération des ETR par précipitation avec de l'hydroxyde de sodium (NaOH). Le précipité de double sulfate obtenu a subi une étape de purification et une transformation en oxalates de terres rares par précipitation avant d'être produit sous forme d'oxyde par calcination. Par la suite, deux étapes d'extraction par solvant au D2EHPA et au Cyanex 272 ont respectivement permis de purifier le lixiviat et de séparer le Ni et le Co contenu dans le lixiviat. Finalement, le Ni et le Co

mis en phase aqueuse ont chacun été précipités sous forme d'oxalates et récupérés sous forme d'oxydes par calcination. La filière retenue et ainsi exécutée, a été modélisée et l'évaluation de la faisabilité technico-économique a été conduite à l'aide du logiciel *SuperPro Designer v.12.0*. Un scénario a été établi sur la base d'une période d'exploitation de l'usine de 15 ans, traitée pour 2000 h/an (8 h par jour et 250 jours par an) avec une capacité de traitement de 1 t de poudre de déchets de batterie Ni-MH par heure.

La dernière partie de nos travaux de recherche a porté sur l'extraction et la purification des ETR et autres métaux à partir des déchets de piles non-triés. Pour chaque étape du procédé, des tests préliminaires ont été réalisés afin de déterminer les meilleurs paramètres. Une fois les paramètres établis, le procédé dans son ensemble a été réalisé en triplicata pour la validation.

Une lixiviation à l'acide sulfurique a solubilisé l'ensemble des éléments métalliques contenu dans la poudre de piles. Les ETR ont été récupérés et purifiés conformément au procédé sus cité. Ensuite le fer, jugé comme polluant, subit un enlèvement par précipitation sous forme d'hydroxyde ferrique ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), tandis que le zinc (Zn) est électrodéposé. Après une étape d'extraction par solvant au D2EHPA visant leur extraction en phase organique, le cadmium (Cd) et le manganèse (Mn) sont précipités sélectivement et respectivement sous forme de sulfures et de carbonates. Enfin, l'intégration des paramètres développés pour la récupération du Ni et du Co sur les piles Ni-MH à la poudre de piles non-triés permet d'obtenir des oxalates de Ni et de Co, formés par ajout d'acide oxalique. Cette nouvelle filière technologique supprime l'étape de tri des déchets piles et permet de récupérer les ETR, le Ni et le Co sous formes d'oxydes, le Mn sous formes de carbonates, le Cd sous forme de sulfures et le Zn sous sa forme métallique (voir la [Figure 1.10](#)).

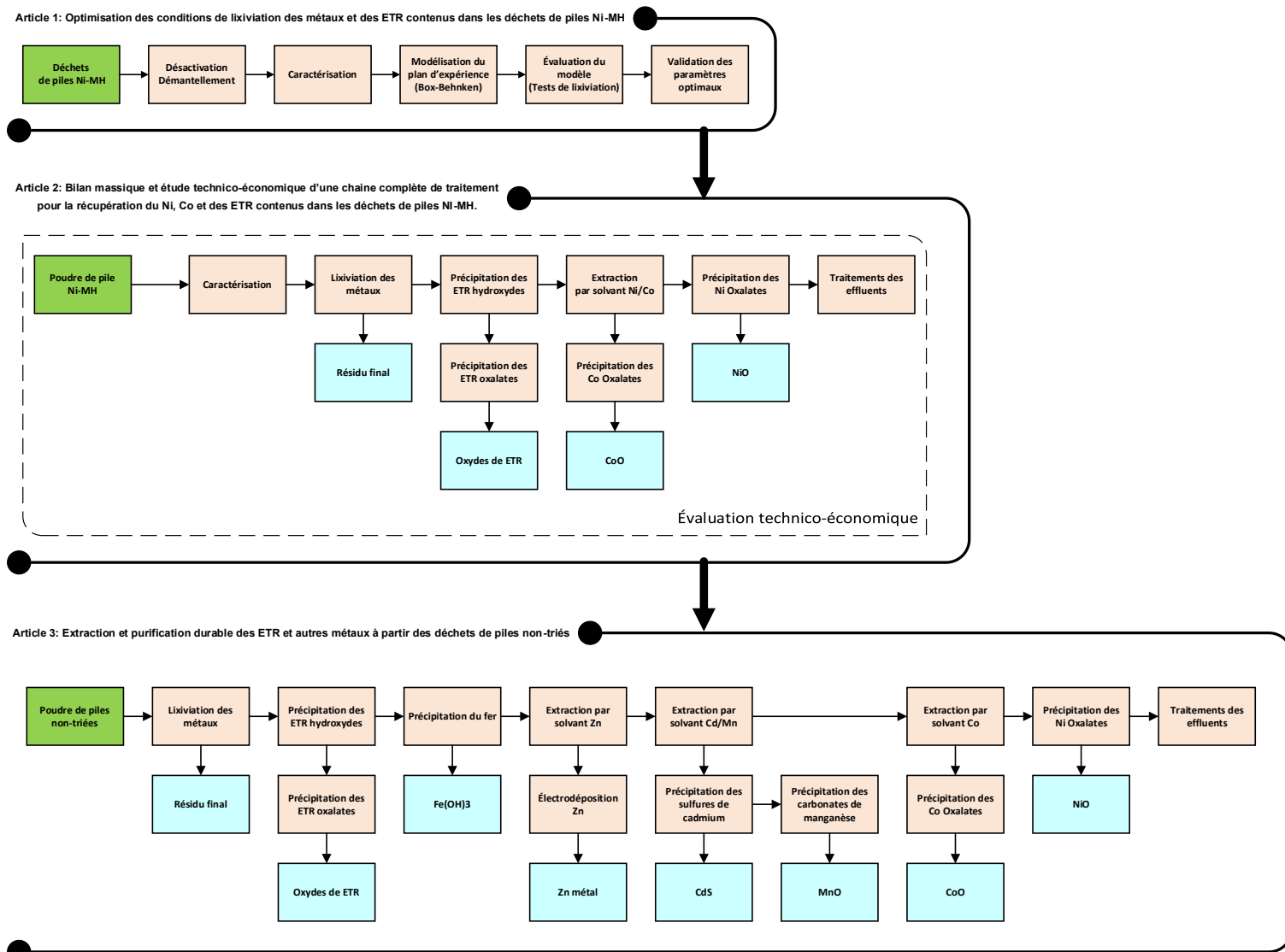


Figure 1.10 Approche méthodologique générale de la thèse

1.6 Bibliographie de l'introduction

- 24-carats. (2015). Métaux précieux : liste et propriétés des métaux précieux. Consulté le 15 octobre 2024, <http://www.24-carats.fr/metaux-precieux.html>
- Aarhus. (2021). Aarhus Convention - European Commission. Consulté le 15 octobre 2024, https://environment.ec.europa.eu/law-and-governance/aarhus_en
- Abid Charef, S., Affoune, A. M., Caballero, A., Cruz-Yusta, M., & Morales, J. (2017). Simultaneous recovery of Zn and Mn from used batteries in acidic and alkaline mediums: A comparative study. *Waste Management*, 68, 518–526. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.06.048>
- Ahmed, F. (1996). The battery recycling loop: a European perspective. *Journal of Power Sources*, 59(1–2), 107–111. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(95\)02309-7](https://doi.org/10.1016/0378-7753(95)02309-7)
- Andak, B., Özduğan, E., Tükdü, S., & Bulutcu, A. N. (2019). Recovery of zinc and manganese from spent zinc-carbon and alkaline battery mixtures via selective leaching and crystallization processes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(5), 103372. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103372>
- Appel à Recycler Canada, Inc. (2023). Rapport Annuel de 2022. Consulté le 7 août 2024, <https://www.appelarecycler.ca/appel-a-recycler-canada-publie-son-rapport-annuel-de-2022/>
- Appel à Recycler Canada, Inc. (2024). Rapport Annuel 2023. Consulté le 11 octobre 2024, <https://www.appelarecycler.ca/appel-a-recycler-canada-publie-son-rapport-annuel-de-2023-une-annee-historique-pour-le-recyclage-des-piles-et-batteries/>
- ASEF. (2020). Les métaux lourds – la synthèse de l'ASEF – Association Santé Environnement France. Consulté le 25 novembre 2020, <https://www.asef-asso.fr/production/les-metaux-lourds-la-synthese-de-lasef/>
- Ashim, L. (2024). *Rapport sur la taille du marché et l'industrie des piles jetables, [2031]* (p. 120). Kings Research. <https://www.kingsresearch.com/fr/disposable-batteries-market-867>
- Assefi, M., Maroufi, S., Yamauchi, Y., & Sahajwalla, V. (2020). Pyrometallurgical recycling of Li-ion, Ni–Cd and Ni–MH batteries: A minireview. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 24, 26–31. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2020.01.005>

- Barashev, A. R., Karelov, S. V., Anisimova, O. S., & Mamyachenkov, S. V. (2011). Innovative technology for recycling the negative segments of alkaline batteries using recoverable solvent. *Metallurgist*, 55(5–6), 381–385. <https://doi.org/10.1007/s11015-011-9440-4>
- Bernardes, A. M., Espinosa, D. C. R., & Tenório, J. A. S. (2004). Recycling of batteries: a review of current processes and technologies. *Journal of Power Sources*, 130(1), 291–298. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2003.12.026>
- Bertuol, D. A., Bernardes, A. M., & Tenório, J. A. S. (2009). Spent NiMH batteries—The role of selective precipitation in the recovery of valuable metals. *Journal of Power Sources*, 193(2), 914–923. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.05.014>
- Blais, J. F., Djedidi, Z., Cheikh, R. B., Tyagi, R. D., & Mercier, G. (2008). Metals precipitation from effluents: Review. *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management*, 12(3), 135–149. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)1090-025X\(2008\)12:3\(135\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)1090-025X(2008)12:3(135))
- Blanchin, S. (2019). Batteries nickel-métal-hydrure (Ni-MH) - Technologie, applications et enjeux. *Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques, Matériaux | Élaboration et recyclage des métaux*, 21. <https://doi.org/10.51257/a-v1-be8621>
- Blazy, P., & Jdid, E.-A. (1997). Introduction à la métallurgie extractive. *Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques, Matériaux | Élaboration et recyclage des métaux*, 26. <https://doi.org/10.51257/a-v1-m2230>
- Blazy, P., & Jdid, E.-A. (1998). Métallurgie extractive - Pyrométallurgie. *Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques, Matériaux | Élaboration et recyclage des métaux*, 34. <https://doi.org/10.51257/a-v1-m2231>
- Bolin, N. J., & Sundkvist, J. E. (2008). Two-stage precipitation process of iron and arsenic from acid leaching solutions. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 18(6), 1513–1517. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(09\)60034-0](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(09)60034-0)
- Borrell Fontelles, J., & Lehtomäki, P. (2006). Directive 2006/66/CE du Parlement européen et du Conseil du 6 septembre 2006 relative aux piles et accumulateurs ainsi qu'aux déchets de piles et d'accumulateurs., *Journal officiel de l'Union européenne*. <http://data.europa.eu/eli/dir/2006/66/oj/fra>
- Broussely, M. (1994). Piles et accumulateurs au lithium. *Piles et Accumulateurs Au Lithium*, (1), 25–33.

- Calin, L., Catinean, A., Bilici, M., & Samuila, A. (2021). A corona-electrostatic technology for zinc and brass recovery from the coarse fraction of the recycling process of spent alkaline and zinc–carbon batteries. *Journal of Cleaner Production*, 278, 123477. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123477>
- Call2Recycle. (2024). Releases 2023 U.S. National Battery Collection & Recycling Data. Consulté le 15 août 2024, <https://www.call2recycle.org/call2recycle-releases-2023-u-s-national-battery-collection-recycling-data/>
- Canada Environnement et Changement climatique. (2007). Produits contenant du mercure : piles. Consulté le 16 novembre 2020, <https://www.canada.ca/fr/environnement-changement-climatique/services/polluants/mercure-environnement/produits-contenant/piles.html>
- Canada, R. naturelles. (2018). Les minéraux et l'économie. Consulté le 27 novembre 2020, <https://www.rncan.gc.ca/science-data/science-research/earth-sciences/earth-sciences-resources/earth-sciences-federal-programs/les-mineraux-et-leconomie/20604>
- Canada, R. naturelles. (2024a). Bulletin d'information sur l'exploration minérale canadienne. Consulté le 17 octobre 2024, <https://ressources-naturelles.canada.ca/cartes-outils-et-publications/publications/publications-rapports-mines-materiaux/exploration-minerale-canadienne/17763>
- Canada, R. naturelles. (2024b). Les minéraux et l'économie. Consulté le 17 octobre 2024, <https://ressources-naturelles.canada.ca/nos-ressources-naturelles/mines-materiaux/donnees-statistiques-et-analyses-sur-leexploitation-mini%C3%A8re/les-mineraux-et-leconomie/20604>
- Canada, R. naturelles. (2024c). Production minérale canadienne. Consulté le 17 octobre, 2024, <https://ressources-naturelles.canada.ca/cartes-outils-et-publications/publications/publications-rapports-mines-materiaux/production-minerale-canadienne/17723>
- CCE. (2016). *Gestion écologiquement rationnelle des batteries d'accumulateurs au plomb usées en Amérique du Nord : Lignes directrices techniques*. Montréal: Commission de coopération environnementale. <http://public.ebookcentral.proquest.com/choice/publicfullrecord.aspx?p=4532547>
- Cesifs. (2019). Fonctionnement des piles. Consulté le 10 décembre 2020, <http://cesifs.emse.fr/BULLES/FAYS.19991216/monopoly/interactions/piles/fonctionnement.html>

- Chardin, C. (2000). Le tri. Consulté le 19 mars 2021, <https://www.screlec.fr/la-filiere-piles-et-accumulateurs/le-tri/>
- Chen, L., Tang, X., Zhang, Y., Li, L., Zeng, Z., & Zhang, Y. (2011). Process for the recovery of cobalt oxalate from spent lithium-ion batteries. *Hydrometallurgy*, 108(1), 80–86. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.02.010>
- Chen, X., Fan, B., Xu, L., Zhou, T., & Kong, J. (2016). An atom-economic process for the recovery of high value-added metals from spent lithium-ion batteries. *Journal of Cleaner Production*, 112, 3562–3570. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.10.132>
- Chen, X., Ma, H., Luo, C., & Zhou, T. (2017). Recovery of valuable metals from waste cathode materials of spent lithium-ion batteries using mild phosphoric acid. *Journal of Hazardous Materials*, 326, 77–86. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.12.021>
- Claassen, J. O., Meyer, E. H. O., Rennie, J., & Sandenbergh, R. F. (2002). Iron precipitation from zinc-rich solutions: Defining the Zincor Process. *Hydrometallurgy*, 67(1–3), 87–108. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(02\)00141-X](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(02)00141-X)
- Colombier, L. (1947). Les applications du vide dans la métallurgie. *Revue de Métallurgie*, 44(11–12), 374–379. <https://doi.org/10.1051/metal/194744110374>
- Colombier, L. (1963). Progrès récents dans l'application du vide à la métallurgie. *Revue de Métallurgie*, 60(2), 115–125. <https://doi.org/10.1051/metal/196360020115>
- Conseil canadien des ministres de l'environnement. (2019). Plan d'action pancanadien visant l'atteinte de zéro déchet de plastique phase 1. Rapport du conseil des ministres de l'environnement N° PN159, Canada, 10p.
- Cook, C. C., & Wagner, M. J. (2013). Ceramic/polymer solid electrolyte based lithium water primary battery. *Electrochimica Acta*, 89, 778–783. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.10.073>
- Corepile. (2024). Données clés. Consulté le 15 août 2024, <https://www.corepile.fr/corepile/donnees-cles/>
- Cras, F. L., & Bloch, D. (2016). De Volta aux accumulateurs Li-ion - Développement des batteries au lithium. *Techniques de l'Ingénieur, Énergies | Ressources énergétiques et stockage*, 25. <https://doi.org/10.51257/a-v1-be8620>
- Cubas, A. L. V., de Medeiros Machado, M., de Medeiros Machado, M., de Aguiar Dutra, A. R., Moecke, E. H. S., Fiedler, H. D., & Bueno, P. (2015). Final treatment of spent batteries by thermal

- plasma. *Journal of Environmental Management*, 159, 202–208.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.05.004>
- Das, N. (2010). Recovery of precious metals through biosorption — A review. *Hydrometallurgy*, 103(1), 180–189. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.03.016>
- Dorella, G., & Mansur, M. B. (2007). A study of the separation of cobalt from spent Li-ion battery residues. *Journal of Power Sources*, 170(1), 210–215.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.04.025>
- El-Nadi, Y. A. (2017). Solvent Extraction and Its Applications on Ore Processing and Recovery of Metals: Classical Approach. *Separation & Purification Reviews*, 46(3), 195–215.
<https://doi.org/10.1080/15422119.2016.1240085>
- Espinosa, D. C. R., & Tenório, J. A. S. (2006). Recycling of nickel–cadmium batteries using coal as reducing agent. *Journal of Power Sources*, 157(1), 600–604.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.07.061>
- Espinosa, D. C. R. E., & Tenório, J. A. S. (2004). Fundamental aspects of recycling of nickel–cadmium batteries through vacuum distillation. *Journal of Power Sources*, 135(1), 320–326.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.03.082>
- Espinosa, D. C. R. E., Bernardes, A. M., & Tenório, J. A. S. (2004). An overview on the current processes for the recycling of batteries. *Journal of Power Sources*, 135(1–2), 311–319.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.03.083>
- Etiemble, A. (2013). Étude de matériaux hydruables par émission acoustique – application aux batteries Ni-MH. Université du Québec, Institut National de la Recherche Scientifique, Centre Énergie Matériaux et Télécommunications.
<http://espace.inrs.ca/id/eprint/2623/1/EtiembleAurelien.pdf>
- Eurostat. (2023). Waste statistics - recycling of batteries and accumulators. Consulté le 17 octobre 2024, https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Waste_statistics_-_recycling_of_batteries_and_accumulators
- Expósito, E., Iniesta, J., González-García, J., Montiel, V., & Aldaz, A. (2001). Lead electrowinning in an acid chloride medium. *Journal of Power Sources*, 92(1), 260–266.
[https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(00\)00548-6](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(00)00548-6)

- Ferella, F., De Michelis, I., & Vegliò, F. (2008). Process for the recycling of alkaline and zinc–carbon spent batteries. *Journal of Power Sources*, 183(2), 805–811. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.05.043>
- Fernandes, A., Afonso, J. C., & Bourdot Dutra, A. J. (2012). Hydrometallurgical route to recover nickel, cobalt and cadmium from spent Ni–Cd batteries. *Journal of Power Sources*, 220, 286–291. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.08.011>
- Fiona Johnston. (1997). The 1996 Battery Act: The Fulfillment of a Dream. Consulté le 11 mars 2021, <https://www.call2recycle.ca/the-1996-battery-act-the-fulfillment-of-a-dream/>
- Fortier, Nassar, Lederer, Brainard, Jamie, Gambogi, et al. (2018). Draft critical mineral list—Summary of methodology and background information—U.S. Geological Survey technical input document in response to Secretarial Order No. 3359. *U.S. Geological Survey*, 15, 2018–1021. <https://doi.org/10.3133/ofr20181021>
- Freitas, M. B. J. G., & Rosalém, S. F. (2005). Electrochemical recovery of cadmium from spent Ni–Cd batteries. *Journal of Power Sources*, 139(1), 366–370. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.06.074>
- Freitas, M. B. J. G., Penha, T. R., & Sirtoli, S. (2007). Chemical and electrochemical recycling of the negative electrodes from spent Ni–Cd batteries. *Journal of Power Sources*, 163(2), 1114–1119. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.09.087>
- Fröhlich, S., & Sewing, D. (1995). The BATENUS process for recycling mixed battery waste. *Journal of Power Sources*, 57(1), 27–30. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(95\)02234-1](https://doi.org/10.1016/0378-7753(95)02234-1)
- Gaines, L. (2018). Lithium-ion battery recycling processes: Research towards a sustainable course. *Sustainable Materials and Technologies*, 17, 7. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2018.e00068>
- García, M. N. (2024). Étude de l'effet d'agents de lixiviation sur l'extraction de métaux par des procédés hydrométallurgiques pour le recyclage de piles alcalines. Thèse de doctorat, Université de Sherbrooke, Québec, Canada 172p.
- Gasper, P., Hines, J., Miralda, J.-P., Bonhomme, R., Schaufeld, J., Apelian, D., & Wang, Y. (2013). Economic Feasibility of a Mechanical Separation Process for Recycling Alkaline Batteries. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 16(4), 297–304. <https://doi.org/10.14447/jnmes.v16i4.157>

- Gendron, A., Dussault, M., Juneau, N., & Savoie, P. (2008). La responsabilité élargie des producteurs (REP) : État de la situation, enjeux et perspectives. *Développement durable, environnement et parcs Québec, Bibliothèque et Archives nationales du Québec*, Canada, 145p.
- Gislev, M., Grohol, M., Mathieux, F., Ardente, F., Bobba, S., Nuss, P., et al. (2018). *Report on critical raw materials and the circular economy*. http://publications.europa.eu/publication/manifestation_identifier/PUB_ET0418836ENN
- Glidden, P.-Y. (2022). *Estimation de l'accumulation de métal dans un four à arc électrique*. Mémoire de maîtrise, Université du Québec à Chicoutimi, Chicoutimi, Canada. <https://constellation.uqac.ca/id/eprint/8387/>
- González-Zea, A., Flores-López, J. G., López-Montelongo, J. R., Rodríguez-González, C., Ortega, R., Méndez-Albores, A., et al. (2025). Study of Zn electrodeposition on FTO and its nucleation and growth mechanisms from a nitrate-based electrolytic bath. *Electrochimica Acta*, 512, 145419. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2024.145419>
- Gouvernement du Québec. (2020). Plan québécois pour la valorisation des minéraux critiques et stratégiques 2020-2025. *Secteur des mines et Direction des communications du ministère de l'Énergie et des Ressources naturelles, Bibliothèque et Archives nationales du Québec*, Québec, Canada 62 p. <https://www.quebec.ca/agriculture-environnement-et-ressources-naturelles/mines/mineraux-critiques-et-strategiques>
- Granata, G., Pagnanelli, F., Moscardini, E., Takacova, Z., Havlik, T., & Toro, L. (2012). Simultaneous recycling of nickel metal hydride, lithium ion and primary lithium batteries: Accomplishment of European Guidelines by optimizing mechanical pre-treatment and solvent extraction operations. *Journal of Power Sources*, 212, 205–211. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.04.016>
- Hadioui, M., Mecherri, M. O., Fernane, F., Harrache, Z., & Fedoroff, M. (2003). Cinétiques et isothermes de fixation de Zn(II) ET Cd(II) sur des résines échangeuses de cations. *Sciences & Technology. A, exactes sciences*, 93–98.
- Havlik, T., & Skrobien, M. (1999). In Industrial Applications of X-Ray Diffraction. Hydrometallurgy, 319-332. <https://doi.org/10.1201/b16940-18>
- Hazotte, C. (2014). Traitement de la matière active d'accumulateurs Ni-Cd en fin de vie par couplage électrolixiviation/électrodéposition. Thèse de doctorat, Université de Lorraine, France, 249p.

- Hazotte, C., Leclerc, N., Diliberto, S., et al., (2015). End-of-life nickel-cadmium accumulators: characterization of electrode materials and industrial black mass. *Environmental Technology*, 36(6), 796–805. <https://doi.org/10.1080/09593330.2014.962621>
- Heelan, J., Gratz, E., Zheng, Z., Wang, Q., Chen, M., Apelian, D., & Wang, Y. (2016). Current and Prospective Li-Ion Battery Recycling and Recovery Processes. *JOM*, 68(10), 2632–2638. <https://doi.org/10.1007/s11837-016-1994-y>
- Hemavathi, S., Srirama, S., & Prakash, A. S. (2023). Present and Future Generation of Secondary Batteries: A Review. *ChemBioEng Reviews*, 10(6), 1123–1145. <https://doi.org/10.1002/cben.202200040>
- Innocenzi, V., & Vegliò, F. (2012). Recovery of rare earths and base metals from spent nickel-metal hydride batteries by sequential sulphuric acid leaching and selective precipitations. *Journal of Power Sources*, 211, 184–191. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.03.064>
- Jadhav, U. U., & Hong, H. (2014). Removal of nickel and cadmium from battery waste by a chemical method using ferric sulphate. *Environmental Technology (United Kingdom)*, 35(10), 1263–1268. <https://doi.org/10.1080/09593330.2013.865791>
- Jha, M. K., Kumar, V., Jeong, J., & Lee, J. (2012). Review on solvent extraction of cadmium from various solutions. *Hydrometallurgy*, 111–112, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.09.001>
- Jia, L., Huang, J., Ma, Z., Liu, X., Chen, X., Li, J., et al. (2020). Research and development trends of hydrometallurgy: An overview based on Hydrometallurgy literature from 1975 to 2019. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 30(11), 3147–3160. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(20\)65450-4](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(20)65450-4)
- Karoui, F. (2007). Optimisation de stratégies de gestion des batteries au plomb utilisées dans les systèmes photovoltaïques. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, France, 199p. <https://theses.hal.science/tel-00723068>
- Khairy, M., El-Safty, S. A., & Shenashen, M. A. (2014). Environmental remediation and monitoring of cadmium. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 62, 56–68. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2014.06.013>
- Kim, Y.-J., Kim, J.-H., Thi, L. D., & Qureshi, T. I. (2011). Recycling of NiCd batteries by hydrometallurgical process on small scale. *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, 33(6), 853–857.

- Kreusch, M. A., Ponte, M. J. J. S., Ponte, H. A., Kaminari, N. M. S., Marino, C. E. B., & Mymrin, V. (2007). Technological improvements in automotive battery recycling. *Resources, Conservation and Recycling*, 52(2), 368–380. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2007.05.004>
- Kumar, R. V. (2017). A low-cost green technology for recovering lead paste and lead-alloy grid materials for spent lead acid batteries. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 126(1–2), 89–93. <https://doi.org/10.1080/03719553.2016.1263783>
- Lachapelle Charette, Sébastien. (2014). Récupération et traitement des piles grand public au Québec pour mettre en oeuvre la responsabilité élargie des producteurs. [https://www.usherbrooke.ca/environnement/fileadmin/sites/environnement/documents/Essais_2013/Lachapelle-Charette S_2014-03-23_01.pdf](https://www.usherbrooke.ca/environnement/fileadmin/sites/environnement/documents/Essais_2013/Lachapelle-Charette_S_2014-03-23_01.pdf)
- Le Sénat et la Chambre des représentants USA. (1996). Public Law 104–142—MAY 13, 1996. <https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-03/documents/p1104.pdf>
- Lee, C. K., & Rhee, K.-I. (2002). Preparation of LiCoO₂ from spent lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 109(1), 17–21. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(02\)00037-X](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00037-X)
- Lee, Y. H. (2008). WO2008111709A1. World Intellectual Property Organization. <https://patents.google.com/patent/WO2008111709A1/en?q=WO2008%2f111709A1>
- Leite, D. da S., Carvalho, P. L. G., de Lemos, L. R., Mageste, A. B., & Rodrigues, G. D. (2019). Hydrometallurgical recovery of Zn(II) and Mn(II) from alkaline batteries waste employing aqueous two-phase system. *Separation and Purification Technology*, 210, 327–334. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.07.038>
- Li, L., Zhu, X., Yang, D., Gao, L., Liu, J., Kumar, R. V., & Yang, J. (2012). Preparation and characterization of nano-structured lead oxide from spent lead acid battery paste. *Journal of Hazardous Materials*, 203–204, 274–282. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.12.021>
- Li, L., Dunn, J. B., Zhang, X. X., Gaines, L., Chen, R. J., Wu, F., & Amine, K. (2013). Recovery of metals from spent lithium-ion batteries with organic acids as leaching reagents and environmental assessment. *Journal of Power Sources*, 233, 180–189. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.12.089>
- Li, L., Xu, S., Ju, Z., & Wu, F. (2009). Recovery of Ni, Co and rare earths from spent Ni–metal hydride batteries and preparation of spherical Ni(OH)₂. *Hydrometallurgy*, 100(1), 41–46. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.09.012>

- Lindermann, W. (1996). Process for the recovery of raw materials from presorted collected waste, especially scrap electrochemical batteries and accumulators. Demande internationale de brevet No. US005575907A, Publication PCT No. PCT/DE93/00644, 27 Mars 1995. <https://patents.google.com/patent/US5575907A/en>
- Liotta, J. J., Onuska, J. C., & Hanewald, R. H. (1995). Nickel-cadmium battery recycling through the INMETCO/sup R/ high temperature metals recovery process. Dans: *Proceedings of the Tenth Annual Battery Conference on Applications and Advances, Long Beach, CA, USA, 1995*, pp. 83-88. <https://doi.org/10.1109/BCAA.1995.398503>
- Liu, T., Bao, Z., & Qiu, K. (2020). Recycling of lead from spent lead-acid battery by vacuum reduction-separation of Pb-Sb alloy coupling technology. *Waste Management*, 103, 45–51. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.12.007>
- Mayé, P. (2010). Générateurs électrochimiques: Piles, accumulateurs et piles à combustible. Dunod. https://books.google.ca/books?id=DK_nbUx51CIC&printsec=frontcover&hl=fr&source=gbs_g_e_summary_r&cad=0
- Makuza, B., Tian, Q., Guo, X., Chattopadhyay, K., & Yu, D. (2021). Pyrometallurgical options for recycling spent lithium-ion batteries: A comprehensive review. *Journal of Power Sources*, 491, 229622. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.229622>
- Meshram, P., Pandey, B. D., & Mankhand, T. R. (2015). Recovery of valuable metals from cathodic active material of spent lithium ion batteries: Leaching and kinetic aspects. *Waste Management*, 45, 306–313. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.05.027>
- Messina, R., Perichon, J., Broussely, M., & Gerbier, G. (1978). Mécanismes de la réduction électrochimique en milieu non aqueux de matériaux cathodiques utilisés dans les piles au lithium. *Journal of Applied Electrochemistry*, 8(2), 87–102. <https://doi.org/10.1007/BF00617667>
- Mishra, D., Kim, D.-J., Ralph, D. E., Ahn, J.-G., & Rhee, Y.-H. (2008). Bioleaching of metals from spent lithium ion secondary batteries using *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *Waste Management*, 28(2), 333–338. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2007.01.010>
- Modorintelligence. (2023). Analyse de la taille et de la part du marché des piles alcalines – Tendances de croissance et prévisions (2024-2029). Consulté le 11 octobre 2024, <https://www.modorintelligence.com/fr/industry-reports/alkaline-battery-market>

- Money, K. L., Hanewald, R. H., & Bleakney, R. R. (2000). Processing steel wastes pyrometallurgically at INMETCO. *Proceedings of the TMS Fall Extraction and Processing Conference*, pp 397-408. <https://doi.org/10.1002/9781118788073.ch34>
- Morin, D. (2020). Biotechnologies dans la métallurgie extractive - Microbiologie et extraction des métaux. *Techniques de l'Ingénieur, Matériaux | Élaboration et recyclage des métaux*, 26. <https://doi.org/10.51257/a-v4-m2238>
- Moshtev, R. V., Zlatilova, P., Manev, V., & Sato, A. (1995). The LiNiO₂ solid solution as a cathode material for rechargeable lithium batteries. *Journal of Power Sources*, 54(2), 329–333. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(94\)02094-J](https://doi.org/10.1016/0378-7753(94)02094-J)
- Nancharaiah, Y. V., Mohan, S. V., & Lens, P. N. L. (2016). Biological and Bioelectrochemical Recovery of Critical and Scarce Metals. *Trends in Biotechnology*, 34(2), 137–155. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2015.11.003>
- Nogueira, C. A., & Margarido, F. (2012). Nickel–cadmium batteries: effect of electrode phase composition on acid leaching process. *Environmental Technology*, 33(3), 359–366. <https://doi.org/10.1080/09593330.2011.572926>
- Nogueira, C. A., & Margarido, F. (2007). Chemical and physical characterization of electrode materials of spent sealed Ni–Cd batteries. *Waste Management*, 27(11), 1570–1579. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2006.10.007>
- Nowak, S., & Winter, M. (2017). The Role of Sub- and Supercritical CO₂ as “Processing Solvent” for the Recycling and Sample Preparation of Lithium-Ion Battery Electrolytes. *Molecules*, 22(3), 403. <https://doi.org/10.3390/molecules22030403>
- OECD. (2001). *Responsabilité Élargie des Producteurs: Manuel l'Intention des Pouvoirs Publics*. Organisation for Economic Co-operation and Development. <https://doi.org/10.1787/9789264289864-fr>
- Olivetti, E., Gregory, J., & Kirchain, R. (2011). *Life cycle impacts of alkaline batteries with a focus on end-of-life* (p2–5). Massachusetts Institute of Technology: Cambridge. <https://www.epbaeurope.net/resources/life-cycle-impacts-of-alkaline-batteries-with-a-focus-on-end-of-life>
- Ordoñez, J., Gago, E. J., & Girard, A. (2016). Processes and technologies for the recycling and recovery of spent lithium-ion batteries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 60, 195–205. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.363>

- Pant, D., Joshi, D., Upreti, M. K., & Kotnala, R. K. (2012). Chemical and biological extraction of metals present in E waste: A hybrid technology. *Waste Management*, 32(5), 979–990. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.12.002>
- Parlement Européen. (2022). *De nouvelles règles européennes pour des batteries plus durables et éthiques*. Consulté le 17 octobre 2024, <https://www.europarl.europa.eu/topics/fr/article/20220228STO24218/de-nouvelles-regles-europeennes-pour-des-batteries-plus-durables-et-ethiques>
- Parlement Européen. (2023). *Règlement (UE) 2023/1542 du parlement européen et du conseil du 12 juillet 2023 relatif aux batteries et aux déchets de batteries, modifiant la directive 2008/98/CE et le règlement (UE) 2019/1020, et abrogeant la directive 2006/66/CE* (Journal officiel de l'Union européenne) (p. 117). Union européenne. <https://www.consultations-publiques.developpement-durable.gouv.fr/textes-pris-en-application-du-reglement-ue-2023-a3039.html#:~:text=Le%20r%C3%A8glement%202023%2F1542%20relatif,conception%20a u%20traitement%20des%20d%C3%A9chets>.
- Pascal. (2019). Histoire de la pile. Consulté le 9 novembre 2020, <https://www.pile.fr/parlons/lhistoire-pile>
- Pelletier-Allard, R. (2014). Caractérisation et neutralisation du drainage minier acide par une dolomie à haute pureté. Centre universitaire de formation en environnement et développement durable. <https://fr.scribd.com/document/361575908/CARACTERISATION-ET-NEUTRALISATION-DU-DRAINAGE-MINIER-ACIDE-PAR-UNE-DOLOMIE-A-HAUTE-PURETE>
- Pietrelli, L., Bellomo, B., Fontana, D., & Montereali, M. R. (2002). Rare earths recovery from NiMH spent batteries. *Hydrometallurgy*, 66(1–3), 135–139. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(02\)00107-X](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(02)00107-X)
- Pinegar, H., & Smith, Y. R. (2019). Recycling of End-of-Life Lithium-Ion Batteries, Part I: Commercial Processes. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 5(3), 402–416. <https://doi.org/10.1007/s40831-019-00235-9>
- Prengaman, R. D., & Mirza, A. H. (2017). 20 - Recycling concepts for lead–acid batteries. Dans: J. Garche, E. Karden, P. T. Moseley, & D. A. J. Rand (Eds.), *Lead-Acid Batteries for Future Automobiles* (pp. 575–598). <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63700-0.00020-9>

- Provazi, K., Campos, B. A., Espinosa, D. C. R., & Tenório, J. A. S. (2011). Metal separation from mixed types of batteries using selective precipitation and liquid-liquid extraction techniques. *Waste Management*, 31(1), 59–64. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2010.08.021>
- Pudas, J., Erkkila, A., & Viljamaa, J. (2011). Battery recycling method. Demande internationale de brevet No. PCT/EP2011/053963, Publication PCT No. WO/2011/113860, 16 mars 2010 WO2011113860A1. <https://patents.google.com/patent/WO2011113860A1/en?q=WO2011%2f113860A1>
- Purdon, F. F., & Slater, V. W. (1946). *Aqueous solution and the phase diagram*. Butler & Tanner Ltd., Frome and London, London, Great Britain, 182p. <https://archive.org/details/aqueoussolutiona031022mbp>
- Rahangdale, D., & Kumar, A. (2018). Acrylamide grafted chitosan based ion imprinted polymer for the recovery of cadmium from nickel-cadmium battery waste. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(2), 1828–1839. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.02.027>
- Ramachandra Rao, S. (2006). Chapter 8 - Metallurgical slags, dust and fumes. Dans: S. R. Rao (Ed.), *Waste Management Series 7*, 269–327. [https://doi.org/10.1016/S0713-2743\(06\)80093-0](https://doi.org/10.1016/S0713-2743(06)80093-0)
- Randhawa, N. S., Gharami, K., & Kumar, M. (2016). Leaching kinetics of spent nickel–cadmium battery in sulphuric acid. *Hydrometallurgy*, 165, 191–198. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.09.011>
- Rawlings, D. E., & Johnson, D. B. (2007). The microbiology of biomining: development and optimization of mineral-oxidizing microbial consortia. *Microbiology (Reading, England)*, 153(2), 315–324. <https://doi.org/10.1099/mic.0.2006/001206-0>
- Reddy, B. R., & Priya, D. N. (2006). Chloride leaching and solvent extraction of cadmium, cobalt and nickel from spent nickel-cadmium, batteries using Cyanex 923 and 272. *Journal of Power Sources*, 161(2), 1428–1434. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.05.044>
- Reza Khayati, G., Dalvand, H., Darezereshki, E., & Irannejad, A. (2014). A facile method to synthesis of CdO nanoparticles from spent Ni–Cd batteries. *Materials Letters*, 115, 272–274. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.10.078>
- Ribeiro, J. S., Moreira, T. F. M., Santana, I. L., Ferreira, S. A. D., Lelis, M. F. F., & Freitas, M. B. J. G. (2018). Sol-gel synthesis, characterization, and catalytic properties of Ni, Cd, Co, and Fe oxides recycled from spent Ni-Cd batteries using citric acid as a leaching agent. *Materials Chemistry and Physics*, 205, 186–194. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.11.025>

- RIS International Ltd. (2007). Étude de référence sur les piles grand public au Canada: rapport final. *Environnement Canada*. <https://books.google.ca/books?id=c93QzQEACAAJ>
- Riviere-Huc, C., Huc, V., & Bosse, E. (2007). Procédé de stabilisation du mercure métallique par le soufre. European Patent Office EP1751775A1. <https://patents.google.com/patent/EP1751775A1/fr>
- Rizet, L., & Charpentier, P. E. (2000). Métallurgie extractive - Hydrométallurgie. *Techniques de l'Ingénieur, Matériaux | Élaboration et recyclage des métaux*, 18. <https://doi.org/10.51257/a-v3-m2235>
- Roberge, P. J. (2010). Les piles domestiques Fiches informatives. Rapport de données de Recyc-Québec, Montréal, Canada, 11p.
- Robert, J., & Alzieu, J. (2004). Accumulateurs - Accumulateurs au plomb. *Techniques de l'Ingénieur, Énergies | Conversion de l'énergie électrique*, 17. <https://doi.org/10.51257/a-v1-d3352>
- Robert, J., & Alzieu, J. (2005a). Accumulateurs - Accumulateurs à oxyde de nickel. *Techniques de l'Ingénieur, Énergies | Conversion de l'énergie électrique*, 16. <https://doi.org/10.51257/a-v1-d3353>
- Robert, J., & Alzieu, J. (2005b). Accumulateurs - Accumulateurs au lithium. *Techniques de l'Ingénieur, Énergies | Conversion de l'énergie électrique*, 18. <https://doi.org/10.51257/a-v1-d3354>
- Rodrigues, L. E. O. C., & Mansur, M. B. (2010). Hydrometallurgical separation of rare earth elements, cobalt and nickel from spent nickel-metal-hydride batteries. *Journal of Power Sources*, 195(11), 3735–3741. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.12.071>
- Rozário, A., Silva e Silva, R. K., & Freitas, M. B. J. G. (2006). Recycling of nickel from NiOOH/Ni(OH)₂ electrodes of spent Ni-Cd batteries. *Journal of Power Sources*, 158(1), 754–759. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.08.055>
- Ruffino, B., Zanetti, M. C., & Marini, P. (2011). A mechanical pre-treatment process for the valorization of useful fractions from spent batteries. *Resources, Conservation and Recycling*, 55(3), 309–315. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2010.10.002>
- Salgado, A. L., Veloso, A. M. O., Pereira, D. D., Gontijo, G. S., Salum, A., & Mansur, M. B. (2003). Recovery of zinc and manganese from spent alkaline batteries by liquid-liquid extraction with Cyanex 272. *Journal of Power Sources*, 115(2), 367–373. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00025-9](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00025-9)

- Santana, I. L., Moreira, T. F. M., Lelis, M. F. F., & Freitas, M. B. J. G. (2017). Photocatalytic properties of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{LiCoO}_2$ recycled from spent lithium-ion batteries using citric acid as leaching agent. *Materials Chemistry and Physics*, 190, 38–44. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.01.003>
- Santé Canada. (2017). La Loi canadienne sur la protection de l'environnement de 1999 [LCPE (1999)] [loi]. Consulté le 26 novembre 2020, <https://www.canada.ca/fr/sante-canada/services/substances-chimiques/approche-canada/loi-canadienne-protection-environnement-1999.html>
- Sarrazin, C. (2001). Piles électriques - Présentation générale. *Techniques de l'Ingénieur, Énergies | Conversion de l'énergie électrique*, 17. <https://doi.org/10.51257/a-v1-d3320>
- Sarrazin, C. (2002a). Piles électrique - Piles au lithium. *Techniques de l'Ingénieur. Genie Electrique*, 15. <https://doi.org/10.51257/a-v1-d3322>
- Sarrazin, C. (2002b). Piles électriques - Piles au zinc. *Techniques de l'Ingénieur, Énergies | Conversion de l'énergie électrique*, 15. <https://doi.org/10.51257/a-v1-d3321>
- Sayilgan, E., Kukrer, T., Civelekoglu, G., Ferella, F., Akcil, A., Veglio, F., & Kitis, M. (2009). A review of technologies for the recovery of metals from spent alkaline and zinc–carbon batteries. *Hydrometallurgy*, 97(3–4), 158–166. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.02.008>
- Sayilgan, E., Kukrer, T., Yigit, N. O., Civelekoglu, G., & Kitis, M. (2010). Acidic leaching and precipitation of zinc and manganese from spent battery powders using various reductants. *Journal of Hazardous Materials*, 173(1), 137–143. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.08.063>
- Scoullou, M. J., Vonkeman, G. H., Thornton, I., & Makuch, Z. (2012). *Mercury — Cadmium — Lead Handbook for Sustainable Heavy Metals Policy and Regulation*. Springer Science & Business Media.
- Scrosati, B. (2011). History of lithium batteries. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 15(7), 1623–1630. <https://doi.org/10.1007/s10008-011-1386-8>
- Saïssset, R. (2004). Contribution à l'étude systémique de dispositifs énergétiques à composants électrochimiques. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse. France, 298p. <https://ut3-toulouseinp.hal.science/tel-04603974>

- Sedira, N. (2013). Étude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes. Thèse de doctorat, University of Souk Ahras, Algérie, 149p. <https://www.univ-soukahrass.dz/fr/publication/article/220>
- Shin, D. J., Joo, S. H., Oh, C. H., Wang, J. P., Park, J. T., Min, D. J., & Shin, S. M. (2019). A study on Zn recovery from other metals in the spent mixed batteries through a sequence of hydrometallurgical processes. *Environmental Technology*, 40(26), 3512–3522. <https://doi.org/10.1080/09593330.2018.1480664>
- Shin, D. J., Joo, S. H., Lee, D., Park, J. T., Min, D. J., & Shin, S. M. (2019). Simultaneous recovery of zinc and manganese from cadmium-containing mixed-battery leachate by separation and purification process. *Materials Transactions*, 60(6), 980–987. <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2019033>
- Shin, S. M., Joo, S. H., Shin, D. J., Yun, J. Y., & Wang, J. P. (2014). Recovery of valuable materials from spent nickel-cadmium battery. *High Temperatures - High Pressures*, 43(5), 401–410.
- Singh, G., & Bhatnagar, M. (1985). Bacterial formation of acid mine drainage: Causes and control. *Journal of Scientific and Industrial Research*, 44(9), 478–485.
- Sobianowska-Turek, A., Szczepaniak, W., Maciejewski, P., & Gawlik-Kobylińska, M. (2016). Recovery of zinc and manganese, and other metals (Fe, Cu, Ni, Co, Cd, Cr, Na, K) from Zn-MnO₂ and Zn-C waste batteries: Hydroxyl and carbonate co-precipitation from solution after reducing acidic leaching with use of oxalic acid. *Journal of Power Sources*, 325, 220–228. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.06.042>
- Strategic Metals Invest. (2024). Current rare earth element and technology metals prices. Consulté le 16 octobre 2024, <https://strategicmetalsinvest.com/current-strategic-metals-prices/>
- Tan, S., Payne, D. J., Hallett, J. P., & Kelsall, G. H. (2019). Developments in electrochemical processes for recycling lead–acid batteries. *Current Opinion in Electrochemistry*, 16, 83–89. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2019.04.023>
- Tanong, K., Coudert, L., Mercier, G., & Blais, J. F. (2016). Recovery of metals from a mixture of various spent batteries by a hydrometallurgical process. *Journal of Environmental Management*, 181, 95–107. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.05.084>
- Tanong, K., Tran, L. H., Mercier, G. & Blais, J. F. (2017). Recovery of Zn (II), Mn (II), Cd (II) and Ni (II) from the unsorted spent batteries using solvent extraction, electrodeposition and precipitation

- methods. *Journal of Cleaner Production*, 148, 233–244.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.01.158>
- Tedjar, F. (2004). Perfectionnement apporté au traitement des piles électriques usagées par voie hydrométallurgique. Demande internationale de brevet No. FR2827710B1, Publication PCT No. FR2827710B1, 16 Juillet 2004.
<https://patents.google.com/patent/FR2827710B1/fr?q=2%2c827%2c710>
- Tehar, S. (2006). Optimisation géométrique d'un four à arc électrique pour une productivité et une durée de vie maximales. Mémoire de maîtrise en Génie Mécanique, Université Laval, Québec, Canada, 83p.
- Trading Economics. (2024a). Aluminum - Price - Chart - Historical Data - News. Consulté le 16 octobre 2024, <https://tradingeconomics.com/commodity/aluminum>
- Trading Economics. (2024b). Cobalt - Price - Chart - Historical Data - News. Consulté le 16 octobre 2024, <https://tradingeconomics.com/commodity/cobalt>
- Trading Economics. (2024c). Copper - Price - Chart - Historical Data - News. Consulté le 16 octobre 2024, <https://tradingeconomics.com/commodity/copper>
- Trading Economics. (2024d). Iron Ore - Price - Chart - Historical Data - News. Consulté le 16 octobre 2024, <https://tradingeconomics.com/commodity/iron-ore>
- Trading Economics. (2024e). Lithium - Price - Chart - Historical Data - News. Consulté le 16 octobre 2024, <https://tradingeconomics.com/commodity/lithium>
- Trading Economics. (2024f). Manganese Ore - Price - Chart - Historical Data - News. Consulté le 16 octobre 2024, <https://tradingeconomics.com/commodity/manganese>
- Trading Economics. (2024g). Nickel - Price - Chart - Historical Data - News. Consulté le 16 octobre 2024, <https://tradingeconomics.com/commodity/nickel>
- Trading Economics. (2024h). Zinc - Price - Chart - Historical Data - News. Consulté le 16 octobre 2024, <https://tradingeconomics.com/commodity/zinc>
- Tremillon, B. (1968). Le rôle et l'utilisation de la complexation dans les applications des résines échangeuses d'ions. *Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie*, 236(1), 472–498.
<https://doi.org/10.1007/BF00503299>
- Urbyn. (2024). Recyclage des batteries : les nouvelles obligations de l'UE. Consulté le 17 octobre 2024, <https://www.urbyn.co/articles/recyclage-batteries-queelles-sont-les-nouvelles-obligations/>

- Varshney, K., Varshney, P. K., Gautam, K., Tanwar, M., & Chaudhary, M. (2020). Current trends and future perspectives in the recycling of spent lead acid batteries in India. *Materials Today: Proceedings*, 26, 592–602. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.12.168>
- Vest, H. (2002). Fundamentals of the recycling of lead acid batteries. *Gate Information Service*, 6, 1-2. https://scholar.google.com/scholar_lookup?title=Fundamentals%20of%20the%20recycling%20of%20Lead-Acid%20batteries&publication_year=2002&author=H.%20Vest
- Xiao, L., Zhou, T., & Meng, J. (2009). Hydrothermal synthesis of Mn-Zn ferrites from spent alkaline Zn-Mn batteries. *Particology*, 7(6), 491–495. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2009.04.012>
- Xin, B., Zhang, D., Zhang, X., Xia, Y., Wu, F., Chen, S., & Li, L. (2009). Bioleaching mechanism of Co and Li from spent lithium-ion battery by the mixed culture of acidophilic sulfur-oxidizing and iron-oxidizing bacteria. *Bioresource Technology*, 100(24), 6163–6169. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.06.086>
- Yang, Z., Karczewska-Golec, J., Styczynski, M., Bajda, T., & Drewniak, L. (2021). Characterization of Fe-based sediments received from chemical pre-treatment of hydrometallurgical waste leachate from the recycling of alkaline batteries. *Journal of Hazardous Materials*, 403, 123988. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123988>
- Yazicioglu, B., & Tytgat, D. J. (2011). Life cycle assessments involving Umicore's battery recycling process. *Umicore*, 36.
- Zeng, G., Luo, S., Deng, X., Li, L., & Au, C. (2013). Influence of silver ions on bioleaching of cobalt from spent lithium batteries. *Minerals Engineering*, 49, 40–44. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.04.021>
- Zeng, X., Li, J., & Singh, N. (2014). Recycling of spent lithium-ion battery: A critical review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44(10), 1129–1165. <https://doi.org/10.1080/10643389.2013.763578>
- Zhang, J., Zhao, B., & Schreiner, B. (2016). Separation hydrometallurgy of rare earth elements. *Springer Cham*, (1), 259. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-28235-0>
- Zhang, P., Yokoyama, T., Itabashi, O., Suzuki, T. M., & Inoue, K. (1998). Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent lithium-ion secondary batteries. *Hydrometallurgy*, 47(2–3), 259–271. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(97\)00050-9](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(97)00050-9)

- Zhang, P., Yokoyama, T., Itabashi, O., Wakui, Y., Suzuki, T. M., & Inoue, K. (1999). Recovery of metal values from spent nickel–metal hydride rechargeable batteries. *Journal of Power Sources*, 77(2), 116–122. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(98\)00182-7](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(98)00182-7)
- Zhao, L., Yang, D., & Zhu, N.-W. (2008). Bioleaching of spent Ni-Cd batteries by continuous flow system: Effect of hydraulic retention time and process load. *Journal of Hazardous Materials*, 160(2–3), 648–654. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.03.048>
- Zhao, Ling, Zhu, N.-W., & Wang, X.-H. (2008). Comparison of bio-dissolution of spent Ni–Cd batteries by sewage sludge using ferrous ions and elemental sulfur as substrate. *Chemosphere*, 70(6), 974–981. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.08.011>
- Zheng, X., Zhu, Z., Lin, X., Zhang, Y., He, Y., Cao, H., & Sun, Z. (2018). A mini-review on metal recycling from spent lithium ion batteries. *Engineering*, 4(3), 361–370. <https://doi.org/10.1016/j.eng.2018.05.018>
- Zheng, Xiaohong, Gao, W., Zhang, X., He, M., Lin, X., Cao, H., et al. (2017). Spent lithium-ion battery recycling – Reductive ammonia leaching of metals from cathode scrap by sodium sulphite. *Waste Management*, 60, 680–688. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.12.007>
- Zhu, N., Zhang, L., Li, C., & Cai, C. (2003). Recycling of spent nickel-cadmium batteries based on bioleaching process. *Waste Management*, 23(8), 703–708. [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(03\)00068-0](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(03)00068-0)
- Zhu, X., Li, L., Sun, X., Yang, D., Gao, L., Liu, J., et al. (2012). Preparation of basic lead oxide from spent lead acid battery paste via chemical conversion. *Hydrometallurgy*, 117–118, 24–31. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.01.006>
- Zhu, X., Zhang, W., Zhang, L., Zuo, Q., Yang, J., & Han, L. (2019). A green recycling process of the spent lead paste from discarded lead–acid battery by a hydrometallurgical process. *Waste Management & Research*, 37(5), 508–515. <https://doi.org/10.1177/0734242X19830175>

2 PREMIER ARTICLE

Optimization of metals and rare earth elements leaching from spent Ni-MH batteries by response surface methodology

Optimisation de la lixiviation des métaux et des éléments de terres rares contenus dans les piles Ni-MH usées par la méthode des surfaces de réponses

Auteurs :

Aba-Marie-Anne-Antoine Otron^a, Tetere_Jessica_Farida Millogo^b, Lan-Huong Tran^c, Jean-François Blais^d

- ^a Ph.D. Student, Institut National de la Recherche Scientifique (Centre Eau Terre Environnement), Université du Québec, 490 Rue de la Couronne, Québec, QC, Canada G1K 9A9, Phone: (418) 654-4447, Fax: (418) 654-2600, email: Aba_Marie.Otron@inrs.ca
- ^b M.Sc. Student, Institut National de la Recherche Scientifique (Centre Eau Terre Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, QC, Canada, G1K 9A9, Phone: (418) 654-4446, Fax: (418) 654-2600, email: Tetere_Jessica_Farida.Millogo@ete.inrs.ca
- ^c Research Associate, Institut National de la Recherche Scientifique (Centre Eau Terre Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, QC, Canada, G1K 9A9, Phone: (418) 654-2550, Fax: (418) 654-2600, email: lan.huong.tran@inrs.ca
- ^d Professor, Institut National de la Recherche Scientifique (Centre Eau Terre Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, QC, Canada, G1K 9A9, Phone: (418) 654-2541, Fax: (418) 654-2600, email: blaisjf@inrs.ca

Titre de la revue ou de l'ouvrage :

Environmental Technology

Date de publication : 08 août 2023

DOI : 10.1080/09593330.2023.2243391

Contribution des auteurs :

- Aba Marie Anne-Antoine Otron (Conceptualisation, Méthodologie, Expérience, Analyse formelle, Rédaction - ébauche originale)
- Tetera Jessica Farida Millogo (Méthodologie, Enquête et expérience)
- Lan Huong Tran (Rédaction - révision et édition)
- Jean-François Blais (Acquisition de financement, Administration du projet, Supervision, Rédaction - révision et édition)

Lien entre l'article ou les articles précédents et le suivant :

Le premier article permettra de définir des conditions optimales de lixiviation des éléments de terres rares (ETR) mais, aussi du nickel (Ni) et du cobalt (Co) contenus dans les piles Nickel-Métal Hydrure (Ni-MH). Ces conditions opératoires seront intégrées dans l'élaboration d'une filière technologique de récupération des métaux dans les déchets de piles Ni-MH présentée dans le deuxième article (Chapitre 3).

Résumé

Le marché des batteries rechargeables a presque doublé en 15 ans. Quel que soit le type de batteries, leur durée de vie limitée signifie que tôt ou tard, elles constitueront une masse de déchets dont la gestion est problématique car, leur teneur est élevée en éléments et métaux d'intérêt économique élevé, mais aussi toxique pour l'environnement. L'article vise à optimiser les conditions de solubilisation des éléments de terres rares (ETR) et d'autres métaux provenant des déchets de piles nickel-hydrure métallique (Ni-MH). La poudre de pile Ni-MH utilisée contenait les éléments principaux suivants : Ni (548 g/kg), La (45 g/kg), Co (32 g/kg), Zn (22 g/kg), Nd (15 g/kg), Sm (12 g/kg) et Ce (11 g/kg). Les métaux ont été solubilisés en présence d'acide sulfurique. La concentration acide, la concentration solide, le temps de lixiviation et la température ont été optimisés à l'aide du plan d'expérience de Box-Behnken. Les conditions optimales identifiées sont une concentration de H_2SO_4 de 2 M, un ratio solide/liquide de 10%, une température de lixiviation de 60°C et un temps de réaction de 90 min. Ces conditions permettent de solubiliser 81% Ni, 99% Co et 70% ETR, tandis que le modèle mathématique prédit 83% Ni, 100% Co, et 80% ETR. Le procédé a également été réalisé en mode de lixiviation à contre-courant avec les paramètres optimaux. Les rendements solubilisés élevés obtenus après cinq boucles pour tous les éléments et la réduction significative de la consommation d'eau confirment que ce procédé de lixiviation peut être employé pour une application industrielle.

Mots clés

Batterie, lixiviation, terres rares, nickel, cobalt

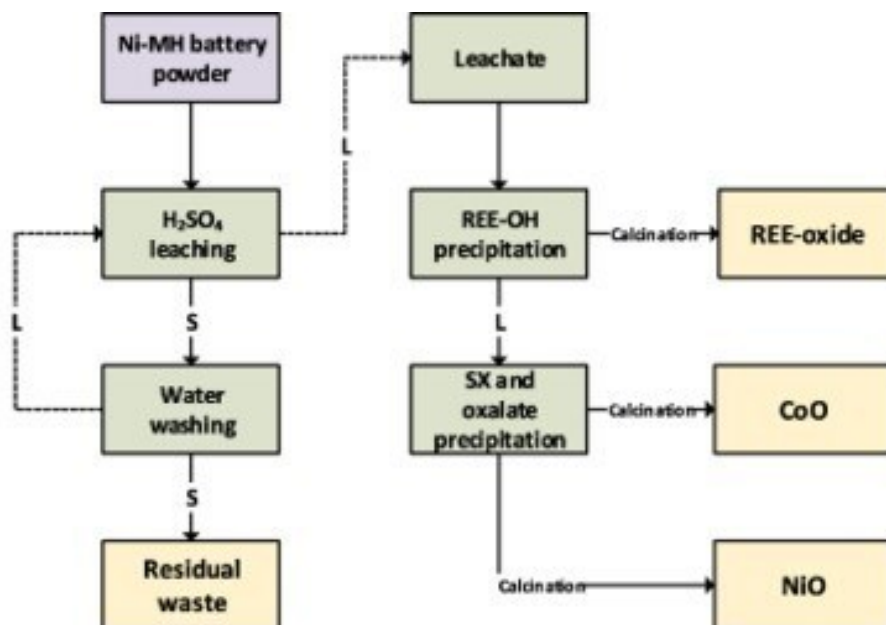
Abstract

The rechargeable battery market has almost doubled in 15 years. Regardless of the type of batteries, their limited lifespan means that sooner or later they will constitute a mass of waste whose management is problematic as their content is high in elements and metals of high economic interest, but also toxic to the environment. This project is to optimize the solubilization conditions for rare earth elements (REEs) and other metals from waste nickel-metal hydride (Ni-MH) batteries. The Ni-MH battery powder used contained the following main elements: Ni (548 g/kg), La (45 g/kg), Co (32 g/kg), Zn (22 g/kg), Nd (15 g/kg), Sm (12 g/kg), and Ce (11 g/kg). The metals were solubilized in the presence of sulfuric acid. Acid concentration, solids concentration, leaching time, and temperature were optimized using the Box-Behnken design methodology. The optimal conditions identified are an H₂SO₄ concentration of 2 M, a S:L ratio of 10% (w:v), a leaching temperature of 60°C and a reaction time of 90 min. These conditions make it possible to solubilize 81% Ni, 99% Co, and 70% REEs, while the mathematical model predicted 83% Ni, 100% Co, and 80% REEs respectively. The process was also operated in counter-current leaching mode with the optimal parameters. The high solubilized yields obtained after five loops for all metals, REE and the significant reduction of water consumption confirm that this process leaching can be apply for industrial application.

Key words

Battery, leaching, rare earth, nickel, cobalt

Graphical Abstract



2.1 Introduction

Batteries contain elements and metals of high economic interest but also toxic, the mismanagement of which can be crucial for the environment and humans [1]. The metals contained associated with the notions of pollution and toxicity are generally the most common heavy metals are lead (Pb), nickel (Ni), chromium (Cr), cadmium (Cd), arsenic (As), mercury (Hg), zinc (Zn) and copper (Cu) [2]. Recycling remains the only way to offset the depletion of resources, limit the impact on the environment and promote the sustainable use of metals. The characterization of nickel metal hydride (Ni-MH) batteries carried out by many authors shows Ni contents of 360 to 498 g/kg and Co contents between 30 and 85 g/kg. The main rare earths are La (54 – 90 g/kg), Ce (12 – 104 g/kg) and Nd (30 – 40 g/kg) [3-7].

Regarding economic and national security, the vulnerability of the supply chain, and the impact of the absence of certain metals on the economy, Geological Survey, and other US government agencies, using multiple criteria, include REEs and Co in the list of 35 critical minerals or groups of minerals [8]. These are also included in the European Union report on "*critical raw materials for strategic technologies and sectors in the EU*" which defines 50 of them [9]. The REEs contain the 15 lanthanide elements, plus yttrium (Y) and scandium (Sc). Their use remains vast and complex. It concerns traditional fields such as the metallurgy and machinery, glass and ceramics, oil, and chemical industries, but also those of high technologies such as the industries of light-emitting diodes, permanent magnets, batteries (hydrogen storage equipment, Ni-MH) and the nuclear industry, as well as superconducting materials and magnetic materials which have been growing steadily for the past 40 years [10].

The processes for metals recycling contained in the batteries involve extractive metallurgy. It is defined as the set of operations aimed at extracting a metal contained in an ore or in composite materials [11]. It encompasses two major fields, namely pyrometallurgy and hydrometallurgy. Hydrometallurgy has often taken precedence over pyrometallurgical processes to produce many metals (Zn, Ni, Cu) [12]. First used for the treatment of ores or concentrates, it has been used for fifteen years in the treatment of metal waste [13]. Hydrometallurgy makes it possible to solubilize metals from chemical operations and then proceed to their elaboration. The [Tableau 2.1](#) summarizes the work of some authors on the hydrometallurgical treatment of Ni-MH batteries. A few other studies on the extraction and recovery of metals and REEs from waste Ni-MH batteries have been listed in the review prepared by Pradhan et al. [14]. In the study on hydrometallurgical techniques, Rizet and Charpentier [13] present the main stages of this process, which are: pre-

treatment, leaching, purification, metalworking, and refining. Leaching is a technique used to solubilize the metals contained in the battery powder. The main leaching agents are hydrochloric acid and sulfuric acid with concentrations mostly ranging from 1 M to 3 M. The hydrometallurgical process developed by Zhang et al. [15] includes solubilization in 2 M H_2SO_4 at 95°C with a pH of 0.4 and solid:liquid (S:L) ratio of 5% weight:volume (w:v). The rare earths elements are recovered from the liquor using a solvent extraction circuit with 25% bis(2-ethylhexyl) phosphoric acid (D2EHPA) in kerosene, followed by oxalic acid precipitation. The REEs precipitate in the form of oxalates which will then be calcined for refining. The degree of purity is then 99.8% with a yield of 93.6%. Co and Ni are also removed by solvent extraction with 20% bis (2,4,4-tri-methyl-pentyl phosphonic acid) Cyanex 272 in kerosene. Cobalt and nickel oxalates are precipitated by addition of oxalic acid with purities close to 99.6% and 99.8% respectively and yields greater than 96%. Zhang et al. [16] obtained an extraction yield of 98% REEs, 99% Ni, 98% Co quite like the work of Zhang et al. [15] using 2 M HCl for leaching followed by solvent extraction with 25% D2EHPA combined with kerosene, followed by oxalic acid precipitation and calcination. It is also possible to recover REEs by selective precipitation with sodium hydroxide at a pH of less than 2 [15]. Following their leaching process using sulfuric acid, Innocenzi and Vegliò [17] and Rodrigues and Mansur [4] performed REE recovery by precipitation by adding NaOH (5 M) with recovery rate of 99% and 50%, respectively. These results are like those of Pietrelli et al. [18] and Bertuol et al. [19] who obtained respectively 80% and 98% of REEs. By increasing the pH of the solution to 5.7, Bertuol et al. [19] recovered 98% of Co.

This research is one of the steps in the development of a technology for the recovery of metals and rare earth elements from mixed battery waste. More specifically, the objectives of this study are firstly to define, using a statistical experimental design approach (Box-Behnken methodology), the optimal solubilization conditions of the metals of interest (Ni and Co) and REE in waste Ni-MH batteries.

In a second step, this study evaluates the performance of the counter-current mode of operation of the leaching stage to increase the solubilization yields of metals, reduce the consumption of water and chemical products, and consequently reduce the costs of treatment of waste batteries.

Tableau 2.1 Summaries of some research works on the hydrometallurgical treatment of spent Ni-MH batteries.

Leaching reagent	S/L ratio (% w/v)	Temperature (°C)	Time (h)	Leach efficiency (%)	Recovery technique	References
H ₂ SO ₄ 2 M	10	20	2	93% REEs 76.6% Co 97.6% Ni	Precipitation	[18]
H ₂ SO ₄ 2 M	5	90	4	82% REEs 92% Co 83% Ni	Precipitation	[19]
HCl 3 M	11	95	3	99% REEs 100% Co 96% Ni	Precipitation Solvent extraction Calcination	[16]
H ₂ SO ₄ 2 M	5	95	4	96% REEs 100% Co 97% Ni	Solvent extraction Precipitation Solvent extraction Precipitation	[15]
H ₂ SO ₄ 3 M	13	95	4	5% REEs 99% Co 99% Ni	Alkalinization (REEs) + dissolution (Residue) Solvent extraction Solvent extraction	[28]
H ₂ SO ₄ 2 M (step 1)	7	80 - 85	3	30-35% REEs 90% Ni	Precipitation	[17]
H ₂ SO ₄ 1 M (Step 2)		25	1			
H ₂ SO ₄ 6 M	3	50	1	95% Co 82% Ni	Precipitation	[4]
H ₂ O ₂					Solvent extraction	

2.2 Materials and methods

2.2.1 Battery and characterization

A total of 7 kg of used Ni-MH batteries were used. The batteries were soaked in approximately 8 L of liquid nitrogen until complete evaporation to allow them to be opened in a safe manner while preventing any risk of explosion and ignition. Then, a DREMEL brand mini saw (426 blade) allowed them to be opened to recover the powder. This was followed by a sorting of the different components which are the steel sheath, the plastic, the insulation, the anode, and the battery powder. To characterize the content of the battery powder, masses of 2 g of samples in triplicate were digested using nitric and hydrochloric acid at 90°C (method MA. 200 - Met-P ass. 1.0 adapted; CEAEQ [20]). The metals were then measured by inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy (ICP-AES; Varian, Model 725-ES, Palo Alto, California, USA).

2.2.2 Leaching tests

The various samples of battery powder that were used to develop the leaching tests of the experimental plan were obtained after quartering the battery powder from the opening of 7 kg of used Ni-MH batteries. As this powder has a friable compact appearance, no grinding was necessary at this stage of the process. However, the powder was manually rubbed to obtain a certain homogeneity of the particles. Leaching solutions of different concentrations were prepared with H₂SO₄ solution (18 M, 95-98%; Fisherbrand). They are then introduced into Erlenmeyer flasks with volumes of 500 mL with a certain quantity of battery powder depending on the concentration of solids chosen. Leaching was performed with a water bath rotary agitator (Orbit, model 3540) operated at 200 revolutions per minute (rpm) with varying temperatures. The stirrer is preheated. The heating time, which corresponds to the time that the water will take to reach the desired temperature, is added to the leaching time. At the end of leaching, the solution was filtered by a vacuum filtration system fitted with a Fisherbrand G6 type filter with a porosity of 1.6 µm. The leachate was stored for content analysis. The residue, for its part, undergoes two stages of washing with water under the same conditions as that of acid leaching. The pH of the washing solutions was measured using an AR-25 type pH meter, Fisher Scientific, Accumet Research, Dual Channel pH/Ion meter calibrated using certified buffer solutions (pH = 2, 4, 7, and 10).

2.2.3 Experimental design

Modeling of the leaching parameters was conducted using the Box Behnken methodology of the Design Expert 13 software (V. 13.0.11.0 Stat-Ease Inc., Minneapolis, Minnesota). This plan makes it possible to evaluate the effect and the interactions between different operating parameters while minimizing the number of tests to be carried out [21]. It nevertheless requires three levels for each factor or independent variable which are the minimum point, the central point and the maximum point; usually coded as -1, 0, +1 [22]. The factors chosen as well as the actual and coded levels are presented in [Tableau 2.2](#).

Tableau 2.2 Actual and coded levels of design of experience factors.

Factors	Levels, actual (coded)		
	Min (-1)	Center (0)	Max (+1)
A: Acid concentration (M)	0.5	1.5	2.5
B: S:L ratio (%; w:v)	10	20	30
C: Time (t to min)	30	60	90
D: Temperature (T to °C)	21	54	87

The response model selected is the response surface which makes it possible to explore and optimize the influence of each factor (main effects), the influence of the interaction of the factors between them and on them (quadratic effects), on the model.

A total of 29 tests were proposed and evaluated. Desirable characteristics for response surface designs include a satisfactory distribution of information in the experimental region; good correlation of fitted and observed values; good internal error estimation and good graphical analysis using simple data models [23].

The results obtained for each of the answers are fitted to a quadratic polynomial represented by [Équation 2.1](#) where y is the experimental response (leaching efficiency), a_n represents the different coefficients and A, B, C and D represents the four factors (acid concentration - A, solid percentage - B, time - C, and temperature - D) [22].

Équation 2.1 $y = a_0 + a_1A + a_2B + a_3C + a_4D + a_5AB + a_7AC + a_8AD + a_9BC + a_{10}BD + a_{11}CD + a_{12}A^2 + a_{13}B^2 + a_{14}C^2 + a_{15}D^2$

The analysis of variance (ANOVA) will make it possible to check and validate the concordance of the mathematical models. The purpose of this will be to identify the influence of each parameter on leaching efficiency, and in short, to optimize the solubilization conditions.

2.2.4 Water recirculation

The counter-current leaching was carried out using the optimal conditions obtained using the Box-Behnken methodology. Five loops were performed, each comprising two leaching steps and two water washing steps. The leachates of the first loop are each carried out with 200 mL of 2 M H_2SO_4 while the second leachates (previous loop) were used for the first leaching step of the next loop. The waters from the washing stages of the previous loop were mixed to then be used for the second leaching of next loop after an adjustment of acid concentration to 2 M. The water for washing were always the fresh water. were analyzed to evaluate the performance of leaching. [Figure 2.1](#) shows a flow diagram of the leaching process by water recirculation. The first leachates (L1 to L5) and the residues (R1 to R5) from each loop were analyzed to establish the solid, liquid and metal balance of the process and to evaluate the performance of the counter-current mode.

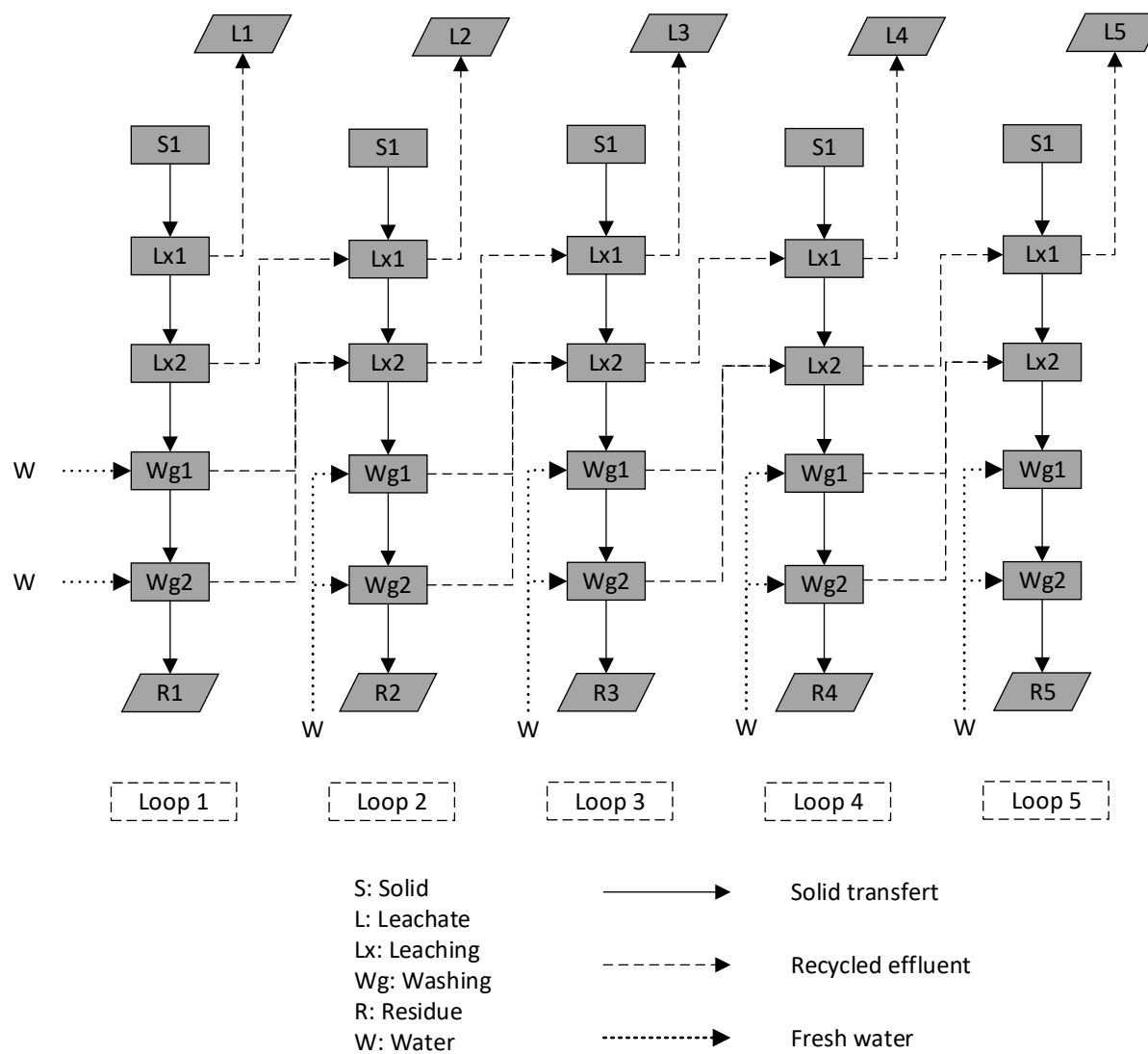


Figure 2.1 Counter-current leaching process for metals and REE solubilization from spent Ni-MH batteries.

2.3 Results and discussion

2.3.1 Sample characterization

Battery powder represents 55% by weight of used Ni-MH type batteries. Over the entire process of dismantling the batteries, a loss of 4% of the mass was measured, mainly during the cutting of the latter. This percentage loss is lower than those obtained by Mantuano et al. [24] and Karmoker et al. [21] which are 6.7% and 6.0% respectively; and is like that of Rodrigues and Mansur [4] which was 4.2%. It is important to note that a quantity of powder nevertheless remained inseparable from the insulation and the anode.

Tableau 2.3 presents the initial metal and REEs contents in the spent Ni-MH battery powder. The predominant elements are Ni, Co, and Zn as far as metals are concerned, and La, Nd, Sm and Ce on the rare earth side. The Ni (548 g/kg), Co (31.8 g/kg) and La (44.7 g/kg) contents obtained are close to those measured by Porvali et al. [25] which were from 434 g/kg, 55 g/kg, 41 g/kg, respectively.

The comparison of this characterization with the literature immediately reveals the stability of the composition of Ni-MH batteries in terms of base metals and their variability in the composition of REEs. Then, this variability in composition, however minimal it may be, can have an impact on the concentration of the products recovered at the end of the treatment even if they all come from Ni-MH batteries. Finally, the cadmium content, which is approximately 2.8 g.kg^{-1} , reflects either contamination in the Ni-Cd battery in the batch received; or non-compliance with the regulations by some manufacturers who would continue to incorporate cadmium in the manufacture of this type of battery.

Tableau 2.3 Metals and REE concentrations in the spent Ni-MH battery powder

Metals	Content (mg/kg)	REE	Content (mg/kg)
Ni	547645 ± 7778	La	44715 ± 4136
Co	31776 ± 1522	Nd	15501 ± 1375
Zn	22372 ± 704	Sm	12465 ± 944
K	9950 ± 340	Ce	11146 ± 885
Mn	7150 ± 509	Pr	6282 ± 731
Na	6178 ± 218	Y	1776 ± 0
Fe	5122 ± 709	Yb	647.5 ± 0.1
Al	4976 ± 298	Er	128 ± 13
Cd	2874 ± 1012	Sc	120 ± 10
Mg	1459 ± 107	Gd	79 ± 7
Cu	692 ± 56	Eu	66 ± 10
Li	565 ± 24	Dy	65 ± 20
Ca	354 ± 46	Tm*	< 4
Zr	280 ± 24	Total REEs	92990 ± 7753
Ti	59 ± 2	-	-
Cr*	< 14	-	-

* Below the quantification limit.

2.3.2 Optimization of leaching conditions

Once the tests have been carried out and the contents determined by ICP-AES analysis, the calculation of the leaching yields of each of the responses for each of the tests follows. The results are inserted into the software which thus assesses the significance of the model. Modeling goes through the evaluation of the model in general, the analysis of each response, the numerical optimization of the model which results in obtaining a prediction point and finally the confirmation of the predicted values. [Tableau 2.4](#) presents the response ranges obtained after calculating the leaching efficiencies.

Tableau 2.4 Minimum and maximum solubilization yields (%) obtained for metal and REEs leaching from spent Ni-MH battery powder

Outputs	Elements	Minimum	Maximum	Mean
Y ₁	Ni	17.14	80.15	53.63
Y ₂	Co	10.55	105.98	69.98
Y ₃	REEs	6.43	75.39	31.34

A total of four parameters (A - acid concentration, B – solids concentration, C - time, D - temperature) were evaluated from the design matrix for the quadratic response surface model.

The degrees of freedom (df) for the assessment, presented in [Tableau 2.5](#), are calculated based on the responses, considering missing data points, if necessary. Five concepts remain unavoidable: the lack of adjustment or "*lack of fit*", the experimental error or "*pure error*" of the prediction, the "*standard error*" of the measurement, the "*inflation factor of the variance (VIF)*" and "*Pearson's linear coefficient of determination (R^2)*". The lack of adjustment reflects the difference between the a priori model and the real model that governs the phenomenon studied. If the degree of freedom of the *lack of fit* is low, it will not be possible to detect this deviation.

When several measurements are carried out for a given response, the same result will do not obtain, there will always be a dispersion which reflects the pure error. This error considers the random nature of the responses. A minimum recommendation of 3 df for "*lack of fit*" and 4 df for "*pure error*" guarantees a valid model.

Tableau 2.5 Degree of freedom for the evaluation of the model

	Df
Model	14
Residuals	14
Lack Of Fit	10
Pure Error	4
Corr Total	28

Due to random fluctuations in sampling, measurement error occurs whenever one uses random samples drawn from reference populations and for the purpose of estimating certain parameters. The magnitude of this error is expressed by the error variance, the square root of which is the standard error (or standard error) of the measurement. The standard error can therefore be considered as the standard deviation of the (theoretical) distribution of all the errors that would be made by varying the samples with which one operates [26]. The standard errors must be similar in a type of coefficient and the smaller they are the more correct the model.

The variance inflation factor and the R_i^2 make it possible to detect multi-collinearity of factors and identify the variables involved in multi-collinearity. The VIF assesses the reliability of the model. A VIF greater than 10 indicates high multi-collinearity, signaling that the coefficients are poorly estimated. The ideal VIF is 1, the model is then much more robust because the factors are not influenced by the correlation with other factors.

The linear Pearson coefficient of determination is found for each of the models. The ideal R_i^2 is 0. A high R_i^2 means that the terms are correlated with each other and that there is a linear relationship between the dependent variable of the model and the explanatory variables possibly leading to bad models. If the design has multilinear constraints, multi-collinearity will exist to a greater degree, thus increasing the VIFs and R_i^2 s, rendering these statistics useless [27]. [Tableau 2.6](#) presents the values of the standard error (StdErr), VIF and R_i^2 of the model.

Tableau 2.6 Standard error, VIF and R2 values of the model

Terms	StdErr	VIF	R_i^2
A	0.29	1	0
B	0.29	1	0
C	0.29	1	0
D	0.29	1	0
AB	0.5	1	0
AC	0.5	1	0
AD	0.5	1	0
BC	0.5	1	0
BD	0.5	1	0
CD	0.5	1	0
A^2	0.39	1.08	0.0779
B^2	0.39	1.08	0.0779
C^2	0.39	1.08	0.0779
D^2	0.39	1.08	0.0779

2.3.3 ANOVA

The "*p-value*" is used to quantify the statistical significance in the context of a "*null hypothesis*". Trials and parameters will be considered statistically significant if the p-value is ideally less than 0.01 or between 0.01 and 0.05 ($p \leq 0.01$; $0.01 < p \leq 0.05$).

The "*F value*" of the model which is 161.39 for Ni; 436.46 for Co, and 150.83 for REEs implies that the models are significant because their p-value is less than 0.01. This value represents the distribution resulting from the ratio between the intergroup variability and the group variability. This translates that there is only a 0.01% probability that such a high F value will occur due to any disturbances the model might experience. Considering "Prob > F" values less than 0.05 alone:

- Factors A, B, and interactions AB, A² significantly impact the solubilization of nickel;
- Factors A, B, D and interactions AB, AD, BD, A², B², D² significantly impact the solubilization of cobalt;
- Factors A, B, D and interactions BD, A², B², D² significantly impact the solubilization of REEs.

All factors and their *p*-values are listed in [Tableau 2.7](#).

Given that the surface response is materialized by a quadratic model, the writing of the equations (2 to 4) will only consider the estimation of the coefficients whose factors are significant for a given response (leaching efficiency).

Tableau 2.7 Significance of the model for the leaching of Ni, Co, and REEs from spent Ni-MH battery powder

Source	Ni		Co		REEs	
	F Value	p-value Prob > F	F Value	p-value Prob > F	F Value	p-value Prob > F
Model	161.4	< 0.0001	436.5	< 0.0001	150.8	< 0.0001
A-Acid conc.	1587	< 0.0001	3807	< 0.0001	135.4	< 0.0001
B-Solid	723.3	< 0.0001	2223	< 0.0001	1,129	< 0.0001
C-Time	1.27	0.2813	1.47	0.2482	1.1	0.3248
D-Temperature	3.24	0.0969	21.81	0.0005	43.24	0.0002
AB	106.2	< 0.0001	323.0	< 0.0001	3.71	0.0902
AC	0.051	0.8248	0.088	0.7713	3.6	0.0943
AD	6.8	0.1229	88.37	< 0.0001	0.025	0.878
BC	1.9	0.1927	2.66	0.1292	3.39	0.1027
BD	0.1	0.7556	43.91	< 0.0001	62.52	< 0.0001
CD	0.46	0.5093	1.6	0.2305	13.57	0.1062
A ²	223.8	< 0.0001	487.1	< 0.0001	196.0	< 0.0001
B ²	1.51	0.2432	11.53	0.0053	19.79	0.0021
C ²	0.06	0.8102	4.6	0.0531	1.91	0.2046
D ²	0.06	0.8108	17.85	0.0012	10.19	0.0128

Équation 2.2 Ni solubilization equation in terms of significant encoded factors

$$Ni = +56.82 + 26.01 A - 19.25 B + 13.47 AB - 12.98 A^2$$

Équation 2.3 Co solubilization equation in terms of significant encoded factors

$$Co = +76.51 + 37.43 A - 26.08 B + 2.58 D + 19.91 AB + 10.41 AD - 5.79 BD - 1.10 CD \\ - 16.57 A^2 - 2.50 B^2 - 3.11 D^2$$

Équation 2.4 REEs solubilization equation in terms of significant encoded factors

$$\text{Sqrt(REEs)} = +5.47 + 0.91 A - 2.62 B - 0.51 D - 1.14 BD - 1.17 A^2 + 0.37 B^2 - 0.27 D^2$$

The estimated coefficients make it possible to gauge the impact of the factors and their interactions qualitatively and quantitatively on the response. For example, time (C) has no impact on the leaching efficiency of metals (Ni and Co); increasing the acid concentration (A) has a positive impact and increasing the solid percentage (B) favors the decrease of their yield. The temperature variation (D) positively influences the solubility of Co, negatively that of REEs and has no impact on the solubility of Ni.

The coefficient of determination (R^2) which is the square of the linear correlation coefficient (r) is an indicator of the quality of the linear regression modeling of the responses. It varies between 0 and 1, the closer it is to 1, the greater the fit between the model and the observed data and the regression line obtained can determine the entire distribution of the points.

"*Adeq Precision*" which is the adequate precision of the response measures the signal to noise ratio. It compares the range of predicted values at the design points to the average prediction error [27]. A ratio greater than 4 is desirable and indicates adequate model discrimination; it can therefore be used to navigate the design space.

“PRESS” is used to summarize the fit of a model to observation samples that were not considered in the estimation of model parameters. Conveniently, it represents the Predicted residual error sum of squares.

[Tableau 2.8](#) presents the coefficients of determination and the different accuracies of the different responses of the model.

Tableau 2.8 Coefficient of determination of Ni, Co and REEs responses

	Ni	Co	REEs
Std. Dev.	2.06	1.75	0.17
Mean	53.63	69.98	5.35
C.V.%	3.85	2.50	3.20
PRESS	369.18	251.11	5.18
R ²	0.9947	0.9980	0.9962
Adj R ²	0.9886	0.9958	0.9896
Pred R ²	0.9618	0.9866	0.9165
Adeq Precision	40.924	71.978	44.446

2.3.4 Diagnostics

Because the coefficient of determination does not allow to determine a possible bias in the estimates of the coefficients and the predictions, it is important to analyze the plot of the residuals ([Figure 1S](#)). This chart shows undesirable patterns that indicate biased results (value either very far from the straight line or very far from the trend). Regarding Ni, Co and REEs, the graphs validate the various assumptions of the model consequently the numerical results. The goodness-of-fit statistics can then be checked.

Linear regression calculates an equation that minimizes the distance between the black fitted line and all data points ([Figure 2.2](#)). In general, a model fits the data well if the differences between the observed values (Actual) which are the values from our tests and the predicted values (Predicted) of the model which are the values expected by the software are small and unbiased. It can be observed according to [Tableau 2.8](#) that:

- For nickel, the predicted R^2 of 0.9618 is in reasonable agreement with the adjusted R^2 of 0.9886;
- For cobalt, the predicted R^2 of 0.9866 is in reasonable agreement with the adjusted R^2 of 0.9958;
- For REEs, the predicted R^2 of 0.9165 is in reasonable agreement with the adjusted R^2 of 0.9962.

The difference between all its values is less than 0.2, which graphically translates into the alignment of the points on the fitted line.

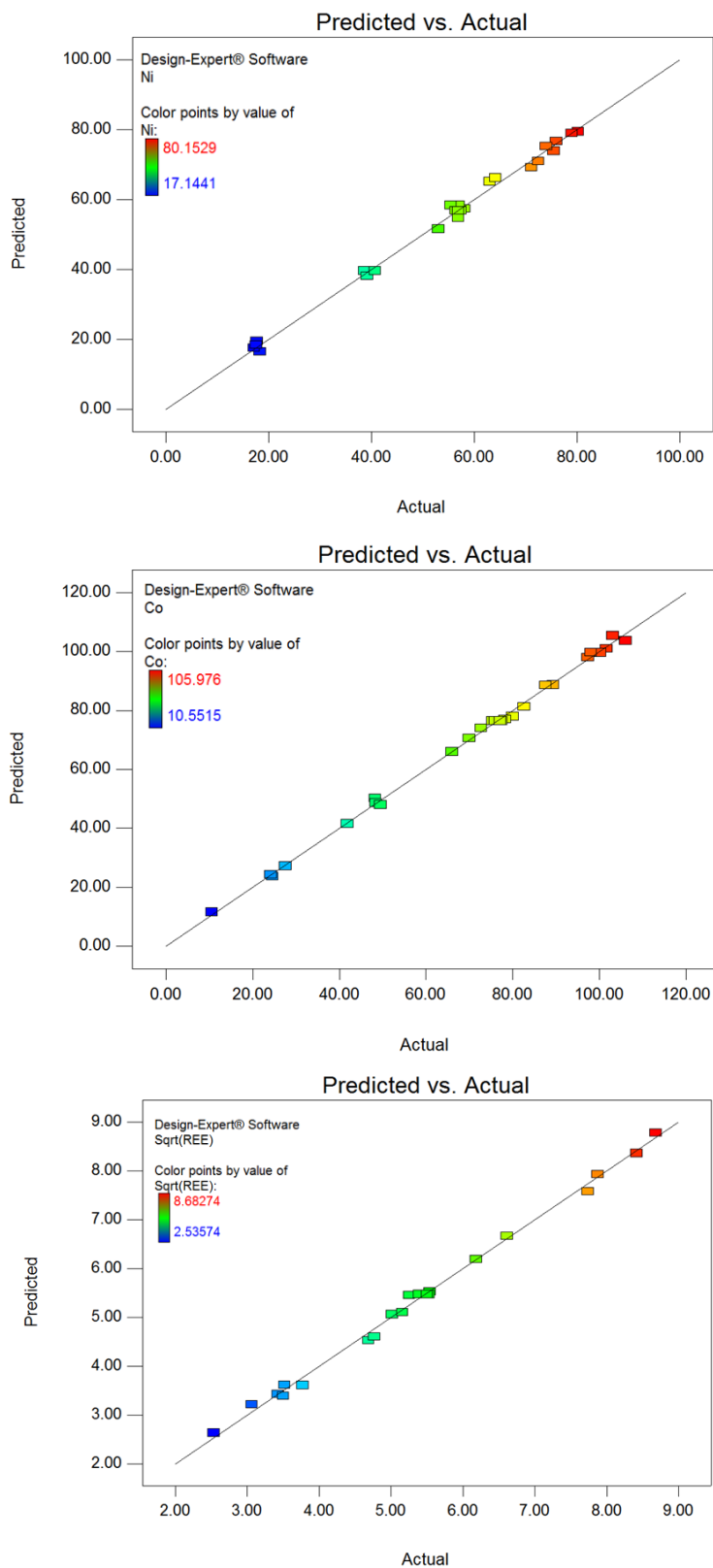


Figure 2.2 **Graphs of predicted versus observed values of Ni, Co, and REEs**

The analysis of variance and the diagnosis of nickel, cobalt and REEs, makes it possible to affirm the validity, the significance as well as the relevance of the numerical results of the mathematical model of the different responses.

2.3.5 Graphics models

During the 29 leaching tests, the leaching efficiency of nickel varied between 17.1% and 80.2%, that of cobalt between 17.6% and 100% and that of REEs between 6% and 75% (Figure 2.3, Tableau 2.4). Analysis of the graph of solubilization yields makes it possible to obtain the best solubilization conditions for metals while judging the impact of each factor (acid concentration, solids content, time, and temperature). The effect of each factor is measured by varying a given factor and holding all others fixed.

Therefore, it is possible to affirm that for Ni, the increase in the solids content leads to a decrease in solubilization. On the contrary, the increase in temperature, acid concentration and reaction time favor the increase in the solubilization of this metal. This interpretation could be set up by the data of the analysis of variance through the Équation 2.2 of the significant terms of nickel. A yield of more than 80% can be achieved for a temperature of 87°C, a duration of 90 min, a solid percentage lower than 12% and an acid concentration between 1.5 M and 2.5 M.

The acid concentration is the factor that most influences the efficiency of Co leaching, its increase has a positive influence on the efficiency. As for nickel, the increase in the solids content leads to a decrease in the solubilization of cobalt. Temperature and time have less influence (Équation 2.3). A yield of more than 90% can be achieved for a solid percentage of 10%, an acid concentration between 1.5 M and 2.5 M from the first 30 min of leaching with a temperature above 32°C.

The increase in solids content has a negative influence on all REEs. Time has no impact on REEs leaching efficiency. Time and temperature have inversely proportional effects (Équation 2.4). To obtain a yield of more than 80%, it would be necessary that the time be less than 48 min for a temperature higher than 77°C, or that the time be greater than 85 min for a temperature between 63 and 78°C, while fixing the solid percentage at 10% and the acid concentration at about 2 M.

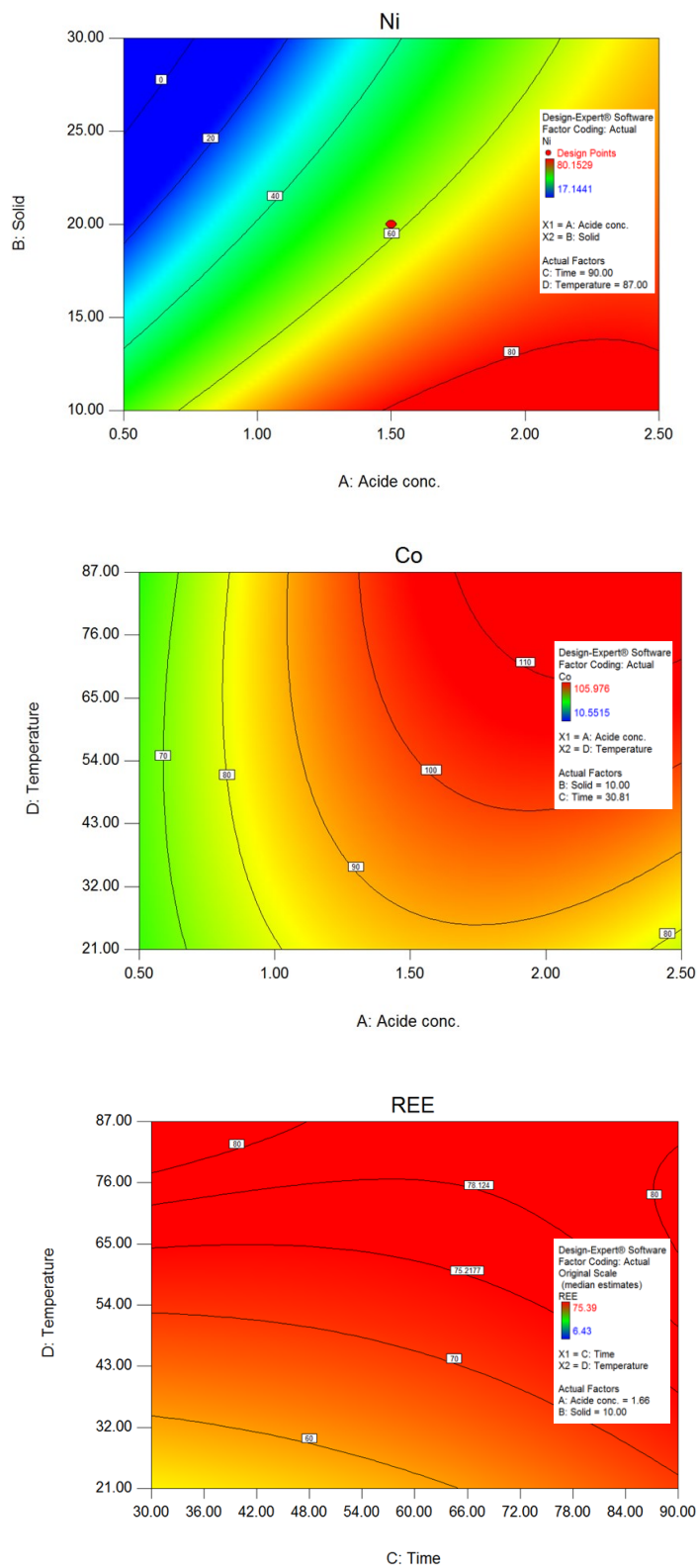


Figure 2.3 Ni, Co, and REEs leaching iso-efficiency graph.

At the end of the analysis of the responses, it appears that the factors that most influence the leaching efficiency of nickel, cobalt and rare earth elements are the acid concentration and the solids content. While increasing the acid concentration has a positive impact, increasing the solids percentage has a negative impact. Concretely, this means that a high yield is achieved if a small amount of battery powder is leached with an acidic leaching solution of high molar concentration. However, these two factors have a weaker impact on the solubilization of REEs. A high temperature allows a very good dissolution of base metals, while it is not favorable to that of REEs. The time factor because of its non-significance for all the mathematical models, its variation does not play an important role in the leaching of the elements of interest. This work allows once again to highlight the low solubility of rare earth sulfates at relatively high temperatures. The work by Li et al. [28] shows that the solubility of $\text{REE}_2(\text{SO}_4)_3$ decreases with increasing temperature while, the solubilities of NiSO_4 and CoSO_4 are quite high at room temperature and generally increase with increasing temperature up to 100°C . Furthermore, based on these different solubility characteristics; higher H_2SO_4 concentrations and lower liquid to solid ratios must be considered a good leaching efficiency of REEs. In his study on the solubility of light rare earth element sulfates La, Ce, Pr, Nd (LREE), Chen et al. [29] demonstrates that in addition to temperature, Fe concentration has a negative effect on the solubility of rare earth sulfates. However, the degree of influence of temperature on the solubility of LREE sulfates varies with the LREE species.

On the one hand, the leaching efficiency of REEs is strongly dependent on the increase in acid concentration and the decrease in temperature, which had been reported by Yang et al. [31]. On the other hand, the leaching of Ni and Co is strongly dependent on the increase in acid concentration and the rise in temperature.

Innocenzi and Vegliò [17] established a 2^3 factorial design and 3 replicates of the central point. Testing between 2 M and 4 M H_2SO_4 concentration, 40°C and 80°C , with a solid content of 150 g/L. They were also able to realize that the leaching efficiency of REEs increases with decreasing temperature while the efficiency of Ni and Co is strongly dependent on increasing temperature. The acid concentration had no impact on the solubilization of metals in their data range.

2.3.6 Determination of the optimal leaching conditions

The purpose of optimization is to set beforehand solubilization objectives for each response; then to define the minimum or maximum limits to highlight an operability zone; and ultimately to define a prediction point and predicted responses with confidence intervals based on our objectives. Confirmatory tests will be necessary to validate the results predicted by the models. A rationalistic optimization must allow to obtain satisfactory leaching yields considering the costs and respecting the environment. To do this, the following objectives have been set:

- Obtain the best efficiency for each of the metals of interest;
- Minimize operating costs and wastewater production by treating as much battery powder as possible with a low acid concentration at low temperature.

These objectives were translated into criteria submitted to the software.

The optimization made according to these criteria made it possible to generate 54 solutions with desirability values ranging from 0.576 to 0.792. The desirability reflects the reliability of the prediction point, the closer it is to 1 and the greater the reliability. The chosen prediction point is the one that meets the optimization objectives with good desirability. The optimum conditions for leaching nickel, cobalt and rare earth elements from Ni-MH battery waste are an H_2SO_4 concentration of 1.81 M, a solids content of 100 g/L, a temperature of 62°C and a reaction time of 90 min. The predicted yields are 82.6% Ni, 100% Co and 80.5% REEs with a desirability of 0.789. For functionality concerns of laboratory manipulations, the conditions were set at 2 M H_2SO_4 , 100 g solid/L, $T = 60^\circ\text{C}$ for 90 min and the predicted efficiencies are 83% Ni, 100% Co and 79.8% REEs with a desirability of 0.787. Confirmation tests were carried out to validate the solution chosen following the optimization. [Tableau 2.9](#) recalls the prediction point, the expected responses, and the associated interval estimates, calculated according to the prediction equation which is indicated in the analysis of variance section.

Tableau 2.9 Optimal point prediction confidence, prediction, and tolerance Intervals (100 g solid/L, [H₂SO₄] = 2 M, T = 60°C and t = 90 min)

Elements	Prediction	95% CI		95% PI		99% TI		Experimental <i>n</i> = 7
		Low	High	Low	High	Low	High	
Ni	83.00	79.11	86.90	78.75	87.25	71.76	94.24	80.84
Co	110.55	107.26	113.84	106.96	114.24	101.04	120.07	98.88
REEs	79.78	73.03	86.83	72.55	87.34	61.88	99.95	69.80

The percent of confidence interval (CI) provides a range of likely values for the proportion of the population that is the margin of error. It helps to assess the practical significance of the results. This margin is usually reported by the 95% level for which we are 95% sure that the true value is within the margin of error of the value resulting from the analysis but does not mean that 95% of future observations will be within this interval. The margin of error only considers the error of the sample and relates to an average.

The percent of prediction interval (PI) is the range likely to contain a future individual observation from the predicted values considered in the model. The prediction interval is larger (a wider spread) than the confidence interval because there is more expected spread in the individual values than in the means [31].

The percent of tolerance interval (TI) encompasses sampling error and variance in the population. It makes it possible to estimate that 99% of the population have a 95% chance of being in the interval. Tolerance intervals therefore estimate the limits containing the average proportion of 99% of a population.

A total of seven trials were performed to validate the prediction point. The efficiencies obtained are also shown in [Tableau 2.9](#). The nickel solubilization efficiency is 80.8%, a value lower than that predicted and lying within the prediction interval; the answer is therefore valid. As for cobalt, the predicted value is 110%, however it is not possible to obtain more than 100% solubilization so it is considered equal to 100%. Following the validation tests, the cobalt is leached at 98.9%, this value is considered valid regarding the maximum efficiency (100%). Regarding the REEs, the yield of 69.8% does not correspond to the prediction and is not within the confidence interval, it is nevertheless validated by the tolerance interval.

Most of the works on non-selective leaching of metals and REEs in Ni-MH batteries with sulfuric acid as an agent establish 2 M as the optimum concentration [5,15,25,32]. Meshram et al. [32] and Pietrelli et al. [18]; which leach at the same conditions of acidic concentration and S:L ratio, with longer time (2 h), and temperatures of 75°C and 20°C, respectively; achieve more than 90% solubilization of Ni, Co with about 90% of REEs. Using a lower S:L ratio (5%, w:v), higher time and temperature (4 h and about 95°C); Bertuol et al. [19] and Zhang et al. [15] solubilize about 95% of the REEs.

At the end of validation step, the pH of the washing water was analyzed. The role of the washings was to clean the leaching residue of all the leached metals so as not to bias the metal balance. The importance is to ensure the acid quality of this water to manage its disposal and/or reuse. The analysis of the results of the pH of the washing waters shows that two washing stages can be enough to neutralize the acidity of the waters. The pH of the leachate varies between 0 and 1, that of the first wash is around 2. The second wash makes it possible to obtain pH values greater than 6. In view of their acidity, the wash waters will be reused in the leaching stages by recirculation of water in the rest of the process.

2.3.7 Leaching using water recirculation

After the analysis of the experimental design validation tests, the black mass powder suffered grinding to bring the particle size to a diameter $\leq 500 \mu\text{m}$ to improve the solubilization efficiency for the countercurrent leaching tests.

The metal mass balance established in Figure 2.4 shows that 100% of Co; 90-97% of Ni; and 63-69% of REEs are solubilized from the first leaching step. The integration of a second leaching step and different washing steps in the process allows to recover between 9 and 36% more REEs, thus, to solubilize up to 90% of REEs; thus, reducing the metal losses. From the first loop, it is possible to observe that nickel and cobalt are more than 90% solubilised in leach 1, whereas only 63% of the REEs are recovered. Leach 2 and the various washes, partly at room temperature, made it possible to recover an additional 36% of the REEs. This leachate mixture (Leachate 2, Wash 1 and 2) is then reused in the first leach of loop 2. The analysis of the residues of loop 1 shows that we have respectively 10%, 0% and 1% of Ni, Co and REEs of the input mass that could not be solubilised.

The increase of the cobalt content in the leachate 1 compared to the initial powder (Figure 2.4, loop 2-5) is explained by the fact that the leachate 2 of each previous loop used for the leachate

1 of the following loop ([Figure 2.1](#)) already contains a certain concentration of metallic elements, more particularly of cobalt.

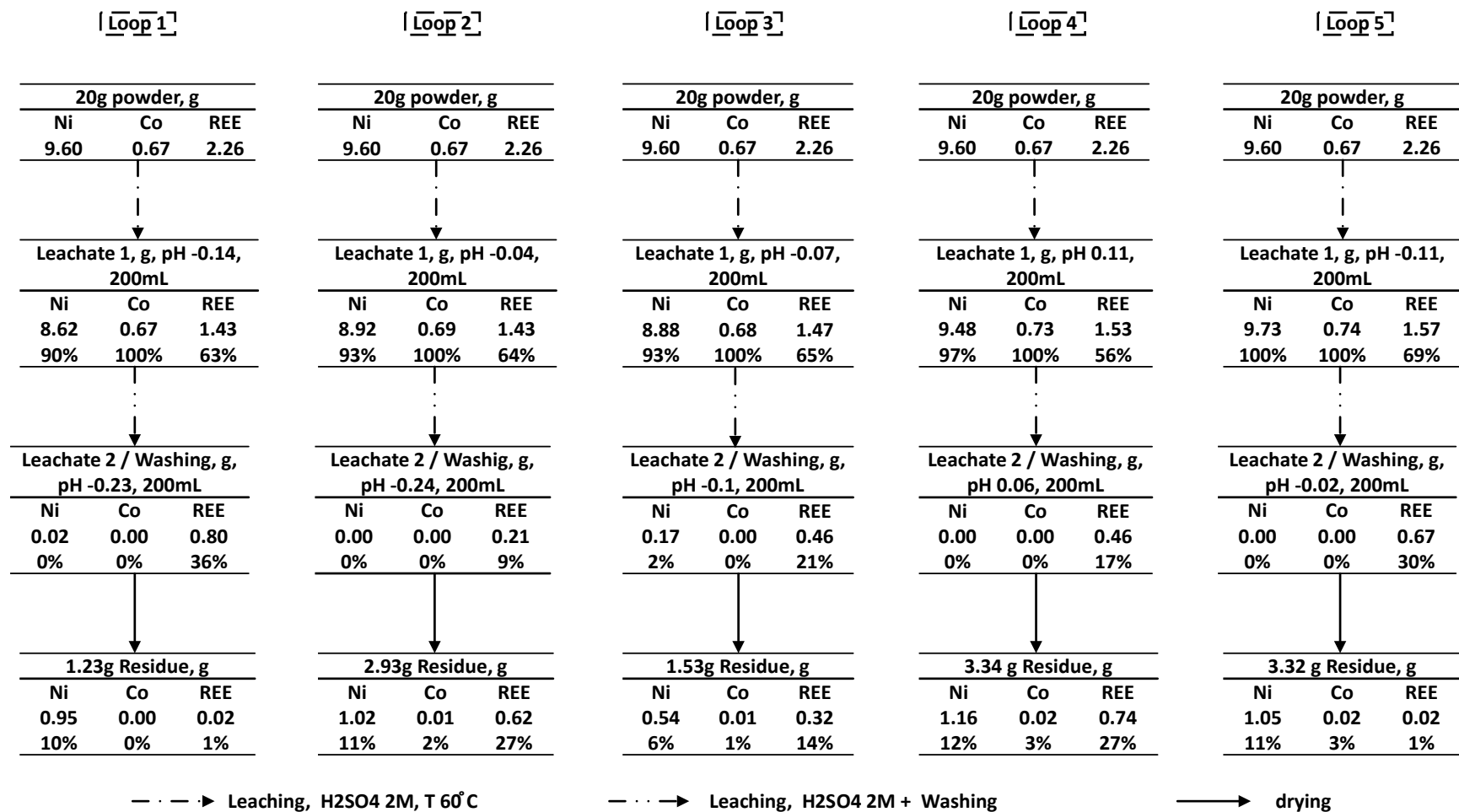


Figure 2.4 Metallic mass balance of the counter-current leaching process (100 g solid/L, [H₂SO₄] = 2 M, T = 60 °C and t = 90 min)

Looking more closely at the recirculation process implemented, the Ni, Co and REE contents obtained in the leachates and residues synthesized in [Tableau 2.10](#); it would even be possible to continue the countercurrent leaching beyond five loops. The leaching efficiencies (O/I) over all loops are 1 for Ni, Co and REEs, with average solubilization efficiencies of 96%, 100% and 89% respectively.

Tableau 2.10 Mass balance of Ni, Co and REEs for five loops in mode counter-current calculated for one kg of battery powder

	Input (g)	Output (g)		Solubilization (%)	O/I
		Leachates	Residues		
Ni	480	458.2	47.2	95.5	1.05
Co	33.5	35.1	0.60	104.8	1.07
REEs	113	100.3	17.2	88.8	1.04

A quantity of 20 g of battery powder were used for leaching from each loop ([Figure 2.4](#)). The mass balance (weight) shows that 85% to 94% of battery powder is leached from loop 1 to loop 3, while from loop 4 onwards the mass percentage leached stagnates at 83% with mass losses of about 2% over all the loops. This mass balance is still significantly higher than that of Bertuol et al. [19], which leaches only 66%.

In total, 1.54 tons of sulfuric acid were used with 13.7 tons of water to leach one ton of battery powder over the entire countercurrent leaching process. This allows to leach up to 456 kg of Ni on 482 kg, 33.5 kg of Co on 33.5 kg and 100 kg of REEs on 113 kg. It should be noted that of the 13.7 t of water used, 10 t are recovered at the end of the first leaching stage of each loop and then, after extraction of its Ni, Co and REE content, this water will be reused in the next stages of the process implemented.

In contrast, in a simple leaching process, 27.8 t of water with 2.2 t of acid per ton of battery powder would have been used to solubilize 390 kg of Ni, 33 kg of Co and only 79 kg of REEs.

2.4 Conclusion

Spent Ni-MH batteries have been deactivated with liquid nitrogen allowing safe opening. The battery powder represents 55% of the mass of these batteries. Analysis of the elemental composition showed that the abundant elements are nickel, lanthanum, cobalt, zinc, neodymium, samarium, and cerium. The optimization of the leaching conditions of Ni, Co and REEs by setting up an experimental plan made it possible to test the temperature ranges ranging from 21°C to 87°C with an S:L ratio (w:v) from 10% to 30% for a concentration of sulfuric acid varying between 0.5 M and 2.5 M for 30 to 90 min. A total of 29 tests were carried out to establish a response surface plan. It appears that the factors that most influence the leaching efficiency are the acid concentration, the solids concentration, and the temperature. Indeed, the solubilization efficiency of REEs is strongly dependent on the increase in the acid concentration and the drop in temperature, while the leaching efficiency of Ni and Co is strongly dependent on the increase in the acid concentration and temperature rise. Time has a negligible impact on the solubilization of elements. The optimal conditions defined are an H_2SO_4 concentration of 2.0 M, an S:L ratio (w:v) of 10%, a temperature of 60°C and a reaction time of 90 min. The expected solubilization yields were 83% Ni, 100% Co and 80% REEs with a desirability of 0.787. The validation tests made it possible to obtain solubilization yields of 81% Ni, 99% Co and 70% REE. Leaching with recirculation of effluents under optimal conditions made it possible to solubilize 100% of Co; 90% - 97% of Ni and 73% - 99% of REEs. Within the framework of the evolution of its research work, the next steps will be to proceed to the recovery of each element (Ni, Co and REEs) by means of precipitation and solvent extraction processes.

Funding

This work was supported by Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada:
[Grant Number RGPIN-2019-05767, 2019].

2.5 Bibliographie du premier article

- [1] Denkhaus E, Salnikow K. Nickel essentiality, toxicity, and carcinogenicity. *Critical Reviews in Oncology/Hematology* 2002;42:35–56. [https://doi.org/10.1016/S1040-8428\(01\)00214-1](https://doi.org/10.1016/S1040-8428(01)00214-1)
- [2] Masindi V, Muedi KL. Environmental contamination by heavy metals. In: *Heavy Metals*, Hosam El-Din M. Saleh and Refaat F. Aglan (Eds), Chapter 7, IntechOpen; 2018. <https://doi.org/10.5772/intechopen.76082>
- [3] Müller T, Friedrich B. Development of a recycling process for nickel-metal hydride batteries. *Journal of Power Sources* 2006;158:1498–1509. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.10.046>
- [4] Rodrigues LEOC, Mansur MB. Hydrometallurgical separation of rare earth elements, cobalt and nickel from spent nickel–metal–hydride batteries. *Journal of Power Sources* 2010;195:3735–3741. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.12.071>
- [5] Jha MK, Choubey PK, Dinkar OS, Panda R, Jyothi RK, Yoo K, Park I. Recovery of rare earth metals (REMs) from nickel metal hydride batteries of electric vehicles. *Minerals* 2022;12:34 (11 p.). <https://doi.org/10.3390/min12010034>
- [6] Lie J, Liu JC. Selective recovery of rare earth elements (REEs) from spent NiMH batteries by two-stage acid leaching. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2021;9(5):106084 (8 p.). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106084>
- [7] Ahn NK, Swain B, Shim HW, Kim DW. Recovery of rare earth oxide from waste NiMH batteries by simple wet chemical valorization process. *Metals*. 2019;9(11):1151 (13 p.). <https://doi.org/10.3390/met9111151>
- [8] Fortier N, Brainard L, Gambogi J, McCullough J. Draft critical mineral list—Summary of methodology and background information—U.S. Geological Survey technical input document in response to Secretarial Order No. 3359 (Open-File Report No. 2018–1021), USGS Numbered Series. U.S. Geological Survey, Reston, VA; 2018.
- [9] Bobb, S, Carrara S, Huisman J, Mathieux F, Pavel C. *Critical Raw Materials for Strategic Technologies and Sectors in the EU - A Foresight Study*; 2020. <https://doi.org/10.2873/58081>
- [10] Zhang J, Zhao B, Schreiner B. *Separation hydrometallurgy of rare earth elements*. Springer International Publishing, Cham, Switzerland; 2016, 259 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-28235-0>

- [11] Blazy P, Jdid EA. Métallurgie Extractive - Pyrométallurgie. Techniques de l'Ingénieur, Traité Matériaux Métalliques, Matériaux | Élaboration et Recyclage des Métaux; 1998, 34 p.
- [12] Sayilgan E, Kukrer T, Civelekoglu G, Ferella F, Akcil A, Veglio F, Kitis M. A review of technologies for the recovery of metals from spent alkaline and zinc-carbon batteries. Hydrometallurgy 2009;97:158–166. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.02.008>
- [13] Rizet L, Charpentier PE. Métallurgie extractive - Hydrométallurgie. Techniques de l'Ingénieur, Traité Matériaux Métalliques, Matériaux | Élaboration et Recyclage des Métaux; 2000, 18 p.
- [14] Pradhan S, Nayak R, Mishra S. A review on the recovery of metal values from spent nickel metal hydride and lithium-ion batteries. International Journal of Environmental Science and Technology 2021;19(10):4537-4554. <https://doi.org/10.1007/s13762-021-03356-5>
- [15] Zhang P, Yokoyama T, Itabashi O, Wakui Y, Suzuki TM, Inoue K. Recovery of metal values from spent nickel–metal hydride rechargeable batteries. Journal of Power Sources 1999;77:116–122. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(98\)00182-7](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(98)00182-7)
- [16] Zhang P, Yokoyama T, Itabashi O, Wakui Y, Suzuki TM, Inoue K. Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent nickel-metal hydride secondary batteries. Hydrometallurgy 1998;50:61–75. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(98\)00046-2](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(98)00046-2)
- [17] Innocenzi V, Vegliò F. Recovery of rare earths and base metals from spent nickel-metal hydride batteries by sequential sulphuric acid leaching and selective precipitations. Journal of Power Sources 2012;211:184–191. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.03.064>
- [18] Pietrelli L, Bellomo B, Fontana D, Montereali MR. Rare earths recovery from NiMH spent batteries. Hydrometallurgy 2002;66:135–139. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(02\)00107-X](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(02)00107-X)
- [19] Bertuol DA, Bernardes AM, Tenório JAS. Spent NiMH batteries—The role of selective precipitation in the recovery of valuable metals. Journal of Power Sources 2009;193:914–923. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.05.014>
- [20] CEAEQ. Détermination des métaux et du phosphore assimilables : Méthode par spectrométrie de masse à source ionisante au plasma d'argon. Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, Québec, QC, Canada; 2014.
- [21] Karmoker JR, Hasan I, Ahmed N, Saifuddin M, Reza MS. Development and optimization of acyclovir loaded mucoadhesive microspheres by Box – Behnken design. Dhaka University Journal of Pharmaceutical Sciences 2019;18:1–12. <https://doi.org/10.3329/dujps.v18i1.41421>

- [22] Aslan N, Cebeci Y. Application of Box–Behnken design and response surface methodology for modeling of some Turkish coals. *Fuel* 2007;86:90–97. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.06.010>
- [23] NIST/SEMATECH. e-handbook of statistical methods; 2003. <https://doi.org/10.18434/M32189>
- [24] Mantuano DP, Dorella G, Elias RCA, Mansur MB. Analysis of a hydrometallurgical route to recover base metals from spent rechargeable batteries by liquid–liquid extraction with Cyanex 272. *Journal of Power Sources* 2006;159:1510–1518. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.12.056>
- [25] Porvali A, Wilson BP, Lundström M. Lanthanide-alkali double sulfate precipitation from strong sulfuric acid NiMH battery waste leachate. *Waste Management* 2018;71:381–389. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.10.031>
- [26] IRDP. Erreur standard (ou erreur type) de la mesure. Institut de recherche et de documentation pédagogique; 2016. URL <https://www.irdp.ch/institut/erreur-standard-erreur-type-mesure-2096.html>
- [27] Arumbu P, Srinivasalu S. Sustainable model for high signal to noise ratio to measure underwater acoustic signal using acoustic Doppler velocimeter. *Computers & Electrical Engineering* 2018;68:262–270. <https://doi.org/10.1016/j.compeleceng.2018.03.034>
- [28] Li L, Xu S, Ju Z, Wu F. Recovery of Ni, Co and rare earths from spent Ni–metal hydride batteries and preparation of spherical Ni(OH)₂. *Hydrometallurgy* 2009;100:41–46. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.09.012>
- [29] Chen S, Zhao L, Wang M, Feng Z, Xia C, Xu Y, Huang X. Effects of iron and temperature on solubility of light rare earth sulfates in multicomponent system of Fe₂(SO₄)₃-H₃PO₄-H₂SO₄ synthetic solution. *Journal of Rare Earths* 2020;38:1243–1250. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2019.11.014>
- [30] Yang X, Zhang J, Fang X. Rare earth element recycling from waste nickel-metal hydride batteries. *Journal of Hazardous Materials* 2014;279:384–388. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.07.027>
- [31] Rajeswari B, Amirthagadeswaran KS. Study of machinability and parametric optimization of end milling on aluminium hybrid composites using multi-objective genetic algorithm. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering* 2018;40:377 (15 p.). <https://doi.org/10.1007/s40430-018-1293-3>

- [32] Meshram P, Pandey BD, Mankhand TR. Process optimization and kinetics for leaching of rare earth metals from the spent Ni-metal hydride batteries. *Waste Management* 2016;51:196–203. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.12.018>

3 DEUXIÈME ARTICLE

Mass balance and economic study of a treatment chain for nickel, cobalt and rare earth elements recovery from Ni-MH batteries

Bilan massique et étude économique d'une chaîne de traitement pour la récupération du nickel, du cobalt et des éléments de terres rares à partir de piles Ni-MH

Auteurs :

Aba Marie Anne-Antoine Otron^a, Lan-Huong Tran^b, Jean-François Blais^c.

^a Ph.D. Student, Institut National de la Recherche Scientifique (Centre Eau Terre Environnement), Université du Québec, 490 Rue de la Couronne, Québec, QC, Canada G1K 9A9, Phone: (418) 654-2677, Fax: (418) 654-2600, email: Aba_Marie.Otron@inrs.ca

^b Research Associate, Institut National de la Recherche Scientifique (Centre Eau Terre Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, QC, Canada, G1K 9A9, Phone: (418) 654-2550, Fax: (418) 654-2600, email: lan.huong.tran@inrs.ca

^c Professor, Institut National de la Recherche Scientifique (Centre Eau Terre Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, QC, Canada, G1K 9A9, Phone: (418) 654-2541, Fax: (418) 654-2600, email: blaisif@inrs.ca

Titre de la revue ou de l'ouvrage :

Environmental Technology

Date de publication : 02 août 2024

DOI : 10.1080/09593330.2024.2387374

Contribution des auteurs :

- Aba Marie Anne-Antoine Otron (Conceptualisation, Méthodologie, Expérience, Analyse formelle, Rédaction - ébauche originale)
- Lan Huong Tran (Rédaction - révision et édition)
- Jean-François Blais (Acquisition de financement, Administration du projet, Supervision, Rédaction - révision et édition)

Lien entre l'article ou les articles précédents et le suivant :

Le premier article (Chapitre 2) a permis de définir des conditions optimales de lixiviation des éléments de terres rares (ETR) mais aussi du nickel (Ni) et du cobalt (Co) contenus dans les piles Nickel-Métal Hydrure (Ni-MH). Ces conditions opératoires, validées par des tests en triplicata, ont été intégrées dans l'élaboration d'une filière technologique de récupération des métaux dans les déchets de piles Ni-MH présentée dans le deuxième article (Chapitre 3). Les résultats obtenus ont permis d'établir le bilan de masse et de vérifier la viabilité technico-économique de ce procédé.

Résumé

L'objectif de ce projet est de développer et d'évaluer la performance économique d'un processus complet de récupération du nickel, du cobalt et des terres rares (REE) à partir des déchets de piles nickel-hydrure métallique (Ni-MH). Les principaux éléments contenus dans la poudre de piles sont Ni (523 g/kg), La (58 g/kg), Co (39 g/kg), Zn (21 g/kg), Nd (19 g/kg), Sm (19 g/kg) et Ce (14 g/kg). La lixiviation des métaux a été réalisée avec de l'acide sulfurique 2 M, solubilisant 100% de Ni, 93% de Co et 94% d'ETR. Les terres rares ont été précipitées avec du NaOH, puis purifiées après une resolubilisation dans l'acide nitrique. L'extraction par solvant avec de l'acide phosphorique bis(2-éthylhexyle) (D2EHPA), suivie de l'acide phosphinique bis(2,4,4-triméthylpentyl) (Cyanex 272), a été utilisée pour séparer le nickel et le cobalt. À la fin du procédé, les ETR, le nickel et le cobalt ont été récupérés sous forme d'oxydes après une précipitation sous forme d'oxalates. Les oxydes de terres rares, de nickel et de cobalt obtenus ont respectivement des puretés de 97,6%, 97,2% et 93,2%. Une étude technico-économique a été réalisée à l'aide du logiciel SuperPro Designer. Dans ce scénario, la capacité de l'usine a été fixée à 1,0 t de poudre de piles usée par heure pour une période de fonctionnement de 8 h /j et 250 jours par an. L'investissement total a été estimé à 26,9 millions de dollars, avec une période de récupération de 1,58 an. Pour une durée de vie de 15 ans, la valeur actualisée nette de ce projet est estimée à 95,9 millions de dollars, avec un taux d'intérêt de 7 %. Le taux de rendement interne est estimé à 46,1 %, ce qui est considéré comme acceptable et économiquement viable.

Mots clés

Batterie; lixiviation; éléments de terre rares; nickel; cobalt.

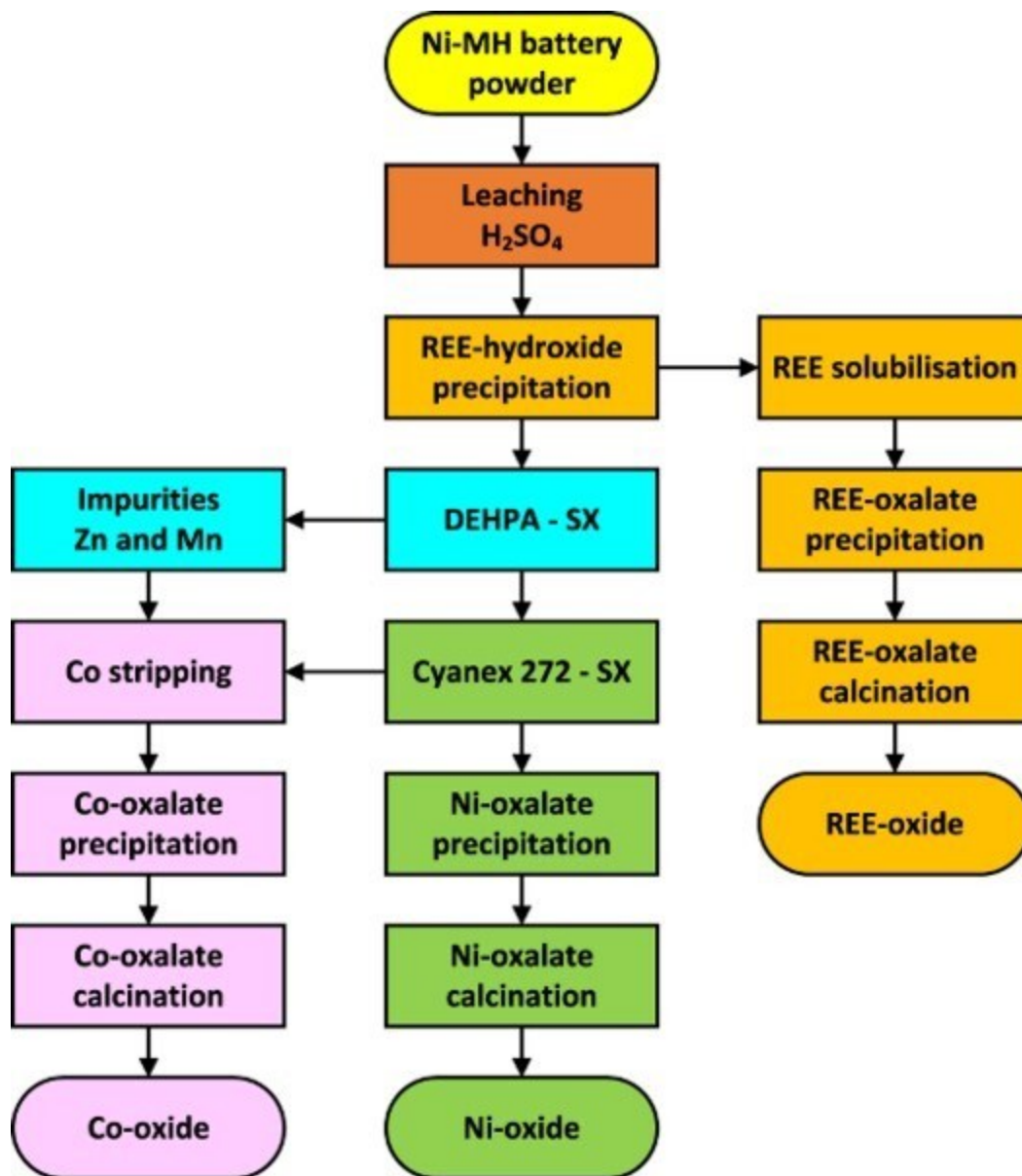
Abstract

The aim of this project is to develop and evaluate the economic performance of a complete process for recovering nickel, cobalt, and rare earths (REEs) from nickel metal hydride (Ni-MH) battery waste. The main elements contained in the battery powder are Ni (523 g/kg), La (58 g/kg), Co (39 g/kg), Zn (21 g/kg), Nd (19 g/kg), Sm (19 g/kg) and Ce (14 g/kg). Metal leaching was carried out with 2 M sulfuric acid, solubilizing 100% of Ni, 93% of Co and 94% of REEs. Rare earths were precipitated with NaOH, then purified after resolubilization in nitric acid. Solvent extraction with bis(2-ethylhexyl) phosphoric acid (D2EHPA) followed by bis(2,4,4-trimethylpentyl) phosphinic acid (Cyanex 272) was used to separate Ni and Co. At the end of the process, REEs, nickel, and cobalt were recovered as oxides after precipitation as oxalates. The REE, nickel and cobalt oxides obtained have purities of 97.6%, 97.2% and 93.2% respectively. A techno-economic study was carried out using SuperPro Designer software. In this scenario, plant capacity was set at 1.0 t of used battery powder per hour for an operating period of 8 h/d and 250 days per year. The total investment was estimated at \$26.9 million, with a payback period of 1.58 years. For a 15-year life, the net present value of this project is estimated at \$95.9 million, with an interest rate of 7%. The internal rate of return is estimated at 46.1%, which is considered acceptable and economically viable.

Keywords

Battery, leaching, rare earth, nickel, cobalt

Graphical Abstract



3.1 Introduction

The 21st century has seen the boom and exponential growth of battery-powered devices, particularly portable devices requiring constant power, such as rechargeable batteries. Nickel-metal hydride (Ni-MH) batteries are a type of rechargeable battery introduced to the market to replace nickel-cadmium (Ni-Cd) batteries, due to their environmentally friendly energy storage device [1-2]. The cathode is made of nickel hydroxide, while the anode is usually a hydrogen storage alloy composed of rare earths (REEs), nickel, cobalt, aluminum, and manganese [3-4]. At present, Ni-MH batteries are mainly used in the production of hybrid electric vehicles, but also in devices such as cameras, laptops, medical equipment, and countless other portable electronic devices [5]. Generally, Ni-MH batteries contain up to 60% Ni and 10% REE by weight (including La, Ce, Sm, Nd, Pr) [5-7]. However, after a lifespan of around two years, the used batteries contribute significantly to the increase in e-waste production [8]. This waste is a potential source of interesting metallic species as alternative resources of high-value metals.

Recycling enables the nickel, cobalt and REEs contained in Ni-MH battery waste to be recovered and reused. It begins with primary treatment to discharge the battery, followed by opening or crushing, depending on the scale of treatment (laboratory, pilot or industrial). The metals are then recovered by pyrometallurgical or hydrometallurgical processes [4,9]. Although considered harmful to the environment due to their emissions of noxious gases and slag, pyrometallurgical processes enable metals to be recovered by extraction techniques based on the use of high temperatures [9-10]. Among the range of pyrometallurgical processes developed, the molten slag extraction technique has demonstrated the most promising potential, due to its efficient recovery of REEs and nickel [5]. However, the purification and selective extraction of metals is generally achieved by hydrometallurgical processes [2].

Hydrometallurgical processing for recycling Ni-MH batteries encompasses a variety of techniques, including leaching, precipitation, solvent extraction (which also includes stripping and scrubbing), electrolysis and electroplating. [Tableau 3.1](#) summarizes some of the work carried out on the hydrometallurgical treatment of Ni-MH batteries. The main leaching agents are hydrochloric acid and sulfuric acid, with concentrations ranging from 1 to 3M [11-12]. After leaching, REEs are generally recovered by precipitation at a pH below 2 with the addition of NaOH [13-15]. The work of Zhang et al. [16] shows that REEs can also be precipitated as oxalates with oxalic acid preceded by a solvent extraction circuit with 25% D2EHPA in kerosene. Nickel and

cobalt are generally extracted from the filtrate by a solvent extraction process with D2EHPA, then separated by Cyanex-272 before being precipitated as oxalates by oxalic acid.

Some authors, such as Fernandes et al. [12] and Li et al. [15], use P204 instead of D2EHPA and Alamine 336 instead of Cyanex. Cobalt and nickel oxalates are precipitated with purities ranging from 93% to 99% and yields above 80% (Tableau 3.1). Lupi et al. [17] use electrodeposition to form a Ni-Co alloy from a sulfate leachate.

Most scientific research focuses on laboratory-scale hydrometallurgical processes and the technological challenge of finding efficient and cost-effective methods for metal leaching, separation, and recovery [18-19]. Assessing efficiency and cost-effectiveness requires a techno-economic study of the process developed. Various battery waste treatment parameters, including effluent management, are considered to carry out the assessment. Simulation software, such as SuperPro Designer, provides a good large-scale economic model [20-21].

Models developed using SuperPro Designer software can be used to estimate the total investment and operating costs of the process, using parameters obtained from laboratory tests and then adapted to industrial scale [20,22]. Several indicators are used to assess the economic benefits of a process, such as total capital investment (TCI) or CapEx, operating cost or OpEx, gross margin, return on investment (ROI), payback period, internal rate of return (IRR) and net present value (NPV) [23-25].

In this work, a complete treatment process for the recovery of nickel, cobalt, and REEs from used Ni-MH batteries on a laboratory scale was established from the outset. Subsequently, the information obtained in the laboratory was used as input data for the model. Finally, the techno-economic aspect of Ni-MH battery waste treatment was explored using SuperPro Designer v.12.0. The main objective of this study is to assess the economic viability of the nickel, cobalt, and REE recovery process. The model provides a preliminary estimate of TCI, operating expenses and NPV.

Tableau 3.1 Summary of some research works on recovery of Ni, Co, and ETR in spent Ni-MH battery

Leaching reagent	S/L ratio (% w/v)	Time (h)	T (°C)	Recovery technique	Recovery reagent	pH	Recovery (%)	O/A ratio	References
H ₂ SO ₄ 2 M	5	4	90	Precipitation (REEs)	NaOH 5 M	1.6	85-98		[14]
					KOH 5 M	7	36		
HCl 12 M	15	4	40	Solvent extraction (Fe, Zn)	TBP		99		[12]
				Solvent extraction (Co, Ni)	Alamine 336		93.6 - Co	1/1	
				Precipitation (Ni)	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	2	99.5		
				Solvent extraction (REEs)	PC88A	2	99.9	1/1	
				Precipitation (REEs)	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	0.5 - 1	99.5		
H ₂ SO ₄ 1 M	2.5	4	90	Precipitation (REEs)	NaOH 10 M	1.6	97		[13]
				Solvent extraction (impurities)	D2EHPA 0.7 M 1 step	2.3		1/3	
				Solvent extraction (Ni)	Cyanex 272 0.5 M 3 steps	4.7		1/3	
				Stripping (Co)	H ₂ SO ₄ 1 M				
H ₂ SO ₄ 2 M	5	4	95	Solvent extraction (REEs)	D2EHPA 25%	2.5	97	1/1	[16]
				Precipitation (REEs)	H ₂ C ₂ O ₄	2 - 3	99.5		
				Solvent extraction (Ni)	Cyanex 272 20% 3 steps	4.5		1/1.2	
				Precipitation (Ni)	H ₂ C ₂ O ₄	2 - 3	99		
				Stripping (Co)	H ₂ SO ₄ 0.5 M			20/1	
				Precipitation (Co)	H ₂ C ₂ O ₄	2.3	98		
H ₂ SO ₄ 3 M	13.33	4	95	Solvent extraction (impurities)	P ₂ O ₄ 20%	2.5		1/1	[15]
				Solvent extraction (REEs)	NaOH				
				Dissolution (REE)	HCl		97.8		
				Solvent extraction (Ni)	Cyanex 272 20% 3 steps	4.5	80		
				Stripping (Co)	H ₂ SO ₄ 1 M		98.1	1/1	

3.2 Materials and methods

3.2.1 Experimental study

Optimum leaching conditions were first determined by means of an experimental design [11]. Next, the conditions for metal recovery by solvent extraction, precipitation and calcination were determined by preliminary tests, followed by selection of the best parameters and, finally, validation of the chosen parameters in triplicate tests. It is important to note that all the experiments used to develop the general process for extracting REEs, nickel and cobalt from Ni-MH batteries were carried out in triplicate and in series on the same sample, from the first to the last stage of the process, to guarantee process reliability.

After characterization of the battery powder and non-selective leaching, the REEs were recovered by precipitation, then purified to increase purity. The filtrate then underwent a series of solvent extraction steps (D2EHPA, Cyanex 272, stripping, scrubbing) to separate nickel from cobalt, then precipitate each as oxalates and recover them as oxide after a calcination step.

Figure 3.1 shows the general process flow diagram used for the simulation. S1 to S6 represent solid flows; L1 to L8 liquid flows; O1 to O3 organic flows; F1 to F4 different effluents; RW1 and RW2 recirculated water and RO1 and RO2 recirculated organic fractions. Process inputs include the amount of Ni-MH battery waste powder, chemical reagents for leaching (H_2SO_4 , HNO_3), precipitation (NaOH , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$) and solvent extraction (D2EHPA, Cyanex 272, Tributylphosphate (TBP), Kerosene), as well as process water (PW1 to PW8). Results include final precipitation residue (P1), REE oxide (P2), nickel oxide (P3), cobalt oxide (P4), gypsum sludge (P5) and final effluent (P6). Processing steps include leaching, precipitation, washing, solubilization, solvent extraction with D2EHPA and Cyanex 272, scrubbing and stripping. The process flow diagram also includes effluent treatment steps using $\text{Ca}(\text{OH})_2$ for gypsum sludge precipitation.

A detailed process flow diagram is also available in the [Supplementary materials](#). These files also contain basic information on the operating parameters of the various treatment stages.

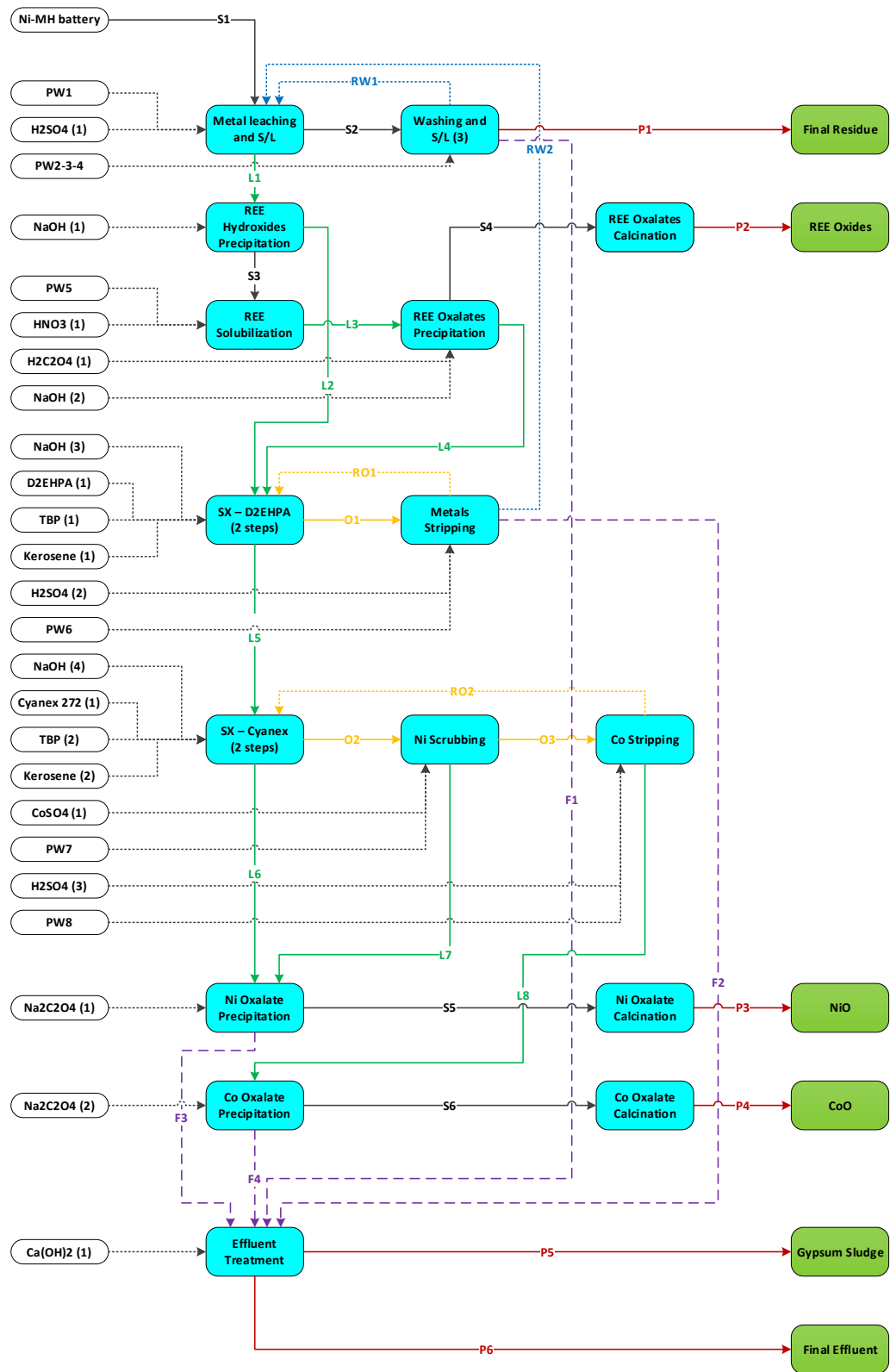


Figure 3.1 Flowsheet of the Ni-MH battery waste treatment scenario.

3.2.1.1 Battery characterization

Battery powder characterization involves a digestion step. This is carried out using the MA. 200 - Mét-P ass. 1.0 adapted from CEAEQ [26], where samples are dissolved by oxidation reactions using nitric acid and hydrochloric acid at 90°C. Dissolved metals were then determined by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES).

3.2.1.2 Non-selective leaching tests

Leaching tests were carried out over a period of 120 min with masses of 50 g of battery powder mixed with volumes of 500 mL of sulfuric acid solution (2 M). The leaching protocol used was that developed by Otron et al. [11] to determine the optimum operating conditions for leaching metals and REEs from Ni-MH battery waste. The protocol comprises two leaching stages, the first at a temperature of 60°C and the second at room temperature, plus two 5-minute water washing stages, again at room temperature, but this time with the volume of liquid reduced by half. Leaching takes place in a cylindrical stainless-steel reactor equipped with a propeller for agitation. The final leach residue is oven-dried at 60°C overnight, then digested for metal content analysis.

3.2.1.3 REE recovery

Recovery of REEs begins with their precipitation as hydroxides after leaching. The leachate, with an initial pH of 0.22, is maintained at a temperature of 60°C, and NaOH is gradually added until a pH of 1.26 is reached, equivalent to the addition of 70 g NaOH/L. This operation is carried out in a 1 L graduated beaker fitted with a bar magnet, all placed on a magnetized stirring plate heated to 200 rpm. The REE precipitate is then washed to remove residual leachate and baked at 60°C.

Several studies, including those by Porvali et al. [27], have shown that the precipitation of REE sulfates in hydroxide form also gives rise to the formation of alkali lanthanide double sulfate and not just REE sulfates. To obtain an oxide-concentrate of high REE purity, solubilization of the precipitate was necessary. This was carried out by dissolving in 2.5 M nitric acid for 90 min at room temperature, with an S/L ratio of 3.33%. After this step, the REEs were re-precipitated as oxalates under adiabatic conditions at pH 7.4 with 11 g/L oxalic acid and 114 g/L NaOH. The REE oxalate precipitate was washed, baked at 60°C and calcined at 850°C (based on studies by Ahn et al. [13] and Tanji et al. [28]) for 5 h to be recovered as rare earth oxide (REO). The rare earth oxides were digested to determine the content and purity of each product.

3.2.1.4 Ni recovery

Nickel recovery was carried out following the precipitation of REEs. The filtrate resulting from this precipitation undergoes a solvent extraction step with D2EHPA, the aim of which is to eliminate as many impurities as possible (Mn, Zn, etc.) before continuing its treatment. The organic phase consisted of 12% D2EHPA (Sigma Aldrich Company) and 5% TBP (97%, Sigma Aldrich, Canada) diluted in 83% kerosene (Recochem. Inc., Canada). Solvent extraction was carried out according to the following parameters: an O/A ratio of 1:1, a temperature between 50°C and 55°C and an extraction pH between 2.8 and 3.2. The pH was adjusted with 11 g/L NaOH. The first part was carried out in a 1 L beaker equipped with a magnetic bar and a pH meter placed on a heated stirring plate, where the aqueous phase was brought into contact with the organic phase at a speed rotation of 400 rpm for 20 min. The pH is adjusted during this phase. After extraction, a second step takes place in a separating funnel, where the two phases are separated. The impurities were transferred from the aqueous phase to the organic phase.

Cyanex 272 was used to separate cobalt and nickel from the aqueous phase resulting from D2EHPA solvent extraction. To prepare the organic solvent, 25% Cyanex 272 (Cytec Canada Inc.) and 5% TBP (97%, Sigma Aldrich, Canada) were dissolved in 70% kerosene (Recochem. Inc., Canada). The extraction tests were carried out in two stages at a pH of 5.3 to 5.8, an O/A ratio of 1:1 and a temperature of 50 to 55°C. During extraction, the pH was adjusted with NaOH (11 g/L). The nickel in the aqueous phase at the end of extraction underwent a precipitation step with sodium oxalate to precipitate in the form of nickel oxalates. The experimental equipment used for solvent extraction with D2EHPA was the same for all extraction, scrubbing, and stripping tests.

Nickel is precipitated by adding 202 g/L of sodium oxalate to the aqueous phase, which is heated to 50°C and allowed to reach a pH between 4.98 and 5.38 for 25 min. The precipitate was then washed, cooked at 60°C and calcined at 750°C for 5 h to be recovered as nickel oxide. Nickel oxide (NiO) was collected for digestion to determine the content and purity of each product.

3.2.1.5 Co recovery

Scrubbing was integrated into this step of the process to separate the residual nickel which had been co-extracted with the cobalt in the organic phase of the Cyanex 272 solvent extraction. This involved preparing a concentrated solution of cobalt at 30 g/L, which was intensely mixed with the organic phase. This scrubbing solution consisted of CoSO₄ (MAT Laboratory, Canada) dissolved

in demineralized water whose pH was adjusted to 1.7 by adding a solution of H_2SO_4 (18M, 95-98%, Fisherbrand). At the end of the scrubbing step, the sites in the organic phase occupied by nickel and other impurities, having the same chemical behavior as cobalt, were replaced by the cobalt contained in the metallic cobalt solution.

The organic phase having been purified of its nickel content, underwent two stripping steps to extract all the metals. Each step was carried out with a 1.5 M solution of H_2SO_4 , O/A ratio 2:1, for 20 min at 50°C. The stripped solution (metal-rich acidic solution obtained after the extraction process) was precipitated with oxalic acid to recover the cobalt as oxalate.

Cobalt precipitation was carried out by adding 1.65 g/L of oxalic acid and 12 g/L of NaOH, at 50°C until a pH between 2.47 and 2.55 was reached, for 25 min. The precipitate was then washed, dried at 60°C, and calcined at 750°C for 5 h to be recovered as cobalt oxide (CoO). This was taken for digestion to determine the content and purity of each product.

3.2.1.6 Effluent purification

The organic solvent from the D2EHPA extraction, loaded with metals, undergoes a purification step. This is a two-stage stripping operation in the presence of 1.5 M H_2SO_4 with an O/A ratio of 2:1 for 20 min at 50°C. The purpose of this action is not only to regenerate the solvent, but also to extract the metals in the stripped solution, so that they can be reintegrated into the circuit.

3.2.1.7 Analytical techniques

Samples from the leaching and precipitation tests were filtered using a Fisherbrand G6 vacuum filtration system with a porosity of 1.6 μm . The solutions resulting from the digestion of battery powder and solid fractions, leaching tests, precipitation filtrates and aqueous phases from extraction tests (D2EHPA, Cyanex 272, scrubbing and stripping) were diluted in 5% nitric acid and analyzed to determine their metal content. The analysis was carried out by inductively coupled plasma optical emission spectrophotometry (ICP-OES, model Vista-Ax CCO, Varian, Palo Alto, CA, USA). The pH of the solutions was measured using an AR-25 type pH meter, Fisher Scientific, Accumet Research, dual channel pH/Ion Meter calibrated using certified buffer solutions (pH = 2, 4, 7 and 10).

3.2.2 Process modeling and economic study

SuperPro Designer v.12.0 was used to assess the economic viability of recovering metals from Ni-MH batteries. The techno-economic framework is defined by a set of operational and economic parameters. The key parameters to be defined include fundamental financial parameters, basic operational parameters, capitalisation parameters, direct plant expenditure, technical parameters, and indirect plant expenditure.

Capital costs include the costs associated with land acquisition, construction, and equipment acquisition. The values of the variables used to calculate total capital investment (TCI) are detailed in [Tableau 3.2](#). The multiplicative factors used to evaluate investment costs are based on the data used by Andrianandraina et al [\[29\]](#). Total capital investment is divided into three categories: Direct fixed capital costs (DFC), working capital (WOC) and start-up costs (STC).

Direct fixed capital costs (DFC) are calculated by adding together the total cost of the installation (TPC) and contractors' fees and contingencies (CFC). The total installation cost (TPC) is obtained by adding together the total direct installation cost (TPDC) and the total indirect installation cost (TPIC). TPDC includes the equipment purchase cost (EPC) and additional expenses such as installation, building construction, piping, electrical instrumentation, site improvements, and support facilities. The TPIC also includes engineering and construction costs, which are determined based on a percentage of the TPDC.

The WOC corresponds to the funds allocated to the commissioning of the plant, while the STC covers the expenses associated with the transition from the construction phase to the operating phase. For the purposes of this analysis, the construction period has been set at 30 months, with a further four months planned for start-up activities.

For a complete overview, [Tableau 3.3](#) details the plant's characteristics and financial parameters, while [Tableau 3.4](#) presents the main operational parameters. In this model, we have sketched out a scenario in which the operational life of the plant is 15 years, running 2,000 hours per year (equivalent to 8 hours per day over 250 days per year), with the capacity to process 1 t of Ni-MH battery waste powder per hour. Financing terms include a 10-year loan at 9% interest, with WOC financed over 6 years at 12% interest. Depreciation of assets is calculated on a straight-line basis over 10 years. The residual value at the end of the depreciation period is estimated at 5% of DFC. The financial parameters used to assess costs are largely based on those used by Andrianandraina et al [\[29\]](#).

Operating expenses are made up of three components: (1) raw materials, (2) utilities - which cover labour per unit and electricity - and (3) miscellaneous expenses. The latter includes waste management costs, equipment maintenance (which represents 10% of the EPC), insurance premiums, municipal taxes, plant overheads (derived from DFC) and expenses related to laboratory operations.

Tableau 3.2 Calculation of the investment cost associated with the recycling scenario for nickel-metal hydride (Ni-MH) batteries.

Items	Calculation basis	Cost (M\$) ¹
TPDC (Total plant direct cost)		
Equipment purchase cost (EPC)		3.921
Installation	37.5% of EPC	1.473
Piping	35% of EPC	1.372
Instrumentation	40% of EPC	1.569
Insulation	3% of EPC	0.118
Electrical	10% of EPC	0.392
Buildings	45% of EPC	1.765
Auxiliary facilities	40% of EPC	1.569
<i>TPDC</i>		12.178
TPIC (Total plant indirect cost)		
Engineering	25% of TPDC	3.044
Construction	35% of TPDC	4.262
<i>TPIC</i>		7.307
TPC Total plant cost (TPDC + TPIC)		
<i>TPC</i>		19.485
CFC (Contractor's fee & contingency)		
Contractor's fee	5% of TPC	0.974
Contingency	10% of TPC	1.948
<i>CFC</i>		2.923
DFC (Direct fixed capital cost) (TPC + CFC)		
<i>DFC</i>		22.407
TCI (Total capital investment) (WOC + STC)		
WOC (Working capital)	Coverage of expenses for 30 days	3.392
STC (Start-up cost)	5% of DFC	1.120
<i>TCI</i>		26.920

¹ M\$: Millions dollars.

Tableau 3.3 Financial parameters used to assess the scenario for recovering metals from waste Ni-MH batteries.

Items	Values
Plant capacity (battery waste powder)	1,000 kg/h
Operating hours per day	8 h/d
Operating days per year	250 days/yr
Loan interest rate	9 %
Loan period	10 years
Working capital interest rate	12 %
Working capital period	6 years
Construction period	30 months
Start-up period	4 months
Inflation rate	4 %
Income tax	25 %
Depreciation period	10 years
Salvage value	5 % of DFC
Equipment maintenance cost	10 % of EPC
Insurance	0.5 % of DFC
Local taxes	1 % of DFC
Factory expense	2 % of DFC
Laboratory cost	15 % of total labor cost

Tableau 3.4 Key operational parameters employed in the techno-economic assessment of the Ni-MH battery waste treatment scenario.

Items	Values	Items	Values
Acid leaching		Cyanex 272 extraction	
Retention time	90 min	O/A ratio	1
Pulp density	10 % (w/v)	Organic solution	25 % (v/v) Cyanex 272
Temperature	60 °C		5 % (v/v) TBP
Working volume	80 %		70 % (v/v) kerosene
H ₂ SO ₄ concentration	200 g/L	Co scrubbing	
Energy consumption	0.5 kW/m ³	O/A ratio	10
Total volume	16.0 m ³	Scrubbing solution	30 g CoSO ₄ /L
Water washing		Co stripping	
Steps	3	O/A ratio	2
Retention time	2 min	Stripping solution	150 g H ₂ SO ₄ /L
Pulp density	10 % (w/v)	Precipitation and solubilization steps	
Temperature	20 °C	Retention time	15 min
Working volume	80 %	Temperature	20 °C
Energy consumption	0.5 kW/m ³	Reagents	
Total volume	3 x 120 L	REE hydroxides prec.	60.0 g NaOH/L
Solvent extraction		REE nitrates solubilization	1.35 g HNO ₃ /g solids
General conditions		REE oxalates precipitation	86.2 g H ₂ C ₂ O ₄ /L
Extraction steps	2	Ni oxalate precipitation	102.5 g Na ₂ C ₂ O ₄ /L
Temperature	50 °C	Co oxalate precipitation	93.0 g Na ₂ C ₂ O ₄ /L
Mixing time	2 min	Effluent treatment	13.8
Settling time	10 min	Others	
Solvent loss per cycle	0.5 %	Calcination	
D2EHPA extraction		Temperature	750 °C
O/A ratio	1	Energy source	Natural gas
Organic solution	12 % (v/v) D2EHPA	Thickening	
	5 % (v/v) TBP	Volumetric loading rate	300 L/(m ² .h)
	83 % (v/v) kerosene	Solids conc. in sludge	300 g/L
Metals stripping		Rotary vacuum filtration	
O/A ratio	1	Filtrate flux	250 L/(m ² .h)
Stripping solution	150 g H ₂ SO ₄ /L	Water vol per cake vol	3
		Cake porosity	40 %

3.3 Results and discussion

3.3.1 Experimental study

3.3.1.1 Battery characterization

Tableau 3.5 shows the initial metal and rare-earth composition of Ni-MH battery powder. Measurements show a preponderance of Ni (523 g/kg), La (58 g/kg) and Co (39 g/kg), with values comparable to those in the literature Ni (264-548 g/kg), La (41-90 g/kg) and Co (31-61 g/kg) [11-12,27,30-31]. However, some studies, such as that by Tanji et al. [28], report La contents of up to 123 g/kg. It should be noted that a total REE content of 120 g/kg has been measured in battery powder.

Although the environmental problems associated with the use of cadmium in the manufacture of consumer batteries are well known, traces of this toxic metal are unfortunately found in the composition of Ni-MH batteries. In the present study, a cadmium content of 3.5 g/kg was measured, while values close to 12 g Cd/kg were found by Lie and Liu [31] and Tanji et al. [28].

Tableau 3.5 Elemental composition (kg/t) of the initial Ni-MH battery waste powder and final treatment products

Elements	Battery powder (S1)	REO (P2)	NiO (P3)	CoO (P4)
Ni	523.4 ± 25.3	<DL	674.11 ± 51.19	<DL
La	57.93 ± 1.77	178.55 ± 2.32	<DL	<DL
Co	38.52 ± 1.33	0.02 ± 0.01	<DL	656.29 ± 41.53
Zn	21.24 ± 0.90	0.07 ± 0.05	<DL	18.27 ± 3.19
K	19.74 ± 0.74	1.09 ± 0.6	1.09 ± 0.16	<DL
Nd	19.01 ± 0.86	68.3 ± 1.22	<DL	<DL
Sm	18.86 ± 0.80	85.36 ± 2.11	0.01 ± 0.01	0.01 ± 0.01
Ce	14.07 ± 0.47	85.83 ± 1.22	<DL	<DL
Mn	8.25 ± 0.25	<DL	0.03 ± 0.01	24.15 ± 4.82
Pr	7.50 ± 0.43	23.72 ± 0.15	<DL	<DL
Fe	5.63 ± 0.42	<DL	0.05 ± 0.06	<DL
Na	4.80 ± 0.81	2.55 ± 0.69	46.91 ± 46.05	0.07 ± 0.09
Al	3.86 ± 0.20	<DL	0.23 ± 0.09	<DL
Cd	3.54 ± 0.45	0.17 ± 0.09	0.03 ± 0.03	10.99 ± 2.42
Y	1.72 ± 0.07	3.08 ± 0.14	<DL	<DL
Mg	1.46 ± 0.07	<DL	0.18 ± 0.1	0.2 ± 0.16
As	1.30 ± 0.07	3.72 ± 0.08	0.03 ± 0.04	0.4 ± 0.57
Cu	0.95 ± 0.13	<DL	<DL	<DL
Ca	0.76 ± 0.05	0.83 ± 0.48	<DL	<DL
Yb	0.59 ± 0.03	0.57 ± 0.04	<DL	0.01 ± 0
Li	0.56 ± 0.03	0.23 ± 0.01	0.13 ± 0.03	<DL
Zr	0.34 ± 0.02	<DL	0.01 ± 0.01	<DL
Tb	0.30 ± 0.02	1.16 ± 0.04	<DL	<DL
Er	0.10 ± 0.01	0.18 ± 0.01	<DL	<DL
Sc	0.02 ± 0.00	0.049 ± 0.0018	<DL	0.01 ± 0
Ti	0.02 ± 0.00	0.16 ± 0.09	<DL	<DL
REE	120.1 ± 4.2	446.8 ± 6.85	0.02 ± 0.02	0.02 ± 0.01

<DL: under the detection limit.

3.3.1.2 Non selective leaching tests

Once the tests had been carried out and the contents determined by ICP-OES analysis, the leaching yields were calculated, and the mass balance of the metals established. The final residue obtained represents 6.4% of the initial weight of the treated powder, whereas a value of 6.7% was determined in the study by Bertuol et al. [14].

Figure 3.2 illustrates the proportions of Ni, Co and REE solubilized during the two successive leaching stages, followed by the two-water washing (rinsing) stages. Leach 1 dissolves 100% of Ni, 91.1% of Co and only 58.4% of REE. However, incorporating Leach 2 and rinsing at room temperature increases solubilization yields for REE by 36.2% and for Co by 2.3%. The work of Li et al. [15] and Otron et al. [11] had already highlighted the greater solubility of REEs at room temperature.

The results obtained are comparable to those of Zhang et al. [16], who obtained solubilization yields of 97% Ni, 100% Co, 96% REEs, and slightly higher than those of Bertuol et al. [14] (83% Ni, 92% Co, 82% REEs). It should be noted that in both studies the same concentration of sulfuric acid (2 M) was used, with a lower S/L ratio (5%) and a higher temperature (90-95°C).

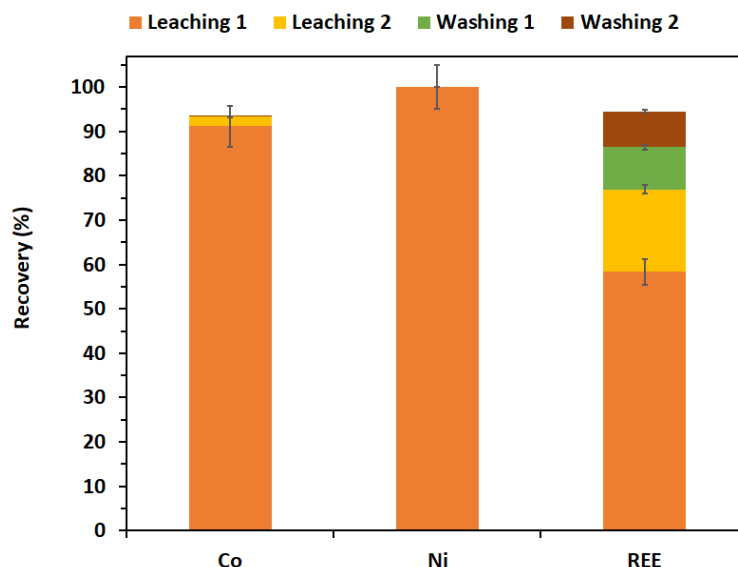


Figure 3.2 Cobalt, nickel and REE solubilization balance at each stage of the sulfuric acid leaching process. Leaching conditions: $[H_2SO_4] = 2\text{ M}$, $t = 120\text{ min}$, $S/L = 10\%$, $T_1 = 60^\circ\text{C}$, $T_2 = 20^\circ\text{C}$. Water-washing conditions: $t = 5\text{ min}$, $T = 20^\circ\text{C}$.

In their work on metal recycling of Ni-MH batteries, Pietrelli et al. [32] obtained comparable yields for Ni (98%) and REEs (93%), but slightly lower yields (77%) for Co, using the same S/L ratio (10%), the same sulfuric acid concentration (2 M) and at room temperature.

As part of the process scale-up, it is planned to use rinsing and leaching water in countercurrent mode. This practice considerably reduces the volume of process water required and the consumption of chemicals [33-34]. As a result, only leachate 1 will be routed to the treatment stages for metal recovery.

3.3.1.3 Recovery of REEs, Ni and Co

The metal and REE composition of the initial powder, and the three oxide products (REEs, Ni, Co) resulting from the process are given in [Tableau 3.5](#). The concentrations of metals and REE in some of the major aqueous solutions produced during leachate treatment are shown in [Tableau 3.6](#). The codes used in these tables (S1, P2, P3, P4, L1, L2, F2, L6 and L8) correspond to the annotations found in the process diagram shown in [Figure 3.1](#).

Tableau 3.6 Elemental composition (mg/L) of different aqueous fractions during the treatment of Ni-MH battery waste powder

Elements	Acidic leachate		Filtrate after REE precipitation	Stripped D2EHPA solution	Aq. fraction of Cyanex extraction	Stripped Cyanex 272 solution
	(L1)	(%) ¹	(L2)	(F2)	(L6)	(L8)
Ni	53,320 ± 500	>100	54,407 ± 501	4.45 ± 1.31	49,780 ± 290	<DL
La	3,079 ± 46	53.2	24.8 ± 3.0	5.31 ± 2.82	1.20 ± 0.08	17.6 ± 1.5
Co	3,510 ± 18	91.1	3,581 ± 31	3.69 ± 1.60	32.7 ± 11.0	7,418 ± 735
Zn	2,284 ± 16	>100	2,369 ± 23	1,806 ± 89	1.65 ± 0.84	315 ± 89
K	1,512 ± 18	76.6	1,226 ± 31	9.88 ± 0.24	1,179 ± 35	<DL
Nd	1,167 ± 15	61.4	8.94 ± 0.95	6.23 ± 1.91	0.46 ± 0.41	2.50 ± 0.74
Sm	1,417 ± 16	75.1	27.7 ± 1.1	28.3 ± 2.3	3.89 ± 0.65	2.70 ± 1.77
Ce	683 ± 7	48.5	5.39 ± 0.26	1.85 ± 0.67	2.76 ± 1.09	1.80 ± 0.87
Mn	851 ± 9	>100	867 ± 7	61.8 ± 4.0	3.76 ± 1.64	750 ± 62
Pr	410 ± 7	54.7	1.19 ± 0.59	<DL	5.32 ± 0.48	<DL
Fe	3,276 ± 477	>100	3,348 ± 450	689 ± 95	39.1 ± 16.1	1,500 ± 61
Al	568 ± 4	>100	579 ± 5	64.5 ± 12.3	80.5 ± 17.7	153 ± 53
Cd	345 ± 4	97.5	345 ± 4	6.31 ± 2.44	3.77 ± 1.09	192 ± 55
Y	173 ± 1	>100	120 ± 3	134 ± 1	0.55 ± 0.05	0.30 ± 0.04
Mg	150 ± 3	>100	167 ± 2	6.37 ± 1.22	12.4 ± 1.2	28.0 ± 10.2
As	70.5 ± 1.5	54.2	2.86 ± 2.41	1.99 ± 1.54	2.39 ± 2.60	0.69 ± 0.03
Cu	2.14 ± 0.48	2.3	0.93 ± 0.50	0.50 ± 0.30	0.17 ± 0.06	0.15 ± 0.03
Ca	54.1 ± 0.8	71.2	3.81 ± 0.92	1.75 ± 0.08	2.13 ± 0.47	2.62 ± 0.28
Yb	60.2 ± 0.3	>100	50.1 ± 0.4	44.5 ± 1.5	0.02 ± 0.01	0.08 ± 0.01
Li	65.9 ± 0.5	>100	67.8 ± 0.8	1.60 ± 0.12	55.9 ± 0.0	<DL
Zr	33.6 ± 0.2	98.9	33.6 ± 0.2	1.37 ± 0.15	2.28 ± 0.28	0.07 ± 0.09
Tb	11.3 ± 0.2	37.7	0.35 ± 0.21	0.40 ± 0.24	1.20 ± 0.84	0.33 ± 0.11
Er	11.5 ± 0.2	>100	8.38 ± 0.22	10.5 ± 0.2	0.40 ± 0.11	0.97 ± 0.09
Sc	0.66 ± 0.01	33.3	0.26 ± 0.12	2.45 ± 1.13	0.21 ± 0.11	<DL
Ti	4.55 ± 0.13	>100	4.82 ± 0.06	0.19 ± 0.07	0.74 ± 0.02	0.32 ± 0.03
REE	7,012 ± 90	58.4	247 ± 2	234 ± 5	16.0 ± 1.6	26.3 ± 2.6

¹ Values indicate solubilization yields.

<DL : under the detection limit.

3.3.1.3.1 Rare earth elements

The first leaching step resulted in the solubilization of 100% Ni, 91.1% Co and 58.4% REE, i.e. 53,320 mg Ni/L, 3,510 mg Co/L and 7,012 mg REE/L, respectively ([Tableau 3.6](#)). To this solution, 70 g/L NaOH was added for selective REE precipitation at 60°C at pH 1.26. At the end of this step, ICP-OES analysis of the filtrate shows that it contains 247 mg REE/L, while Co and Ni have not precipitated. The selective precipitation efficiency of the REEs is therefore 96.5%. These precipitation results are equivalent to those obtained by Ahn et al. [13] and Bertuol et al. [14] using 5 M and 10 M NaOH at pH 1.6, respectively. According to the elemental speciation diagram of La, Ce and Nd as a function of pH extracted from the work of Bertuol et al. [14], it is evident that REEs, if not the most abundant, precipitate at pH around or above 7 in HNO₃, HCl and *aqua regia* systems. This would suggest that sulfuric acid reduces the solubility of REEs, allowing them to precipitate at pH levels around 1. Studies by Porvali et al. [27] show that REE precipitation from sulfated media is not only the result of increasing pH, but also depends on both Na⁺ and SO₄²⁻ concentrations, which have a major impact on efficiency as the initial state of the experiments can vary. This also implies that the precipitate is formed not only from REE sulfates but also from alkaline lanthanides, which could explain this average yield.

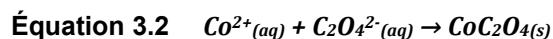
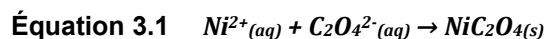
The REE precipitate was solubilized in nitric acid and reprecipitated as oxalate by the addition of oxalic acid (at pH 7). A 100% REE precipitation yield was measured in this step, with the final REO concentrate after calcination having a purity of 97.6%, compared to only 84% before the oxalate precipitation step. Fernandes et al. [12] precipitated REEs at pH 0.5 with ammonium oxalate and achieved a similar level of purity. The detailed composition of the REO concentrate (P2) is shown in [Tableau 3.5](#). The main impurities found in this REO concentrate are arsenic (3.72 kg/t) and sodium (2.55 kg/t).

3.3.1.3.2 Nickel

After REE precipitation, the filtrate (L2) still contains very high concentrations of recoverable Ni (54.4 g/L) and Co (3.5 g/L) ([Tableau 3.6](#)). This solution also contains high concentrations of certain undesirable metals such as Zn (2.37 g/L), Mn (0.87 g/L), Fe (3.35 g/L) and Al (0.58 g/L). These metals were largely removed by solvent extraction with D2EHPA as suggested by Anh et al. [13] and Zhang et al. [16].

The precipitation reactions described in [Équation 3.1](#) and [Équation 3.2](#) and the calculated solubilities of nickel and cobalt oxalates ([Équation 3.3](#) and [Équation 3.4](#)) show that these elements with similar chemical properties tend to precipitate simultaneously [35]. Therefore, their chemical

properties preclude fractional precipitation in the presence of oxalic acid. The separation of cobalt from nickel in the aqueous phase resulting from extraction with D2EHPA is therefore necessary for further work.



Équation 3.3 $K_{sp} NiC_2O_4 = 4 \times 10^{-10}, S = (K_{sp})^{1/2} = 2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$

Équation 3.4 $K_{sp} CoC_2O_4 = 4 \times 10^{-10}, S = (K_{sp})^{1/2} = 3.15 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$

The separation of nickel and cobalt was carried out with Cyanex 272 as several studies have shown its higher selectivity over several other organophosphorus acids such as D2EHPA [30,31] PC-88A [32,33] and Cyanex [34,35] in sulfated media [16,36-38]. An amount of 11 g NaOH/L was gradually added to the organic/aqueous mixture to obtain the pH of the extraction range (5.3 - 5.8). The extraction was carried out in two stages with 99% extraction efficiency of Co in the organic phase and 5% co-extraction of Ni. Devi et al. [37] showed that it was also possible to separate Ni from Co using Cyanex 272 (Na-Cyanex) salts at a pH of 6.85 and an O/A ratio of 1:1.

The aqueous phase (L6) resulting from the Cyanex 272 treatment, containing 49.78 g Ni/L, was directly treated to precipitate 100% nickel as oxalate. After calcination, a nickel oxide concentrate (P3) with a purity of 97.2% was obtained. Sodium remains the only significant impurity in the nickel oxide with a content of 46.91 kg/t. As the precipitation of nickel was done with sodium oxalate, a higher purity of nickel can be achieved by increasing the washing (time and volume) of the nickel oxalate after precipitation. The detailed composition of the nickel oxide concentrate (P3) is shown in [Tableau 3.5](#).

3.3.1.3.3 Cobalt

The recovery of cobalt from the organic phase of solvent extraction with Cyanex 272 begins with a scrubbing phase with the addition of cobalt sulfate, followed by a stripping step with H₂SO₄ (1.5 M). Authors such as Devi et al. [37] and Zhang et al. [16] have also used scrubbing followed by

stripping to purify and recover Co from the organic phase. The resulting aqueous solution (L8), whose composition is shown in [Tableau 3.6](#), contains 7.42 g Co/L. After the oxalate precipitation and calcination steps, the resulting CoO concentrate (P4) has a purity of 93.2% ([Tableau 3.5](#)). The main impurities are Zn (3%), Mn (3%) and Cd (1%). These impurities can be removed upstream by improving the solvent extraction step of the D2EHPA.

3.3.2 Process modeling and economic study

3.3.2.1 Mass balance of the process

[Tableau 3.4](#) summarizes all the operational process parameters used for the techno-economic evaluation of the Ni-MH waste treatment scenario shown in [Figure 3.1](#). A mass balance has been calculated for all process steps described in this scenario. The calculation is based on a treatment of 1 t of Ni-MH battery waste powder per hour and the results are presented in [Tableau 3.7](#).

The treatment scenario produces (dry basis) 122 kg/h REE oxide (P2), 689 kg/h Ni oxide (P3) and 59.3 kg/h Co oxide (P4) with a production rate of 19.1 L/h, 176 L/h and 9.78 L/h respectively. The unleached solid residue (P1) is 81.6 kg/h with a solids content of 78%.

A production (wet basis) of gypsum sludge (904 kg/h with 78% total solids) and final effluents (23,600 kg/h) resulting from the treatment of effluents F1 (washing water from the leaching step), F2 (aqueous phase of D2EHPA extraction), F3 (filtrate of Ni oxalate precipitation) and F4 (filtrate of Co oxalate precipitation), the volume of which is estimated at 2,473 L/h, 3,176 L/h, 13,850 L/h and 1,518 L/h respectively.

Tableau 3.7 Mass balance of the solids of the Ni-MH battery waste treatment scenario

Solids/Products				Liquids/Effluents			
Code	Weight (kg/h)	Volume (L/h)	Dry weight (%)	Code	Weight (kg/h)	Volume (L/h)	Dry weight (%)
Solids				Liquids			
S1	1,000	148.9	100	L1	10,173	8,543	26.3
S2	10,173	8,543	26.3	L2	10,991	9,338	23.5
S3	174.8	62.85	85.7	L3	1,450	1,278	20.8
S4	360.9	225.6	71.9	L4	2,007	1,865	1.74
S5	158.8	575.5	82.4	L5	12,947	11,186	19.8
S6	136.2	50.93	85.2	L6	12,760	1,136	18.7
Products				L7	1,036	1,011	4.78
P1	81.6	44.3	78.4	L8	5,992	5,163	24.2
P2	122.3	19.12	100	Effluents			
P3	689.1	175.6	100	F1	2,464	2,473	0.13
P4	59.32	9.78	100	F2	3,359	3,176	14.6
P5	903.5	497.5	78.1	F3	15,168	13,850	15.3
P6	23,568	22,040	13.1	F4	1,772	1,518	24.5
Recycled organic fraction				Recycled effluents			
RO1	5,913	9,549	100	RW1	2,464	2,473	0.37
RO2	5,934	9,135	100	RW2	5,480	5,182	14.6

3.3.2.2 Economic analysis

Tableau 3.2 provides a comprehensive breakdown of the financial analysis for the entire treatment system. The assessment encompasses several key financial components (TPDC, TPIC, TPC, CFC, DFC, and TCI). The TPDC and the EPC reflect the expenses associated with procuring the necessary treatment machinery to execute the process. These figures are influenced by the specific industrial use-case and the geographic location of the facility. In this instance, the EPC is projected at \$3.921 million. It's important to note that the cost of equipment is subject to fluctuations due to market dynamics and inflationary pressures. Additionally, the choice of construction materials can impact the overall equipment expenses. With the EPC determined, it becomes feasible to calculate the costs contributing to the TPDC, TPIC, TPC, DFC, and TCI. The TCI estimation is influenced by a set of multipliers, known as "Lang factors", which differ significantly based on the processing plant type [39,40]. The capital cost is deduced by multiplying the EPC by a corresponding Lang factor, as indicated in Tableau 3.2. Among the variables, the

TPDC stands out as a pivotal factor in the capital investment calculation, with an estimated value of \$12.178 million.

The TPIC, which includes engineering expenses, plant capacity, and construction costs, is projected to be \$7.307 million. The TPC is the aggregate of direct and indirect costs, with an estimated value of \$19.485 million. The CFC is calculated to be \$2.923 million, derived by applying the relevant Lang factors to the TPC. With the TPC and CFC figures at hand, one can determine the DFC by summing these amounts. Consequently, the DFC is anticipated to be \$22.407 million.

To arrive at the TCI, one must sum the DFC with the expenditures for WOC and STC. WOC represents the short-term funding necessary to manage day-to-day operational expenses, including the costs of raw materials, utilities, and various sundry costs, typically required for a span of 1 to 2 months [25,41]. The initial calculation of working capital stands at \$3.392 million, which is about 15% of the fixed assets. It's important to note that working capital is not subject to depreciation as it does not undergo physical wear and tear. Regarding the start-up phase, a substantial financial outlay of \$1.120 million is essential for the plant's efficient commencement, representing roughly 5% of the DFC. With the figures for WOC and STC in hand, the TCI can be determined, which, for this scenario, is projected to be \$26.920 million.

Tableau 3.3 shows the basic operating parameters of the plant. The plant is designed to operate 250 days a year and process 1 t of Ni-MH battery waste powder per hour. Repayment of the loan is structured over a 10-year period, with an interest rate of 9% to ensure full amortisation. The expected inflation rate for capital expenditure is 4%. A tax rate of 25% on income has been used for this simulation.

Tableau 3.8 provides a calculated overview of annual operating expenses for the given scenario. Expenditure on raw materials is projected to be \$8.368 million per annum, representing 60.3% of total annual operating costs. In this analysis, labour costs are derived from the number of operators in the plant, with each member of staff allocated specific tasks on a time basis. Based on an hourly rate of \$69.0 and a total annual working time of 13,714 hours, labour costs amount to approximately \$0.946 million per annum, representing 6.82% of total annual operating costs.

Tableau 3.8 also describes the fixed production costs associated with the DFC and the EPC, which are not affected by the operating tempo or output level of the treatment plant. These fixed costs include expenses for insurance (0.5% of DFC), local taxes (1% of DFC), factory overhead (2% of DFC), and estimated salvage value (5% of DFC). They also include fixed costs for

equipment maintenance (10% of EPC) and laboratory operations (15% of total labor costs). The results here are to some extent consistent with those reported by Towler and Sinnott [39] and Andrianandraina et al. [29].

The costs associated with the plant are considerable, amounting to \$4.315 million, which represents 31.1% of the total yearly operational costs. These costs include maintenance of equipment, depreciation of fixed assets, and a range of other expenses, such as insurance, local property taxes, and miscellaneous general plant outlays, including R&D initiatives. A significant investment is required to get a factory up and running. This covers the installation of machinery, procurement of various materials, and covering operational costs prior to the generation of sales revenue. The costs related to the laboratory, as well as quality control and assurance, are calculated to be 2.95% of the total annual operating costs, equating to 15% of labor expenses.

The project's utility expenses include costs for cooling water, natural gas, and electricity. The energy consumption for initiating plant operations is forecasted to be 76,141 kWh annually, with an allocated budget of \$0.007 million per year. The expenditure for natural gas is projected at \$0.046 million annually. In summary, the plant requires a TCI of \$26.920 million and an annual operating cost of \$13.879 million to maintain functionality.

The plant's operating revenues are derived from the sale of three main products: nickel oxide concentrate with a purity of 97.2%, cobalt oxide concentrate with a purity of 93.2% and REO concentrate with a purity of 97.6%. [Tableau 3.9](#) details the production rates, individual revenues and total revenues generated by these products. Annual production is estimated at 1,378 t for nickel concentrate, 118.6 t for cobalt concentrate and 244.6 t for REO concentrate. These figures are consistent with recovery rates of 98.95% for nickel, 88.98% for cobalt and 85.13% for rare earth elements (REEs) as originally found in the Ni-MH battery powder. In terms of revenue, nickel oxide concentrate sales account for 79% of the total, while cobalt and REE concentrate sales each account for 10.5% of the plant's operating revenue.

Tableau 3.8 Outlines a projected breakdown of the yearly operational expenses for the Ni-MH battery waste treatment scenario.

Items	Unitary cost (\$/kg)	Quantity/year (t/yr)	Cost (M\$/yr)	Proportion (%)
Raw materials				
Ca(OH) ₂	0.15	580.0	0.089	0.64
CoSO ₄	48.97	60.0	2.938	21.17
H ₂ C ₂ O ₄	1.65	220.2	0.364	2.62
H ₂ SO ₄	0.21	4,714	0.981	7.07
HNO ₃	0.40	403.2	0.159	1.15
Kerosene	0.925	91.8	0.084	0.61
Na ₂ C ₂ O ₄	1.09	2,730	2.976	21.44
NaOH	0.35	1,699	0.586	4.22
TBP	7.00	6.0	0.042	0.30
D2EHPA	4.00	7.2	0.029	0.21
Cyanex 272	8.00	15.0	0.120	0.86
Water ¹	0.00	41,090	0.000	0.00
Total (raw materials)			8.368	60.29
Labor ²	69.0 \$/h	13,710 h/yr	0.946	6.82
Facilities ³	-	-	4.315	31.09
Laboratory	-	-	0.142	1.02
Waste disposal				0.00
Gypsum sludge	30 \$/t	t/yr	0.054	0.39
Utilities				0.00
Electricity	0.10 \$/kWh	76.140 MWh/yr	0.007	0.05
Cooling water	0.05 \$/t	3.596 t/yr	0.001	0.01
Natural gas	100 \$/t	460 t/yr	0.046	0.33
Total annual operating cost			13.880	100.0

¹ In the present scenario, 37.2% of the effluents generated across various processing stages are recycled. This equates to reusing 12,418 l/h of effluent, while 20,545 l/h of fresh process water is consumed.

² The effective hourly rate, factoring in direct time utilization at 70%, is calculated based on a \$30/h base rate. Additional considerations include a benefit factor of 40%, an operating supply factor of 10%, a supervision factor of 20%, and an administration factor of 60%. Taking all these factors into account, the comprehensive hourly rate is \$69.00.

³ Encompasses the upkeep of machinery, the reduction in value of the fixed capital over time, and a variety of other costs including insurance, local property taxes, and sundry factory-related overhead expenses.

Tableau 3.9 Income generated from the operation of the Ni-MH battery waste treatment scenario.

Products	Production (t/yr)	Purity (%)	Unit revenue ¹ (\$/kg)	Revenues (M\$/yr)
Nickel oxide concentrate	1,378	97.2	19.31	26.620
Cobalt oxide concentrate	118.6	93.2	29.91	3.548
REE oxides concentrate	244.6	97.6	14.43	3.529
Total				33.690

¹ Unit revenues are based on the values of the following pure products: 20.17 \$/kg NiO, 32.25 \$/kg CoO, 14.86 \$/kg REO.

Tableau 3.10 summarises the financial assessment of the scenario, incorporating the total capital investment (detailed in **Tableau 3.5**) and operating costs (described in **Tableau 3.8**). The cost estimates provided in **Tableau 3.10** suggest that the process of producing NiO (nickel oxide), CoO (cobalt oxide) and REO (rare earth oxides) from Ni-MH battery waste powder has the potential to be economically viable. The projected NPV is \$95.9 million, assuming an annual interest rate of 7%.

Tableau 3.10 Executive summary of techno-economic analysis of the Ni-MH battery waste treatment scenario

Items	Values	Units
Total capital investment (TCI)	26.92	M\$
Operating costs	13.88	M\$/yr
Total revenues	33.69	M\$/yr
Gross margin	58.81	%
Return on investment (ROI)	63.11	%
Payback time	1.58	Years
Internal rate of return (IRR)	46.08	%
Net present value (NPV) (at 7% Interest)	95.94	M\$

In the initial stages of plant design and development, the key financial measures to consider are gross margin, return on investment (ROI) and payback period [29,41]. ROI is a crucial indicator of the profitability of the investment, calculated as the annual net profit divided by the total investment. In this simulation, the gross margin is calculated at 58.8%. The results of the simulation show a profit margin of 63.1%, indicating the financial feasibility of the project.

Net present value (NPV) and internal rate of return (IRR) are also key indicators for assessing the financial merits of a project. In the case of a long-term project, it is essential to apply discounted cash flow analysis. NPV is calculated by looking at cash flows on an annual basis over the life of the project. For this 15-year project, the NPV is expected to be \$95.9 million, assuming an interest rate of 7%. The IRR is the discount rate at which the NPV equals zero. An IRR of 46.1% was estimated for this project, a figure considered both acceptable and indicative of a financially sound investment.

The payback period is the time required for an investor to recover his initial investment. For this project, payback is expected within 1.58 years. In relation to the total expected duration of the project, which is 15 years, including a 10-year amortisation phase, this payback period represents approximately 10% of the project's entire operational life.

3.3.3 Sensitivity analysis

Figure 3.1 illustrates the sensitivity of the financial viability of the Ni-MH battery metal recovery process, in particular its net present value (NPV) and internal rate of return (IRR), to changes in five key cost factors: electricity cost, nickel oxide price, cobalt oxide price, sodium oxalate price and labour cost. This analysis was conducted by assessing the impact of a change in these key operational and commercial variables with a $\pm 20\%$ spread [29].

The results indicate that variations in the costs of electricity, labour, sodium oxalate and cobalt oxide have a relatively minor effect on the profitability of the process. However, the financial success of the process is highly dependent on the price of nickel oxide. A $\pm 20\%$ change in the price of nickel oxide can vary the NPV from \$67.5 million (with a 20% decrease in price) to \$124.1 million (with a 20% increase in price), as shown in Figure 3.3a. Similarly, the IRR fluctuates between 36.6% and 54.7%, as shown in Figure 3.3b, with the same price variation for nickel oxide.

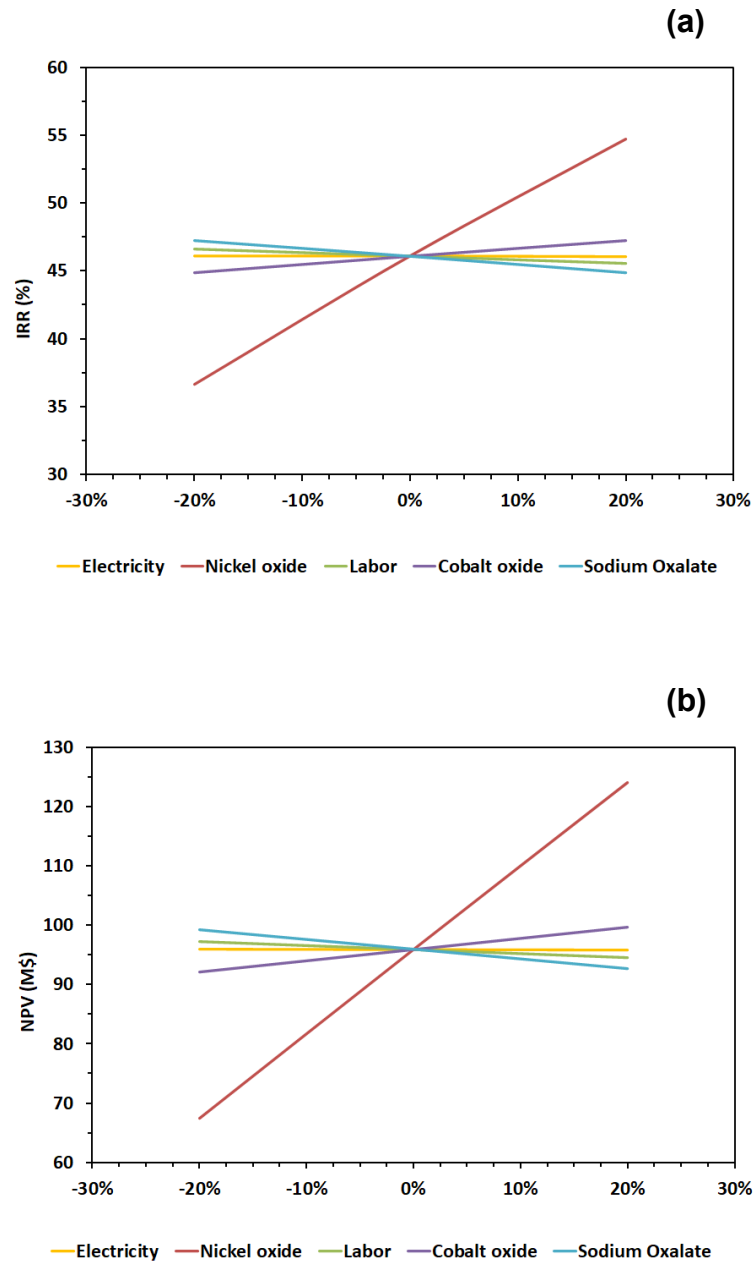


Figure 3.3 Financial robustness of the Ni-MH battery waste treatment scenario assessed using a sensitivity analysis of two key indicators: (a) net present value (NPV) and (b) internal rate of return (IRR).

3.4 Conclusion

The process developed for the recovery of Ni, Co and REEs from used Ni-MH batteries is based on three main steps: dissolution of the metals by non-selective leaching, extraction of REEs by precipitation and extraction of Ni and Co by solvent extraction techniques. Solubilization of metals in battery powder was carried out with sulfuric acid (2 M), resulting in 100% Ni, 93% Co, and 94% REE in solution. A processing chain is then applied to selectively recover these metals. REEs were first precipitated as double REE sulfates, followed by re-solubilization in nitric acid and re-precipitation as REE oxalates. After calcination, a REE oxide concentrate with a purity of 97.6% was obtained. A solvent extraction step with D2EHPA was then applied to the leachate no longer containing REE to remove impurities (Zn, Mn, Al, Fe). Then, Ni and Co were separated by solvent extraction with Cyanex 272, with an extraction yield of 99% of Co in the organic phase. Ni was extracted from the aqueous phase by precipitation with oxalic acid, then recovered in the form of oxide by calcination with a purity of 97.2% and an overall yield of 100%. The organic phase was washed to remove residual Ni and purified with 100% efficiency to extract Co. Once the Co was transferred to the aqueous phase, 95% of it was precipitated as oxalate, and a calcination step gave a cobalt oxide concentrate with a purity of 93.2%.

A technical-economic study was carried out to assess the profitability and feasibility of the entire process. In this scenario, 15 years of operation at a rate of 2,000 h/year are planned, with a processing capacity of 1 t of battery powder per hour. The total capital investment was estimated at \$26.92 million, with a net present value of \$95.9 million at an interest rate of 7% per annum. The payback period is estimated at 1.58 years in relation to the duration of the project. This represents approximately 10% of the project lifespan, with a payback period of 10 years. However, the profitability of the process remains very sensitive to the price of nickel oxide.

Funding

This work was supported by Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada: [Grant Number RGPIN-2019-05767, 2019].

Acknowledgements

We thank Geneviève Rioux and Justine Dionne for technical support during the experiments at the INRS laboratory.

3.5 Bibliographie du deuxième article

- [1] Hazotte C, Leclerc N, Meux E, Lapique F. Direct recovery of cadmium and nickel from Ni-Cd spent batteries by electroassisted leaching and electrodeposition in a single-cell process. *Hydrometallurgy*. 2016;162:94–103. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.02.019>.
- [2] Marins AAL, Banhos SG, Muri EJB, Rodrigues RV, Cruz PCM, Freitas MBJG. Synthesis by coprecipitation with oxalic acid of rare earth and nickel oxides from the anode of spent Ni–MH batteries and its electrochemical properties. *Materials Chemistry and Physics*. 2020;242:122440. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122440>.
- [3] Al-Thyabat S, Nakamura T, Shibata E, Iizuka A. Adaptation of minerals processing operations for lithium-ion (LiBs) and nickel metal hydride (NiMH) batteries recycling: Critical review. *Minerals Engineering*. 2013;45:4–17. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2012.12.005>.
- [4] Innocenzi V, Ippolito NM, De Michelis I, Prisciandaro M, Medici F, Vegliò F. A review of the processes and lab-scale techniques for the treatment of spent rechargeable NiMH batteries. *Journal of Power Sources*. 2017;362:202–218. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.07.034>.
- [5] Salehi H, Maroufi S, Mofarah SS, Nekouei RK, Sahajwalla V. Recovery of rare earth metals from Ni-MH batteries: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2023;178:113248. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.113248>.
- [6] Lin SL, Huang KL, Wang IC, Chou IC, Kuo YM, Hung CH, Lin C. Characterization of spent nickel–metal hydride batteries and a preliminary economic evaluation of the recovery processes. *Journal of the Air and Waste Management Association*. 2016;66:296–306. <https://doi.org/10.1080/10962247.2015.1131206>.
- [7] Meshram P, Pandey BD, Mankhand TR. Process optimization and kinetics for leaching of rare earth metals from the spent Ni–metal hydride batteries. *Waste Management*. 2016;51:196–203. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.12.018>.
- [8] Meshram P, Somani H, Pandey BD, Mankhand TR, Deveci H., Abhilash. Two stage leaching process for selective metal extraction from spent nickel metal hydride

- batteries. *Journal of Cleaner Production*. 2017;157:322–332. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.04.144>.
- [9] Binnemans K, Jones PT, Blanpain B, Van Gerven T, Yang Y, Walton A, Buchert M. Recycling of rare earths: a critical review. *Journal of Cleaner Production*. 2013;51:1–22. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.12.037>.
- [10] Melin AL, Svensson VH. Process for the recovery of metals from the scrap from nickel-cadmium electric storage batteries. Patent US4401463A, 1983.
- [11] Otron AMAA, Millogo TJF, Tran LH, Blais JF. Optimization of metals and rare earth elements leaching from spent Ni-MH batteries by response surface methodology. *Environmental Technology*. 2023;2243391. <https://doi.org/10.1080/09593330.2023.2243391>.
- [12] Fernandes A, Afonso JC, Dutra AJB. Separation of nickel(II), cobalt(II) and lanthanides from spent Ni-MH batteries by hydrochloric acid leaching, solvent extraction and precipitation. *Hydrometallurgy*. 2013;133:37–43. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.11.017>.
- [13] Ahn NK, Shim HW, Kim DW, Swain B. Valorization of waste NiMH battery through recovery of critical rare earth metal: A simple recycling process for the circular economy. *Waste Management*. 2020;104:254–261. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.01.014>.
- [14] Bertuol DA, Bernardes AM, Tenório JAS. Spent NiMH batteries—The role of selective precipitation in the recovery of valuable metals. *Journal of Power Sources*. 2009;193:914–923. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.05.014>.
- [15] Li L, Xu S, Ju Z, Wu F. Recovery of Ni, Co and rare earths from spent Ni–metal hydride batteries and preparation of spherical Ni(OH)₂. *Hydrometallurgy*. 2009;100:41–46. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.09.012>.
- [16] Zhang P, Yokoyama T, Itabashi O, Wakui Y, Suzuki TM, Inoue K. Recovery of metal values from spent nickel–metal hydride rechargeable batteries. *Journal of Power Sources*. 1999;77:116–122. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(98\)00182-7](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(98)00182-7).
- [17] Lupi C, Dell’Era A, Pasquali M. Ni-Co alloy production from secondary spent batteries by electrowinning. *Current Physical Chemistry*. 2014;4(4):324–329. <https://doi.org/10.2174/1877946805999150806162421>.

- [18] Meshram P, Pandey BD, Mankhand TR. Leaching of base metals from spent Ni–metal hydride batteries with emphasis on kinetics and characterization. *Hydrometallurgy*. 2015;158:172–179. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.10.028>.
- [19] Sobianowska-Turek A. Hydrometallurgical recovery of metals: Ce, La, Co, Fe, Mn, Ni and Zn from the stream of used Ni-MH cells. *Waste Management*. 2018;77:213–219. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.03.046>.
- [20] Granata G, Demetri P. Hydrometallurgical process design and economics with SuperPro Designer, 2022. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.18814.25926>.
- [21] Ippolito NM, Ferella F, Innocenzi V, Trapasso F, Passeri D, Belardi G, Vegli`o F. Effect of mechanical activation on terbium dissolution from waste fluorescent powders. *Minerals Engineering*. 2021;167:106906. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.106906>.
- [22] Kamberovic Z, Korac M, Ranitovic M. Hydrometallurgical process for extraction of metals from electronic waste-part II: Development of the processes for the recovery of copper from printed circuit boards (PCB). *Metalurgija-MJoM*. 2011;17(3):139-149. <https://www.researchgate.net/publication/267985628>.
- [23] Buchner GA, Zimmermann AW, Hohgräve AE, Schomäcker R. Techno-economic assessment framework for the chemical industry-based on technology readiness levels. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2018;25:8502–8517. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b01248>.
- [24] Mokmeli M. Prefeasibility study in hydrometallurgical treatment of low-grade chalcopyrite ores from Sarcheshmeh copper mine. *Hydrometallurgy*. 2020;191:105215. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.105215>.
- [25] Petrides D. Bioprocess design and economics. Chap. 11. *Bioseparations Science and Engineering*, Oxford University Press, 2000, 82 p. <https://doi.org/10.1093/oso/9780195391817.003.0015>.
- [26] CEAEQ. Détermination des métaux et du phosphore assimilables : Méthode par spectrométrie de masse à source ionisante au plasma d'argon. Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, Québec, QC, Canada, 2014.

- [27] Porvali A, Wilson BP, Lundström M. Lanthanide-alkali double sulfate precipitation from strong sulfuric acid NiMH battery waste leachate. *Waste Management*. 2018;71:381–389. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.10.031>.
- [28] Tanji K, Ouzaouit K, Belghiti M, Lamsayety I, Faqir H, Benzakour I. Hydrometallurgy two stage process for preparation of (Nd, La, Ce)₂O₃ from end-of-life NiMH batteries. *Journal of Rare Earths*. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2023.02.020>.
- [29] Andrianandraina SH, Darvishi-Alamdari H, Blais JF. Mass balance and techno-economical study of a complete treatment chain of bio-oxidation for the extraction and recovery of precious metals from gold ore. *Minerals Engineering* 2023;202:108247. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2023.108247>.
- [30] Constantine J, Lie J, Liu JC. Recovery of rare earth elements from spent NiMH batteries using subcritical water extraction with citric acid. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2022;10:108000. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108000>.
- [31] Lie J, Liu JC. Selective recovery of rare earth elements (REEs) from spent NiMH batteries by two-stage acid leaching. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2021;9:106084. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106084>.
- [32] Pietrelli L, Bellomo B, Fontana D, Montereali MR. Rare earths recovery from NiMH spent batteries. *Hydrometallurgy*. 2002;66:135–139. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(02\)00107-X](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(02)00107-X).
- [33] Bisone S, Blais JF, Mercier G. Counter-current metal leaching and precipitation for soil remediation. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*. 2013;22(8):856-875. <https://doi.org/10.1080/15320383.2013.770445>.
- [34] Guemiza K, Mercier G, Blais JF. Pilot-scale counter-current acid leaching process for Cu, Pb, Sb and Zn from small-arms shooting range soil. *Journal of Soils and Sediments*. 2014;14(8):1359-1369. <https://doi.org/10.1007/s11368-014-0880-x>.
- [35] Lurie J. *Handbook of analytical chemistry*. Mir Publishers, Moscow, Russia, 1978.
- [36] Danesi PR, Reichley-Yinger L, Mason G, Kaplan L, Horwitz EP, Diamond H. Selectivity-structure trends in the extraction of co(ii) and ni(ii) by dialkyl phosphoric, alkyl alkylphosphonic, and dialkylphosphinic acids. *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 1985;3:435–452. <https://doi.org/10.1080/07366298508918522>.

- [37] Devi NB, Nathsarma KC, Chakravortty V. Separation and recovery of cobalt(II) and nickel(II) from sulphate solutions using sodium salts of D2EHPA, PC 88A and Cyanex 272. Hydrometallurgy. 1998;49:47–61. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(97\)00073-X](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(97)00073-X).
- [38] Rickelton WA, Flett DS, West DW. Cobalt-nickel separation by solvent extraction with bis(2,4,4 trimethylpentyl)phosphinic acid. Solvent Extraction and Ion Exchange. 1984;2:815–838. <https://doi.org/10.1080/07366298408918476>.
- [39] Towler G, Sinnott R. Chemical engineering design: Principles, practice and economics of plant and process design. 3rd Edition. Butterworth-Heinemann, Elsevier Ltd, Oxford, UK, 2021. <https://doi.org/10.1016/C2019-0-02025-0>.
- [40] Scott R. Working capital and its estimation for project evaluation. Engineering and Process Economics. 1978;3:105-114. [https://doi.org/10.1016/0377-841X\(78\)90035-9](https://doi.org/10.1016/0377-841X(78)90035-9).
- [41] Peters MS, Timmerhaus KD, West RE. Plant design and economics for chemical engineers (Vol. 4). McGraw-Hill International Ltd, New York, NY, 2003.

4 TROISIÈME ARTICLE

Sustainable extraction and purification of REE and other metals from unsorted battery waste

Extraction et purification des ETR et autres métaux à partir de déchets de piles non triés

Auteurs :

Aba Marie Anne-Antoine Otron^a, Lan-Huong Tran^b, Jean-François Blais^c.

- ^a Ph.D. Student, Institut National de la Recherche Scientifique (Centre Eau Terre Environnement), Université du Québec, 490 Rue de la Couronne, Québec, QC, Canada G1K 9A9, Phone: (418) 654-2677, Fax: (418) 654-2600, email: Aba_Marie.Otron@inrs.ca
- ^b Research Associate, Institut National de la Recherche Scientifique (Centre Eau Terre Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, QC, Canada, G1K 9A9, Phone: (418) 654-2550, Fax: (418) 654-2600, email: lan.huong.tran@inrs.ca
- ^c Professor, Institut National de la Recherche Scientifique (Centre Eau Terre Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, QC, Canada, G1K 9A9, Phone: (418) 654-2541, Fax: (418) 654-2600, email: blaisif@inrs.ca

Titre de la revue ou de l'ouvrage :

Minerals Engineering

Date de soumission : 10 octobre 2024

Contribution des auteurs :

- Aba Marie Anne-Antoine Otron (Conceptualisation, Méthodologie, Expérience, Analyse formelle, Rédaction - ébauche originale)
- Lan Huong Tran (Rédaction - révision et édition)
- Jean-François Blais (Acquisition de financement, Administration du projet, Supervision, Rédaction - révision et édition)

Lien entre l'article ou les articles précédents et le suivant :

L'un des défis de l'article 3 est de pouvoir récupérer les ETR dans les déchets de piles mélangées compte tenu de leur faible teneur comparativement aux piles Ni-MH. L'article 2 (chapitre 3), nous a donc permis de peaufiner les paramètres d'extraction et de purification de ces éléments. Ceux-ci vont pouvoir alors être utilisés dans la définition de la filière technologique de récupération des ETR, Zn, Cd, Mn, Ni et Co contenus dans les déchets non triés de piles.

Résumé

Le recyclage des métaux dans les piles domestiques nécessite généralement une étape de tri, car les piles sont traitées en fonction de leur chimie. L'objectif du présent travail était de définir un procédé technologique pour extraire et récupérer les éléments des terres rares (ETR) et d'autres métaux (Zn, Mn, Cd, Co, Ni) des déchets de piles non triés. Deux étapes de lixiviation non sélectives consécutives utilisant 1,34 M de H_2SO_4 et 0,45 g de poudre $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5/\text{g}$ avec 100 g/L de poudre de pile ont entraîné la solubilisation de 84% ETR, 100% Fe, 100% Zn, 100% Cd, 100% Mn, 100% Ni et 97% Co. Les ETR sont ensuite récupérés en précipitant des doubles sulfates d'ETR, suivis d'une étape de reprécipitation sous forme d'oxalate et d'une calcination pour former un concentré d'oxyde de terres rares (95% de pureté). Le fer est ensuite éliminé par précipitation d'hydroxyde à pH 4, tandis que le zinc est séparé par extraction par solvant (30% Cyanex 272 + 5% TBP, rapport O / A = 0,4, pH 2,5-2,8) et électrodéposé (pureté de 99,96%) à pH 2. Ensuite, le Cd et le Mn sont séparés des autres métaux par extraction par solvant (30% D2EHPA + 5% TBP, rapport O / A = 2, pH 2,7-2,9) et précipités sélectivement sous forme de CdS (pureté de 83%) à pH 7-8 et MnCO_3 à pH 9,5-10,5. Le MnCO_3 est ensuite calciné pour produire du MnO (96% de pureté). Le cobalt est ensuite séparé du nickel par extraction par solvant (10% Cyanex 272 + 5% TBP, rapport O / A = 1, pH 5,7-6,5) et les deux métaux sont récupérés par formation d'oxalate et calcinés par la suite pour obtenir de l'oxyde de cobalt (90% de pureté) et de l'oxyde de nickel (97% de pureté).

Mots-clés

Déchets de piles, métaux, éléments de terres rares, lixiviation, récupération, extraction par solvant

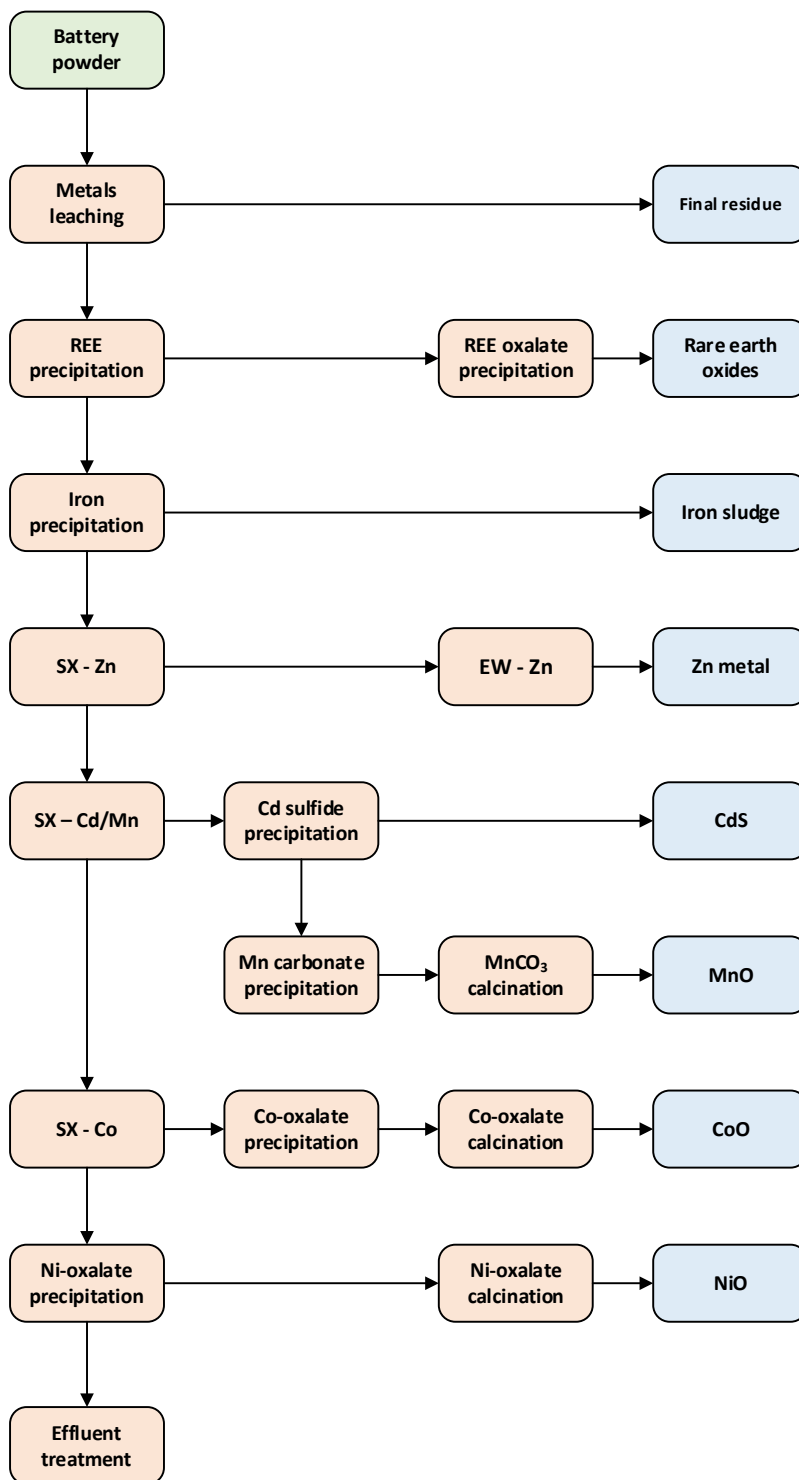
Abstract

Recycling the metals in household batteries usually requires a sorting stage, as the batteries are processed according to their chemistry. The aim of the present work was to define a technological process for extracting and recovering rare earth elements (REE) and other metals (Zn, Mn, Cd, Co, Ni) from unsorted battery waste. Two consecutive non-selective leaching steps using 1.34 M H_2SO_4 and 0.45 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ /g powder with 100 g/L battery powder resulted in the solubilization of 84% REE, 100% Fe, 100% Zn, 100% Cd, 100% Mn, 100% Ni and 97% Co. The REE is then recovered by precipitating double sulfates of REE, followed by a step of re-precipitating the REE as oxalate and calcining it to form a rare earth oxide concentrate (95% purity). Iron is then removed by hydroxide precipitation at pH 4, while zinc is separated by solvent extraction (30% Cyanex 272 + 5% TBP, O/A ratio = 0.4, pH 2.5-2.8) and electrodeposited (99.96% purity) at pH 2. Next, Cd and Mn are separated from the other metals by solvent extraction (30% D2EHPA + 5% TBP, O/A ratio = 2, pH 2.7-2.9) and selectively precipitated as CdS (83% purity) at pH 7-8 and MnCO_3 at pH 9.5-10.5, which is then calcined to produce MnO (96% purity). Cobalt is then separated from nickel by solvent extraction (10% Cyanex 272 + 5% TBP, O/A ratio = 1, pH 5.7-6.5) and both metals are recovered by oxalate formation and subsequently calcined to form cobalt oxide (90% purity) and nickel oxide (97% purity).

Keywords

battery waste, metals, rare earth elements, leaching, recovery, solvent extraction

Graphical Abstract



4.1 Introduction

Household battery waste can be subdivided into two categories: primary and secondary. Primary batteries are non-rechargeable and include alkaline (Zn-MnO₂), saline (Zn-carbon) and lithium batteries (Li-SOCl₂, Li-MnO₂). Secondary or rechargeable batteries include nickel-cadmium (Ni-Cd), nickel-metal hydride (Ni-MH), lead, lithium-ion (Li-CoO₂, Li-MnO₂) and lithium-polymer batteries (K. Tanong et al., 2014). Rechargeable or not, these batteries need to be managed once they have reached the end of their life. Recycling begins with a pre-treatment or physical treatment phase, which generally encompasses sorting according to category and chemistry, inerting, crushing or cryogenic pulverization and screening. (Binnemans et al., 2013; Innocenzi et al., 2017). After this stage, the battery powder is separated from the other components: steel sheathing and plastic, paper insulation and the ferrous fraction. It is processed either by pyrometallurgy or hydrometallurgy, or by a combination of processes. Pyrometallurgy requires a great deal of energy, with temperatures ranging from 200°C to 1,700°C. The advantage of pyrometallurgy is that it uses fewer chemicals, and its installations are easily scalable (Assefi et al., 2020b; Rana et al., 2023). However, these installations are very costly. Moreover, dust generation remains one of the biggest drawbacks of pyrometallurgical processes, as the environmental damage caused by the emission of noxious dust particles is a real threat (Rana et al., 2023; Kulchaya Tanong, Tran, et al., 2017b).

Hydrometallurgical processes bring the metals contained in the battery powder into solution for extraction. They offer advantages in terms of low energy requirements, selectivity, efficiency, and processing with low greenhouse gas emissions.

Tableau 6.2 provides a non-exhaustive list of the treatments applied to each battery category. Alkaline (Zn-MnO₂) and saline (Zn-C) batteries are often recycled simultaneously by the steel industry for zinc and manganese (K. Tanong et al., 2016). Sulfuric acid is mainly used for metal solubilization (García et al., 2024; Tran et al., 2020; Valdrez et al., 2022). Works by García et al. (2024) and Tran et al. (2020) have shown that the addition of hydrogen peroxide (H₂O₂) and sodium metabisulfite (Na₂S₂O₅) increases leaching efficiency. After solution leaching, zinc is usually recovered by electroplating (Kolmachikhina et al., 2022; Valdrez et al., 2022) and manganese by precipitation in the form of carbonates (Skrzekut et al., 2022; Tran et al., 2020). Pyrometallurgical reduction is also used at temperatures around 1,200°C to recover zinc and manganese in oxide form (Klejnowska et al., 2023; Mukhlis et al., 2023).

Lithium batteries contain 5 to 20% cobalt, 5 to 10% nickel and 2 to 7% lithium (Takacova et al., 2016; Xu et al., 2008). They are recycled for their Li, Co, Mn, and Ni content. Common chemical leaching agents are sulfuric acid, hydrochloric acid, carbonic acid, etc. (Takacova et al., 2016; Tao et al., 2022; Y. Yang et al., 2020). Metals are extracted by precipitation, crystallization, and solvent extraction. Bioleaching recovery of valuable metals from lithium-ion batteries (LIBs) involves fungi (*Aspergillus niger*) (Bahaloo-Horeh et al., 2018) and bacteria (*Acidithiobacillus thiooxidans*) (Y. Xin et al., 2016) with residence times ranging from 5 to 30 days. Pyrometallurgy recovers alloys by adding graphite, activated carbon and aluminum foil at temperatures ranging from 150°C to 1,700°C (Assefi et al., 2020b; Windisch-Kern et al., 2021).

Nickel-cadmium batteries, classified as highly toxic, are gradually being replaced by nickel-metal hydride batteries (Hazotte et al., 2015; Marins et al., 2020). With a view to reducing environmental impact, the use of organic and amino acids instead of traditional solubilizing agents is increasingly being studied.

Hossain Khan et al. (2024) developed an ultrasonic leach with malic acid combined with H₂O₂, while Oghabi et al. (2020) proposed an alkaline leach with glycine. Nickel, cadmium, cobalt and, to a lesser extent, iron are recovered using solvent extraction, precipitation, and electrodeposition techniques (Łukomska et al., 2022; Oghabi et al., 2020; Rana et al., 2023; Randhawa et al., 2016b). Paul et al. (2020) used sulfate-reducing bacteria-assisted extraction after leaching to recover nickel and cadmium. Metals are extracted by pyrometallurgy at temperatures ranging from 800°C to 1,450°C, with coal and limestone additions (Assefi et al., 2020b).

In the case of nickel-metal hydride batteries, characterization of battery powder by Otron et al. (2024a, 2024b) showed a preponderance of Ni (523 g/kg), La (58 g/kg) and Co (39 g/kg), with a total REE content of 120 g/kg. Recycling processes generally involve leaching with sulfuric or hydrochloric acid. Selective recovery of the elements is then achieved by precipitating the REE with NaOH or oxalic acid (Ahn et al., 2020; Otron et al., 2024a, 2024b; Salehi et al., 2024). Nickel and cobalt are extracted by solvent extraction, followed by precipitation by addition of oxalic acid (Ahn et al., 2020b; Aline Fernandes et al., 2013). Boasquevisque et al. (2024) were able to obtain an oxide mixture by evaporation of the leachate followed by calcination.

Many authors are interested in mixed battery waste. The processes developed in this context are based exclusively on hydrometallurgy. The very first is the BATENUS process developed by Fröhlich and Sewing (1995). It recovers zinc, copper, nickel, cadmium, and manganese from a mixture of used batteries. In this process, the metals are first solubilized in sulfuric acid, then copper, nickel and cadmium are successively recovered by ion exchange resins. Zinc is obtained

by solvent extraction. At the end of the process, the metals are purified through a series of electrolysis steps. [Provazi et al. \(2011\)](#) studied the separation of metals from the waste of the main types of used batteries, comparing the techniques of selective precipitation (NaOH) and separation by liquid-liquid extraction (Cyanex 272). [Shin et al. \(2019\)](#), on the other hand, focus specially on the zinc contained in spent batteries. After leaching with sulfuric acid and hydrogen peroxide, zinc is recovered by solvent extraction. [Tanong \(2016\)](#) aimed to develop a treatment process for recovering metals from unsorted battery waste. After leaching, the zinc was selectively recovered by solvent extraction, followed by an electrodeposition step. The zinc-depleted aqueous solution was then mixed with D2EHPA for co-extraction of cadmium and manganese. After cadmium recovery, manganese was precipitated in the form of carbonates.

In the present study, the aim is to set up an efficient and cost-effective hydrometallurgical process for the recovery of all metals of interest (Cd, Co, Mn, Ni, Zn), including REE, from unsorted battery waste, thus avoiding the sorting and separation stage for the different battery types.

4.2 Materials and methods

[Figure 6.1](#) shows the extraction and purification diagram for REE, Zn, Fe, Mn, Cd, Ni and Co from unsorted battery waste. Process inputs are battery powder and chemical reagents for leaching (H_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, HNO_3), precipitation (NaOH, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, H_2O_2 , Na_2S , Na_2CO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$), solvent extraction (D2EHPA, Cyanex 272, TBP, Kerosene, MnSO_4 , CdSO_4 , CoSO_4) and process water (PW1 to PW12). Outputs consist of final leach residue (P1), rare earth oxides (P2), iron hydroxides (P3), zinc metal (P4), cadmium sulfides (P5), manganese oxides (P6), nickel oxides (P7), cobalt oxides (P8), gypsum sludge (P9) and final effluent (P10). Previous studies by [Otron et al. \(2024b\)](#) were used to determine and adapt the extraction protocol for REE, Ni and Co, and those by [Tanong \(2016\)](#) were used as a basis for solvent extraction of Mn and Cd. Preliminary tests were carried out upstream to determine the best recovery parameters for all metals at each stage and only the selected best conditions are presented in this article. The process steps were tested in series and triplicate to evaluate and establish the mass balance.

4.2.1 Battery powder preparation

The battery powder used is the same as that used by [Tanong \(2016\)](#). It consists of 68% alkaline batteries (ZnMnO_2), 15% zinc-carbon batteries (Zn-C), 0.8% lithium batteries (Li-M), 14% nickel-cadmium batteries (Ni-Cd), 1.6% nickel-metal hydride batteries (Ni-MH) and 0.28% lithium-ion batteries (Li-ion) which were recovered from sorting sites and eco-centers in Quebec City

(Canada). These batteries were dismantled, inertized and crushed before being dried at 60°C for 24 h (Mantuano et al., 2006). Their proportion was slightly adjusted according to the amount of batteries scrapped in Canada in 2022, according to Appel à Recycler Canada Inc. (2023).

4.2.2 Leaching experiments

The leaching and washing steps were carried out in a cylindrical stainless-steel reactor fitted with a propeller for agitation (useful volume 5 L, pulp volume 2 L). The protocol used is a combination of that of Tanong (2016) and Otron et al. (2024) and is described in Figure 4.1. It consists of two 60-minute leaching steps, the first leaching step at 60°C (on a hotplate), to which 0.45 g Na₂S₂O₅ (97%, extra pure, anhydrous, Thermo Scientific Chemicals, Canada) per g of pile powder was added, and the second leaching step at 20°C. In both leaching steps, a concentration of 1.34 M H₂SO₄ (Fisher, USA) was added to pulp prepared with a powder concentration of 100 g/L. The leaching steps were followed by twice of 5 min tap water washing steps at room temperature and a solids content of around 200 g/L. The final leach residues were dried overnight at 60°C. Solid/liquid separation steps using vacuum filtration (Fisherbrand G6 membrane with 1.6 µm porosity) were used between each leaching and washing step. The same technique was used for all other solid/liquid separation steps.

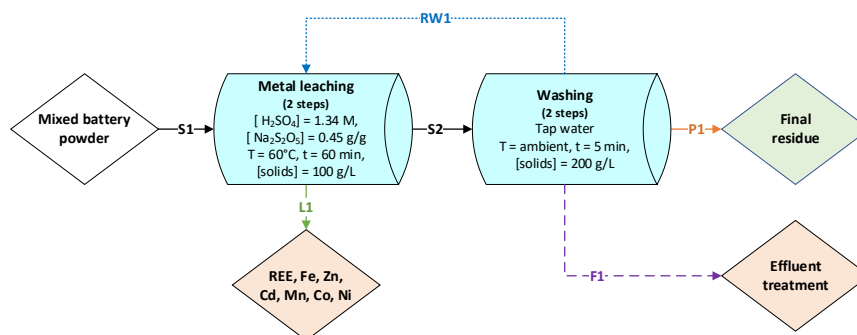


Figure 4.1 Unsorted battery leaching protocol.

4.2.3 REE recovery

The first leachate treatment step involved REE recovery according to the protocol detailed in Figure 4.2. Acidic leachates (pH between 0.6 and 0.9) were partially neutralized (pH between 1.6 and 1.8) by gradual addition of NaOH (50% w/w, Honeywell, USA), precipitating REEs as alkali lanthanide hydroxides and double sulfates (Porvali et al., 2018). The precipitates were then dissolved in a solution of 2.5 M HNO₃ (Fisher Chemical™, Canada) and the REEs were precipitated as oxalates by addition of oxalic acid (Sigma-Aldrich, Germany) with NaOH added to adjust the pH. REE oxalate concentrates were washed with demineralized water and dried at 60°C overnight. REE oxalates were finally converted to rare earth oxides (REO) by calcination at 750°C for 4 h.

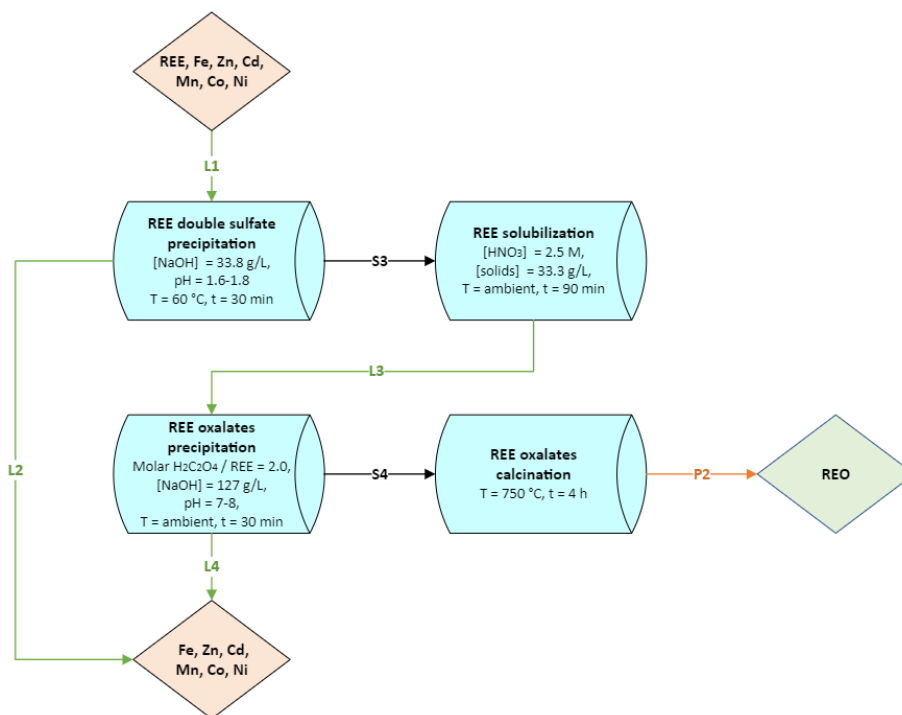


Figure 4.2 Recovery of rare earth elements protocol.

4.2.4 Fe and Zn recovery

The protocol selected for Fe and Zn extraction is shown in [Figure 4.3](#). Iron was first precipitated by adjusting the pH to 4 by adding NaOH and H₂O₂ (30%, Fisher Chemical™, Canada). The solutions then underwent a Zn solvent extraction step using an organic phase composed of 30% Cyanex 272 (CYTEC, Canada), 5% tributylphosphate (TBP) (99+%, Thermo Scientific Chemicals, Canada) and 65% kerosene (WOODS, Canada). The Zn extracted in the organic phase was stripped by a 1 M H₂SO₄ solution, then the Zn-containing solutions were fed to the electrodeposition step. This step was carried out in a 3.5 cm (width), 13.5 cm (length) and 17 cm (depth) acrylic reactor fitted with a Ti/IrO₂ anode, and a stainless-steel cathode spaced 1 cm apart, with an available surface area of 110 cm². Tests were carried out with a volume of 500 mL at room temperature. The electric current was maintained at 3.4 A using a Xanthrex device (XFR 40 - 70). Voltage fluctuated between 3.4 V and 4.6 V. The pH of the solutions was adjusted throughout the experiment to 2.0 by adding NaOH. Total zinc electrodeposition time at the cathode was 330 min, although a plateau was observed from 150 min onwards. Solution samples were taken at 5, 15, 30, 45, 60 min, then every 30 min up to 330 min.

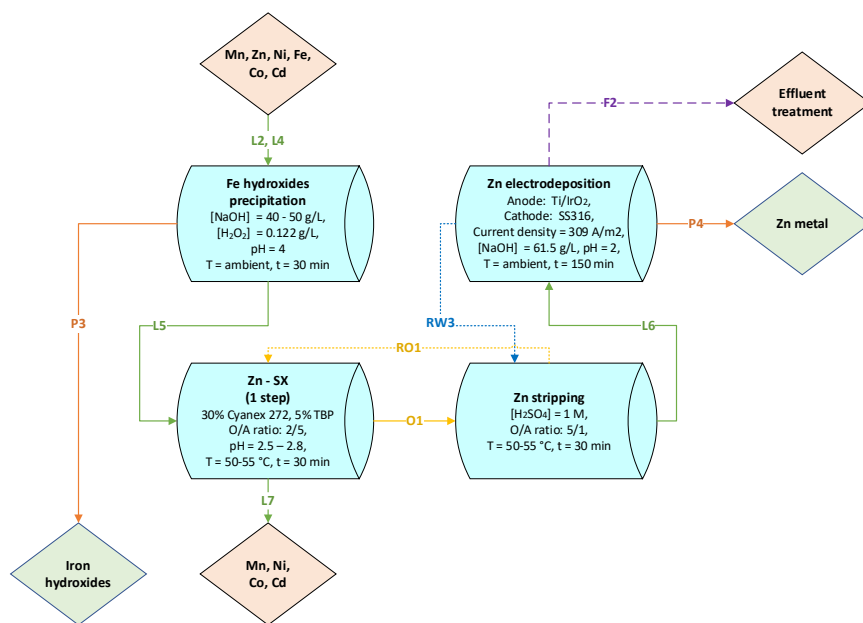


Figure 4.3 **Iron and zinc extraction protocol**

4.2.5 Mn and Cd recovery

Solutions depleted in REE, Fe and Zn were then treated to recover Cd and Mn. The detailed protocol is described in Figure 4.4 and comprises three successive solvent extraction steps, operated in countercurrent mode, using an organic phase consisting of 30% D2EHPA (95%, Thermo Fisher Scientific, Canada), 5% TBP and 65% kerosene. After extraction, impurities were removed from the organic phase by a scrubbing step with a concentrated solution of manganese at 21 g Mn/L and cadmium at 15 g/L made from MnSO_4 and CdSO_4 from the MAT laboratory, Canada. Cd and Mn present in the organic phase were then stripped by a solution of 1.2 M H_2SO_4 . Cd found in the aqueous phase was then precipitated as sulfide (CdS) by adding Na_2S at pH 7-8. Finally, Mn was recovered by precipitating MnCO_3 following the addition of Na_2CO_3 (58% dense, Laboratoire MAT, Canada). Cadmium sulfide and manganese carbonate concentrates were washed with demineralized water, then dried at 60°C overnight. Manganese carbonate concentrates were calcined to produce divalent manganese oxide (MnO).

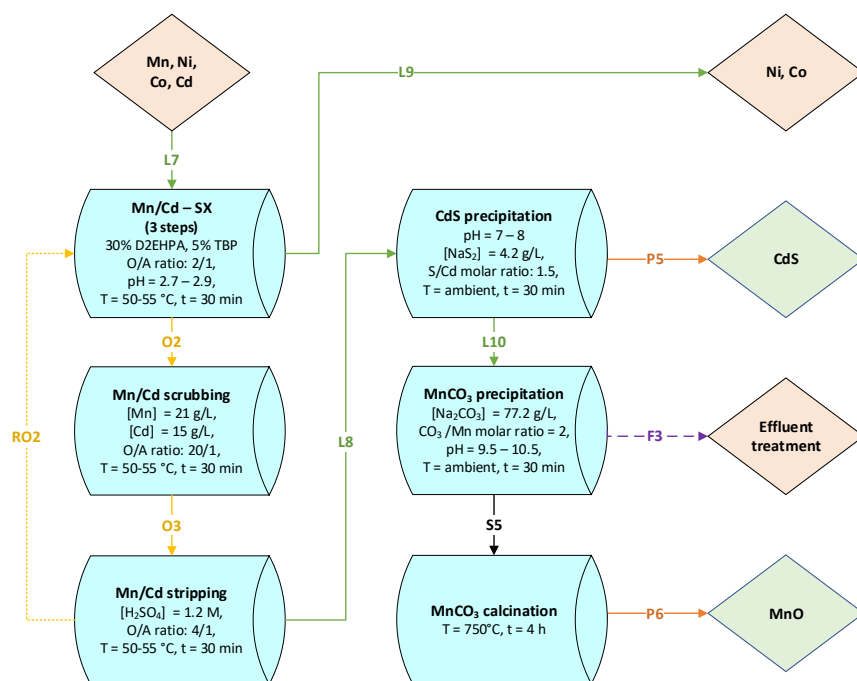


Figure 4.4 Cadmium and manganese extraction protocol

4.2.6 Ni and Co recovery

The raffinate solutions obtained following solvent extraction of Cd and Mn were processed to separate Ni and Co (Figure 4.5). Separation of these two metals was achieved by a single solvent extraction step using an organic phase comprising 10% Cyanex 272, 5% TBP and 85% kerosene. Nickel in the raffinate was recovered by precipitation as nickel oxalates.

The extracted cobalt found in the organic phase was purified by a scrubbing step using a concentrated 30 g/L solution made from CoSO_4 (Laboratoire MAT, Canada). Co was then transferred to an aqueous phase consisting of 1.5 M H_2SO_4 before being precipitated as cobalt oxalates.

The cobalt and nickel oxalate concentrates were washed with demineralized water, dried at 60°C , and finally calcined at 750°C to form cobalt (CoO) and nickel (NiO) oxides.

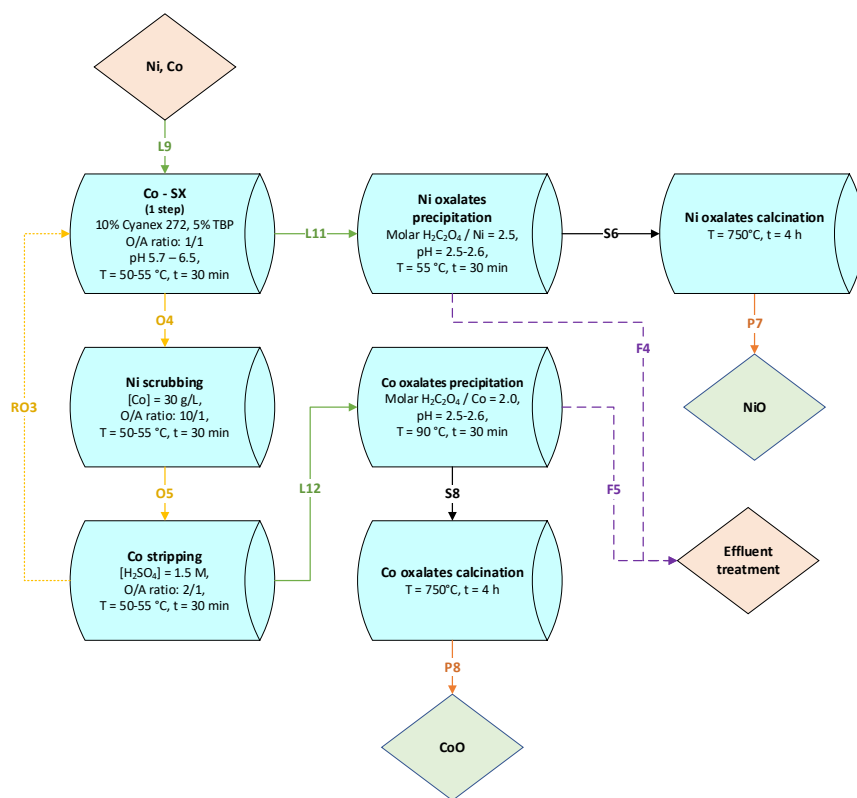


Figure 4.5 Cobalt and nickel extraction protocol.

4.2.7 Analysis

All solids were characterized by acid digestion using the MA. 200 -Met-Pass. 1.0 adapted ([CEAEQ, 2014](#)), followed by analysis by ICP-AES (Varian brand, model Vista-Ax CCO, Palo Alto, CA, USA). Samples were acidified in 5% HNO₃ prior to analysis. The pH of the solutions was monitored using an Accumet Research AR-25 Dual Channel pH/Ion meter from Fisher Scientific, calibrated using certified buffer solutions (pH = 2, pH = 4, pH = 7 and pH = 10).

4.3 Results and discussion

4.3.1 Battery and characterization

[Tableau 4.1](#), in which the initial composition (S1) is recorded, shows a preponderance of Mn (260 kg/t), Zn (154 kg/t), Ni (67.1 kg/t), Cd (30.8 kg/t), Fe (6.49 kg/t), Co (4.49 kg/t), REE (8.93 kg/t) very similar to [Tanong \(2016\)](#) (Mn 271 kg/t, Zn 198 kg/t, Ni 61 kg/t, Cd 26 kg/t, Co 3 kg/t) which, however, does not quantify REE and has a very high amount of Fe (20 kg/t). Metal element contents in mixed battery waste vary according to the composition of the battery mix made available in each study but are dominated by Zn and Mn ([Provazi et al., 2011](#); [Shin et al., 2019](#); [Tanong, 2016](#)). This dominance is due to the proportion of alkaline and zinc-carbon batteries in the discarded batteries.

Tableau 4.1 Elemental composition (g/kg) of the initial battery waste powder and final treatment products

Elements	Battery powder (S1)	Final residue (P1)	REO (P2)	Fe(OH) ₃ (P3)	Zn (P4)	CdS (P5)	MnO (P6)	NiO (P7)	CoO (P8)
Al	1.37 ± 0.01	4.10 ± 0.42	<DL	22.4 ± 12.4	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
Ba	2.13 ± 0.18	1.09 ± 0.10	0.51	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
Ca	0.15 ± 0.03	<DL	10.3	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
Cd	30.8 ± 5.8	9.14 ± 3.76	2.71	0.05 ± 0.05	0.08	527 ± 26	23.1 ± 2.5	1.02 ± 0.62	13.5 ± 1.6
Ce	1.18 ± 0.03	0.74 ± 0.06	123	<DL	<DL	0.98 ± 0.98	0.18 ± 0.14	2.2 ± 2.2	<DL
Co	4.49 ± 0.28	0.53 ± 0.01	<DL	<DL	0.05	2.51 ± 0.35	0.81 ± 0.04	1.02 ± 0.67	688 ± 8
Cu	0.29 ± 0.13	10.2 ± 0.8	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
Er	0.83 ± 0.03	0.01 ± 0.01	0.08	0.76 ± 0.57	<DL	0.01 ± 0.01	<DL	<DL	0.17 ± 0.17
Fe	6.49 ± 0.83	33.6 ± 7.7	<DL	391 ± 16	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
K	45.1 ± 3.3	2.09 ± 0.27	6.41	<DL	<DL	<DL	<DL	5.73 ± 5.73	<DL
La	4.16 ± 0.15	4.32 ± 0.27	349	<DL	<DL	2.77 ± 0.44	1.31 ± 0.05	<DL	<DL
Li	0.68 ± 0.10	0.01 ± 0.01	0.04	1.41 ± 0.84	0.19	1.35 ± 0.73	<DL	<DL	<DL
Mg	0.70 ± 0.02	0.32 ± 0.03	<DL	<DL	<DL	<DL	0.25 ± 0.03	<DL	<DL
Mn	260 ± 14	0.47 ± 0.16	2.49	9.37 ± 5.01	<DL	145 ± 11	680 ± 27	0.16 ± 0.01	53.8 ± 13.6
Na	2.12 ± 0.12	0.13 ± 0.05	28.2	11.9 ± 9.6	<DL	6.72 ± 1.65	11.1 ± 1.2	12.0 ± 4.9	1.53 ± 0.06
Nd	1.15 ± 0.05	0.27 ± 0.02	123	1.8 ± 1.1	0.01	2.82 ± 1.43	<DL	<DL	<DL
Ni	67.1 ± 7.7	58.5 ± 11.7	0.81	0.29 ± 0.2	0.03	1.88 ± 0.47	2.09 ± 0.12	748 ± 31	9.62 ± 3.28
Pr	0.39 ± 0.01	0.14 ± 0.02	45.1	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
Si	0.83 ± 0.04	0.15 ± 0.04	<DL	<DL	<DL	<DL	2.40 ± 0.78	<DL	<DL
Sm	1.07 ± 0.03	0.12 ± 0.01	84.1	<DL	<DL	0.26 ± 0.26	<DL	<DL	<DL
Y	0.11 ± 0.01	0.01 ± 0.01	0.85	0.16 ± 0.03	<DL	0.04 ± 0.04	<DL	<DL	<DL
Yb	0.05 ± 0.01	0.01 ± 0.01	0.40	0.17 ± 0.07	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
Zn	154 ± 14	0.84 ± 0.09	0.73	10.8 ± 3.2	983	8.11 ± 4.83	0.11 ± 0.07	4.03 ± 0.07	0.24 ± 0.01
REE	8.93 ± 0.25	5.60 ± 0.37	726	3.08 ± 1.56	<DL	6.88 ± 3.15	1.31 ± 0.05	2.20 ± 2.20	0.18 ± 0.18
Solids (kg/t)	1,000	69.0	1.98	17.2	48.5	97.9	574	80.2	12.1

4.3.2 Leaching experiments

Leaching was carried out on 1 kg of battery powder according to the parameters recorded in [Figure 4.1](#). Considering the mass balance, solubilization was between 94% and 95%, with a final residue percentage of 5.6% and losses throughout this stage of a maximum of 2%. After an analysis of the metal content, the metallic composition of the final leach residue (P1) shown in [Tableau 4.1](#) is mainly composed of Ni (58.5 g/kg), Fe (33.6 g/kg), Cu (10.2 g/kg) and Cd (9.14 g/kg).

The leaching yields shown in [Figure 4.6](#), based on analysis of the metal composition of the leachate, indicate solubilization of 56% of REE, 100% of Fe, 100% of Zn, 95% of Cd, 98% of Mn, 92% of Ni and 92% of Co during the first leaching stage. The application of a second leaching stage, together with washes, increased the leaching yields of REE (84%), Cd (100%), Mn (100%), Ni (100%) and Co (97%). These rates remain higher than those obtained by [Tanong et al. \(2016\)](#) in their work on metal recovery from a mixture of used batteries using a hydrometallurgical process (100% Zn, 100% Cd, 65% Mn, 68% Ni and 74% Co). [Shin et al. \(2019\)](#) solubilized 95% of the metals present (Mn, Ni, Cd), except Fe and Co, which are less than 90%, by leaching their battery powder by adding 5 vol% H₂O₂ to the leachate at 80°C.

Comparison of the work of [Zhang et al. \(2010\)](#) and [Tanong et al. \(2017a\)](#) highlights the positive impact of the addition of a reducing agent, in our case sodium metabisulfite, on the dissolution of Mn.

It is important to emphasize that further work on the recovery and purification of REE and other metals will be carried out using leachate 1. Leachate 2 and wash water will be recirculated in the process as shown in [Figure 6.1](#).

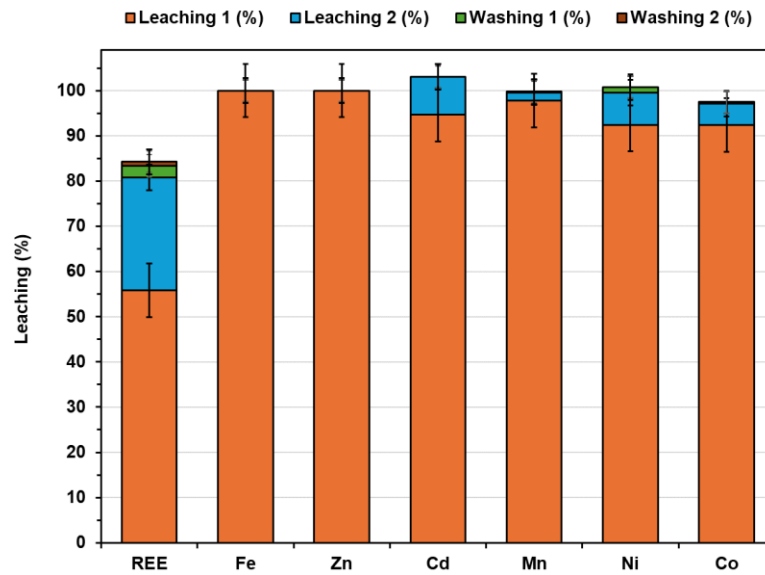


Figure 4.6 REE, iron, zinc, cadmium, manganese, nickel and cobalt solubilization balance at each stage of sulfuric acid leaching process. Leaching conditions: $[H_2SO_4] = 1.34 \text{ M}$, $[Na_2S_2O_5] = 0.45 \text{ g/g}$, $t = 60 \text{ min}$, $S/L = 10\%$, $T_1 = 60^\circ\text{C}$, $T_2 = 20^\circ\text{C}$. Water-washing conditions: $t = 5 \text{ min}$, $T = 20^\circ\text{C}$

4.3.3 REE recovery

The battery powder with a mass of 1 kg allowed to generate 10 L of leachate comprising 4.98 g REE, 6.49 g Fe, 154 g Zn, 29.2 g Cd, 254 g Mn, 62.0 g Ni and 4.15 g Co. [Figure 4.7](#) establishes the metal balance of the recovery of REE. The REE contained in the leachate are selectively precipitated at 57% in the form of hydroxides, double sulfates, and alkali lanthanides ([Provazi et al., 2011](#)) by adding 34 g NaOH/L at 60°C at a pH between 1.6 and 1.8. Our previous studies ([Otron et al., 2024b](#)) allowed to establish a protocol for the purification of REE by dissolution in an HNO_3 system followed by precipitation with oxalic acid. The dissolution allows a re-solution of 83% of the precipitated ETR, i.e. 1.3 g. The rare earth nitrates are then precipitated at 100% in the form of oxalates by adding 12 g $H_2C_2O_4/L$ at pH 7-8, at room temperature for 30 min. The rare earth oxides (REO) are obtained by calcination of the oxalates. The analysis of the metal contents of these oxides ([Tableau 4.1](#)) allows us to quantify 726 g REE/kg with a prominence of La (349 g/kg), Ce (123 g/kg), Nd (123 g/kg), Sm (84.1 g/kg) and Pr (45.1 g/kg). In the work on the mass balance and economic study of a processing chain for the recovery of nickel, cobalt, and rare earths from Ni-MH batteries ([Otron et al., 2024b](#)), we obtained 949 g REE/kg with a composition

similar to this new case study (418 g La/kg, 105 g Ce/kg, 159 g Nd/kg, 198 g Sm/kg and 45 g Pr/kg).

The sum of the metallic impurities measured was 52.2 g/kg. On this basis, the purity of the REO concentrate would be around 94.8%. The impurities listed are mainly Na (28.2 g/kg) and Ca (10.3 g/kg) which can be reduced by increasing the number of washings of the oxalate precipitate before calcination.

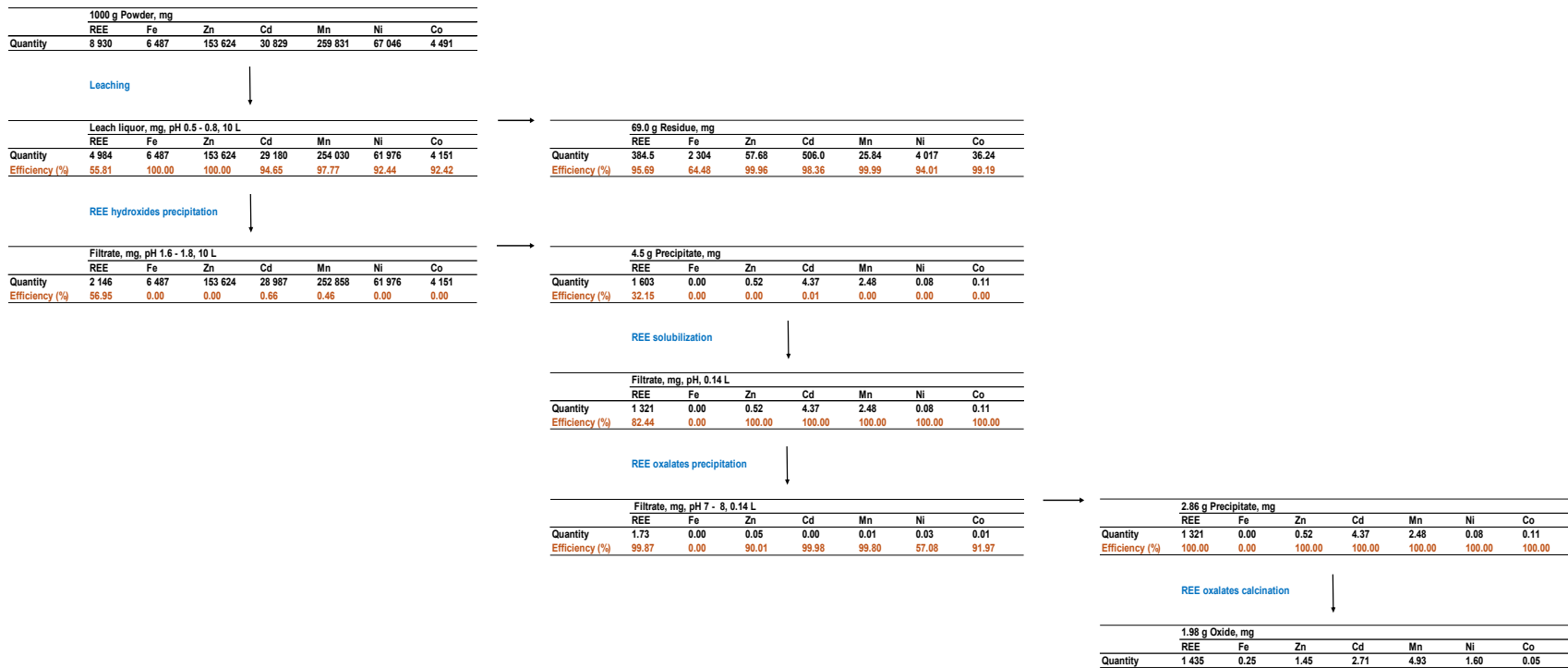


Figure 4.7 Metal balance of REE recovery

4.3.4 Fe and Zn recovery

Figure 4.8 presents the mass balance of this part. The leachate provided, with a volume of 40 L, is composed of 1.14 g of REE, 6.77 g of Fe, 188 g of Zn, 1.92 g of Cd, 35.0 g of Mn, 3.27 g of Ni and 0.38 g of Co. For this step, iron remains a crucial contaminant for the recovery of zinc. The studies of [Wei et al. \(2005\)](#) show that its removal can be controlled by the pH of the solution by the addition of NaOH. It was therefore recovered under hydroxide at pH 4 by the addition of 40 to 50 g NaOH/L and 0.122 g H₂O₂/L. The H₂O₂ here makes it possible to increase the precipitation yield by generating a Fenton reaction by interaction between H₂O₂ and ferrous sulfates ([Woodward et al., 1985](#)). This precipitation allows to remove 100% of the Fe with 32% of the REE as coprecipitate. A concentrate containing 391 g Fe/kg was obtained after washing and drying at 60°C.

The work continues with the extraction of Zn at pH 2.5–2.8 using Cyanex 272 controlled by 11 g NaOH/L. Thus, 72% of the Zn is found in the organic phase and will be completely retransferred to the aqueous phase by means of stripping with 1 M H₂SO₄. This extraction yield is lower than those reported by [Provazi et al. \(2011\)](#) and [Tanong et al. \(2018\)](#), who obtained 99% and 98% Zn extraction respectively with two extraction steps using Cyanex 272 30%. However, it is close to the results of [Shin et al. \(2019\)](#) who extracted zinc at around 70% with 0.6 M D2EHPA and saponification at 30%. However, an increase in extraction efficiency from 72% to around 100% remains possible. It will be necessary either to integrate a second extraction step under the same conditions as the first ([Figure 4.3](#)); or to carry out two extraction steps with Cyanex 30% with an O/A ratio of 2/1 at 50°C followed by stripping (1 M H₂SO₄, O/A ratio = 2/1). Overall, the solvent extraction and stripping steps also allowed the Zn to be concentrated for the electrodeposition step. The concentration subsequently increased from approximately 5 g/L before solvent extraction to approximately 49 g/L after stripping, or nearly 10 times the initial concentration.

The mass of 146 g of Zn contained in 3 L of solution at a pH of 0.5 will undergo electrodeposition for 330 min under a current density of 309 A/m². During the experiment, the unreacted sulfate ions and the hydrogen ions resulting from the decomposition of water will be transformed into sulfuric acid ([Tanong, 2016](#)). This parallel production of H₂SO₄ tends to constantly lower the pH of the solution, which had to be regularly adjusted to 2 with 61.5 g NaOH/L. The solution contained 0.003 g Cd/L and 0.078 g Mn/L as impurities and although the work of [Haghighi et al. \(2015\)](#) estimated that the potential for electroextraction of Zn is reached only if the concentration of Cd remains below 0.001 g/L, this potential in our case could be reached. The Mn concentration of

less than 5 g/L had a positive effect on the Faraday efficiency, protected the electrodes from possible degradation and consequently increased the purity of the deposited Zn ([Z.-Y. Zhang et al., 2017](#)). It is possible to mark two behavioral zones of Zn deposition. The first where the deposition increases linearly until reaching 47% efficiency from 0 to 150 min and then forms a plateau up to 330 min in the second zone. These results are comparable to the work of [Tanong et al. \(2017b\)](#) and [Tran et al. \(2020\)](#) who reach their plateau at 90 min and 180 min, respectively with a current density of 370 A/m² and 500 A/m² and a deposition of 50% and 58%. After 330 min, a total of 48.5 g Zn is deposited with a purity of 99.96% based on an impurity measurement of 0.36 g/kg ([Tableau 4.1](#)).

Aqueous phase, mg, pH 0.5, 40 L							
	REE	Fe	Zn	Cd	Mn	Ni	Co
Quantity	1 140	6 769	188 358	1 923	34 986	3 267	376.4

Ferric hydroxides precipitation

Filtrate, mg, pH 4, 40 L							
	REE	Fe	Zn	Cd	Mn	Ni	Co
Quantity	770.7	0.00	204 775	1 913	34 986	3 267	369.1
Efficiency (%)	32.39	100.00	0.00	0.51	0.00	0.00	1.95

Zn - SX , O/A ratio = 0.4, 1 step

Aqueous phase, mg, pH 2.5 - 2.8, 40 L							
	REE	Fe	Zn	Cd	Mn	Ni	Co
Quantity	762.5	0.00	58 360	1 913	36 503	3 297	369.1
Efficiency (%)	1.08	0.00	71.50	0.00	0.00	1.61	0.00

Zn stripping , O/A ratio = 5

Aqueous phase, mg, pH 0.5, 3 L							
	REE	Fe	Zn	Cd	Mn	Ni	Co
Quantity	8.29	0.00	146 415	8.73	233.8	11.65	3.56
Efficiency (%)	100.00	0.00	100.00	0.00	0.00	21.54	0.00

Zn electrodeposition, 150 min, 3 L

Filtrate, mg, pH 2, 3 L							
	REE	Fe	Zn	Cd	Mn	Ni	Co
Quantity	8.29	0.00	77 656	1.29	140.3	11.65	1.48
Efficiency (%)	0.00	0.00	46.96	85.28	40.01	0.00	58.40

17.2 g Precipitate, mg							
	REE	Fe	Zn	Cd	Mn	Ni	Co
Quantity	107.5	6 740	0.00	0.88	0.00	0.00	3.73

48.5 g Precipitate, mg							
	REE	Fe	Zn	Cd	Mn	Ni	Co
Quantity	0.31	0.00	47 691	3.85	0.00	1.40	2.67

Figure 4.8 Metal balance of iron and zinc recovery.

4.3.5 Mn and Cd recovery

The solution subjected to the recovery of Mn and Cd with a volume of 10 L is composed of 253 g of Mn, 29.0 g of Cd, 62.0 g of Ni, 4.15 g of Co, 1.09 g of REE and 0.46 g of Zn. In this part of the process, it will first undergo a solvent extraction step with D2EHPA to separate the Mn and Cd from the Ni and Co. The metal balance presented in [Figure 4.9](#) reports an extraction efficiency in the organic phase of 99.1% of Mn and 89.4%. These results are consistent with those of [Haghshenas Fatmehsari et al. \(2009\)](#) and [Virolainen et al. \(2013\)](#) who show an affinity of more than 80% of Mn and Cd for the organic phase at pH between 2.0 and 2.6, followed by 0% to 20% of Ni and Co. To eliminate a maximum of impurities, a scrubbing step is integrated. This allows the organic phase to be energetically contacted for 30 min in the presence of an aqueous phase composed of 15 g Cd/L and 21 g Mn/L. Subsequently, the Mn^{2+} and Cd^{2+} ions will drive out from the organic phase the ions of contaminants having chemical properties and behaviors like theirs. Even if this step seems relevant for the work of [Tanong, \(2016\)](#), it proved less effective in our case. A recommendation would therefore be to carry it out to purify solutions with a lower concentration of Mn and Cd. The metals contained in the organic phase of the scrubbing will be extracted 100% by stripping in an aqueous phase of 1.2 M H_2SO_4 . Selective precipitation of Cd at pH 7-8 with Na_2S , followed by that of Mn at pH 9.5-10.5 with Na_2CO_3 made it possible to obtain 75% of the Cd in the form of CdS and 100% of the Mn in the form of carbonates. The washed and dried cadmium sulfide precipitates denote after analysis 527 g Cd/kg. The main impurity found in CdS concentrate is Mn at a concentration of 145 g/kg. This is explained by the high proportion of Mn compared to Cd in the solution. The $MnCO_3$ is then converted to MnO by calcination with a final Mn content of 680 g Mn/kg. The sum of metallic impurities measured in the $MnCO_3$ concentrate is 41.2 g/kg. On this basis, the purity of the concentrate is estimated at around 95.8%. The main impurities which are Cd (23.1 g/kg) and Na (11.1 g/kg) can also be partially removed by increased washing of the $MnCO_3$ precipitate.

Aqueous phase, mg, pH 2.7 - 2.8, 10 L						
	REE	Fe	Zn	Cd	Mn	Ni
Quantity	1 090	3.91	455.7	28 987	252 858	61 976

Mn/Cd - SX , O/A ratio = 2 , 3 steps

Aqueous phase, mg, pH 2.7 - 2.9, 10 L						
	REE	Fe	Zn	Cd	Mn	Ni
Quantity	14.49	0.00	185.8	3 075	2 248	60 447
Efficiency (%)	98.67	100.00	59.22	89.39	99.11	2.47

Mn/Cd scrubbing, O/A ratio = 20

Aqueous phase, mg, pH 4, 3 L						
	REE	Fe	Zn	Cd	Mn	Ni
Before scrub	0.07	0.67	0.94	43 580	63 893	1.69
After scrub	5.64	0.00	16.45	17 715	39 285	4 719

Mn/Cd stripping , O/A ratio = 4

Aqueous phase, mg, pH 0.5, 15 L						
	REE	Fe	Zn	Cd	Mn	Ni
Quantity	1 179	12.41	892.9	56 756	309 929	1 133
Efficiency (%)	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

CdS precipitation

Filtrate, mg, pH 7 - 8, 15 L						
	REE	Fe	Zn	Cd	Mn	Ni
Quantity	794.5	10.06	204.5	14 084	309 929	1 042
Efficiency (%)	32.61	18.93	77.10	75.18	0.00	7.99

MnCO₃ precipitation

Filtrate, mg, pH 9.5 - 10.5, 15 L						
	REE	Fe	Zn	Cd	Mn	Ni
Quantity	370.7	2.46	2.05	2.99	153.7	22.65
Efficiency (%)	53.35	75.54	99.00	99.98	99.95	97.83

97.9 g Precipitate, mg						
	REE	Fe	Zn	Cd	Mn	Ni
Quantity	674.0	0.00	794.7	51 603	14 159	184.2

850 g Precipitate, mg						
	REE	Fe	Zn	Cd	Mn	Ni
Quantity	794.5	0.00	82.02	13 458	309 929	1 042
Efficiency (%)	100.00	0.00	40.12	95.56	100.00	100.00

MnCO₃ calcination

574 g Oxide, mg						
	REE	Fe	Zn	Cd	Mn	Ni
Quantity	750.9	0.00	51.34	13 282	390 527	1 200

Figure 4.9 Metal balance of manganese and cadmium recovery.

4.3.6 Ni and Co recovery

Our previous work (Otron, Tran, et al., 2024) established the protocol for recovering Ni and Co contained in the aqueous phase from the D2EHPA solvent extraction of Mn and Cd. This solution, which contains 6.04 g Ni/L and 0.29 g Co/L, undergoes a solvent extraction step with Cyanex 272 where 99% of the Co is extracted in the organic phase with 4% of Ni in coextraction ([Figure 4.10](#)). Many studies support the greater selectivity of Cyanex 272 compared to other organophosphorus acids during the separation of Ni and Co in sulfated media ([Danesi et al., 1985](#); [Devi et al., 1998](#); [Rickelton et al., 1984](#)). Given their similar chemical properties and to reduce the number of impurities before the precipitation step, the cobalt will be purified of its Ni content by scrubbing, then transferred to the aqueous phase by a stripping step with 1.5 M H₂SO₄. Stripping puts the cobalt back into solution with a yield of 100%. It is then precipitated at 93.9% in the form of oxalates with oxalic acid. [Provazi et al. \(2011\)](#) precipitates Co in its hydroxide form at pH 3 at 88% with Mn (88%) and Cr (88%) as co-precipitates. Cobalt oxide which contains 688 kg Co/t is obtained by calcination of the cobalt oxalate precipitate ([Tableau 4.1](#)). The impurities are Mn (53.8 g/kg), Cd (13.5 g/kg) and Ni (9.62 g/kg).

The aqueous phase of the Cyanex 272 extraction containing 5.79 g Ni/L will be directly precipitated in the form of oxalates by the addition of oxalic acid. The productivity of the precipitation is 99.3%. The NiO concentrate obtained after calcination contains 748 g Ni/kg. The sum of metallic impurities is 26.1 g/kg, with Na and K predominating at 12.0 g Na/kg and 5.73 g K/kg. On this basis, the purity of the NiO concentrate is estimated at around 97.4%. Again, the purity of the NiO concentrate could be increased by removing much of the Na and K with water washes.

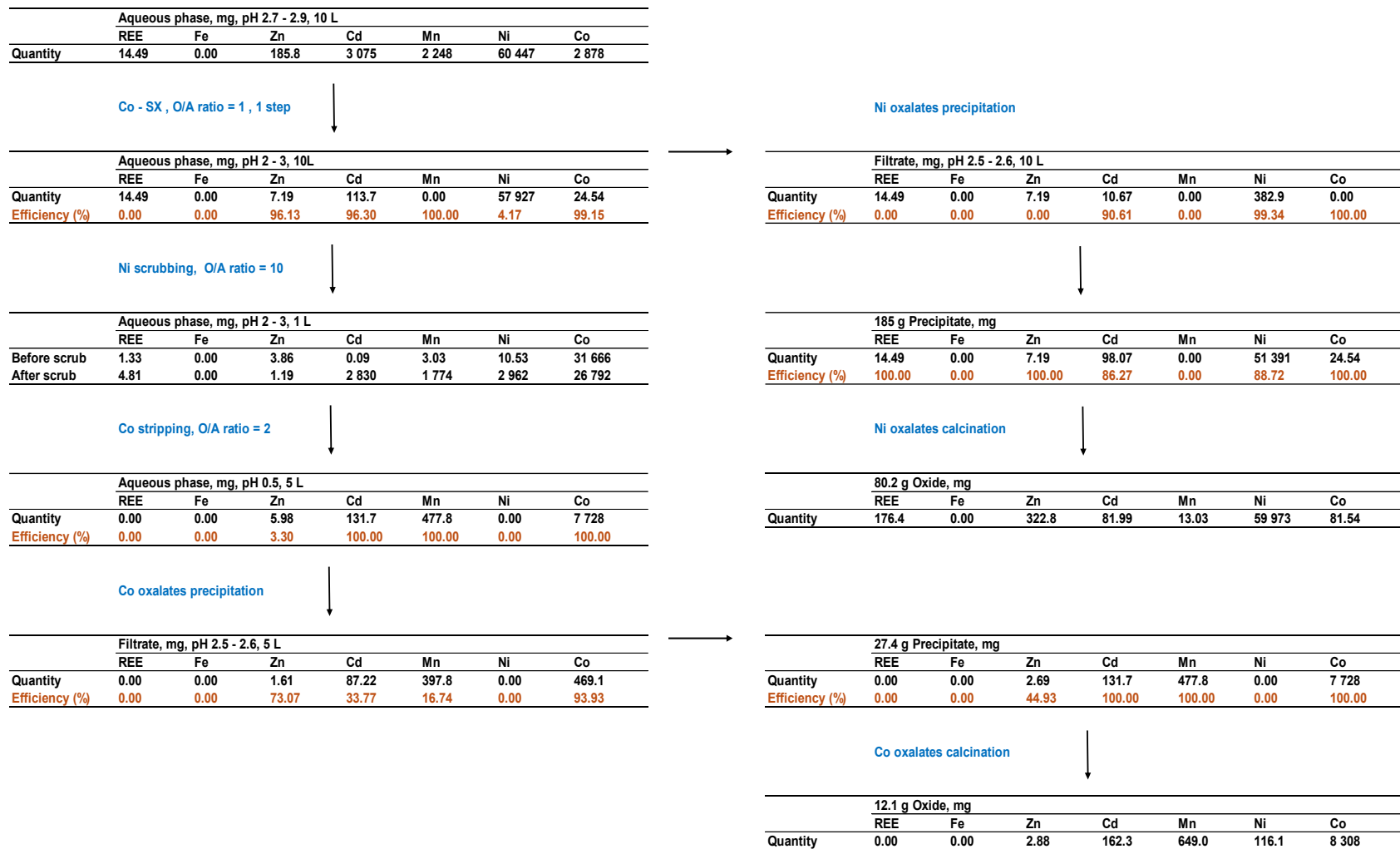


Figure 4.10 Metal balance of nickel and cobalt recovery.

4.4 Conclusion

In addition to the battery recycling processes which are classified according to the individual battery categories, an unsorted battery recycling process for the selective separation of elements and economic feasibility also requires. The R&D work carried out in this study has uncovered a complete hydrometallurgical process for extracting, separating, and recovering several metals (Fe, Zn, Mn, Cd, Ni and Co) and rare earth elements (e.g. La and Ce) from unsorted battery waste powder. Efforts must now be made to improve the purity of the various end products extracted and separated from unsorted battery waste.

4.5 Bibliographie du troisième article

- Ahn, N.K., Shim, H.W., Kim, D.W., Swain, B., 2020. Valorization of waste NiMH battery through recovery of critical rare earth metal: A simple recycling process for the circular economy. *Waste Management* 104, 254–261.
- Appel à Recycler Canada, Inc., 2023. Rapport annuel de 2022. URL <https://www.appelarecycler.ca/appel-a-recycler-canada-publie-son-rapport-annuel-de-2022/> (accessed 8.7.24).
- Assefi, M., Maroufi, S., Yamauchi, Y., Sahajwalla, V., 2020. Pyrometallurgical recycling of Li-ion, Ni–Cd and Ni–MH batteries: A minireview. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* 24, 26–31.
- Bahaloo-Horeh, N., Mousavi, S.M., Baniasadi, M., 2018. Use of adapted metal tolerant *Aspergillus niger* to enhance bioleaching efficiency of valuable metals from spent lithium-ion mobile phone batteries. *Journal of Cleaner Production* 197, 1546–1557.
- Binnemans, K., Jones, P.T., Blanpain, B., Van Gerven, T., Yang, Y., Walton, A., Buchert, M., 2013. Recycling of rare earths: a critical review. *Journal of Cleaner Production* 51, 1–22.
- Boasquevisque, L.M., Marins, A.A.L., Muri, E.J.B., Lelis, M.F.F., Machado, M.A., Freitas, M.B.J.G., 2024. Synthesis and evaluation of electrochemical and photocatalytic properties of rare Earth, Ni and Co mixed oxides recycled from spent Ni–MH battery anodes. *Sustainable Materials and Technologies* 41, e01036.
- CEAEQ, 2014. Détermination des métaux et du phosphore assimilables : méthode par spectrométrie de masse à source ionisante au plasma d'argon. Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, Québec, QC, Canada.
- Danesi, P.R., Reichley-Yinger, L., Mason, G., Kaplan, L., Horwitz, E.P., Diamond, H., 1985. Selectivity-structure trends in the extraction of co(ii) and ni(ii) by dialkyl phosphoric, alkyl alkylphosphonic, and dialkylphosphinic acids. *Solvent Extraction and Ion Exchange* 3, 435–452.
- Devi, N.B., Nathsarma, K.C., Chakravorty, V., 1998. Separation and recovery of cobalt(II) and nickel(II) from sulphate solutions using sodium salts of D2EHPA, PC 88A and Cyanex 272. *Hydrometallurgy* 49, 47–61.
- Ellis, T.W., Mirza, A.H., 2010. The refining of secondary lead for use in advanced lead-acid batteries. *Journal of Power Sources* 195, 4525–4529.

- Fernandes, A., Afonso, J.C., Dutra, A.J.B., 2013. Separation of nickel(II), cobalt(II) and lanthanides from spent Ni-MH batteries by hydrochloric acid leaching, solvent extraction and precipitation. *Hydrometallurgy* 133, 37–43.
- Fröhlich, S., Sewing, D., 1995. The BATENUS process for recycling mixed battery waste. *Journal of Power Sources*. 57(1-2), 27–30.
- García, N.M., Delgado Cano, B., Valverde, J.L., Heitz, M., Avalos Ramirez, A., 2024. Extraction and separation of potassium, zinc and manganese issued from spent alkaline batteries by a three-unit hydrometallurgical process. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 99, 1553–1563.
- Haghighi, H.K., Moradkhani, D., Salarirad, M.M., 2015. Separation of zinc from manganese, magnesium, calcium and cadmium using batch countercurrent extraction simulation followed by scrubbing and stripping. *Hydrometallurgy* 154, 9–16.
- Haghshenas Fatmehsari, D., Darvishi, D., Etemadi, S., Eivazi Hollagh, A.R., Keshavarz Alamdari, E., Salardini, A.A., 2009. Interaction between TBP and D2EHPA during Zn, Cd, Mn, Cu, Co and Ni solvent extraction: A thermodynamic and empirical approach. *Hydrometallurgy* 98, 143–147.
- Hazotte, C., Leclerc, N., Diliberto, S., Meux, E., Lapicque, F., 2015. End-of-life nickel-cadmium accumulators: Characterization of electrode materials and industrial Black Mass. *Environmental Technology (United Kingdom)* 36, 796–805.
- Hossain Khan, M.I., Rana, M., Jo, Y.-T., Park, J.-H., 2024. Ultrasound-assisted efficient and convenient method of extracting valuable metals (Ni, Co, and Cd) from waste Ni–Cd batteries using DL-malic acid. *Journal of Environmental Management* 366, 121706.
- Huang, Y., Dong, Q., Yu, X., Huang, R., Han, Y., Zeng, X., Luo, X., Fan, X., Li, H., Qin, J., Wang, R., Shu, J., Chen, M., 2025. Recovering metallic lead from spent lead paste by slurry electrolysis. *Separation and Purification Technology* 354, 128789.
- Innocenzi, V., Ippolito, N.M., De Michelis, I., Prisciandaro, M., Medici, F., Vegliò, F., 2017. A review of the processes and lab-scale techniques for the treatment of spent rechargeable NiMH batteries. *Journal of Power Sources* 362, 202–218.
- Klejnowska, K., Sydow, M., Michalski, R., Bogacka, M., 2023. Life cycle impacts of recycling of black mass obtained from end-of-life Zn-C and alkaline batteries using Waelz kiln. *Energies* 16(1), 49.

- Kolmachikhina, E.B., Naumov, K.D., Bludova, D.I., Sap'yanov, S.A., Lobanov, V.G., Golibzoda, Z.M., 2022. Hydrometallurgical processing of spent zinc-manganese batteries. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals* 63, 361–368.
- Li, M., Yang, J., Liang, S., Wang, J., Zhang, P., Yu, W., Hu, J., Xiao, K., Hou, H., Liu, B., Kumar, R.V., 2020. A closed-loop ammonium salt system for recovery of high-purity lead tetroxide product from spent lead-acid battery paste. *Journal of Cleaner Production* 250, 119488.
- Łukomska, A., Wiśniewska, A., Dąbrowski, Z., Kolasa, D., Lach, J., Wróbel, K., Domańska, U., 2022. New method for recovery of nickel and cadmium from the "black mass" of spent Ni-Cd batteries by solvent extraction. *Journal of Molecular Liquids* 357, 119087.
- Mantuano, D.P., Dorella, G., Elias, R.C.A., Mansur, M.B., 2006. Analysis of a hydrometallurgical route to recover base metals from spent rechargeable batteries by liquid–liquid extraction with Cyanex 272. *Journal of Power Sources* 159, 1510–1518.
- Marins, A.A.L., Banhos, S.G., Muri, E.J.B., Rodrigues, R.V., Cruz, P.C.M., Freitas, M.B.J.G., 2020. Synthesis by coprecipitation with oxalic acid of rare earth and nickel oxides from the anode of spent Ni–MH batteries and its electrochemical properties. *Materials Chemistry and Physics* 242, 122440.
- Miskufova, A., Havlik, T., Petranikova, M., Orac, D., 2009. Perspectives of nickel and cobalt recovery from spent batteries in Slovakia. *Recycling of spent portable batteries and accumulators*. 120–132.
- Mukhlis, R., Nababan, D., Mackenzie, A., Rhamdhani, M.A., 2023. Solar Thermal Application in Zn/ZnO Recovery from Spent Alkaline Batteries, in: Reddy, R.G., Anderson, A., Anderson, C.G., Fleurial, C., Spiller, E.D., Strauss, M., Vidal, E.E., Zhang, M. (Eds.), *New Directions in Mineral Processing, Extractive Metallurgy, Recycling and Waste Minimization*. Springer Nature Switzerland, Cham, pp. 457–466.
- Nshizirungu, T., Rana, M., Khan, M.I.H., Jo, Y.T., Park, J.-H., 2023. Innovative green approach for recovering Co_2O_3 nanoparticles and Li_2CO_3 from spent lithium-ion batteries. *Journal of Hazardous Materials Advances* 9, 100242.
- Oghabi, H., Haghshenas, D.F., Firoozi, S., 2020. Selective separation of Cd from spent Ni-Cd battery using glycine as an eco-friendly leachant and its recovery as CdS nanoparticles. *Separation and Purification Technology* 242, 116832.

- Otron, A.M.A.A., Millogo, T., Tran, L.H., Blais, J.F., 2024a. Optimization of metals and rare earth elements leaching from spent Ni-MH batteries by response surface methodology. *Environmental Technology (United Kingdom)* 45, 4156–4168.
- Otron, A.M.A.A., Tran, L.H., Blais, J.F., 2024b. Mass balance and economic study of a treatment chain for nickel, cobalt and rare earth elements recovery from Ni-MH batteries. *Environmental Technology* 2387374.
- Paul, S., Shakya, A.K., Ghosh, P.K., 2020. Bacterially-assisted recovery of cadmium and nickel as their metal sulfide nanoparticles from spent Ni–Cd battery via hydrometallurgical route. *Journal of Environmental Management* 261, 110113.
- Porvali, A., Wilson, B.P., Lundström, M., 2018. Lanthanide-alkali double sulfate precipitation from strong sulfuric acid NiMH battery waste leachate. *Waste Management* 71, 381–389.
- Provazi, K., Campos, B.A., Espinosa, D.C.R., Tenório, J.A.S., 2011. Metal separation from mixed types of batteries using selective precipitation and liquid–liquid extraction techniques. *Waste Management* 31, 59–64.
- Rana, M., Ishtiaq Hossain Khan, M., Nshizirungu, T., Jo, Y.-T., Park, J.-H., 2023. Green and sustainable route for the efficient leaching and recovery of valuable metals from spent Ni–Cd batteries. *Chemical Engineering Journal* 455, 140626.
- Randhawa, N.S., Gharami, K., Kumar, M., 2016. Leaching kinetics of spent nickel–cadmium battery in sulphuric acid. *Hydrometallurgy* 165, 191–198.
- Rickelton, W.A., Flett, D.S., West, D.W., 1984. Cobalt-nickel separation by solvent extraction with bis(2,4,4 trimethylpentyl)phosphinic acid. *Solvent Extraction and Ion Exchange* 2, 815–838.
- Rizet, L., Charpentier, P.-E., 2000. *Métallurgie extractive - Hydrométallurgie. Techniques de l'Ingénieur Matériaux | Élaboration et recyclage des métaux*, 18.
- Salehi, H., Khayyam Nekouei, R., Maroufi, S., Sahajwalla, V., 2024. Sustainable recovery of rare earth elements from Ni-MH batteries: Flux-free thermal isolation and Subsequent hydrometallurgical refinement. *Materials Today Sustainability* 27, 100849.
- Shin, D.J., Joo, S.-H., Oh, C.-H., Wang, J.-P., Park, J.-T., Min, D.J., Shin, S.M., 2019. A study on Zn recovery from other metals in the spent mixed batteries through a sequence of hydrometallurgical processes. *Environmental Technology* 40, 3512–3522.

- Skrzekut, T., Piotrowicz, A., Noga, P., Wędrychowicz, M., Bydąlek, A.W., 2022. Studies of selective recovery of zinc and manganese from alkaline batteries scrap by leaching and precipitation. *Materials* 15, 3966.
- Takacova, Z., Havlik, T., Kukurugya, F., Orac, D., 2016. Cobalt and lithium recovery from active mass of spent Li-ion batteries: Theoretical and experimental approach. *Hydrometallurgy* 163, 9–17.
- Tanong, K., 2016. Récupération par voie hydrométallurgique des métaux à partir des déchets de piles mélangées. Ph.D. thesis, Université du Québec, Institut national de la recherche scientifique, Québec, Canada.
- Tanong, K., Blais, J.F., Mercier, G., 2014. Metal recycling technologies for battery waste. *Recent Patents on Engineering* 8, 13–23.
- Tanong, K., Coudert, L., Chartier, M., Mercier, G., Blais, J.F., 2017a. Study of the factors influencing the metals solubilisation from a mixture of waste batteries by response surface methodology. *Environmental Technology* 38, 3167–3179.
- Tanong, K., Coudert, L., Mercier, G., Blais, J.F., 2016. Recovery of metals from a mixture of various spent batteries by a hydrometallurgical process. *Journal of Environmental Management* 181, 95–107.
- Tanong, K., Tran, L.H., Coudert, L., Mercier, G., Blais, J.F., 2018. Recovery of Zn from unsorted spent batteries using solvent extraction and electrodeposition. *Journal of Environmental Engineering* 144, 04018033.
- Tanong, K., Tran, L.H., Mercier, G., Blais, J.F., 2017b. Recovery of Zn (II), Mn (II), Cd (II) and Ni (II) from the unsorted spent batteries using solvent extraction, electrodeposition and precipitation methods. *Journal of Cleaner Production* 148, 233–244.
- Tao, R., Xing, P., Li, H., Sun, Z., Wu, Y., 2022. Recovery of spent LiCoO₂ lithium-ion battery via environmentally friendly pyrolysis and hydrometallurgical leaching. *Resources, Conservation and Recycling* 176, 105921.
- Tran, L.H., Tanong, K., Jabir, A.D., Mercier, G., Blais, J.F., 2020. Hydrometallurgical process and economic evaluation for recovery of zinc and manganese from spent alkaline batteries. *Metals* 10, 1–16.
- Valdrez, I.V., Almeida, M.F., Dias, J.M., 2022. Direct recovery of Zn from wasted alkaline batteries through selective anode's separation. *Journal of Environmental Management* 321, 115979.

- Virolainen, S., Salmimies, R., Hasan, M., Häkkinen, A., Sainio, T., 2013. Recovery of valuable metals from argon oxygen decarburization (AOD) dusts by leaching, filtration and solvent extraction. *Hydrometallurgy* 140, 181–189.
- Wang, L.P., Hsu, W.T., Chen, Y.J., Chen, Y.F., Lin, I.C., Zhou, H., Kou, M., Sreearunothaia, P., 2023. A novel procedure for comprehensive recovery of zinc fluoride, manganese fluorides, manganese dioxide, and carbon powder from the electrode powder of spent alkaline batteries. *Sustainability (Switzerland)* 15.
- Wei, X., Viadero Jr., R.C., Buzby, K.M., 2005. Recovery of iron and aluminum from acid mine drainage by selective precipitation. *Environmental Engineering Science* 22, 745–755.
- Windisch-Kern, S., Holzer, A., Ponak, C., Raupenstrauch, H., 2021. Pyrometallurgical lithium-ion-battery recycling: Approach to limiting lithium slagging with the indured reactor concept. *Processes* 9, 84.
- Woodward, J., Lennon, K.W., Zanin, G., Wagner, M., Scott, M.A., 1985. Interaction between hydrogen peroxide and ferrous sulfate as a basis for glucose determinations. *Biotechnol Letters* 7, 197–202.
- Wu, Y., Chen, Z., Yu, Q., Zhu, W., Li, Shuting, Han, L., Li, Shutong, Lu, X., Yuan, J., Lv, Z., Chen, B., You, H., 2022. Preparation of high-purity lead carbonate and lead oxide from spent lead paste. *Journal of Cleaner Production* 372, 133786.
- Xin, Y., Guo, X., Chen, S., Wang, J., Wu, F., Xin, B., 2016. Bioleaching of valuable metals Li, Co, Ni and Mn from spent electric vehicle Li-ion batteries for the purpose of recovery. *Journal of Cleaner Production* 116, 249–258.
- Xu, J., Thomas, H.R., Francis, R.W., Lum, K.R., Wang, J., Liang, B., 2008. A review of processes and technologies for the recycling of lithium-ion secondary batteries. *Journal of Power Sources* 177, 512–527.
- Yang, Y., Lei, S., Song, S., Sun, W., Wang, L., 2020. Stepwise recycling of valuable metals from Ni-rich cathode material of spent lithium-ion batteries. *Waste Management* 102, 131–138.
- Yu, W., Li, M., Liang, S., Xu, Q., Zhang, P., Hou, H., Hu, J., Yang, J., 2023. Novel PbO@C composite material directly derived from spent lead-acid batteries by one-step spray pyrolysis process. *Waste Management* 165, 51–58.
- Yu, W., Zhang, P., Yang, J., Li, M., Hu, Y., Liang, S., Wang, J., Li, S., Xiao, K., Hou, H., Hu, J., Kumar, R.V., 2019. A low-emission strategy to recover lead compound products directly from spent

- lead-acid battery paste: Key issue of impurities removal. *Journal of Cleaner Production* 210, 1534–1544.
- Zhang, W., Yang, J., Wu, X., Hu, Y., Yu, W., Wang, J., Dong, J., Li, M., Liang, S., Hu, J., Kumar, R.V., 2016. A critical review on secondary lead recycling technology and its prospect. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 61, 108–122.
- Zhang, Z., Peng, J., Srinivasakannan, C., Zhang, Z., Zhang, L., Fernández, Y., Menéndez, J.A., 2010. Leaching zinc from spent catalyst: Process optimization using response surface methodology. *Journal of Hazardous Materials* 176, 1113–1117.
- Zhang, Z.Y., Zhang, F.-S., Yao, T., 2017. An environmentally friendly ball milling process for recovery of valuable metals from e-waste scraps. *Waste Management* 68, 490–497.
- Zhu, X., Li, L., Sun, X., Yang, D., Gao, L., Liu, J., Kumar, R.V., Yang, J., 2012. Preparation of basic lead oxide from spent lead acid battery paste via chemical conversion. *Hydrometallurgy* 117–118, 24–31.

5 DISCUSSION GÉNÉRALE ET CONCLUSION

Cette section propose une synthèse des principaux résultats scientifiques obtenus dans les chapitres précédents (Chapitres 2 à 4), tout en mettant en lumière les aspects novateurs du procédé étudié, ainsi que ses limitations. Il ne s'agit pas d'une simple compilation de données, mais d'une analyse critique qui permet de contextualiser les résultats et de souligner les avancées significatives.

5.1 Caractérisation des piles Ni-MH

5.1.1 Désactivation, démantèlement, tri et analyse granulométrique de la poudre de pile

A été mis à notre disposition, par la structure APPEL À RECYCLER, un stock de 23 kg de piles Ni-MH composé de 9 kg de grosses piles (supérieure à 30 g/pile) et 14 kg de petites piles (inférieure à 30 g/pile). Une quantité de 7 kg de petites piles a été utilisée pour la suite des travaux. Avant l'analyse granulométrique et l'analyse des teneurs, les piles ont été désactivées, démantelées et triées afin de récupérer la poudre de pile. Il s'avère judicieux, pour tout procédé utilisant des piles ou des batteries, d'effectuer une annulation de la charge résiduelle permettant une manipulation sécuritaire en évitant tout risque d'explosion et de feu pendant leur ouverture. Deux méthodes de désactivation ont été testées. Ce sont la désactivation par solution saline saturée et la désactivation par azote liquide.

La première méthode de désactivation a été réalisée avec une solution de chlorure de sodium saturée à 40% (masse/volume). Les ions Na^+ et Cl^- contenus dans l'eau salée mis au contact des cellules de la piles vont favoriser des réactions électrochimiques (oxydoréductions). Le courant électrique générer par la pile et induites par ces réactions s'avère suffisant pour la décharge des piles. Les piles ont été immergées dans 12 L de solution pendant 24 h. Elles ont ensuite été lavées à l'eau déminéralisée. Enfin, leur séchage s'est effectué sous hotte aspirante pendant 24 h.

Bien que très économique, la désactivation des piles à l'eau salée s'est révélée inefficace pour plusieurs raisons. L'observation d'une coloration noirâtre de la solution saline et brunâtre de l'eau de lavage suggère une dissolution partielle de la poudre de pile (Figure 5.1). De plus, il est également observé la présence de dépôts de cristaux de sel sur certaines piles après séchage

sous hotte aspirante. Afin de pallier ces problèmes, il serait judicieux d'intégrer plusieurs étapes de lavage et de trempage des piles dans de l'eau pure, visant à éliminer le maximum de sel. Malgré ces améliorations potentielles, un obstacle majeur persiste car, la poudre de pile est restée compacte et indissociable de son enveloppe, rendant impossible la récupération. La désactivation en solution saline favorise le compactage de la poudre de pile, irrécupérable même après étuvage. L'absence de poudre dans certaines piles confirme l'impact négatif de cette méthode de désactivation sur la récupération du matériau.



Figure 5.1 Coloration noirâtre découlant du trempage de la poudre de pile dans la solution saline

À la suite des résultats peu satisfaisants de la désactivation par solution saline, la technique utilisant l'azote liquide, telle que décrite par (Keating-Hart, 1969; Tanong et al., 2014), a été privilégiée. Ce choix s'explique par les avantages intrinsèques de l'azote liquide, un gaz diazote refroidi en dessous de son point d'ébullition (-196°C) sous une pression d'une atmosphère. L'utilisation de l'azote liquide permet de réfrigérer ou de congeler les piles et batteries, garantissant ainsi une manipulation sécuritaire (sans explosion et départ de feu) lors des étapes ultérieures du processus. Toutefois, le transport et la manipulation de l'azote liquide doit être effectué dans un cadre précis afin d'éviter tout déversement et tout contact avec les tissus et la peau pouvant mener aux gelures et à l'asphyxie. Concrètement, les piles ont été immergées dans environ 8 L d'azote liquide jusqu'à évaporation complète du gaz. Cette méthode permet de neutraliser les réactions chimiques potentielles et de minimiser les risques liés à la manipulation des composants actifs des piles.

La désactivation des piles Ni-MH, réalisée préalablement, a permis un démantèlement sécuritaire, facilitant ainsi l'analyse de leur composition (Figure 5.2). La contribution pondérale illustrée par la Figure 5.3 révèle que la poudre de pile constitue la fraction la plus importante,

représentant 55% du poids total, soit 3,8 kg. L'enveloppe, composée d'acier et de plastique, représente 18%, l'isolant 12% et enfin, l'anode, également identifiée comme la fraction de grille métallique, représente 11%.

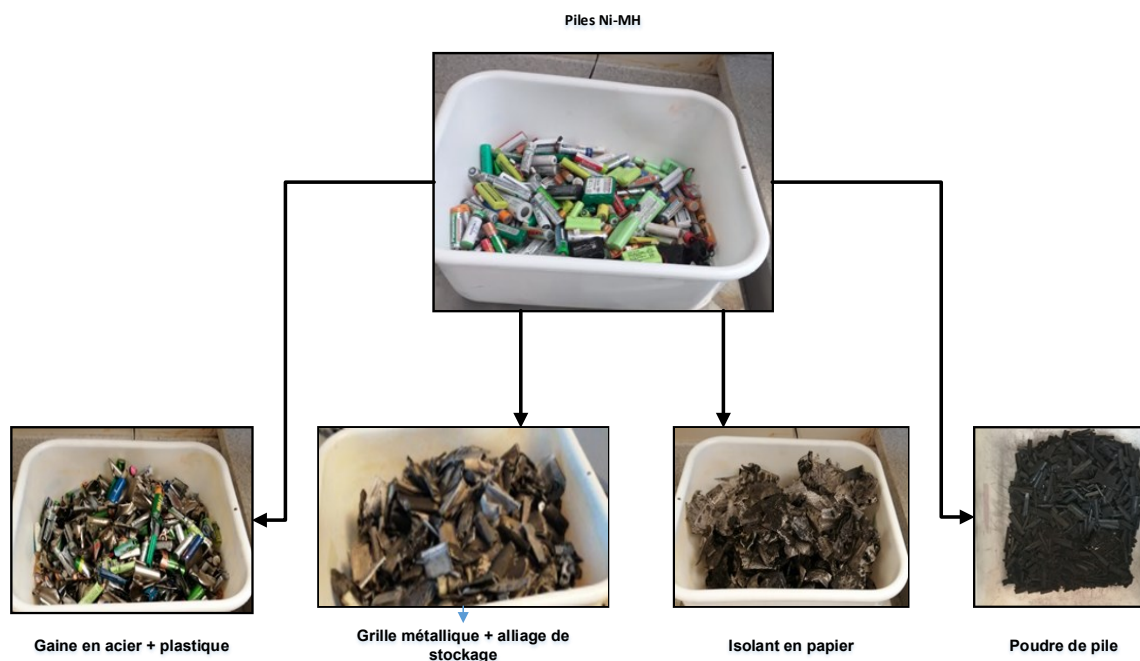


Figure 5.2 Tri des composantes des piles Ni-MH

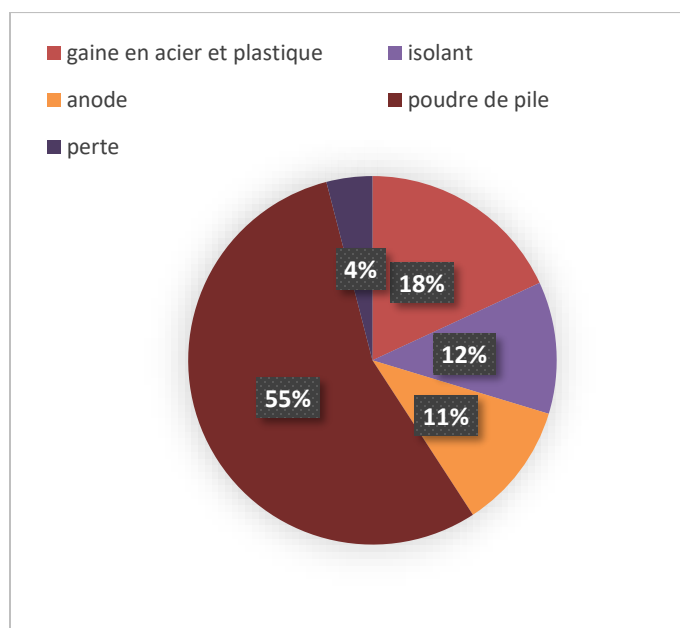


Figure 5.3 Bilan de masse du démantèlement des piles Ni-MH

La poudre de pile ayant un aspect compact mais friable, une homogénéisation des particules puis un quartage ont été effectués avant l'analyse granulométrique.

L'analyse granulométrique détermine de façon quantitative la répartition des particules en fonction des classes de diamètre. La Figure 5.4 présente la courbe obtenue à la suite de la granulométrie laser de poudre de piles. On définira le diamètre caractéristique « D_x » comme le diamètre des particules où $x\%$ des particules de la poudre (en poids) ont un diamètre plus petit. Cette donnée s'obtient par lecture directe de la courbe. Dans le cadre de notre analyse, 10% des grains ont un diamètre inférieur à 6,98 μm (D_{10}), 50% ont un diamètre inférieur à 24,8 μm (D_{50}) et 90% ont un diamètre inférieur à 657 μm (D_{90}). Le coefficient d'uniformité correspondant à D_{60} / D_{10} qui caractérise l'étalement de la courbe granulométrique donc l'homogénéité de l'échantillon avoisine 7, alors que plus petite est la valeur (inférieure à 2), plus le diamètre équivalent des particules est uniforme, soit de même grosseur. Ce qui traduit ici, une grande différence entre le D_{10} et le D_{60} ; plusieurs particules de diamètre équivalent différent, et une granulométrie semi-étalée. L'échantillon n'est donc pas homogène en taille de particules. En hydrométallurgie, la lixiviation est un procédé couramment appliqué à des particules de petite taille, généralement comprises entre 30 et 125 μm . Cette finesse est privilégiée car elle permet d'accroître le rendement du processus. Cependant, dans le cas spécifique de la poudre de pile étudiée, la granulométrie plus importante ne constitue pas un obstacle majeur, contrairement aux matrices rocheuses.

À la suite des résultats obtenus lors des tests du plan d'expérience (Article 1), il a été décidé de broyer la poudre de pile pour obtenir un diamètre de particules inférieur ou égal à 500 μm . Cette réduction de la taille des particules vise à augmenter les surfaces de contact entre la poudre et l'acide, optimisant ainsi l'efficacité de lixiviation, notamment dans le cadre des essais à contre-courant.

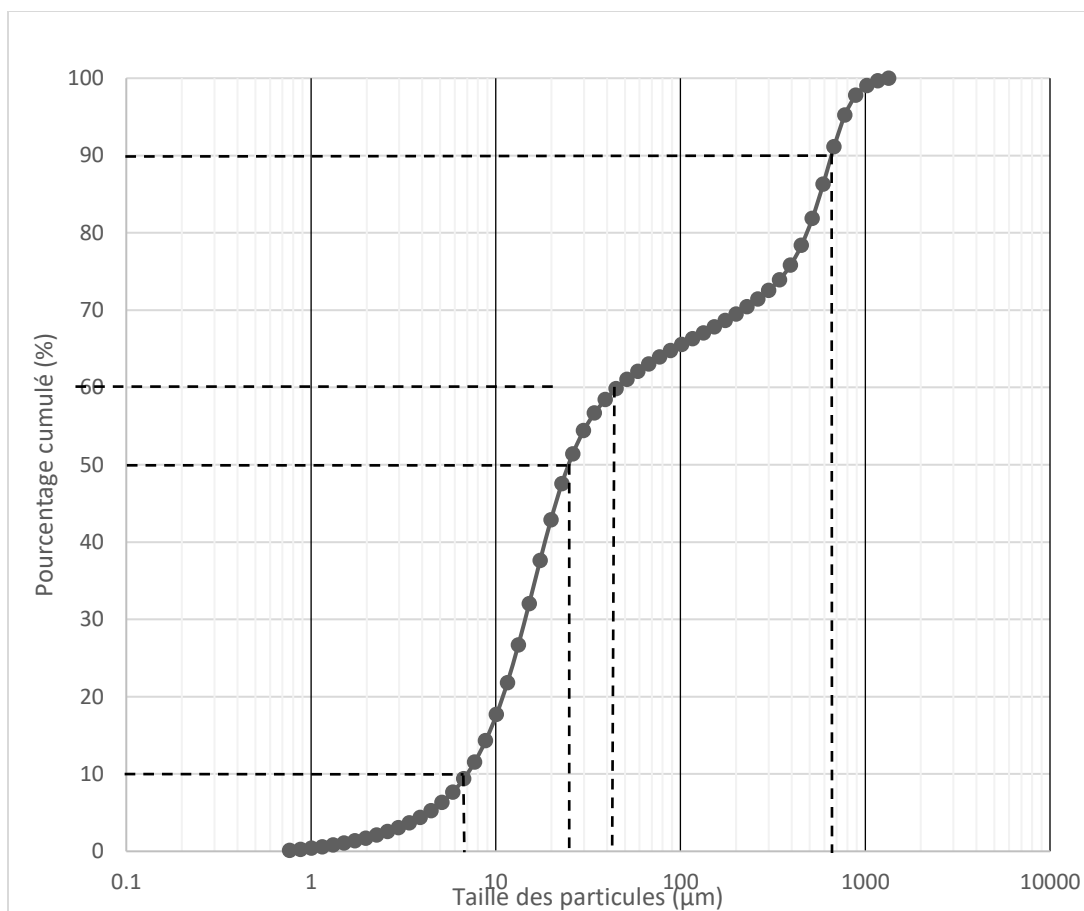


Figure 5.4 Courbe granulométrique de la poudre de pile Ni-MH

5.1.2 Composition de la poudre de pile Ni-MH

Dans le cadre de nos travaux de recherche, la poudre de pile Ni-MH a été analysée à plusieurs reprises. Les [Tableau 2.3](#) et [Tableau 3.5](#) présentent les teneurs initiales en métaux et en ETR. Les éléments prépondérants sont le nickel (523-548 g/kg), le cobalt (32-39 g/kg) et le zinc (21-22 g/kg) en ce qui concerne les métaux, et le lanthane (45-58 g/kg), le néodyme (16-19 g/kg), le samarium (12-19 g/kg) et le cérium (11-14 g/kg) du côté des terres rares avec une somme comprise entre 93 et 120 g/kg.

Les données issues de la caractérisation mises en parallèle avec celles de la littérature montrent une certaine constance en termes de composition des métaux de base. Plusieurs études permettent de situer les teneurs du Ni entre 264 et 548 g/kg et du Co entre 31 et 61 g/kg (Constantine et al., 2022; Fernandes et al., 2013; Lie & Liu, 2021; Otron et al., 2023; Porvali et

al., 2018). Cependant, une variabilité de composition est généralement observée au niveau des ETR avec principalement le lanthane comme élément majeur et des teneurs pouvant atteindre jusqu'à 123 g/kg (Tanji et al., 2023). Cette variation de composition, aussi infime soit-elle, peut avoir un impact sur la concentration et la pureté des produits récupérés en fin de traitement. À l'instar des travaux de (Lie & Liu, 2021; Tanji et al., 2023) qui ont répertorié le cadmium dans la liste des éléments métalliques, sa présence serait issue soit d'une contamination en pile Ni-Cd pendant l'ouverture des piles Ni-MH, soit d'une malversation de certains fabricants pour réduire leurs coûts opératoires. Les métaux contenus dans la poudre de pile Ni-MH sont principalement sous forme d'oxydes mixtes (anode et électrolyte) (Fortier, 2004) et sous formes d'alliages métalliques (cathode).

5.2 Optimisation des conditions de lixiviation des piles Ni-MH

L'optimisation des conditions de lixiviation a consisté à étudier l'influence de différents paramètres sur le rendement d'extraction. Les paramètres étudiés incluent la température, le temps, le pourcentage de solides et la concentration d'acide. Les plages testées de ces variables ont été sélectionnées en fonction de la littérature scientifique. Concernant le choix de l'agent de lixiviation, l'acide sulfurique (H_2SO_4) a été retenu pour deux raisons principales; son coût relativement faible par rapport à d'autres acides potentiellement utilisables et son efficacité déjà démontrée dans la lixiviation des éléments métalliques des piles Ni-MH (Mantuano et al., 2006; Pietrelli et al., 2002).

La modélisation de Box-Behnken a généré 29 tests à réaliser dont les paramètres sont consignés au [Tableau 5.1](#). Les réponses attendues étaient les efficacités de lixiviation du Ni, du Co et de l'ensemble des ETR. Une fois les essais réalisés et les teneurs déterminées par analyse à l'ICP-AES, il s'en suit le calcul des rendements de lixiviation de chacune des réponses pour chacun des tests. Les résultats obtenus ont été ensuite fournis au logiciel qui a évalué ainsi la significativité du modèle. La modélisation passe par l'évaluation de modèle de façon générale, l'analyse de chaque réponse (Ni, Co et ETR), l'optimisation numérique du modèle qui découle sur l'obtention d'un point de prédiction et pour finir la confirmation des valeurs prédites. Le [Tableau 2.4](#) présente les plages de réponses après calcul des efficacités de lixiviation.

Tableau 5.1 Paramètres de lixiviation et réponses des tests de lixiviation au plan d'expérience

Std	Run	Facteur 1 A:Conc Acide (M)	Facteur 2 B:Solide (%)	Facteur 3 C:Temps (min)	Facteur 4 D:Température (°C)	Réponse Ni (%)	Réponse Co (%)	Réponse ETR (%)
23	1	1,5	10	60	87	78,94	103,05	54,65
12	2	2,5	20	60	87	75,47	97,96	33,11
15	3	1,5	10	90	54	80,15	105,98	75,39
28	4	1,5	20	60	54	56,47	75,99	29,11
26	5	1,5	20	60	54	57,32	77,32	30,15
16	6	1,5	30	90	54	39,13	48,38	9,39
18	7	2,5	20	30	54	71,11	97,29	26,60
20	8	2,5	20	90	54	72,46	97,98	30,66
21	9	1,5	10	60	21	66,44	87,55	59,87
27	10	1,5	20	60	54	56,39	75,41	29,76
9	11	0,5	20	60	21	17,72	27,55	12,37
3	12	0,5	30	60	54	10,79	12,74	6,77
11	13	0,5	20	60	87	18,34	10,55	6,43
13	14	1,5	10	30	54	73,95	100,13	70,78
25	15	1,5	20	60	54	57,01	76,75	30,53
17	16	0,5	20	30	54	17,14	24,57	14,21
6	17	1,5	20	90	21	58,08	72,65	38,22
4	18	2,5	30	60	54	62,99	89,28	26,35
22	19	1,5	30	60	21	39,18	49,49	22,73
2	20	2,5	10	60	54	75,94	101,58	62,02
10	21	2,5	20	60	21	64,10	82,60	21,82
7	22	1,5	20	30	87	57,01	79,92	25,15
24	23	1,5	30	60	87	40,68	41,82	4,99
5	24	1,5	20	30	21	56,88	69,94	27,57
29	25	1,5	20	60	54	56,89	77,06	30,24
8	26	1,5	20	90	87	55,40	78,21	21,96
19	27	0,5	20	90	54	17,56	24,23	12,25
14	28	1,5	30	30	54	38,63	48,23	11,73
1	29	0,5	10	60	54	53,03	65,95	43,73

5.2.1 Évaluation du modèle

Au total, quatre facteurs (A-Conc Acide, B-Solide, C-Temps, D-Température) ont été évalués à partir de la matrice de conception pour le modèle quadratique de surface de réponse. Le modèle quadratique polynomial permet de déterminer l'influence des facteurs et de toutes les interactions d'ordre 2 entre les facteurs. Il permet ainsi de vérifier l'influence de chaque paramètre sur l'efficacité de lixiviation, mais aussi l'influence de leurs interactions.

La meilleure manière de vérifier le pouvoir prédictif d'un modèle est de mesurer son erreur de prédiction en effectuant une analyse résiduelle. Toutefois, l'analyse a priori des degrés de liberté du modèle ([Tableau 2.5](#)), nous permet de constater que celui-ci est capable de détecter les écarts entre le modèle a priori et le modèle réel qui régissent la lixiviation qui est phénomène étudié car, le degré de liberté du manque d'ajustement est de 10. La dispersion des différentes réponses traduite par le degré de liberté de l'erreur pure qui est de 4 dans notre cas, avec un minimum de 3 pour le manque d'ajustement atteste de la validité de notre modèle.

Cependant, étant donné que la réalisation des tests de lixiviation est aléatoire (fluctuations aléatoires de l'échantillonnage), une erreur de mesure se produit chaque fois que l'on utilise des échantillons aléatoires. L'estimation de l'importance de celle-ci est traduite dans le [Tableau 3.6](#) par l'erreur standard. L'analyse de la distribution de l'erreur standard montre que le modèle reste correct car elle est non seulement faible (≤ 5) et similaire dans un type de ce coefficient et d'ordre donné. Le facteur d'inflation de la variance (VIF) et le R_i^2 respectivement de 1 et 0 pour chaque facteur (A, B, C, D) et pour leurs interactions (AB, AC, AD, BC, BD, CD) signifient qu'il n'y a aucune multi-colinéarité à détecter et aucune variable impliquée dans des multi-colinéarités. Bien que négligeables, l'analyse de l'interaction des facteurs sur eux-mêmes (A^2 , B^2 , C^2 , D^2) ne donne pas des valeurs idéales de VIF et R_i^2 (1 et 0). Si ces valeurs étaient très élevées (VIF=10 et $R_i^2 = 1$) les coefficients seraient de ce fait mal estimés, les termes seraient corrélés les uns aux autres rendant ainsi ces statistiques inutiles. Nous pouvons donc conclure que notre modèle est correct, valide et robuste.

5.2.2 Analyse et interprétation de la réponse

Selon le [Tableau 2.7](#), le modèle définit pour l'optimisation des conditions de lixiviation des piles Ni-MH s'avère significatif dans le cadre d'une prévision sans interaction entre les variables (hypothèse nulle) avec une p-valeur idéalement inférieure à 0,01. L'analyse de la variance par rapport à Prob > F" (valeur inférieure à 0,05) a permis de constater que le facteur temps (C) n'a

aucune influence notoire sur l'efficacité de lixiviation des différents éléments métalliques. Suivant l'interprétation des différentes équations de solubilisation et l'analyse des graphiques d'iso-efficacités de l'ensemble des 29 tests, seule l'augmentation du pourcentage de solides entraîne la baisse de la solubilisation de l'éléments nickel. Sa lixiviation est impactée positivement par l'augmentation de la concentration d'acide. Dans le cas de l'élément cobalt, la température a une moindre influence. Quant aux ETR, le diagnostic révèle que leur lixiviation est meilleure à basse température, voir même à température ambiante. L'impact de la concentration d'acide et du pourcentage de solides sur la lixiviation du cobalt et des ETR reste idem à celui du nickel.

Les données de régression linéaires entre les rendements de lixiviation obtenus à la suite de la réalisation des tests et les rendements prévus par le modèle représentés par leurs différents R^2 ont des valeurs résiduelles inférieures à 0,2 pour l'ensemble des métaux. Cela traduit d'une part que le modèle correspond bien aux données et, d'autre part, de façon pratique que les tests de lixiviation ont été réalisés avec rigueur, sans biais et cela dans le respect des conditions opératoires fixées.

L'analyse de la variance et le diagnostic des différentes réponses (Ni, Co, ETR), permet d'affirmer de la validité, de la significativité, ainsi que de la pertinence des résultats numériques du modèle mathématique utilisé.

5.2.3 Bilan de l'optimisation du modèle

L'optimisation des conditions de lixiviation du Ni, du Co et des ETR par la mise en place d'un plan d'expérience a permis de tester les plages de température allant de 21°C à 87°C avec un ratio S/L allant de 10% à 30% pour une concentration d'acide sulfurique variant entre 0,5 et 2,5 M pendant 30 à 90 min. Celle-ci avait pour but de maximiser les rendements de lixiviation des éléments tout en restant dans la gamme de paramètres fixée. Avec les réponses du Tableau 9.1 fournies au logiciel, celui-ci génère un nombre de solutions avec chacun des paramètres différents répondant à nos critères. Celles retenues concilient les conditions techniques de réalisation, les objectifs de rendements et les taux de fiabilité. En conséquence, le point de prédiction choisi comme conditions optimales pour la lixiviation du Ni, du Co et des ETR dans les déchets de piles Ni-MH a pour paramètres 2 M de H_2SO_4 , 10% (S/L), 60°C et 90 min. Bien que les rendements de solubilisation attendus soient de 83% de Ni, 100% de Co et 80% des ETR avec une désirabilité de 0,787 ; les tests de validations ont permis d'obtenir 81% de Ni, 99% de Co et 70% des ETR. Au vu de la différence entre les valeurs de la prédiction et celles de la validation, les efficacités de validation ont été confrontées aux intervalles de prédiction, de

confiance et de tolérance du modèle ([Tableau 2.9](#)). Les résultats du Ni et Co ont finalement été approuvés à cette issue parce que les efficacités obtenues étaient contenues dans au moins un des intervalles. En dépit du fait que dans le cas du cobalt, l'efficacité (99%) n'est incluse dans aucun intervalle à cause des valeurs des bornes supérieures à 100% ([Tableau 2.9](#)). Elle a néanmoins été décrétée satisfaisante et valide de façon pratique.

Une fois la validation terminée, compte-tenu des rendements de lixiviation obtenus et de l'impact de chaque paramètre (ratio S/L, concentration acide, temps et température) sur la solubilisation des éléments métalliques, surtout sur les ETR, et dans une optique d'amélioration continue, une seconde étape de lixiviation acide a été ajoutée au protocole. Elle a été réalisée à température ambiante dans l'optique d'accroître le rendement de solubilisation des ETR conformément à l'analyse du plan d'expérience qui a démontré l'impact négatif de l'augmentation de la température sur leur rendement de lixiviation. À la suite de cela, deux lavages à l'eau du résidu solide sont exécutés avec comme objectif la neutralisation de l'acidité des eaux et la récupération du lixiviat résiduel. Après analyse du pH, les valeurs passent de environ 0 et 1 pour les lixiviations à environ 6 et 7 à la fin du deuxième lavage.

Le protocole amélioré de la lixiviation a été réalisé en boucle avec une recirculation des eaux du procédé ([Figure 2.1](#)) et les résultats sont consignés à la [Figure 2.4](#). Le taux de rendement de la lixiviation à contre-courant est représenté par le ratio O/I (Output/Input) après cinq boucles de lixiviation au [Tableau 2.10](#). Sa valeur qui est de 1 permet de conclure de l'efficacité du protocole et laisse la possibilité d'une bonification en augmentant les boucles de lixiviation à 6 voir 7 sans craindre une baisse du taux de lixiviation du nickel, du cobalt et des ETR. En plus de réduire la quantité de réactifs et d'intrants chimiques, la lixiviation à contre-courant assure une bonne gestion (réutilisation et élimination) des eaux de procédé. En terme d'efficacité de lixiviation, elle a permis d'obtenir une moyenne de 96% pour le Ni, 100% pour le Co et 89% pour les ETR en réduisant ainsi la perte d'éléments métalliques dans les résidus de 15% pour le Ni et 19% pour les ETR.

En somme, pour une tonne de poudre de pile Ni-MH lixiviée par le procédé à contre-courant comparativement au même protocole sans recirculation, les consommations d'acide sulfurique et d'eau sont respectivement réduites de 30% et 51%. Toutefois, la solubilisation du nickel passe de 390 kg à 456 kg sur 482 kg ; celle du cobalt passe de 33 kg à 33,5 kg sur 33,5 kg et celle des ETR passe de 79 kg à 100 kg sur 113 kg.

Le développement d'une filière de récupération des différents éléments (nickel, cobalt et ETR) contenus dans les déchets de piles Ni-MH, après leur mise en solution optimale, a représenté le

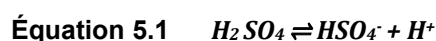
prochain défi à relever. Cette démarche s'est soldée par l'évaluation de la viabilité technico-économique du procédé.

5.3 Filière hydrométallurgique de récupération des métaux dans les déchets de piles Ni-MH

5.3.1 Étude expérimentale

5.3.1.1 Lixiviation

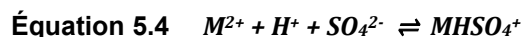
En hydrométallurgie, l'activité de l'ion hydrogène (H^+) est un paramètre clé qui peut déterminer les équilibres dans les taux de dissolution de certains composés (Majima & Awakura, 1981). L'activité du H^+ estimée dans des solutions aqueuses d'acide sulfurique de concentrations de 0,25 à 2,0 mol/L à des températures de 25 à 100°C montre que la dissociation du H_2SO_4 dans un environnement aqueux s'effectue en deux étapes consécutives (Filippou et al., 1995) :



Bien que plusieurs espèces puissent se former à différentes valeurs de pH et de température, L'acide sulfurique se transforme principalement sous forme d'ion bisulfate ou hydrogénosulfate (HSO_4^-), d'ion hydrogène (H^+) et d'ion sulfate (SO_4^{2-}) à des valeurs de pH inférieures à 1 (Casas et al., 2000; Filippou et al., 1995).

La solubilisation des métaux s'est donc réalisée conformément au protocole développé dans le cadre des travaux d'optimisation de la lixiviation des piles Ni-MH. Même si le protocole comprend deux lixiviations à l'acide sulfurique et deux lavages à l'eau, seules les teneurs et le rendement de la première lixiviation sont présentés dans les résultats du bilan de masse métal (Figure 5.5), car tous les autres effluents aqueux sont recirculés (Figure 3.1).

Pendant la lixiviation, les ions SO_4^{2-} réagissent avec les ions métalliques en augmentant leur solubilité par des réactions de complexation produisant des sels de sulfates (Filippou et al., 1995; Safarzadeh et al., 2009).



Avec M = Ni, Co, etc. Dans le cas d'éléments de valence 3 comme les éléments de terres rares et le fer ferrique, des complexes tels que $M(SO_4)^-$, $M(SO_4)_3^0$, $M(SO_4)_3^{2+}$ sont formés.

Ainsi 10 L de lixiviat ont été générés à la lixiviation 1 avec une efficacité de solubilisation de 100% pour le Ni, 91% pour le Co et 59% pour les ETR. Ces rendements proches de ceux obtenus lors de l'optimisation de la lixiviation (Ni 81%, Co 99% et ETR 70%) viennent une fois de plus valider sa crédibilité. L'analyse comparative des résultats sur l'ensemble du protocole de lixiviation (Figure 3.2) montre que la seconde lixiviation acide à température ambiante permet d'accroître le rendement de solubilisation des ETR de 19%. On obtient en bout de chaîne (toutes étapes de lixiviation et de lavages comprises) une solubilisation de près de 100% de Ni, 93% de Co et 95% des ETR (Figure 3.2) supérieure à la moyenne obtenue pendant le développement du protocole de lixiviation à contre-courant (96% Ni, 100% Co et 89%).

5.3.1.2 Production des oxydes de terres rares (OTR), de nickel (NiO) et de cobalt (CoO)

La précipitation sélective des ETR en milieu acide constitue souvent une étape cruciale pour leur extraction efficiente à partir des flux de recyclage. Afin de prévenir toute perte métallique due à la coprécipitation, il est avantageux de pouvoir précipiter préférentiellement les ETR à des valeurs de pH faibles (Han & Kim, 2021).

L'incorporation de 70 g/L d'hydroxyde de sodium (NaOH) au lixiviat, à une température de 60°C, engendre la précipitation sélective de 97% des ETR à un pH de 1,26. Toutefois, l'analyse quantitative du précipité a révélé une pureté moyenne, avoisinant les 60%.

Lors de la lixiviation des ETR de nombreuses formes de complexes de terres rares sont produites. Ce sont : ETR^{3+} , $ETR(SO_4)^+$, $ETR_2(SO_4)_3$ et $ETR(SO_4)_2^-$ (Han, 2019). Après l'ajout de NaOH dans le lixiviat, ces complexes sont mis en présence d'ions tels que HSO_4^- , SO_4^{2-} , Na^+ et OH^- qui les soumettent à une précipitation sous forme d'hydroxyde, de sulfate anhydre, de sulfate hydraté, de double sulfate et de sulfate alcalins (Han & Kim, 2021; Porvali et al., 2018). La formation de cette diversité d'espèces chimiques explique le taux de pureté obtenu. Une redissolution du précipité dans l'acide nitrique à température ambiante, suivie d'une précipitation par l'acide oxalique, a permis d'améliorer la pureté. Il en résulte la formation d'oxalates de terres rares, conformément à l'équation suivante:



La calcination permet la récupération du précipité sous forme d'oxyde de terres rares (OTR), atteignant une pureté de 98%. Cette pureté peut être tout de même améliorée par un second lavage du précipité avant la calcination, visant à éliminer le sodium, qui constitue la seconde impureté après l'arsenic (Tableau 3.5).

Après récupération des OTR, il convient de valoriser les teneurs significatives en Ni (54 407 mg/L) et Co (3 531 mg/L) présentes dans le filtrat. Compte tenu de la présence non négligeable d'éléments métalliques indésirables, tels que Zn, Mn, Fe et Al (Tableau 3.6), une étape d'extraction par solvant au D2EHPA est mise en œuvre à des fins de purification. Cette extraction a été réalisée entre pH 2,8 et pH 3,2 avec un ratio O/A de 1. Dans notre cas, elle s'est avérée efficace uniquement pour le zinc, avec un taux d'extraction en phase organique de 88%. Concernant le Mn, le Fe et l'Al, les rendements d'extraction ont été respectivement de 1%, 32% et 49%. Le principal défi de cette étape réside dans l'obtention et le maintien d'un pH d'extraction stable lors de la miscibilité de la phase organique avec la phase aqueuse. Cependant, les études de (Zhang et al., 1999) ont démontré la possibilité d'améliorer l'extraction du Mn en ajustant le ratio O/A et/ou en utilisant un procédé à contre-courant avec plusieurs étapes d'extraction (O/A : 3/2, 2 étapes).

Une fois les impuretés éliminées, le nickel et le cobalt sont séparés par une seconde extraction par solvant utilisant du Cyanex 272. Cette extraction s'est déroulée en deux étapes, dans une plage de pH comprise entre 5,3 et 5,8. Le cobalt se retrouve extrait à 99% en phase organique, accompagné de 5% du nickel. Le nickel, majoritairement présent en phase aqueuse (95%), est ensuite précipité par l'ajout de 202 g/L d'oxalate de sodium, sous forme d'oxalate (Équation 5.6), à un pH moyen de 5, avec un rendement de 99% (Figure 5.5).

Dans la continuité des travaux, la solution organique de cobalt a été soumise à un lavage, ou *scrubbing*, à l'aide d'une solution de sulfate de cobalt concentrée à 30 g/L. Cette opération vise à éliminer les traces de nickel co-extraites. L'extraction du nickel résiduel a été réalisée en deux étapes, avec un ratio O/A de 10/1. Les quantités d'éléments métalliques (Ni, Co et ETR) présentes dans la phase organique, avant et après le *scrubbing*, sont présentées dans la Figure 5.5 et ont été obtenues par calcul. Cette technique a permis l'élimination complète du nickel. (Li et al., 2009), dans leurs travaux sur la récupération du Ni, du Co et des ETR issus de déchets de

piles Ni-MH et la préparation de Ni(OH)₂ sphérique, obtiennent un résultat similaire (99,9%) en utilisant du H₂SO₄ 0,1 M et un ratio O/A de 10/1. Il est à noter que dans les circuits industriels, la phase aqueuse contaminée est souvent réinjectée dans les étapes d'extraction (Zhang et al., 1999). De plus, des auteurs tels que (Devi et al., 1998; Zhang et al., 1999) ont également utilisé le *scrubbing* suivi d'un *stripping* pour purifier et extraire le cobalt de la phase organique.

Pour donner suite à la purification de la phase organique, la totalité du cobalt est récupérée dans la phase aqueuse grâce à deux étapes de stripping successives. Ces étapes sont réalisées avec une solution d'acide sulfurique à une concentration de 1,5 M et un ratio O/A de 2/1. Le cobalt est ensuite précipité sous forme d'oxalate (Équation 5.7) avec un rendement de 95%.



Pour finir, les oxydes de nickel et de cobalt sont obtenus par calcination des oxalates correspondants. Les puretés respectives de ces oxydes sont de 97% pour le nickel et 93% pour le cobalt. Le bilan massique, établi sur une base de 1 000 g de poudre de piles solubilisées, indique qu'on obtient en fin de de procédé 1 297 g d'oxyde de nickel, 67 g d'oxyde de cobalt et 109 g d'oxyde de terres rares (Figure 5.5).

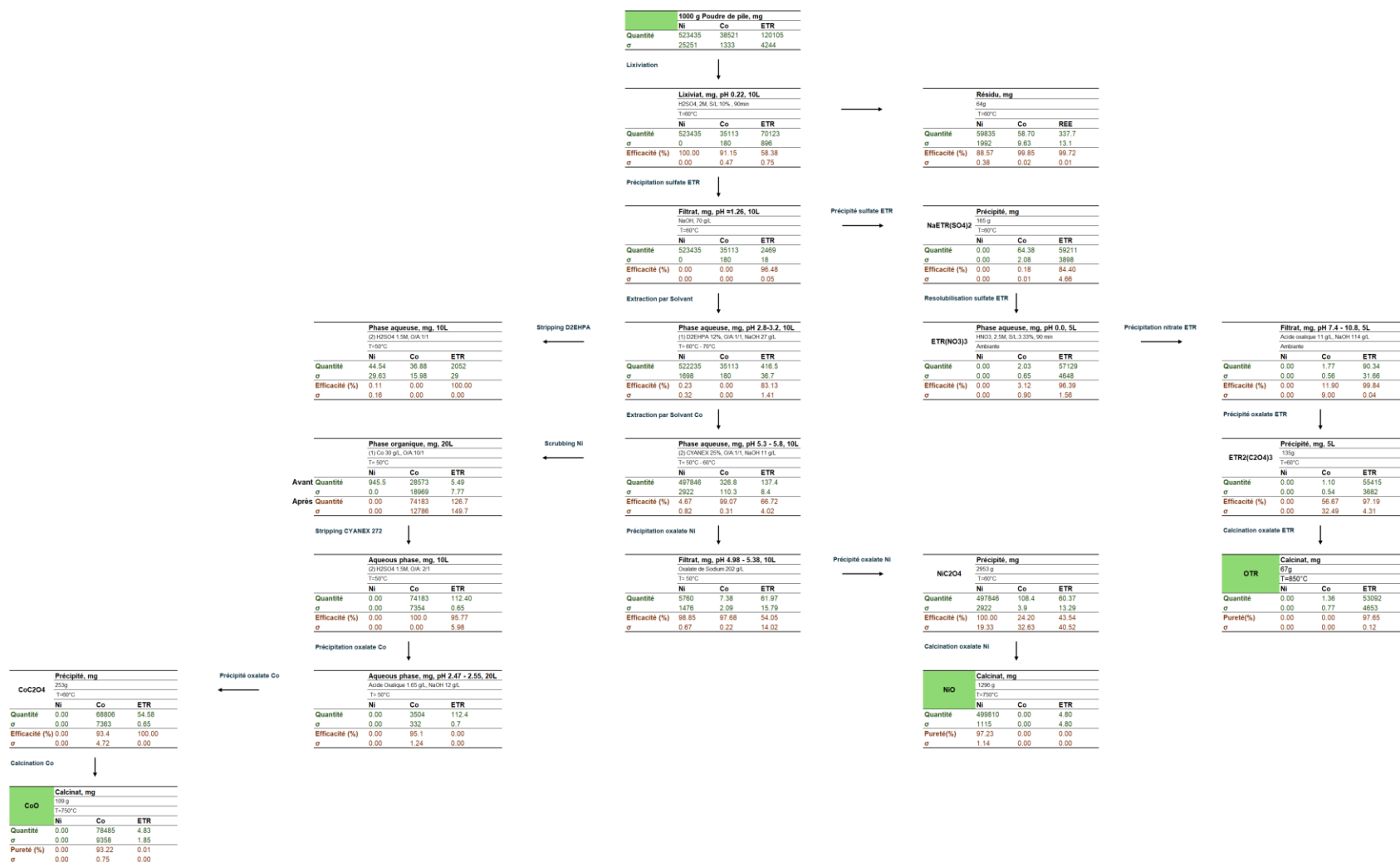


Figure 5.5 Bilan de masse métal en mg de la filière hydrométallurgique de récupération du Ni, Co et ETR dans les déchets de piles Ni-MH

5.3.2 Étude technico-économique

L'organigramme global du processus utilisé pour la simulation est rapporté à la [Figure 3.1](#). Il présente les différents flux solides (S1 à S6); les flux liquides (L1 à L8); les flux organiques (O1 à O3) et les différents effluents (F1 à F4) et les produits du procédé (P1 à P6). Les étapes de traitement englobent la lixiviation, la précipitation, le lavage, la solubilisation, l'extraction par solvant avec D2EHPA et Cyanex 272, le lavage, le décapage. Le schéma de traitement du procédé comprend également des étapes de traitement des effluents utilisant du Ca(OH)_2 pour la précipitation des boues de gypse.

5.3.2.1 Analyse des coûts

Afin de garantir la fiabilité de la simulation, il est primordial de définir avec précision les caractéristiques de l'usine, ainsi que les paramètres financiers du scénario de traitement des déchets de piles Ni-MH ([Tableau 3.3](#)).

Dans le contexte de l'étude, un scénario prospectif a été élaboré en considérant une durée d'exploitation de l'usine de 15 années. L'activité de l'usine a été estimée à 2 000 h / an, ce qui correspond à 8h par jour pendant 250 jours. La capacité de traitement prévue est de 1 t poudre issue des déchets de pile nickel-hydrure métallique par heure (S1). S'agissant du financement, la durée du prêt a été fixée à 10 ans avec un taux d'intérêt de 9%. La période relative au fonds de roulement a, quant à elle, été établie à 6 ans avec un taux d'intérêt de 12%. Concernant l'amortissement, la méthode linéaire, permettant une imputation équitable de la dotation aux amortissements sur la durée de vie totale de l'usine, a été retenue pour cette étude. Sa durée pour la production de concentré de sulfure a été estimée à 10 ans. La valeur de récupération a été évaluée à 5% du coût direct du capital fixe.

Une fois le cadre estimatif défini, la conduite d'une analyse technique approfondie permet d'apprécier en partie la viabilité du projet au regard des impératifs opérationnels escomptés. Pour pouvoir mieux évaluer mieux les aspects économiques et financiers du projet, il est notamment utile de se pencher sur son coût et l'utilisation optimale des ressources mises en œuvre. Cet examen implique l'analyse des différents coûts ([Tableau 3.2](#) et [Tableau 3.8](#)).

L'estimation des coûts d'exploitation annuels, présentée dans le [Tableau 3.8](#), intègre les dépenses liées aux matières premières (8,368 millions de dollars), les coûts afférents aux services publics, incluant les coûts unitaires de main-d'œuvre et d'énergie, ainsi que d'autres charges. Ces dernières englobent notamment l'unité d'élimination des déchets, l'entretien des

équipements, les primes d'assurance, les taxes locales, les frais généraux de l'usine et les coûts associés au laboratoire. Il est à noter que le coût de l'entretien des équipements a été calculé sur la base de 10% du coût d'achat de l'équipement. La prise en compte de l'ensemble de ces éléments permet d'évaluer les coûts opérationnels annuels à 13,880 millions de dollars.

L'estimation de l'investissement en capital du scénario de production ([Tableau 3.2](#)) prend en compte différents coûts. Le coût direct total de l'usine (TPDC) estimé à 12,178 millions de dollars prend en compte des charges tels que matières premières, produits chimiques, consommables, coûts d'entretien de l'équipement, électricité, main-d'œuvre. Quant au coût indirect total de l'usine (TPIC), il est représenté par le coût d'ingénierie, la capacité de l'usine et le coût de construction et est estimé à 7,307 millions de dollars. Ces coûts sus cités (TPDC+TPIC) permettent de calculer le coût total de l'usine (TPC) qui s'élèvent à 19,485 M\$. L'estimation englobe également les honoraires et éventualités de l'entrepreneur (CFC) sont estimés à 2,923 M\$. En additionnant le coût total de l'usine au coût lié aux honoraires et éventualités de l'entrepreneur on obtient le coût direct en capital fixe (DFC) est estimée à 22,407 millions de dollars. Tous ses coûts permettent d'évaluer l'investissement total en capital (TCI). Cependant, l'investissement total en capital (TCI) ne peut être calculer sans tenir compte du fonds de roulement. Ce fonds permettra à l'usine de fonctionner en couvrant les charges d'exploitations courantes dans l'attente des premières marges de profits. L'estimation préliminaire du fonds de roulement est de 3,392 M\$ (15% du capital fixe). Connaissant le coût du fonds de roulement et le coût du démarrage, l'investissement total en capital (TCI) est estimé à 26,920 millions de dollars.

Une analyse technico-économique portant sur l'implantation d'une usine de traitement de déchets de piles est toujours un exercice délicat puisque chaque procédé est particulier. La dimension, la situation géographique et géopolitique, la disponibilité de la matière, les coûts opératoires sont autant de paramètres pouvant influencer les résultats d'une telle analyse. Il est important d'intégrer dans une optique d'amélioration de cette analyse les coûts liés au traitement des piles Ni-MH avant obtention de la poudre de pile (désactivation et démantèlement). Il faut aussi garder à l'esprit la variabilité de certains coûts comme le coût de l'équipement pour le traitement nécessaire à la mise en œuvre du processus qui dépend de l'application industrielle et de l'emplacement de l'usine. Ces coûts doivent être fonction des fluctuations du marché et de l'inflation.

5.3.2.2 Analyse de rentabilité

L'analyse économique joue un rôle déterminant dans l'évaluation de la rentabilité d'un projet. Elle consiste à examiner minutieusement les projections de revenus en les comparant aux différents coûts, et ce, afin de déterminer les bénéfices potentiels. Pour obtenir une estimation précise de la valeur réelle des flux de trésorerie futurs, des ajustements économiques, tels que le taux d'actualisation, le taux d'inflation et le taux d'imposition, sont appliqués à l'ensemble des coûts.

L'usine fonctionne 250 jours par an et traite 1 t de poudre de pile par heure. La période de construction de l'usine présumée est de 30 mois. En règle générale, les flux de trésorerie pour l'investissement en capital fixe ont été répartis sur cette période et ne tiennent pas compte des intérêts à gagner. La période de démarrage de l'usine prévue est de 4 mois. La durée du prêt a été étalée sur 10 ans avec un taux d'intérêt de 9% pour l'amortissement complet du prêt. Le fonds de roulement de 6 ans est inclus avec une charge d'intérêt de 12%. Le taux d'inflation des coûts d'équipement est fixé à 4 %. L'impôt sur le revenu varie actuellement de 15 à 39 % du revenu imposable, comme l'ont déclaré Peters et al. (2003). Il est estimé à 25% dans ce projet avec une période d'amortissement de 10 ans.

Le scénario de traitement produit 122,3 kg/h de OTR, 689,1 kg/h de NiO et 59,32 kg/h de CoO, avec respectivement un taux de production de 19,12 L/h, 175,6 L/h et 9,78 L/h. le procédé génère également 292,43 kg/h de résidu final ([Tableau 3.7](#)). Les revenus d'exploitation de l'usine comprennent la vente des trois oxydes avec une pureté de 95,75 % pour le concentré d'oxyde de nickel, 92,75 % pour le concentré d'oxyde de cobalt et 97,81 % pour le concentré d'oxyde de terres rares. Les taux de production ([Tableau 3.9](#)) calculés sont de 1 378 t/an de concentré de nickel, 118,6 t/an de concentré de cobalt et 244,6 t/an de concentré d'ETR. Ces taux correspondent à des récupérations globales de 98,95%, 88,98% et 85,13% respectivement pour le nickel, le cobalt et les ETR initialement présents dans la poudre de pile Ni-MH. La vente de concentrés d'oxyde de nickel représente 79 % des revenus, tandis que la vente de concentrés de cobalt et de OTR représente chacune 10,5 % des revenus d'exploitation de l'usine.

Les résultats économiques incluent : la valeur actuelle nette (VAN), le taux de rendement interne (TRI), le retour sur investissement (RSI), et le délai de récupération ([Tableau 3.10](#)).

La valeur actuelle nette est un indicateur de rentabilité, prenant en compte la valeur de l'argent dans le temps. C'est un concept fondamental dans l'évaluation des projets d'investissement. Elle représente la somme des flux de trésorerie actualisés que l'investissement génère, moins le coût initial de l'investissement. Pour une durée de vie du projet de 15 ans, la valeur actualisée nette

(VAN) de ce projet est estimée à 95,9 M\$, avec un taux d'intérêt de 7 %. La VAN positive atteste de la rentabilité inhérente à la construction et à la mise en production de l'usine. Ce constat traduit une création de richesse supérieure au coût initial de l'investissement. De ce fait, le projet se révèle attractif et témoigne d'une certaine fiabilité en matière de performance financière.

La VAN et le taux de rendement interne (TRI) sont étroitement liés dans l'analyse de la faisabilité car ils offrent une vision complète de la rentabilité et de la fiabilité des investissements. Le Taux Interne de Rentabilité (TRI) représente le taux de rendement qui annule la Valeur Actuelle Nette (VAN). Ce taux, calculé sur une période donnée en tenant compte de l'actualisation et de la valeur de revente finale de l'investissement, s'établit à 46,08% pour l'usine. Un tel niveau de TRI confirme la rentabilité et la profitabilité de l'investissement.

La VAN positive, atteignant 95,9 millions de dollars, combinée à un TRI de 46%, surpassant ainsi le coût du capital, témoigne de la qualité de l'investissement. Il est toutefois impératif de maintenir une vigilance quant aux fluctuations économiques et aux variations des taux d'intérêt. En effet, des projections excessivement optimistes peuvent engendrer une estimation biaisée de la réalité. Il est important de souligner que certains facteurs peuvent influencer le TRI. Un flux de trésorerie régulier et une valeur de revente finale élevée contribuent à son augmentation, tandis qu'un investissement initial conséquent et des coûts d'entretien élevés peuvent entraîner sa diminution.

L'indice le plus approprié à prendre en compte à l'étape de la conception et du développement de l'usine sont : la marge brute, le retour sur investissement (RSI) et le délai de récupération (Granata et al., 2022).

Le RSI, indicateur clé de la rentabilité d'un investissement, se calcule en divisant le bénéfice net annuel par l'investissement total. Cet indicateur, à la fois relatif et flexible, intègre les bénéfices, les pertes initiales et le coût initial. Une valeur positive du RSI révèle un gain, tandis qu'une valeur négative signifie une perte. Dans le cas présent, le RSI affiche un gain substantiel de 63,11%, confirmant la rentabilité du projet. De plus, une marge brute de 58,81% témoigne de l'efficacité de cette activité économique (Buchner et al., 2018). Le délai de récupération de l'investissement initial, s'élevant à 1,58 an, représente environ 10% de la durée de vie totale du projet, fixée à 15 ans avec une période d'amortissement de 10 ans.

Bien qu'une approche rigoureuse des aspects financiers augmente considérablement les chances de succès du projet et d'atteinte des objectifs fixés, il est impératif de prendre en considération l'environnement externe. Cet environnement englobe des facteurs économiques,

politiques, concurrentiels et tendanciels. Ces facteurs externes peuvent exercer une influence significative, tant positive que négative, sur la réussite du projet.

5.4 Filière hydrométallurgique de récupération des métaux dans les déchets de piles non-triées

5.4.1 Caractérisation des piles mélangées

La poudre de pile utilisée dans cette étude provient d'un échantillon représentatif des piles usagées collectées en 2016 dans les centres de tri et les écocentres de la ville de Québec, Canada. La composition de cet échantillon se répartit comme suit : 68% de piles alcalines (ZnMnO_2), 15% de piles zinc-carbone (Zn-C), 0,8% de piles au lithium (Li-M), 14% de piles nickel-cadmium (Ni-Cd), 1,6% de piles nickel-hydrure métallique (Ni-MH) et 0,28% de piles lithium-ion (Li-ion). Bien que ces proportions reflètent les quantités de piles mises au rebut en 2016, elles ne tiennent pas compte du taux de petites piles scellées au plomb acide. De plus, la composition des piles collectées étant sujette à des variations interannuelles, un ajustement mineur a été appliqué aux proportions afin de tenir compte des données de 2022 sur les quantités de piles mises au rebut au Canada, selon Appel à Recycler Canada, Inc. (2023).

L'examen de la composition de la poudre issue des déchets de piles mélangées, présentée dans le [Tableau 4.1](#), révèle une prédominance de certains éléments. Le manganèse (Mn) représente la part la plus importante avec 260 kg/t, suivi du zinc (Zn) à 154 kg/t, du nickel (Ni) à 67 kg/t, du cadmium (Cd) à 31 kg/t, du fer (Fe) à 6 kg/t, du cobalt (Co) à 4 kg/t, et des terres rares (ETR) à 9 kg/t. Cette prépondérance s'explique par la forte proportion de piles alcalines et zinc-carbone dans les piles mises au rebut, comme le souligne le [Tableau 5.2](#). Ces types de piles, riches en manganèse et en zinc notamment, influencent significativement la composition élémentaire de la poudre issue de leur recyclage.

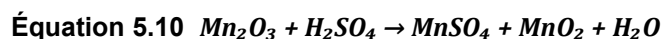
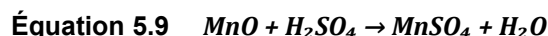
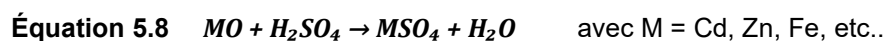
Tableau 5.2 Synthèse des quantités de piles collectées annuellement en milliers de tonnes et proportion par typologie de piles au Canada (2012-2023), tiré des rapports annuels de Appel à Recycler Canada Inc.

Années	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022	2023
Piles Collectées (Kt)	1.35	1.92	2.29	2.50	2.80	2.50	2.70	3.00	4.10	7.10	4.40	5.80
Pourcentage par typologie de piles (%)												
Lithium Primaire						1.92	3.70	2.49	3.03	1.71	1.59	2.24
Alcaline et Carbone Zinc	67.24	74.01	76.14	75.37	74.17	74.71	74.07	73.56	76.25	83.32	76.09	71.02
Nickel Cadmium	14.14	10.17	8.95	2.41	9.72	8.05	7.41	7.55	6.08	3.70	5.45	4.26
Lithium Ion	7.93	5.68	5.96	5.56	5.59	7.28	5.07	6.66	5.93	1.78	8.41	6.55
Nickel Hydride Métallique	3.10	3.07	2.19	9.26	4.05	3.83	4.63	3.58	3.15	4.74	2.77	2.14
Petite Pile Scellée au Plomb Acide	7.59	7.07	6.76	7.41	6.48	4.21	5.11	6.16	5.57	4.74	5.68	13.79

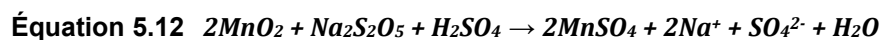
5.4.2 Lixiviation

Les paramètres de lixiviation, préalablement développés et optimisés pour une solubilisation efficace de l'ensemble des métaux contenus dans les déchets de piles nickel-hydrure métallique (Ni-MH), ont été adaptés et appliqués à la lixiviation de la poudre issue des piles mélangées.

Au cours du processus de dissolution, les métaux réagissent selon l'Équation 5.8. Le manganèse est majoritairement présent sous forme de divers oxydes (MnO , Mn_2O_3 , Mn_3O_4) dans la poudre de pile, et interagissent avec l'acide sulfurique selon les Équation 5.9 à Équation 5.11 (De Michelis et al., 2007).



Bien que l'oxyde de zinc et l'oxyde de manganèse soient facilement solubles dans l'acide sulfurique, la dissolution des oxydes de manganèse Mn_2O_3 et Mn_3O_4 s'avère partielle. Ceci est dû à la formation de MnO_2 , un composé insoluble, lors du processus de dissolution (Sayilgan et al., 2009). Pour pallier cette limitation, l'ajout de métabisulfite de sodium ($Na_2S_2O_5$), un agent réducteur, à la poudre de pile permet une lixiviation réductrice (Équation 5.12). L'action de cet agent réducteur favorise la solubilisation du MnO_2 en le transformant en ions Mn^{2+} (De Michelis et al., 2007), qui peuvent ensuite réagir avec les ions SO_4^{2-} . Il est important de noter que le $Na_2S_2O_5$ n'a aucun effet sur la dissolution du zinc (Veloso et al., 2005).



L'analyse des rendements de lixiviation, illustrée à la Figure 4.6, indique une solubilisation significative des éléments métalliques dès la première étape. On observe une solubilisation totale de Fe et Zn, ainsi que des taux très élevés de 95% Cd, 98% Mn, 92% Ni et 92% Co. Les ETR présentent un taux de lixiviation de 56% à ce stade. L'application d'une seconde étape de lixiviation, combinée aux lavages, permet d'accroître les rendements pour certains éléments. Les

ETR atteignent un taux de 84%, tandis que le Cd, le Mn et le Ni sont solubilisés à 100%. Le Co atteint un taux de 97%.

Il est intéressant de constater que malgré la modification de certains paramètres (concentration acide et agent réducteur), les taux obtenus pour le Ni, le Co et les ETR restent comparables à ceux observés dans la filière de traitement des piles Ni-MH, qui sont de 100% pour le Ni, 93% pour le Co et 95% pour les ETR.

Il est important de souligner que les travaux de récupération et de purification ultérieurs seront réalisés à partir du lixiviat issu de la première étape (lixiviat 1). Le lixiviat 2, ainsi que les eaux de lavage, seront réintroduits dans le procédé, conformément à la [Figure 6.1](#).

5.4.3 Récupération des ETR et autres métaux (Zn, Mn, Cd, Ni, Co)

5.4.3.1 Récupération des oxydes de terres rares (OTR)

La lixiviation 1 de la poudre de pile a généré un lixiviat contenant 5 mg/L de ETR, 6 mg/L de Fe, 153 mg/L de Zn, 29 mg/L de Cd, 254 mg/L de Mn, 62 mg/L de Ni et 4 mg/L de Co. La récupération sélective des métaux qu'elle comprend débute par l'extraction des ETR. Le protocole d'extraction et de purification des ETR, initialement développé pour les piles Ni-MH, a été appliqué à cette poudre de pile mélangée bien que la quantité en ETR soit très faible. En effet comparativement à la poudre de pile Ni-MH qui contient entre 93 et 120 g/kg d'ETR ([Tableau 2.3](#) et [Tableau 3.5](#)), la poudre de pile mélangée n'en compte que 9 g/kg ([Tableau 4.1](#)).

Dans un premier temps, les ETR sont précipités sous formes de d'hydroxydes, de complexes sulfatés par l'ajout 34 g/L de NaOH à 60°C à un pH compris entre 1,6 et 1,8. La faible proportion d'ETR dans la poudre de piles mélangées peut être l'origine de l'augmentation du pH de précipitation fixé à 1,26 dans le protocole des piles NI-MH. Après une dissolution du précipité dans l'acide nitrique, les nitrates de terres rares sont ensuite précipités à 100% sous formes d'oxalates par ajout de 12 g/L de H₂C₂O₄ à pH 7 – 8, à température ambiante.

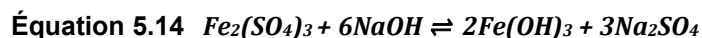
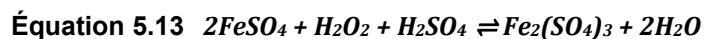
Enfin, la calcination des oxalates de terres rares permet d'obtenir des oxydes de terres rares. L'analyse de ces oxydes ([Tableau 4.1](#)) révèle une quantité de 726 kg/t d'ETR avec une pureté de 92%. Ce résultat est légèrement inférieur aux 949 kg/t d'ETR avec une pureté de 97,6% obtenus dans des travaux antérieurs sur le bilan de masse et l'étude économique du traitement des piles Ni-MH.

Les principales impuretés identifiées sont le Na (28 kg/t) et le Zn (10 kg/t). Leur présence, due à leurs fortes concentrations dans le lixiviat, peut être atténuée par un lavage du précipité d'oxalates avant la calcination. La [Figure 4.7](#) présente le bilan métal complet de la récupération des ETR, offrant ainsi une vue d'ensemble du processus.

5.4.3.2 Élimination du fer et récupération du zinc métal

À l'instar de bon nombre de procédé, l'électrodéposition est celle retenue pour l'extraction du zinc. Cependant, la présence d'impuretés métalliques dans l'électrolyte, même à faibles concentrations, représente un obstacle majeur (Sorour et al., 2017). Elle peut engendrer une diminution de l'efficacité du courant, une altération de la morphologie des dépôts et une polarisation cathodique (Ault & Frazer, 1988). Dans la même optique, la présence d'ions plus électropositifs (à potentiel égal ou plus élevé) que celui du zinc, tels que le fer, le manganèse, le nickel, le cobalt (Gaboriaud, 1969) pourrait initier le processus de redissolution du zinc en diminuant l'efficacité du courant et affectant sa pureté (Mackinnon et al., 1979, 1987; Stefanov & Ivanov, 2002). En conséquence, dans le cas de notre solution d'un volume de 40L contenant 1g de ETR, 7 g de Fe, 188g de Zn, 2g de Cd, 35 g de Mn, 3g de Ni et 0.4 g de Co ([Figure 4.8](#)), il est impératif d'inclure certaines étapes visant l'obtention d'un électrolyte « propre ».

Les étapes de purification débutent par l'élimination du fer. Des études ont démontré que l'extraction du fer peut être contrôlée par le pH de la solution. L'ajout de NaOH permet d'ajuster le pH et de favoriser la précipitation du fer (Wei et al., 2005). De plus, l'addition (H_2O_2) améliore encore le rendement de la précipitation. Ce phénomène s'explique par la réaction de Fenton, qui se produit entre le H_2O_2 et les sulfates ferreux présents dans la solution (Woodward et al., 1985). Les sulfates ferreux sont transformés en sulfates ferriques par l'ajout de 0.122 g/L de H_2O_2 ([Équation 5.13](#)). Par la suite, l'ajout de 40 à 50 g/L de NaOH permet de récupérer les sulfates ferriques sous forme d'hydroxyde ferrique à un pH de 4 ([Équation 5.14](#)).

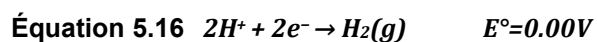
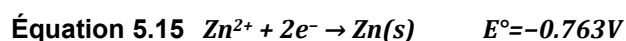


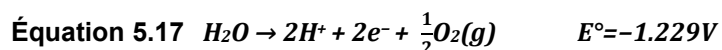
La précipitation du fer par l'ajout de NaOH et de H_2O_2 permet d'éliminer la totalité du fer présent (7 g). Cependant, ce processus entraîne également la coprécipitation de 32% des terres rares (ETR), soit 0,4 g. L'analyse des hydroxydes ferriques précipités révèle une pureté en fer de 89%.

Après l'élimination du fer, les travaux se concentrent sur l'extraction par solvant du zinc. Le Cyanex 272 est utilisé comme extractant. Cette extraction est réalisée à un pH contrôlé entre 2,5 et 2,8 par l'ajout de 11 g/L de NaOH, avec un ratio phase organique/phase aqueuse (O/A) de 2/5 (Figure 4.3).

L'extraction par solvant repose sur le principe de la différence de solubilité des complexes ou éléments métalliques dans deux liquides non miscibles : une phase aqueuse polaire (dans ce cas, le lixiviat) et une phase organique non polaire (le Cyanex 272) (Kislik, 2011). Le transfert du zinc de la phase aqueuse vers la phase organique est dicté par le potentiel chimique, qui vise à atteindre la configuration la plus stable en minimisant la variation de l'énergie libre de Gibbs (Iglesia & Aznar, 1990). Ce processus permet d'extraire en phase organique 72 % du Zn qui sont ensuite être retransféré intégralement en phase aqueuse par un stripping utilisant du H₂SO₄ à 1M. Il est possible d'augmenter le rendement d'extraction à 100% par intégration d'une seconde étape d'extraction dans des conditions idem à la première (Figure 4.3). Une autre alternative consiste à modifier les paramètres de l'extraction par solvant et du stripping. Le nouveau protocole impliquerait deux étapes d'extraction au Cyanex 30% avec un ratio O/A de 2/1 à 50°C, suivi d'un stripping (H₂SO₄ 1M, ratio O/A = 2/1). Outre l'amélioration du rendement d'extraction, ces étapes permettent également de concentrer le Zn, de 5 g/L avant l'extraction par solvant à environ 49 g/L après le stripping, pour l'étape d'électrodéposition (Figure 4.8).

Pour l'électrodéposition, le taux de dépôt du zinc lors de l'électrodéposition est déterminé par le flux réactionnel, c'est-à-dire le nombre d'ions zinc (Zn²⁺) réduits à leur forme élémentaire (Zn(s)) par unité de surface et de temps. Ce flux est influencé par le transport des ions dans l'électrolyte, à proximité de l'électrode, ainsi que par l'autodiffusion du zinc déposé sur l'électrode. (Zheng & Archer, 2021). Pendant la mise en œuvre, 146 g de Zn contenu dans 3L de solution à un pH de 0.5 sont soumis à une électrodéposition pendant 330 min sous une densité de courant de 390 A/m². Plusieurs réactions électrochimiques interviennent lors de ce processus, notamment celles de la réduction du Zn (Équation 5.15), de la réduction de l'hydrogène (Équation 5.16) et de l'oxydation de l'eau (Équation 5.17) (Biegler & Swift, 1981).





De même l'oxydation du Zn (Équation 5.18) par les protons issus de la réduction de l'eau peut affecter l'efficacité du courant et diminuer le rendement de l'électrodéposition, en particulier lorsque le pH diminue en raison de la production d'ion Zn^{2+} (Abid Charef et al., 2017)



L'analyse du processus de déposition révèle deux zones comportementales distinctes. La première de 0 à 150 min où le dépôt de zinc augmente linéairement, atteignant un rendement de 47%. La seconde de 150 à 330 min où le rendement se stabilise, formant un palier. Au total 48 g de Zn sont déposés après 330 min, avec une pureté de 99.96 % qui représente environ 983 kg/t de Zn (Tableau 4.1). Bien qu'ayant fait ses preuves sur le plan laboratoire, la réalisation de l'électrodéposition peut être complexe à plus grande échelle. Une autre alternative à la récupération du zinc est la précipitation sous forme hydroxyde (Tran et al., 2020), suivie d'une calcination pour le transformer en oxyde de zinc largement utilisé sur le plan industriel.

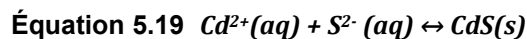
5.4.3.3 Précipitation des sulfures de cadmium (CdS) et production de l'oxyde de manganèse (MnO)

L'extraction par solvant au D2EHPA, est utilisée dans la suite du procédé pour récupérer le Manganèse et le Cadmium. La solution soumise à cette extraction se compose de 25 g/L de Mn, 2,9 g/L de Cd, 6,2 g/L de Ni, 0,4 g de Co, 0,1 g/L de ETR et 0.05 g/L de Zn. L'extraction au D2EHPA permet de transférer 99% du Mn et 90% du Cd vers la phase organique, avec une contamination de 31% de Co et 2% de Ni.

Afin d'améliorer la pureté de la phase organique avant l'étape de stripping, un lavage (scrubbing) est réalisé. Cette opération consiste à mettre en contact la phase organique avec une solution aqueuse contenant 15 g/L de Cd et 21 g/L de Mn. Malheureusement, le lavage ne parvient pas à éliminer efficacement les impuretés (Ni et Co) de la phase organique. Le Mn et le Cd présents dans la phase organique après lavage sont récupérés à 100% par stripping en utilisant une solution de H_2SO_4 à 1,2 M.

Une fois le manganèse et le cadmium en solution, une précipitation sélective est mise en œuvre pour les récupérer individuellement. Le cadmium est précipité sous forme de sulfures (CdS) en

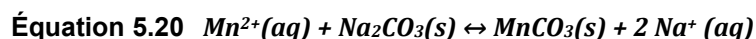
utilisant une solution de Na₂S à 4,2 g/L, avec un ratio molaire S/Cd de 1,5 et un pH maintenu entre 7 et 8. Cette réaction est représentée par l'équation suivante :



Bien que la précipitation sous forme de sulfures soit efficace pour récupérer le cadmium, son application pratique est limitée par plusieurs obstacles. L'utilisation de réactifs sulfurés engendre des coûts importants. De plus, le contrôle précis du dosage en sulfures est complexe, risquant de laisser un excès de métaux ou de sulfures dans l'effluent traité (Veeken & Rulkens, 2003). L'aspect sécuritaire est également crucial. L'utilisation de sulfures en milieu acide peut provoquer un dégagement toxique de sulfure d'hydrogène (H₂S) si le pH de la solution n'est pas ajusté entre 3,5 et 4,0 avant l'ajout du réactif sulfuré (Veeken & Rulkens, 2003).

Malgré ces limitations, la précipitation permet de récupérer 75 % du Cd sous forme de CdS. Après lavage et séchage, le précipité obtenu contient 527 kg/t de Cd avec une pureté de 76 % et 145 kg/t de Mn comme impureté. La présence importante de Mn peut s'expliquer par sa concentration très élevée par rapport au Cd dans la solution initiale qui peut être palier par des lavages intensifs du précipité. Il est important de noter qu'une réaction parasite entre les ions S²⁻ et le Mn²⁺ se produit lors d'un ajout excessif de Na₂S. Celle-ci augmente le pH et entraîne la précipitation du Mn, affectant la sélectivité du procédé.

Quant à la précipitation du Mn, elle est réalisée à un pH compris entre 9,5 et 10,5 en utilisant du Na₂CO₃ (Figure 4.4). Cette réaction conduit à la formation de carbonates de manganèse (MnCO₃) avec un rendement de 100%, conformément à l'équation suivante :



Les carbonates de manganèse sont ensuite convertis en oxyde de manganèse (MnO) par calcination. L'oxyde obtenu présente une pureté de 94%, soit 680 kg/t de Mn. Les principales impuretés présentes sont le Cd (23 kg/t) et le Na (11 kg/t). Un lavage accru du précipité de MnCO₃ permet d'éliminer ces impuretés.

En somme, la condition essentielle pour une séparation optimale Mn et du Cd minimisant l'impact des impuretés sur leur pureté réside tout d'abord la réussite du procédé d'extraction par solvant.

Il est crucial de maintenir un pH constant tout au long du processus. Pour la précipitation, le contrôle rigoureux de l'acidité est un facteur déterminant. L'ajout lent des réactifs sous agitation permanente contribue à garantir l'homogénéité du milieu réactionnel et à optimiser l'efficacité de la précipitation.

5.4.3.4 Production des oxydes de cobalt (CoO) et de nickel (NiO)

Le protocole hydrométallurgique initialement développé pour récupérer le nickel et le cobalt à partir de déchets de piles Ni-MH a été adapté pour le traitement de déchets de piles mélangées (Figure 4.5). La solution de départ utilisée dans cette étape contient 6 g/L de Ni et 0,3 g/L de Co (Figure 4.10).

La récupération du Ni et du Co débute par une étape d'extraction par solvant. En tenant compte des différents rapports stœchiométriques de la solution, la concentration du solvant organique (Cyanex) a été ajustée à 10% au lieu de 30% utilisé dans les travaux précédents (Otron et al., 2024). Cette modification permet d'extraire 99% du Co en phase organique avec seulement 4% de Ni en co-extraction (Figure 4.10). Cette performance est jugée plus satisfaisante que celle obtenue pour le traitement des piles Ni-MH, qui nécessitait deux étapes d'extraction pour extraire 99% du Co avec 5% de Ni en co-extraction (Figure 5.5). Ensuite, le cobalt présent dans la phase organique est purifié de son contenu en Ni par un lavage avec une phase aqueuse contenant 30 g/L de Co. Enfin, le cobalt est transféré en totalité en phase aqueuse par stripping en utilisant une solution de H_2SO_4 à 1,5 M.

Après les étapes d'extraction par solvant, de scrubbing et de stripping, le Co et le Ni sont séparés et précipités. Cette précipitation est réalisée sous forme d'oxalates par l'ajout d'acide oxalique à un pH contrôlé entre 2,5 et 2,6 (Figure 4.5). Les rendements de précipitation sont de 94% pour le cobalt et de 99% pour le nickel. Les oxalates de cobalt et de nickel sont ensuite calcinés pour obtenir les oxydes correspondants. Les oxydes de cobalt obtenus présentent une pureté de 90%, avec une concentration de 688 kg/t de Co. Les oxydes de nickel, quant à eux, ont une pureté de 97%, avec une concentration de 748 kg/t de Ni.

5.5 Conclusion

Ce projet de recherche vise à développer une filière hydrométallurgique efficace pour la récupération de tous les métaux, incluant les éléments de terres rares (ETR), présents dans les déchets de piles, en éliminant l'étape de tri. Sa réalisation a débuté par la détermination des conditions optimales de lixiviation des ETR et des métaux à partir des déchets de piles Ni-MH. L'analyse de la composition élémentaire a révélé une abondance de nickel (Ni), de lanthane (La), de cobalt (Co), de zinc (Zn), de néodyme (Nd), de samarium (Sm) et de cérium (Ce). Un plan expérimental a été mis en place pour optimiser les conditions de lixiviation du Ni, du Co et des ETR. Ce plan a exploré des gammes de température, de rapports solide/liquide, de concentrations d'acide sulfurique et de temps. Les résultats ont montré que l'efficacité de la solubilisation des ETR augmente avec la concentration d'acide et diminue avec la température. Inversement, l'efficacité de la lixiviation du Ni et du Co est favorisée par une augmentation de la concentration d'acide et de la température. Les conditions optimales définissent une concentration de H_2SO_4 de 2,0 M, un ratio solide/liquide de 10%, une température de 60°C et un temps de réaction de 90 min. De plus, en utilisant un procédé de lixiviation à contre-courant avec ces conditions, il a été possible de solubiliser la totalité du Co, 90% à 97% du Ni, et 73% à 99% des ETR. Dans le cadre de l'évolution des travaux de recherche, les prochaines étapes ont consisté à procéder à la récupération de chaque élément (Ni, Co et ETR) au moyen de procédés hydrométallurgiques.

Après la lixiviation, une chaîne de traitement est ensuite appliquée pour récupérer sélectivement ces métaux à partir de piles Ni-MH. Les ETR sont tout d'abord précipités sous forme d'oxalates, puis calcinés pour obtenir un concentré d'oxyde d'ETR d'une pureté de 97,6%. Le lixiviat subit ensuite une extraction par solvant avec du D2EHPA afin d'éliminer les impuretés (Zn, Mn, Al, Fe). Le Ni et le Co sont alors séparés par extraction par solvant avec du Cyanex 272, permettant d'extraire 99% du Co en phase organique. Le Ni est récupéré de la phase aqueuse par précipitation avec de l'acide oxalique, suivi d'une calcination pour obtenir un oxyde de nickel d'une pureté de 97,2% avec un rendement de 100%. Enfin, le Co est transféré en phase aqueuse, précipité sous forme d'oxalate (95%), puis calciné pour produire un concentré d'oxyde de cobalt d'une pureté de 93,2%.

Une étude technico-économique a été menée afin d'évaluer la viabilité et la rentabilité du procédé de récupération des métaux issus de piles Ni-MH. L'investissement initial requis est estimé à 26,92 millions de dollars. Les projections financières, basées sur un taux d'intérêt annuel de 7%,

indiquent une valeur actualisée nette de 95,9 millions de dollars. La période de récupération du capital investi, comparativement à la durée totale du projet, est estimée à 1,58 an. Il est important de souligner que la rentabilité de ce procédé est fortement influencée par les fluctuations du prix de l'oxyde de nickel sur le marché.

Enfin, les paramètres précédemment développés pour les ETR, Ni et Co ont été intégrés dans la réalisation d'une filière de traitement pour le traitement des déchets de piles non-triées visant l'extraction et la purification sélective des ETR, Zn, Cd, Mn, Ni et Co avec une recirculation des eaux de procédé. Le mélange de pile utilisé se constituait de 68% de piles ZnMnO_2 , 15% de piles Zn-C, 0,8% de piles Li-M, 14% de piles Ni-Cd, 1,6% de piles Ni-MH et 0,28% de piles Li-ion. Son analyse quantitative permet de déceler les éléments majoritaires que sont le Mn, le Zn, le Ni, le Cd, les ETR, le Fe et le Co. Le procédé développé débute par une solubilisation métallique en milieu sulfaté de 100% des métaux de valeur, sauf les ETR et le Co dont les rendements sont respectivement de 84% et 97%. Les ETR précipités tout d'abord sous forme d'hydroxydes et de complexes sulfatés ont été purifiés par redissolution dans du HNO_3 , puis reprécipitation avec de l'acide oxalique. Les oxyde de ETR d'une pureté de 92% sont récupérés après calcination des oxalates de ETR. Après l'enlèvement du Fe par précipitation sous forme d'hydroxyde de Fe(III), le Zn métal d'une pureté de 99,96% est électrodéposé à la suite d'une extraction par solvant au Cyanex 272, suivie d'un stripping à l'acide sulfurique. Le Mn, le Cd, le Ni et le Co encore présents dans le raffinat sont séparés par extraction par solvant au D2EHPA. Les efficacités sont de 99% Mn, 90% Cd, 31% Co et 2% Ni dans la phase organique. Dans la suite des travaux, le Cd est récupéré par précipitation au Na_2S sous forme de sulfures avec une pureté de 76%. Quant au Mn, l'ajout de Na_2CO_3 a permis sa précipitation sous forme de carbonates. L'oxyde de Mn obtenu après calcination révèle une pureté de 94%. Enfin, le Ni et le Co sont récupérés sous forme d'oxalates puis calcinés en oxydes, avec des puretés respectives de 97% et 90%. L'addition d'une étape supplémentaire de lavage à l'eau de chaque précité avant séchage et/ou calcination reste un moyen judicieux pour augmenter la pureté des produits finaux.

5.6 Retombées et perspectives

Le procédé mis au point dans cette étude se distingue par son caractère unique et permet, à partir de déchets de piles non triées, de produire du zinc métal, du sulfure de cadmium, du carbonate de manganèse, des oxydes de terres rares (ETR), de nickel et de cobalt. Simultanément, il assure l'élimination du fer présent dans les déchets sous forme d'hydroxydes ferriques.

Bien que l'objectif principal de la thèse ait concerné l'étude des déchets de piles non triées, son élaboration a également permis, dans un premier temps, le développement d'un procédé d'extraction et de purification des métaux présents dans les déchets de piles Ni-MH. En dépit de l'abondance de la littérature traitant du recyclage des piles Ni-MH, aucune étude n'a optimisé la solubilisation des métaux par le biais d'un plan d'expérience, puis évalué l'extraction et la purification métallique sur les plans technique et économique. Cette recherche constitue donc une assise solide pour une possible industrialisation de la récupération des ETR, du nickel et du cobalt contenus dans les déchets de piles Ni-MH. Toutefois, l'installation d'une future usine ou unité de traitement devra répondre à la problématique du positionnement géographique pour faire face aux contraintes liées à l'approvisionnement et aux coûts du transport.

Dans la continuité des recherches sur la récupération des métaux et des ETR à partir des déchets de piles non triés, un projet pilote a été mis en œuvre récemment par l'équipe de recherche, en collaboration avec deux entreprises. Ce projet implique une entreprise de recyclage des déchets et une entreprise de fabrication de batteries. Actuellement, environ une tonne de déchets de piles non triés est en cours de traitement dans le cadre de ce projet. La poudre de piles issue de ces déchets est traitée en utilisant le procédé développé lors de la thèse. Des améliorations notables ont déjà été apportées aux étapes de préparation de la poudre de piles, notamment en ce qui concerne l'inertage des piles, leur déchiquetage, et la récupération de la poudre par attrition, suivie d'un tamisage. Ces améliorations visent à garantir une alimentation efficace des unités de traitement. Ce projet pilote possède une double finalité. Il constitue, d'une part, une validation à grande échelle du procédé élaboré au cours de la thèse. D'autre part, il permettra de confirmer la viabilité et l'efficacité de ce procédé, à condition qu'il soit achevé par une analyse technico-économique comparable à celle menée pour les piles Ni-MH. Cette phase décisive devra être précédée de la détermination des conditions optimales d'opération des différentes étapes du procédé.

En tenant compte des résultats présentés dans ce manuscrit relatifs au traitement des piles non triées et des défis liés au projet pilote, des recherches approfondies peuvent être suggérées pour augmenter l'efficacité de l'extraction liquide-liquide du manganèse et du cadmium, ainsi que de la récupération des terres rares.

Aussi, les étapes de séparation solide-liquide, tels que la décantation et la filtration, réalisées à l'échelle laboratoire en mode discontinu, deviennent fastidieuses à l'échelle pilote. Une étude liée à la sélection des équipements industriels (bancs d'extraction, cellules électrolytiques, etc.) afin de garantir la réalisation en mode continu du traitement s'avère nécessaire pour passer à une échelle de démonstration, puis à l'échelle industrielle. La réalisation d'un projet de démonstration est vivement recommandée pour résoudre les problématiques liées à la gestion et la recirculation des effluents. La réutilisation des eaux acides de lavage par recirculation et le traitement des effluents restent notamment deux options à explorer. La recirculation des effluents peut toutefois présenter des limitations, en raison de l'augmentation progressive des concentrations en métaux dans les eaux recirculées. Une étude visant à déterminer le nombre maximal de cycles de réutilisation des effluents est donc indispensable. Une fois la saturation atteinte, la précipitation de boues métalliques représente une solution palliative peu onéreuse et éprouvée dans le secteur industriel. En revanche, elle ne permet pas l'élimination du sulfate de sodium présent dans l'effluent du fait de l'utilisation des réactifs chimiques (NaOH , H_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) dans le procédé. L'élimination du sulfate de sodium peut se faire par un procédé de cristallisation à basse température (avoisinant généralement 0°C).

Afin d'augmenter la pureté des produits finaux, des étapes supplémentaires de lavage des concentrés métalliques pourraient être intégrées à la filière de traitement. Eu égard au volume considérable d'effluents déjà engendrés par le procédé, il convient d'étudier non seulement l'impact de ces lavages sur la pureté des produits, mais également sur la gestion des flux aqueux.

Bien que le lithium ne soit pas actuellement extrait en raison de sa faible concentration dans la poudre de piles (environ $0,68 \text{ g/kg}$), sa présence ne peut être ignorée. La recirculation des eaux de procédé pourrait entraîner une augmentation des teneurs résiduelles en lithium. Pour gérer cette situation, il conviendrait d'explorer et d'évaluer les techniques d'extraction du lithium dans les raffinats du procédé.

Également, la mise en place d'un système automatisé pour la mesure du pH durant la réalisation des opérations unitaires est essentielle. Ce suivi en temps réel du pH permettra un meilleur contrôle physico-chimique du procédé, facilitant ainsi l'ajustement des conditions opératoires et assurant une performance optimale.

De plus, l'évaluation technico-économique de la filière complète de traitement des déchets mélangés devra prendre en compte l'incorporation d'une recirculation complète des eaux de procédé et inclure les étapes de prétraitement des déchets de piles jusqu'à obtention de la poudre de pile.

Enfin, pour pouvoir parler de la durabilité du procédé développé une analyse de cycle de vie devra être réalisée. Elle permettra d'évaluer la filière technologique proposée dans le cadre de notre étude sur l'ensemble de la chaîne de valeur et d'en déduire les impacts potentiels sur l'environnement. Il sera ainsi possible d'éviter ou de reconsidérer des choix qui auraient, pour conséquence, une dégradation de l'environnement qui n'aurait pas été pris en compte.

5.7 Bibliographie de la discussion générale

- Abid Charef, S., Affoune, A. M., Caballero, A., Cruz-Yusta, M., & Morales, J. (2017). Simultaneous recovery of Zn and Mn from used batteries in acidic and alkaline mediums: A comparative study. *Waste Management*, 68, 518–526. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.06.048>
- Appel à Recycler Canada, Inc. (2023). Rapport Annuel de 2022, Consulté le 7 août 2024, <https://www.appelarecycler.ca/appel-a-recycler-canada-publie-son-rapport-annuel-de-2022/>
- Ault, A. R., & Frazer, E. J. (1988). Effects of certain impurities on zinc electrowinning in high-purity synthetic solutions. *Journal of Applied Electrochemistry*, 18(4), 583–589. <https://doi.org/10.1007/BF01022254>
- Biegler, T., & Swift, D. A. (1981). Influence of oxygen reduction in the electrowinning of zinc. *Hydrometallurgy*, 6(3), 299–309. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(81\)90047-5](https://doi.org/10.1016/0304-386X(81)90047-5)
- Buchner, G. A., Zimmermann, A. W., Hohgräve, A. E., & Schomäcker, R. (2018). Techno-economic assessment framework for the chemical industry—Based on technology readiness levels. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57(25), 8502–8517. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b01248>
- Casas, J. M., Alvarez, F., & Cifuentes, L. (2000). Aqueous speciation of sulfuric acid–cupric sulfate solutions. *Chemical Engineering Science*, 55(24), 6223–6234. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(00\)00421-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(00)00421-8)
- Constantine, J., Lie, J., & Liu, J.-C. (2022). Recovery of rare earth elements from spent NiMH batteries using subcritical water extraction with citric acid. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(3), 108000. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108000>
- De Michelis, I., Ferella, F., Karakaya, E., Beolchini, F., & Vegliò, F. (2007). Recovery of zinc and manganese from alkaline and zinc-carbon spent batteries. *Journal of Power Sources*, 172(2), 975–983. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.04.092>
- Devi, N. B., Nathsarma, K. C., & Chakravorty, V. (1998). Separation and recovery of cobalt(II) and nickel(II) from sulphate solutions using sodium salts of D2EHPA, PC 88A and Cyanex 272. *Hydrometallurgy*, 49(1), 47–61. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(97\)00073-X](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(97)00073-X)
- Fernandes, A., Afonso, J. C., & Dutra, A. J. B. (2013). Separation of nickel(II), cobalt(II) and lanthanides from spent Ni-MH batteries by hydrochloric acid leaching, solvent extraction and precipitation. *Hydrometallurgy*, 133, 37–43. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.11.017>

- Filippou, D., Demopoulos, G. P., & Papangelakis, V. G. (1995). Hydrogen ion activities and species distribution in mixed metal sulfate aqueous systems. *AIChE Journal*, 41, 171–184. <https://doi.org/10.1002/aic.690410117>
- Fortier, A. (2004). *Synthèse de poudres nanométriques d'oxydes mixtes de métaux par plasma inductif haute-fréquence comme matériau d'anode de pile à combustible à oxyde solide*. Génie – Mémoires, Université de Sherbrooke, Canada 109p. <https://savoirs.usherbrooke.ca/handle/11143/1282>
- Gaboriaud, R. (1969). Potentiel chimique et potentiel électrochimique des ions individuels. *Journal de Chimie Physique*, 66, 10–19. <https://doi.org/10.1051/jcp/1969660010>
- Granata G, Demetri P (2022). Hydrometallurgical process design and economics with SuperPro Designer. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.18814.25926>.
- Han, K. N. (2019). Effect of metal complexation on the solubility of rare earth compounds. Dans: *Critical and Rare Earth Elements*. CRC Press, Boca Raton, FL, États-Unis, 26 p.
- Han, K. N., & Kim, R. (2021). Thermodynamic analysis of precipitation characteristics of rare earth elements with sulfate in comparison with other common precipitants. *Minerals*, 11(7), 670. <https://doi.org/10.3390/min11070670>
- Iglesia, A. L., & Aznar, A. J. (1990). Estimation des énergies libres de Gibbs de formation de zéolithes, feldspaths et feldspathoïdes. *Journal de Chimie Physique*, 87, 1681–1689. <https://doi.org/10.1051/jcp/1990871681>
- Keating-Hart, G. D. (1969). *A study by internal friction of defects produced in iron and nickel irradiated at very low temperatures* (No. CEA-R--3757). CEA Grenoble, France, 86p.
- Kislik, V. S. (2011). *Solvent Extraction: Classical and Novel Approaches*. Elsevier, Amsterdam, Pays - bas, 576 p.
- Li, L., Xu, S., Ju, Z., & Wu, F. (2009). Recovery of Ni, Co and rare earths from spent Ni–metal hydride batteries and preparation of spherical Ni(OH)₂. *Hydrometallurgy*, 100(1), 41–46. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.09.012>
- Lie, J., & Liu, J.-C. (2021). Selective recovery of rare earth elements (REEs) from spent NiMH batteries by two-stage acid leaching. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(5), 106084. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106084>

- Mackinnon, D. J., Brannen, J. M., & Kerby, R. C. (1979). The effect of lead on zinc deposit structures obtained from high purity synthetic and industrial acid sulphate electrolytes. *Journal of Applied Electrochemistry*, 9(1), 55–70. <https://doi.org/10.1007/BF00620587>
- Mackinnon, D. J., Brannen, J. M., & Fenn, P. L. (1987). Characterization of impurity effects in zinc electrowinning from industrial acid sulphate electrolyte. *Journal of Applied Electrochemistry*, 17(6), 1129–1143. <https://doi.org/10.1007/BF01023596>
- Majima, H., & Awakura, Y. (1981). Measurement of the activity of electrolytes and the application of activity to hydrometallurgical studies. *Metallurgical Transactions B*, 12(1), 141–147. <https://doi.org/10.1007/BF02674767>
- Mantuano, D. P., Dorella, G., Elias, R. C. A., & Mansur, M. B. (2006). Analysis of a hydrometallurgical route to recover base metals from spent rechargeable batteries by liquid–liquid extraction with Cyanex 272. *Journal of Power Sources*, 159(2), 1510–1518. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.12.056>
- Otron, A. M. A. A., Millogo, T., Tran, L. H., & Blais, J. F. (2024). Optimization of metals and rare earth elements leaching from spent Ni-MH batteries by response surface methodology. *Environmental Technology*, 45(20), 4156–4168. <https://doi.org/10.1080/09593330.2023.2243391>
- Otron, A. M. A. A., Tran, L. H., & Blais, J. F. (2024). Mass balance and economic study of a treatment chain for nickel, cobalt and rare earth elements recovery from Ni-MH batteries. *Environmental Technology*, 2387374. <https://doi.org/10.1080/09593330.2024.2387374>
- Peters M.S., Timmerhaus K.D., West R.E. (2003) *Plant design and economics for chemical engineers* (Vol. 4). McGraw-Hill International Ltd, New York, NY, États-Unis.
- Pietrelli, L., Bellomo, B., Fontana, D., & Montereali, M. R. (2002). Rare earths recovery from NiMH spent batteries. *Hydrometallurgy*, 66(1–3), 135–139. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(02\)00107-X](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(02)00107-X)
- Porvali, A., Wilson, B. P., & Lundström, M. (2018). Lanthanide-alkali double sulfate precipitation from strong sulfuric acid NiMH battery waste leachate. *Waste Management*, 71, 381–389. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.10.031>

- Safarzadeh, M. S., Moradkhani, D., & Ojaghi-Ilkhchi, M. (2009). Kinetics of sulfuric acid leaching of cadmium from Cd–Ni zinc plant residues. *Journal of Hazardous Materials*, 163(2), 880–890. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.082>
- Sayilgan, E., Kukrer, T., Civelekoglu, G., Ferella, F., Akcil, A., Veglio, F., & Kitis, M. (2009). A review of technologies for the recovery of metals from spent alkaline and zinc–carbon batteries. *Hydrometallurgy*, 97(3–4), 158–166. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.02.008>
- Sorour, N., Zhang, W., Ghali, E., & Houlachi, G. (2017). A review of organic additives in zinc electrodeposition process (performance and evaluation). *Hydrometallurgy*, 171, 320–332. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.06.004>
- Stefanov, Y., & Ivanov, I. (2002). The influence of nickel ions and triethylbenzylammonium chloride on the electrowinning of zinc from sulphate electrolytes containing manganese ions. *Hydrometallurgy*, 64, 193–203. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(02\)00037-3](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(02)00037-3)
- Tanji, K., Ouzaouit, K., Belghiti, M., Lamsayety, I., Faqir, H., & Benzakour, I. (2023). Hydrometallurgy two stage process for preparation of (Nd, La, Ce)₂O₃ from end-of-life NiMH batteries. *Journal of Rare Earths*, 42(2), 415–423. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2023.02.020>
- Tanong, K., Blais, J.-F., & Mercier, G. (2014). Metal recycling technologies for battery waste. *Recent Patents on Engineering*, 8(1), 13–23. <https://doi.org/10.2174/1872212108666140204004041>
- Tran, L.H., Tanong, K., Jabir, A.D., Mercier, G., Blais, J.F., (2020). Hydrometallurgical process and economic evaluation for recovery of zinc and manganese from spent alkaline batteries. *Metals* 10(9), 1–16. <https://doi.org/10.3390/met10091175>
- Veeken, A. H. M., & Rulkens, W. H. (2003). Innovative developments in the selective removal and reuse of heavy metals from wastewaters. *Water Science and Technology: A Journal of the International Association on Water Pollution Research*, 47(10), 9–16.
- Veloso, L. R. S., Rodrigues, L. E. O. C., Ferreira, D. A., Magalhães, F. S., & Mansur, M. B. (2005). Development of a hydrometallurgical route for the recovery of zinc and manganese from spent alkaline batteries. *Journal of Power Sources*, 152, 295–302. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.03.133>
- Wei, X., Viadero Jr., R. C., & Buzby, K. M. (2005). Recovery of iron and aluminum from acid mine drainage by selective precipitation. *Environmental Engineering Science*, 22(6), 745–755. <https://doi.org/10.1089/ees.2005.22.745>

- Woodward, J., Lennon, K. W., Zanin, G., Wagner, M., & Scott, M. A. (1985). Interaction between hydrogen peroxide and ferrous sulfate as a basis for glucose determinations. *Biotechnology Letters*, 7(3), 197–202. <https://doi.org/10.1007/BF01027819>
- Zhang, P., Yokoyama, T., Itabashi, O., Wakui, Y., Suzuki, T. M., & Inoue, K. (1999). Recovery of metal values from spent nickel–metal hydride rechargeable batteries. *Journal of Power Sources*, 77(2), 116–122. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(98\)00182-7](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(98)00182-7)
- Zheng, J., & Archer, L. A. (2021). Controlling electrochemical growth of metallic zinc electrodes: Toward affordable rechargeable energy storage systems. *Science Advances*, 7(2), 19. <https://doi.org/10.1126/sciadv.abe0219>

6 ANNEXES

Tableau 6.1 Synthèse d'usage et de toxicité de certains métaux contenus dans les piles et batteries

Métaux	Symbole chimique	Masse molaire (g/mol)	Densité	Usage	Santé	Environnement	DIVS mg/m ³	VEMP mg/m ³	Références
Zinc	Zn	65,41	7,14	Galvanisation, piles et batteries, production de feuilles de zinc, architecture et frappe de monnaie, agent réducteur en chimie organique santé etc.	Essentiellement non toxique pour les humains ; irritation locale légère aux yeux, au nez, à la gorge et aux voies respiratoires supérieures ; fièvre des métaux.	Toxicité aquatique	-	-	(TECK, 2018) (CNESST, 2016d)
Argent	Ag	107,86	10,49	Orfèvrerie, photosensibilité, industries électriques, électronique et aérospatiale, industrie céramique, fabrique des pseudo-alliages, etc.	Élément non essentiel ; irritation de la peau.	Déséquilibres écologiques ; phénomène de zones marines mortes ; Très toxique pour les bactéries ; les champignons et de nombreux organismes à sang froid.	-	0,1	(Blazy & Jdid, 2006) (CNESST, 2016a)
Mercure	Hg	200,59	13,45	Thermomètres, baromètres, manomètres, piles, lampes, tubes fluorescents, production de chlore et de soude caustique, amalgame dentaire etc.	Peut nuire au fœtus ; mortel par inhalation ; risque avéré d'effets graves pour les organes à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée.	Très toxique pour les organismes aquatiques ; entraîne des effets néfastes à long terme.	10	0,025	(INRS, 2014) (Lewis, 2007a)
Cadmium	Cd	112,41	8,69	Piles et accumulateurs, cadmiage, pigments, stabilisant pour les matières plastiques, semi-conducteurs etc.	Peut provoquer le cancer ; susceptible d'induire des anomalies génétiques ; susceptible de nuire à la fertilité ; susceptible de nuire au fœtus ; mortel par inhalation ; risque avéré d'effets graves pour les organes à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée.	Très toxique pour les organismes aquatiques ; entraîne des effets néfastes à long terme.	9	0,025	(Lewis, 2007b) (INRS, 2019)

Lithium	Li	6,91	0,534	Métallurgie, traitement de surface, électrolyse de l'aluminium, céramiques et émaux, préparation de flux de soudure, additifs pour graisses, conditionnement d'air, accumulateurs au lithium, etc.	Provoque de graves brûlures de la peau et de graves lésions des yeux.	Dégage au contact de l'eau des gaz inflammables qui peuvent s'enflammer spontanément.	-	-	(INRS, 2017) (Lewis, 2007a)
Nickel	Ni	58,69	8,89	Production d'aciers, inoxydables et d'autres aciers spéciaux, préparation d'alliages non ferreux, revêtement électrolytique des métaux, catalyse en chimie organique, Fabrication d'aimants, batteries nickel-cadmium, etc.	Susceptible de provoquer le cancer ; risque avéré d'effets graves pour les organes à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée ; peut provoquer une allergie cutanée.	-	10	-	(INRS, 2021) (CNESST, 2016b)
Plomb	Pb	207,3	11,35	Fabrication et réparation d'accumulateurs au plomb, fabrication et application des émaux et frites, gainage de câbles électriques, fabrication de munitions, de matériaux de blindage, etc.	Perturbation de la biosynthèse de l'hémoglobine et anémie ; problèmes aux reins ; perturbation du système nerveux ; dommages au cerveau, déclin de la fertilité des hommes etc.	Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme.	100	0,05	(CNESST, 2016c) (INRS, 2020) (Lenntech, 2020b).
Manganèse	Mn	54,94	7,47	Ferroalliages, Piles et accumulateurs, etc.	Nocif par inhalation ; Nocif en cas d'ingestion.	-	500	0,2	(Lenntech, 2020a) (Lewis, 2007a) (INRS, 2015)

Tableau 6.2 Studies in the literature on metal recovery from different types of batteries

Types of batteries	Solubilization	Conditions and reagents	Recovery process	Conditions and reagents	Final products	References
Alkaline and Zn-C	Hydrometallurgy or Biometallurgy					
	HF	4 M, 15 min, S/L ratio 20 (% w/ v)	Precipitation Evaporation	KOH, KMnO ₄	ZnF ₂ , MnF _x (x = 2, 3) MnO ₂ , C	(Wang et al., 2023)
	H ₂ O	25 °C, S/L ratio: 20 (% w/ v)	-	-	K, Zn, Mn	(García et al., 2024)
	H ₂ SO ₄	2 M H ₂ SO ₄ , 25 °C, S/L ratio: 20 (% w/ v)				
	H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂	2 M H ₂ SO ₄ , S/L ratio 20 (% w/ v), 0.8 M H ₂ O ₂				
	H ₂ O	Room temperature, S/L ratio:20 (% w/ v), 45 min	Electrodeposition	100 mA/cm ² , 120 min	Zn	(V. Valdez et al., 2022)
	H ₂ SO ₄	Room temperature, 4 M H ₂ SO ₄ , 120 min, S/L ratio: 33.3 (% w/v)				
	H ₂ O	25°C, 30 min, S/L ratio:20 (% w/ v)	Electrodeposition	-	Zn	(Kolmachikhina et al., 2022)
	NaOH	50–390 g/L NaOH, 85°C, 30 min, S/L ratio:20 (% w/ v)				
	H ₂ SO ₄	-	Precipitation	NaOH, Na ₃ PO ₄ , Na ₂ CO ₃	Zn, Mn	(Skrzekut et al., 2022)
Pb-Acid	H ₂ SO ₄	Room temperature, 45 min, 2 M H ₂ SO ₄ , S/L ratio: 40 (% w/ v)	Electrodeposition Precipitation	- MnCO ₃	Zn, Mn	(Tran et al., 2020)
	Na ₂ S ₂ O ₅	Room temperature, 0.45 g/g Na ₂ S ₂ O ₅ , 45 min, 1.34 M H ₂ SO ₄ , S/L ratio: 14 (% w/ v)				
	Pyrometallurgy					
	-	-	Reductive roasting: Waelz furnace	reducer 1200 °C	ZnO, MnO	(Klejnowska et al., 2023)
	-	-	Carbothermal reduction	carbon 1030 °C	Zn, ZnO	(Mukhlis et al., 2023)
Pb-Acid	Hydrometallurgy or Biometallurgy					
	NaCl, HCl	65 °C, 250 g/L NaCl, 0.8 M HCl, 10 g/L Pb ²⁺	Chlorine slurry electrolysis	30 A/m ² , 12 h, S/L ratio: 4 (% w/ v)	Pb	(Huang et al., 2025)

	H ₂ SO ₄ , H ₂ O ₂ , NaCl, NH ₄ Ac	30 wt% NH ₄ CH ₃ CO ₂ , 7.5 min, 40 °C	Distillation carbonization Calcination	20 min, Molar ratio CO ₃ ²⁻ /Pb: 1.10	PbO	(Wu et al., 2022)
	NH ₄ Ac, HAc, H ₂ O ₂	25 ± 2 °C, 120 min, 6.5 M NH ₄ Ac, S/L ratio: 9 (% w/ v), HAc = 3.0 mmol/g SLP, H ₂ O ₂ = 2.2 mmol/g SLP	Precipitation	(NH ₄) ₂ CO ₃	PbCO ₃	(M. Li et al., 2020)
	NaOH HAc	NaOH/PbSO ₄ molar ratio: 2.0 HNO ₃ /Pb molar ratio: 2.2, pH: 3.48	Spray pyrolysis	700 °C, pumping rate: 50 L/h, spray rate: 0.5 mL/min	PbO	(Yu et al., 2019) (Yu et al., 2023)
	Desulfurization C ₆ H ₈ O ₇ , H ₂ O ₂	-	Distillation	65 °C	PbO	(X. Zhu et al., 2012b)
	Desulfurization	(NH ₄) ₂ CO ₃	Electrowinning	-	Pb	(W. Zhang et al., 2016)
Pyrometallurgy						
	Desulfurization	Na ₂ CO ₃ , NaOH	Smelting, Refining	Coke	Pb, Pb Alloy	(Ellis & Mirza, 2010)
Li-ion	Hydrometallurgy or Biometallurgy					
	Subcritical water (SCW), CH ₂ O ₂	220 °C, 25 min, H ₂ O: HCOOH ratio (v/v): 78:12, S/L ratio: 4 (% w/ v)	Precipitation Calcination	-	Li, Co	(Nshizirungu et al., 2023)
	H ₂ CO ₃ H ₂ SO ₄	500 °C, 20 min, nitrogen flow rate: 300 mL/min 60 °C, 60 min, S/L ratio: 25 (% w/ v)	Evaporative crystallization	-	Li, Co, C (graphite)	(Tao et al., 2022)
	HCl	2 M, 60–80 °C, 90 min, S/L ratio: 2 (% w/ v)	-	-	Li, Co	(Takacova et al., 2016)
	H ₂ SO ₄ H ₂ O ₂	2 M H ₂ SO ₄ , 0.97 M H ₂ O ₂ , 30 min, 80 °C, S/L ratio: 10 (% w/ v)	Solvent extraction	PC88A Neodecanoic acid: C ₁₀ H ₂₀ O ₂	Ni, Li, Mn, Co	(Y. Yang et al., 2020)
	Gluconic acid (<i>Aspergillus niger</i>)	1% pulp density 30 °C, 30 days	-	-	Ni, Li, Mn, Co, Al, Cu	(Bahaloo-Horeh et al., 2018)
	<i>Acidithiobacillus thiooxidans</i> <i>Leptospirillum ferriphilum</i>	1% pulp density 30 °C, 5–7 days	-	-	Ni, Li, Mn, Co	(Y. Xin et al., 2016)
Pyrometallurgy						

	NaHSO ₄	-	Graphite	150-500 °C	Co alloy, CoO,	(Assefi et al., 2020b)
	CaCl ₂		Activated carbon	1400-1700 °C	Co ₃ O ₄ , Li ₂ O,	(Windisch-Kern et al., 2021)
	NH ₄ CL		Aluminium foil	800-1000 °C	Li ₂ CO ₃ , Ni, Mn	
Ni-Cd	Hydrometallurgy or Biometallurgy					
	Organic DL-malic acid	90 °C, 90 min, 2M DL-malic acid, S/L ratio: 0.625 (% w/ v), 20% ultrasound frequency	-	-	Ni, Cd, Co	(Hossain Khan et al., 2024)
	H ₂ O ₂					
	CH ₂ O ₂	80-90 °C, 2.5–4 h, S/L ratio: 3.3 (% w/ v)	Precipitation	-	Ni, Cd, Co	(Rana et al., 2023)
	H ₂ O ₂		Evaporation			
	Alkaline glycine	[Gly]: ~1.2 mol/L, pH: ~9.6, 25 °C, 150 min	Precipitation	Na ₂ S	Cd	(Oghabi et al., 2020)
	H ₂ SO ₄ , H ₂ O ₂	10 vol.% H ₂ SO ₄ , 55 °C	Electrodeposition	-	Ni, Cd, Fe	(Randhawa et al., 2016b)
	H ₂ SO ₄	-	Solvent extraction		Ni, Cd	(Łukomska et al., 2022)
			Precipitation			
	HCl	70 °C	Bacterially assisted		Ni, Cd	(Paul et al., 2020)
			Sulfate-reducing bacteria			
	Pyrometallurgy					
			Coal	800-900 °C	Ni alloy, Ni-Co alloy, Ni-Co-Fe alloy, Cd	(Assefi et al., 2020b)
			Limestone-cullet	1450 °C		
Ni-MH	Hydrometallurgy or Biometallurgy					
	H ₂ SO ₄	2 M, S/L ratio: 10 (% w/ v), 60 °C, 90 min	Precipitation	NaOH	REEOs	(Otron, Millogo, et al., 2024)
			Solvent extraction	D2EHPA, Cyanex 272, Oxalic acid	NiO	(Otron, Tran, et al., 2024)
					CoO	
	Tartaric acid	-	Evaporation	500 °C, 700 °C, 900 °C	Mixed Oxides	(Boasquevisque et al., 2024)
			Calcination			
	H ₂ SO ₄	1 M H ₂ SO ₄ , 300 min, 90 °C, S/L ratio: 4.4 (% w/ v)	Precipitation	NaOH	REEOs	(Salehi et al., 2024)
	HCl	2.5 M HCl, 300 min, 90 °C, S/L ratio: 6.7 (% w/ v)	Calcination	Oxalic acid		

	H ₂ SO ₄	1 M, 4h, 90 °C, S/L ratio: 250 (% w/ v)	Precipitation Solvent extraction	10 M NaOH 0.7 M D2EHPA 0.5 M Cyanex 272	REEs Ni	(Ahn et al., 2020b)
	HCl	12 M, 4h, 40 °C, S/L ratio: 1500 (% w/ v)	Solvent extraction Precipitation	TBP, Alamine 336, PC88A (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	Ni, Co, REEs	(Aline Fernandes et al., 2013)
Pyrometallurgy						
			Fe, SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , CaO, CaF ₂	1550 °C 1550-1600 °C	Ferronickel alloy, Ni alloy	(Assefi et al., 2020b)
Mixed Batteries	Hydrometallurgy or Biometallurgy					
Zn-C alkaline Zn-C dry cell Ni-Cd Ni-MH Li-ion	H ₂ SO ₄	Room temperature, 1M, 24 h S/L ratio: 10 (% w/ v)	Selective precipitation Solvent extraction	NaOH H ₂ O ₂ MnSO ₄ Cyanex 272	Zn, Mn, Cd, Ni	(Kellie Provazi et al., 2011)
Mn-Alkaline Zn-C Ni-Cd Ni-MH Li-ion Li-M	H ₂ SO ₄ Na ₂ S ₂ O ₅	1.34 M H ₂ SO ₄ , 25 °C, 45 min, S/L ratio: 10.9 (% w/ v), 0.45 g/g ⁻¹ Na ₂ S ₂ O ₅ /waste battery powder	Solvent extraction Electrodeposition Precipitation	Cyanex 272 D2EHPA Na ₂ CO ₃	Zn, Mn, Cd, Ni	(Kulchaya Tanong, Tran, et al., 2017b) (K. Tanong et al., 2016)
Zn-C Mn-Alkaline Li Ni-Cd	H ₂ SO ₄ HCl	-	Ion-exchange Solvent extraction Electrolysis Precipitation	-	Zn, Mn, Cd, Ni, Cu	(Fröhlich & Sewing, 1995)
Mn-Alkaline Ni-Cd Ni-MH Li-ion Li-primary	H ₂ SO ₄	1 M, 250 rpm, 5 vol.% H ₂ O ₂ and 80 °C	Solvent extraction	D2EHPA	Zn	(D. J. Shin et al., 2019b)

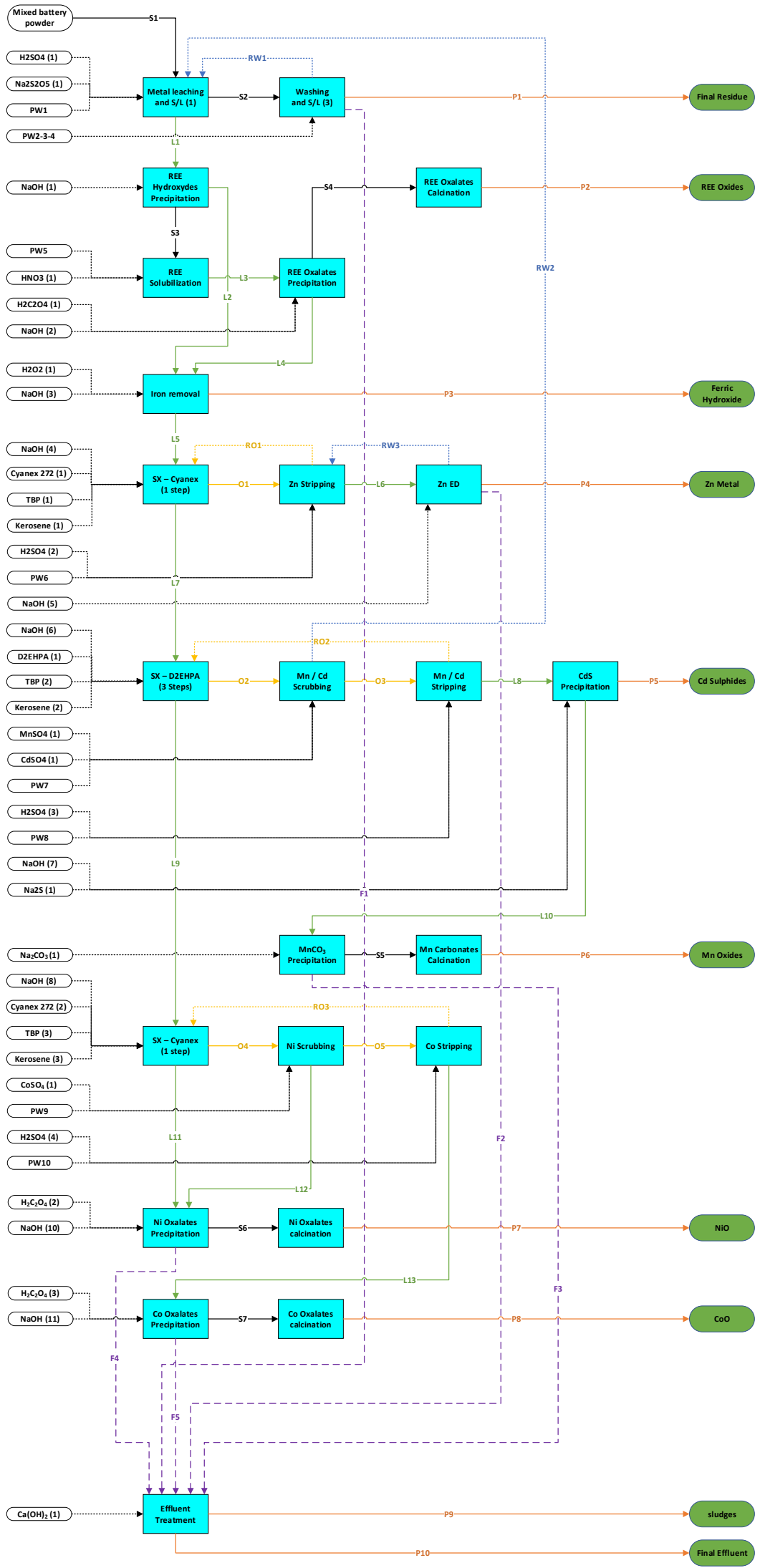


Figure 6.1 Flowsheet of unsorted battery waste treatment scenario.