



Récupération et valorisation des métaux précieux

Damien Bourgeois

Laboratoire des Systèmes Hybrides pour la Séparation (LHYS)

Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM) - Bagnols sur Cèze

UMR5257 CNRS/CEA/ENSCM/UM2

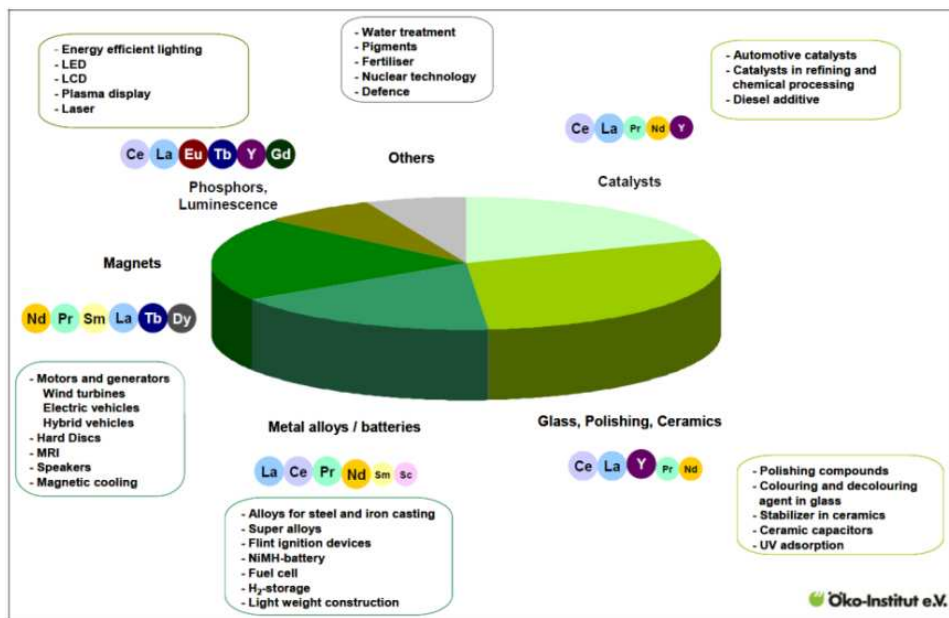
damien.bourgeois@umontpellier.fr



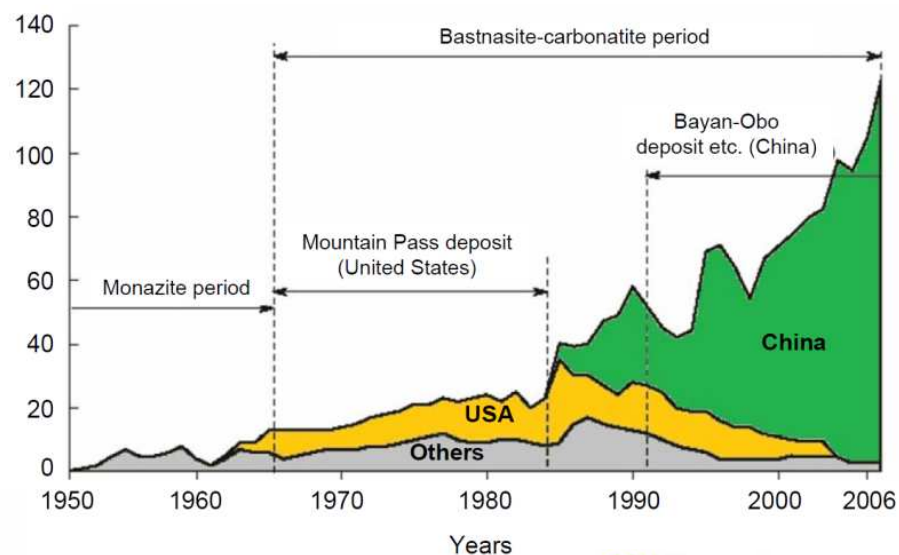


Eléments de contexte : métaux 'stratégiques' et 'critiques'

**'Crise des terres rares'
Chine-Japon (2010-11)**



Applications



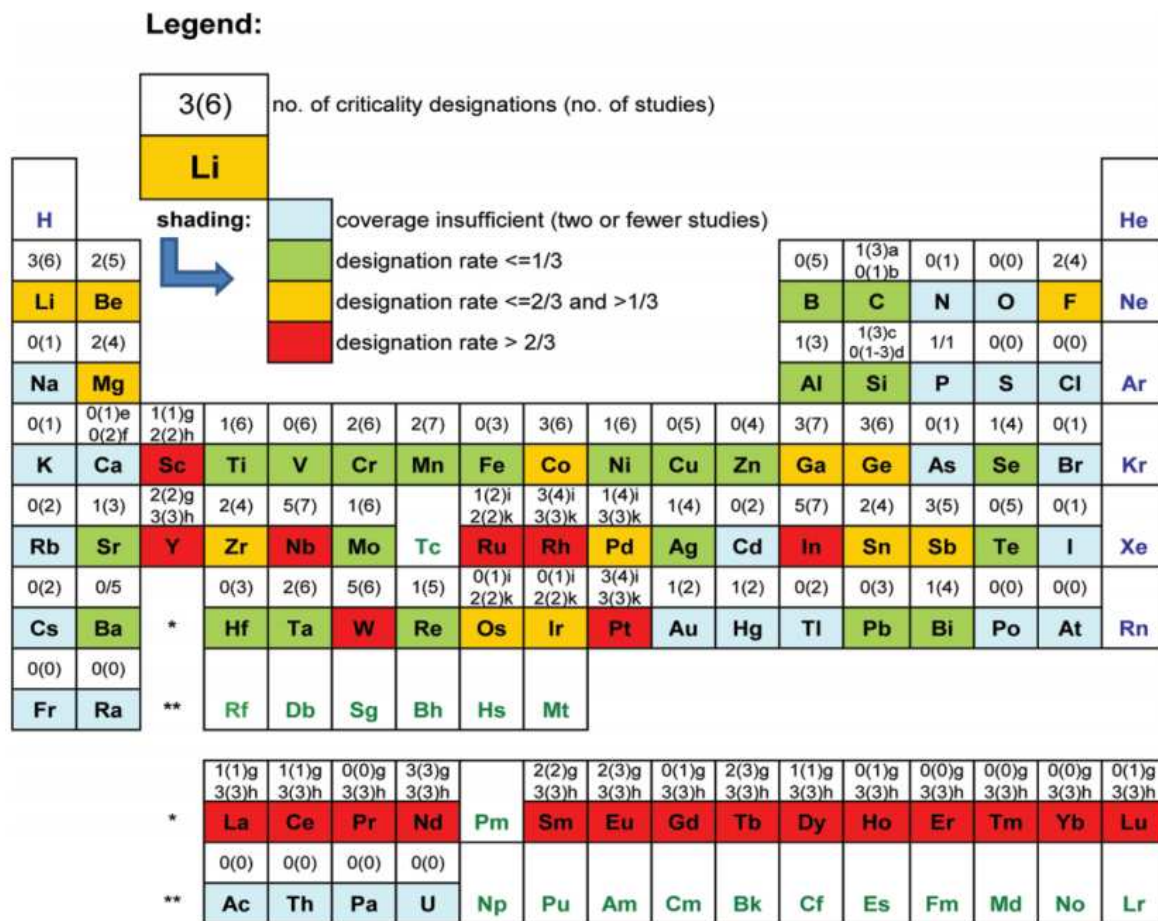
Production

Le problème : assurer un approvisionnement durable des matières premières



Eléments de contexte : métaux 'stratégiques' et 'critiques'

Importance des terres rares (REEs) & Stratégie d'approvisionnement (Métaux critiques)



L. Erdmann, *Environ. Sci. Technol.* **2011**, 45, 7620–7630



De même, les métaux du groupe du platine (PGM) ne sont produits que par quelques pays



Où trouver des métaux ?

Mine 'traditionnelle'

Metal	Ore grade t/t
Iron	0.42
Lead	5.9×10^{-2}
Zinc	4.2×10^{-2}
Aluminium	0.42
Magnesium	0.28
Manganese	0.30
Copper	1.305×10^{-2}
Chromium	0.33
Antimony	6.8×10^{-2}
Titanium	2.8×10^{-2}
Nickel	6.0×10^{-3}
Tin	8.6×10^{-3}
Cobalt	5.9×10^{-4}
Cadmium	1.5×10^{-4}
Mercury	3.2×10^{-3}
Molybdenum	2.1×10^{-3}
Tungsten	3.1×10^{-3}
Uranium	2.0×10^{-3}
Niobium	3.6×10^{-3}
Silver	5.9×10^{-4}
Gold	6.1×10^{-6}
Platinum	2.9×10^{-6}

Mine 'urbaine'

Chemical composition of sample of WPCBs

Materials	Sample 1* %(w/w)	Sample 2** %(w/w)	Literature data %(w/w)
Cu	27.99	25.24	20
Al	0.47	0.69	2
Pb	2.17	2.22	2
Zn	2.01	2.05	1
Ni	1.23	0.93	2
Fe	1.18	0.98	8
Sn	3.26	3.17	4
Au/ppm	440	890	1000
Pt/ppm	57	17	-
Ag/ppm	1490	1907	2000
Pd/ppm	50	47	50
Ceramics	20.41	22.14	max 30%
Plastics	32.07	32.41	max 30%

* WPCBs collected by S.E.Trade d.o.o. Belgrade, fraction -6mm

** WPCBs collected by Institute Mihajlo Pupin, fraction -1+0.071mm

Material	Disposed of in UK WEEE (t/yr)	Approximate global production (t)	Concentration in UK WEEE stream (g/t)	Concentration in mine ore (g/t)
Silver	35,01	>25000	21,41	850
Gold	10,54	>2500	6,45	5
PGMs	3,50	~500	2,14	<2

Željko Kamberović et al, Metalurgija-MJoM vol 17 (3) 2011 p 139-149

Sam Haig et al; wrap overview; Electrical product material composition



Récupération des métaux contenus dans les DEEE

Les déchets électroniques (DEEE) sont un gisement de choix !



RECYCLING – FROM
E-WASTE TO RESOURCES



United Nations Environment Program, 2009

a) Mobile phones:		b) PC & laptops:		World Mine Production		a+b share
1200 Million units		255 Million units		Ag: 20,000 t/y		3%
x 250 mg Ag ≈ 300 t Ag		x 1000 mg Ag ≈ 255 t Ag		Au: 2,500 t/y		3%
x 24 mg Au ≈ 29 t Au		x 220 mg Au ≈ 56 t Au		Pd: 230 t/y		13%
x 9 mg Pd ≈ 11 t Pd		x 80 mg Pd ≈ 20 t Pd		Cu: 16 Mt/y		1%
x 9 g Cu ≈ 11,000 t Cu		x ≈ 500 g Cu ≈ 128,000 t Cu				
1200 M x 20 g/battery*		≈ 100 M laptop batteries*				
x 3.8 g Co ≈ 4500 t Co		x 65 g Co ≈ 6500 t Co		Co: 60,000 t/y		15%
* Li-Ion type		* Li-Ion type is > 90% used in modern laptops				

Figure 2: Impact of phones and PCs on metals demand, based on global sales 2007 [Source Umicore 2008]

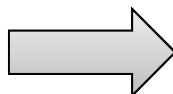
Gisement peu exploité en Europe :



10-20% de recyclage par pyrométallurgie (cf. UMICORE)

Adaptation de fonderies de Cu déjà opérationnelles

Problème = traitement des gaz (dioxines etc...)



Besoin de solutions complémentaires en hydrométallurgie

Le Pd a été peu(pas) étudié

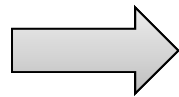


Schéma général des procédés hydrométaballurgiques



Déchets

Broyage



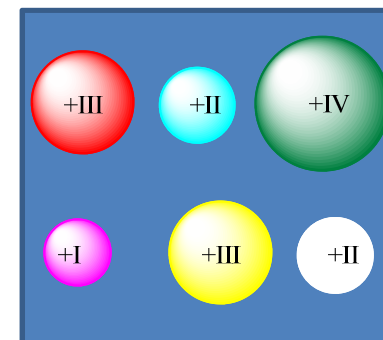
Variabilité

Complexité

Lixiviation

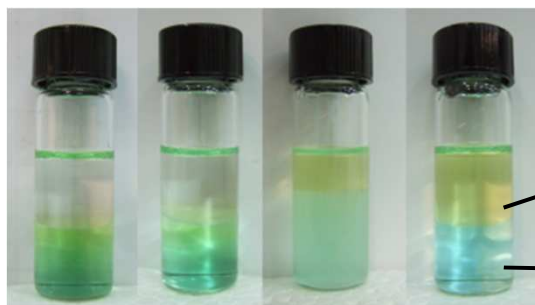


Solution complexe



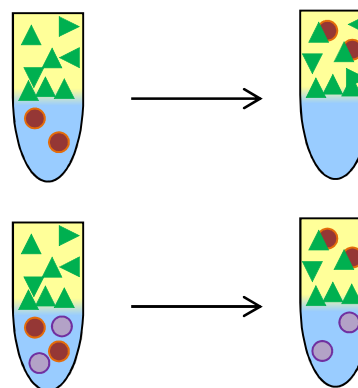
Séparation ?

Séparation par extraction liquide-liquide



huile

eau



Solvant:
extractant ▲
en phase organique

Métaux : M1● and M2○
en phase aqueuse

Technique industrielle de raffinage des PGMs, utilisée aussi après pyrométaballurgie



Schéma général des procédés hydrométaballurgiques



Déchets

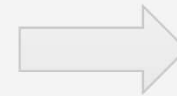
Broyage



Variabilité

Complexité

Lixiviation



Solution complexe



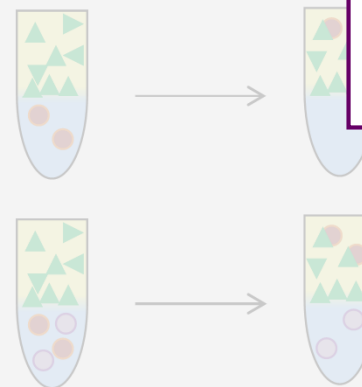
Séparation ?

Séparation par extraction liquide-liquide



huile

eau



Activités du LHYS dans le domaine des métaux précieux

Métaux : M1 and M2
en phase aqueuse

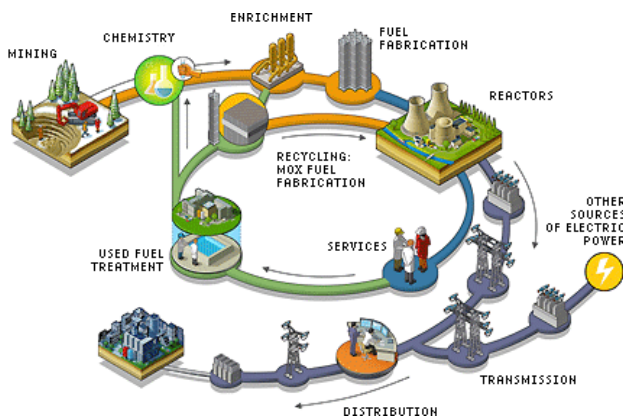
Technique industrielle de raffinage des PGMs, utilisée aussi après pyrométaballurgie



Extraction L/L dans le cycle du combustible nucléaire

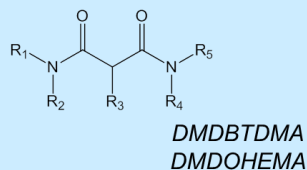
Des systèmes robustes développés et (pré)industrialisés

Fermeture du cycle

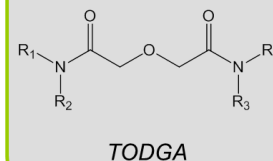


Divers extractants pour la séparation Ln/An

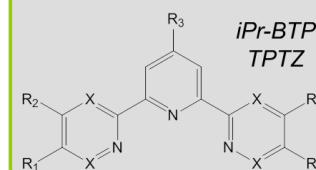
Malonamides



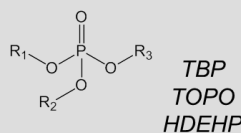
Diglycolamides



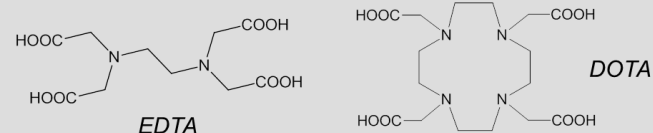
Hetero-aromatics



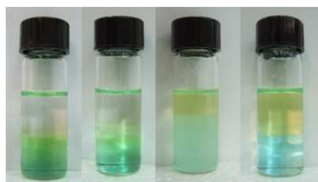
Phosphorus(V)



Amino-polycarboxylic acids



En milieu acide nitrique



Recherche



Développement (CEA Marcoule, France)



Industriel : La Hague (France)



Récupération de l'or contenu dans des déchets

Une lixiviation sans acide nitrique ?



"Low-tech" gold recycling in Bangalore/India (photo by courtesy of EMPA, Switzerland)

Eau régale (HCl/HNO_3) = solution traditionnelle pour récupérer et purifier les métaux précieux



Toxique (NO_x), corrosif...

PROJET READYNOV ICSM-SOVAMEP



AMELIORATION DU TRAITEMENT CHIMIQUE ET PHYSIQUE DE LA RECUPERATION DE L'OR

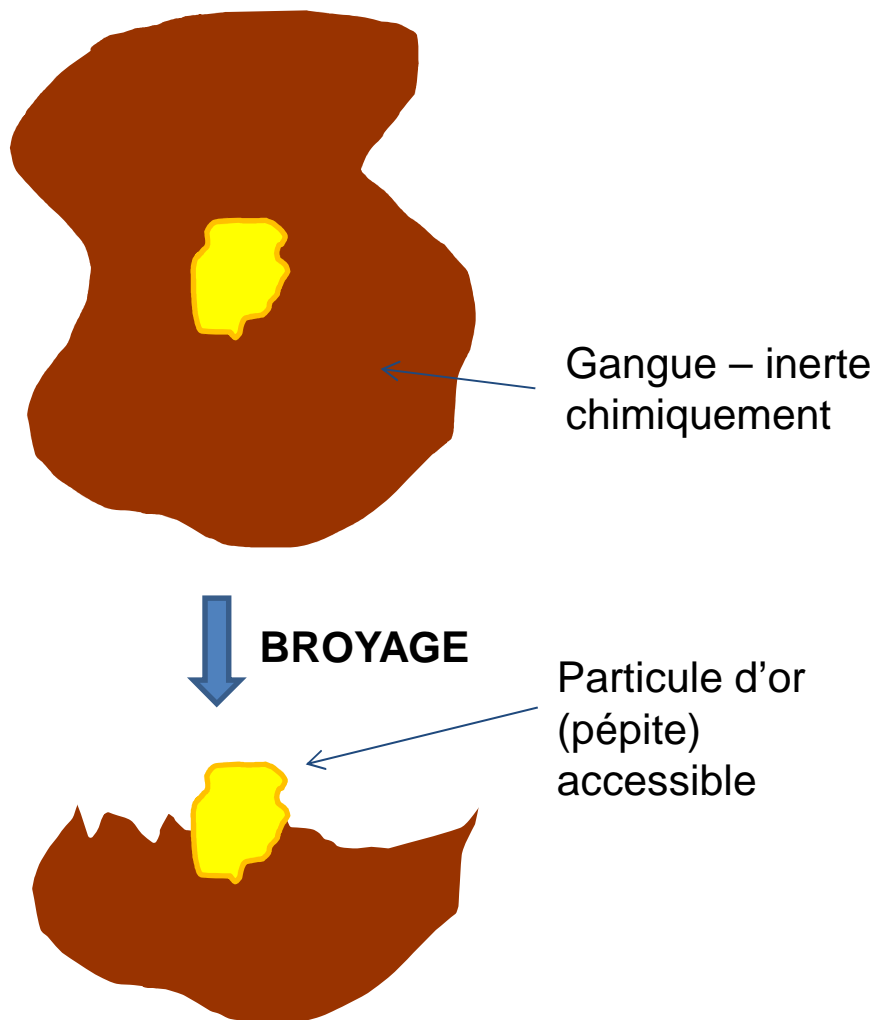


Problème supplémentaire : HNO_3 = cher...!

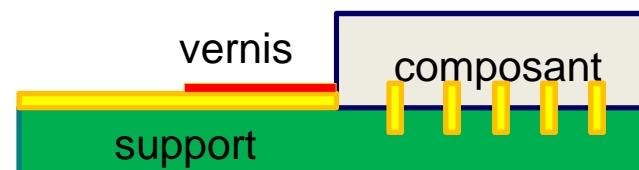


Récupération de l'or contenu dans des déchets

Différence minerais – déchets (industriel, électronique...)



Notion importante = maille de libération



Support et composant :
- Polymère, résine (inerte chimiquement)
- Métal (Cu, Fe...) => réagit avec les acides

+ possibilité vernis

Notions importantes =
1) **Nature des autres constituants**
2) **Accessibilité de l'or**

Les deux points se travaillent par :
- **Traitement physique**
- **Et/ou chimique**



Récupération de l'or contenu dans des déchets

Une lixiviation sans acide nitrique ?

1) Eviter le broyage

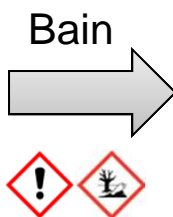
Broyer => mélanger !

Avec or = 'effet pépite'



Pépite d'or

2) Adapter le procédé au type d'objet (couche d'or très fine)



Essai pré-industriel prévu

Dépôt de brevet en cours...

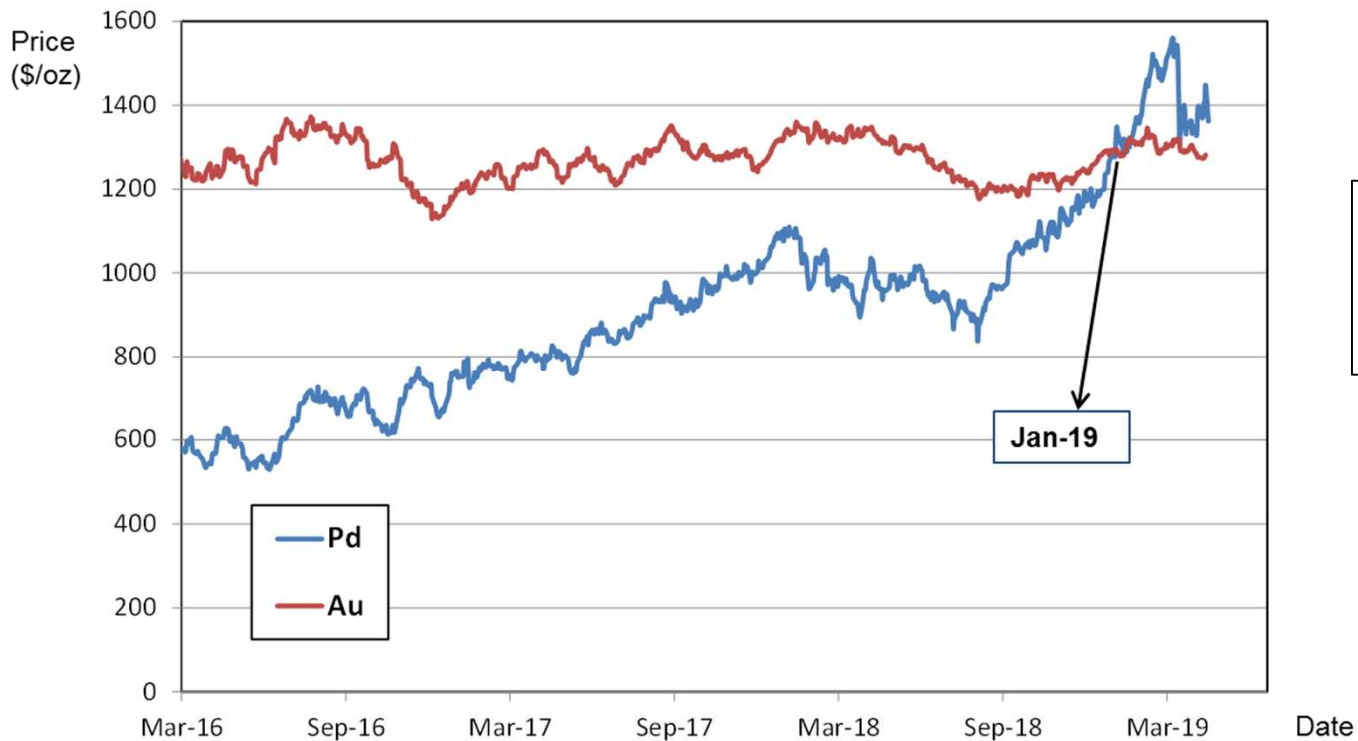
Remarque : autre alternative industrielle utilisée = cyanures...





Récupération du palladium à partir de DEEE

Un métal de plus en plus intéressant pour le recyclage



Le Pd est plus cher que Au... et que Pt !

Donc le Pd devient la 2^{ème} source de valeur dans les PCBs

Valeur moyenne recalculée :

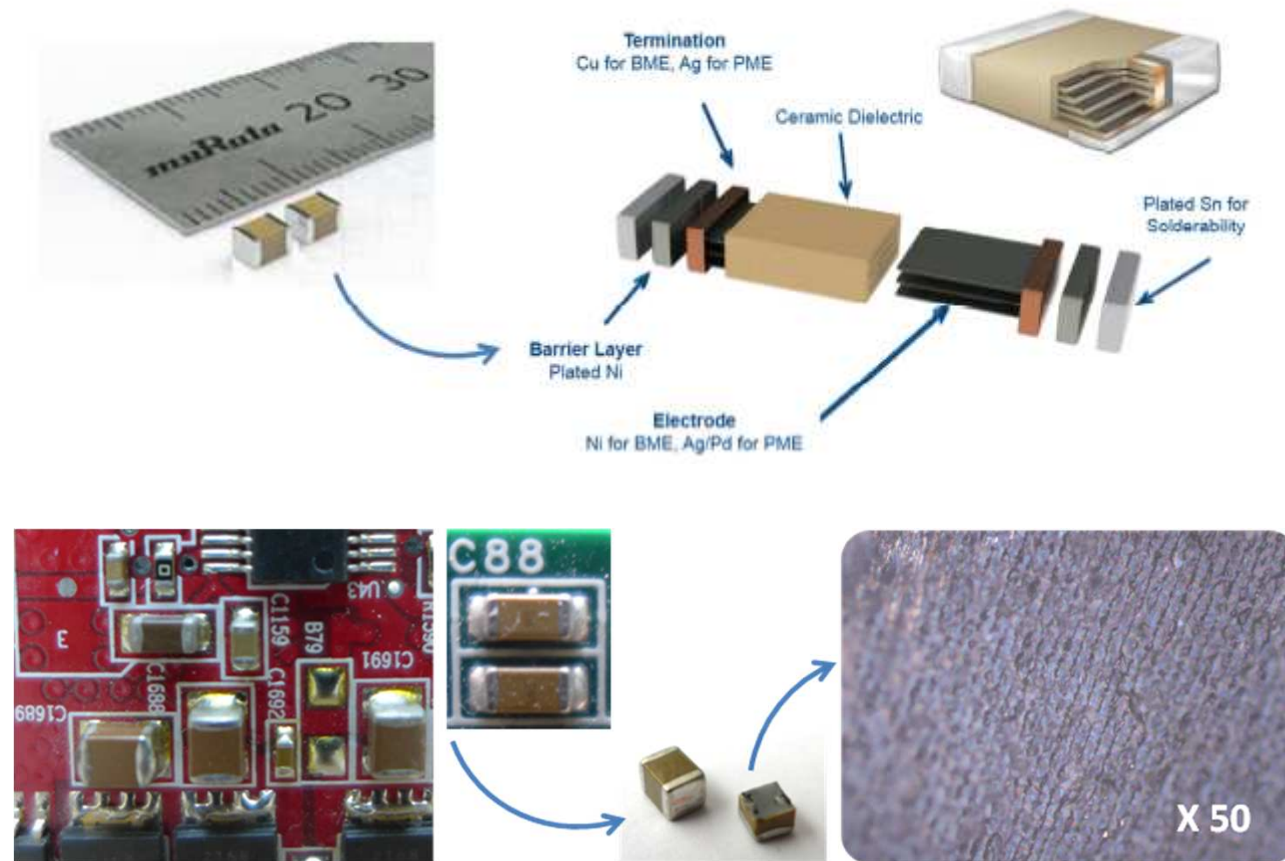
	Au	Pd	Cu	Ag
2016	60%	12-15%	5-10%	15-20%
2019	55-60%	20%	5-10%	12-15%

R.G. Charles *et al.*, *Waste Manage.*, **2017**, 60, 505–52

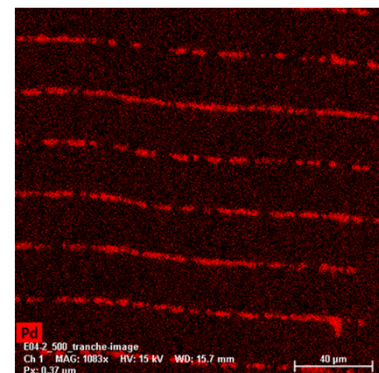
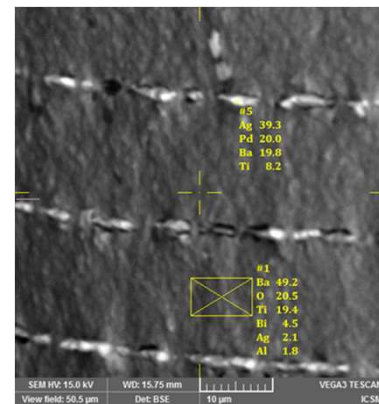


A quoi sert le Pd dans l'électronique ?

Pd utilisé dans des alliages Ag/Pd dans des MLCC



Images MEB



Eviter la lixiviation avec des Cl...!



Stratégie



Eviter broyage & eau régale

Dissolution sélective des soudures



Après 5min



On récupère les composants au fond...

K. Yoo, *Materials Transactions*, **2012**, 53, 2175-2180

X. Zhang, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2015**, 3, 1696-1700

...et on laisse Cu (>95%) et Au sur la carte !

Ensuite attaque des composants dans du NH_3 dilué 2h à 60°C

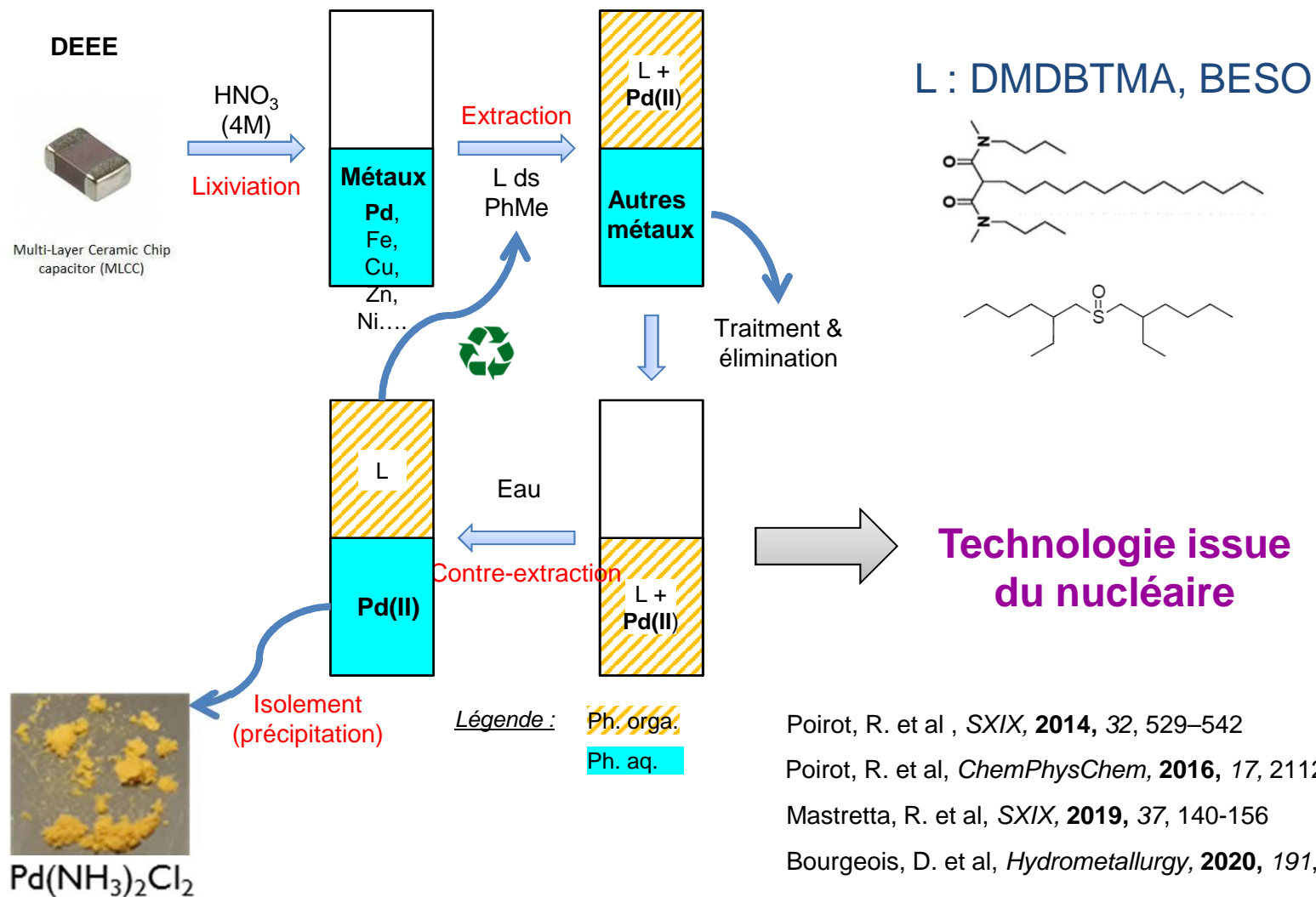
Concentration in solution (mg.L^{-1})												
Ag	Al	Ba	Cu	Fe	<u>Nd</u>	Ni	<u>Pb</u>	<u>Pd</u>	Sn	<u>Ti</u>	Y	Zn
10-900	<LoQ	<15	500-2000	<50	<LoQ	300-2000	50-300	20-80	<20	<10	<30	<40

↳ Souvent bien plus, ici morceaux choisis de PCBs...



Récupération sélective du Pd par extraction L/L

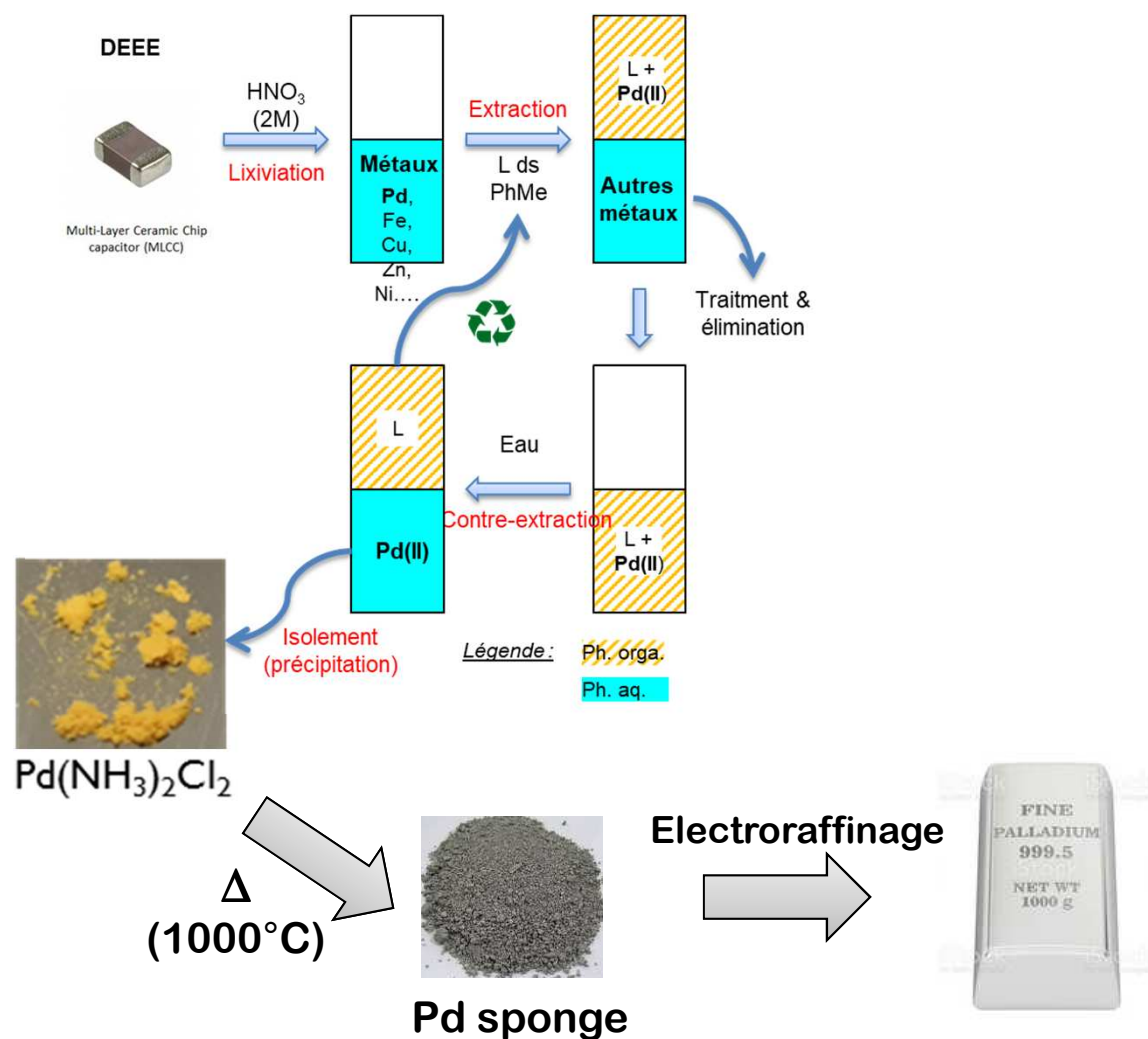
Procédé classique basé sur une purification par extraction L/L :





Trop compliqué pour le recyclage...

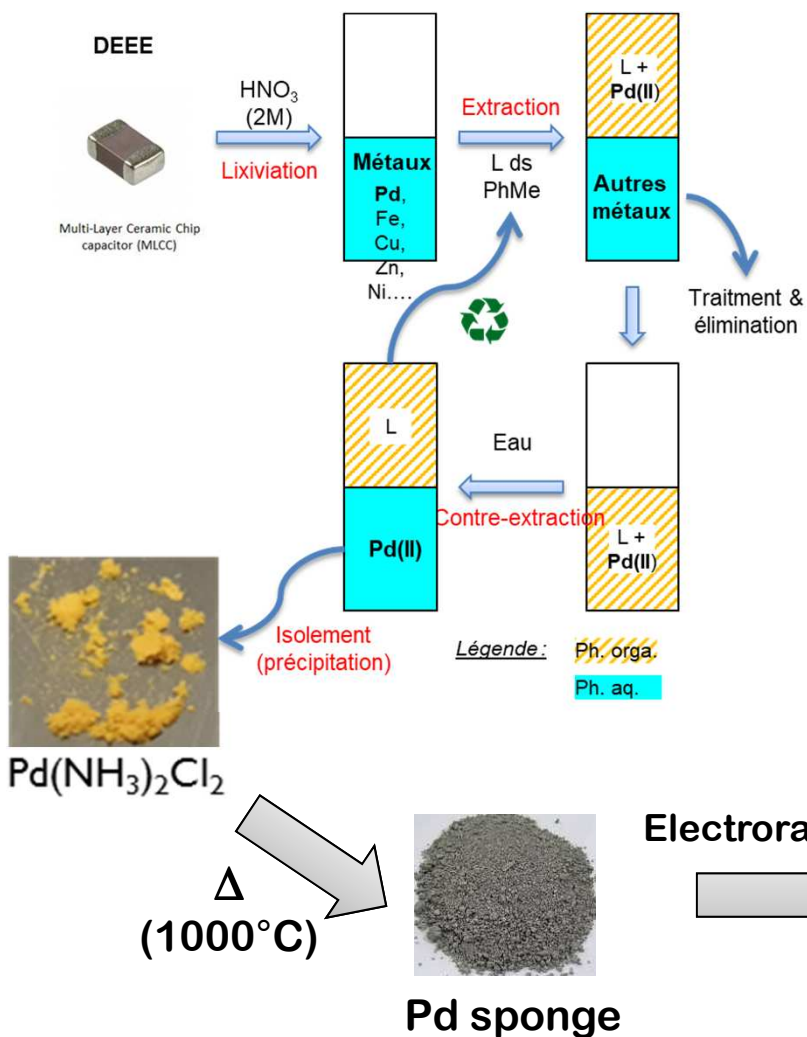
Surtout si on ajoute la purification ultime du Pd métal :



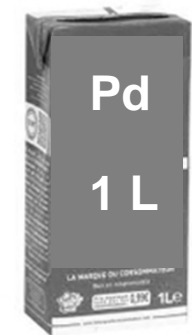


Trop compliqué pour le recyclage...

Surtout si on ajoute la purification ultime du Pd métal :



Problème d'échelle

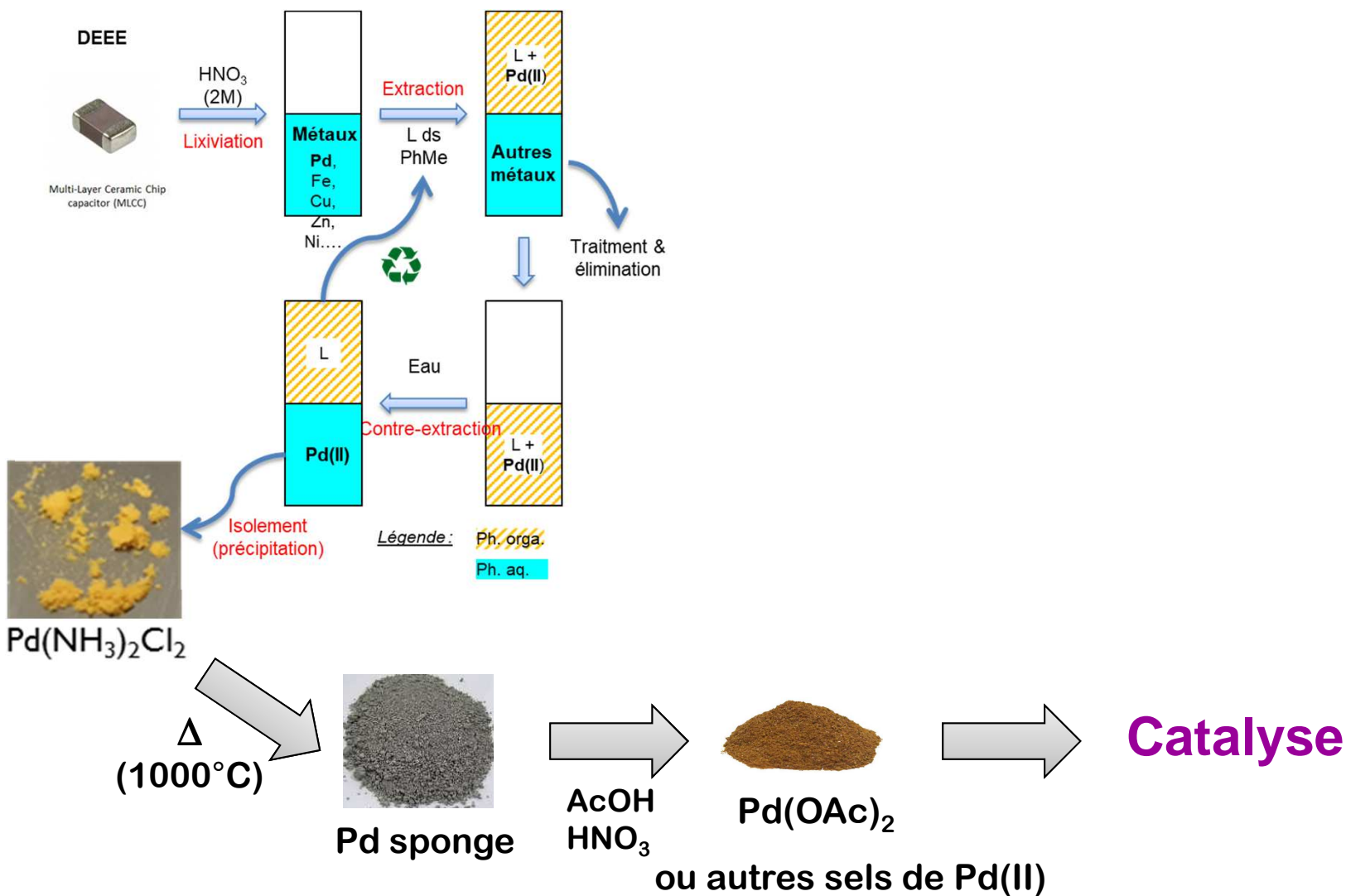


Volume annuel de production !



Trop compliqué pour le recyclage...

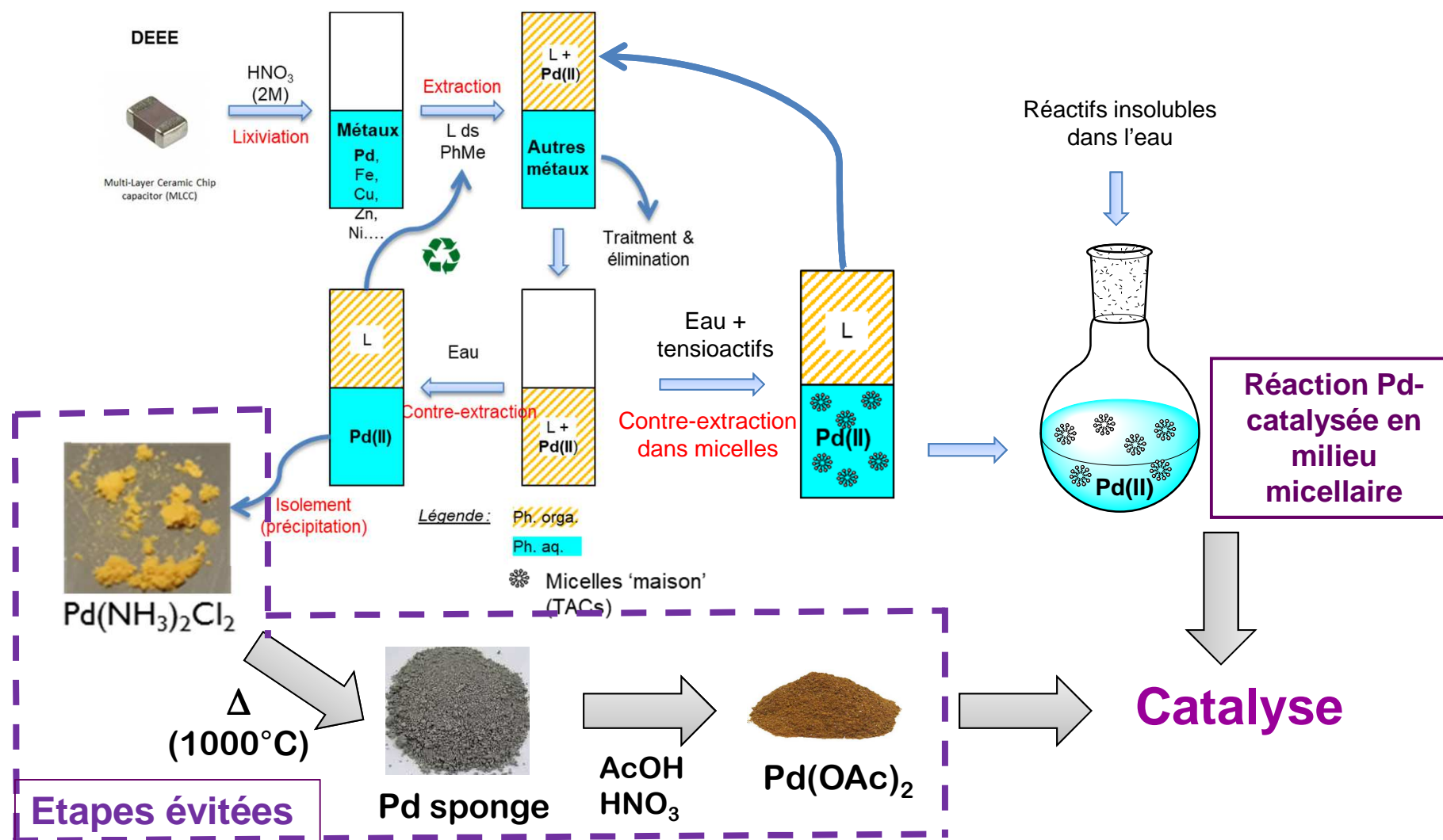
Ou encore si on considère les applications du Pd en chimie :





Trop compliqué pour le recyclage ?

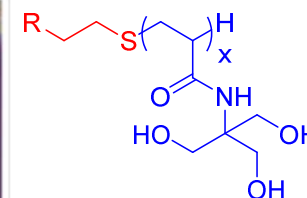
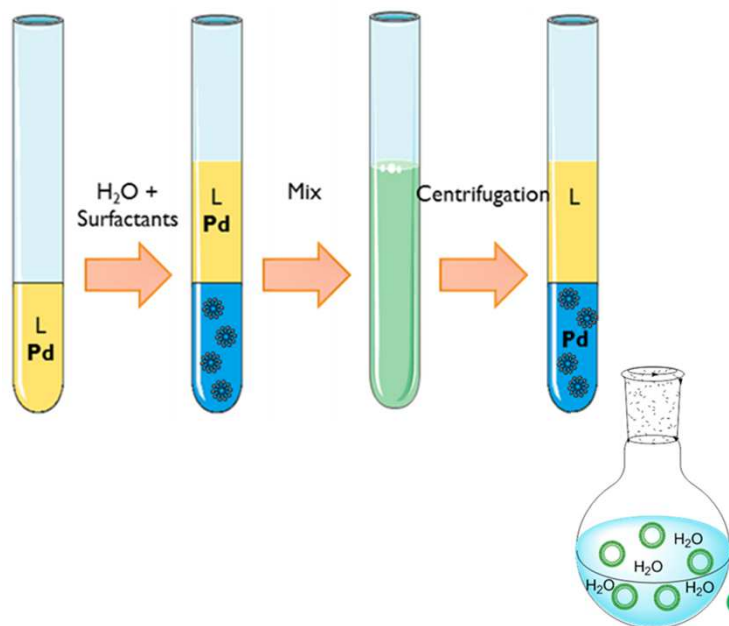
Utilisation du palladium récupéré en catalyse :



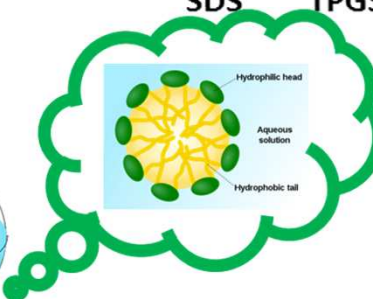


Association extraction L/L & catalyse micellaire

Modification de l'étape de contre-extraction du Pd(II)



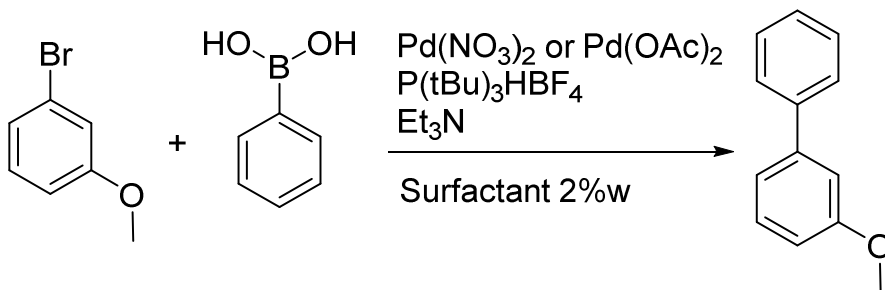
R: C₆F₁₃ (F₆TAC_x)
C₁₀H₂₁ (H₁₂TAC_x)



Coll. C. Contino-Pépin
(UAPV)

Coll. F. Bihel
(Unistra)

Utiliation directe en catalyse micellaire



Surfactant	Yield (%)	Yield (%)
	Pd(OAc) ₂	Recovered Pd
TPGS-750M	95	NA
H-TAC	85	70
F-TAC	85	80

Lacanao, V. et al., *ChemSusChem*, **2020**, 13, 5224-5230

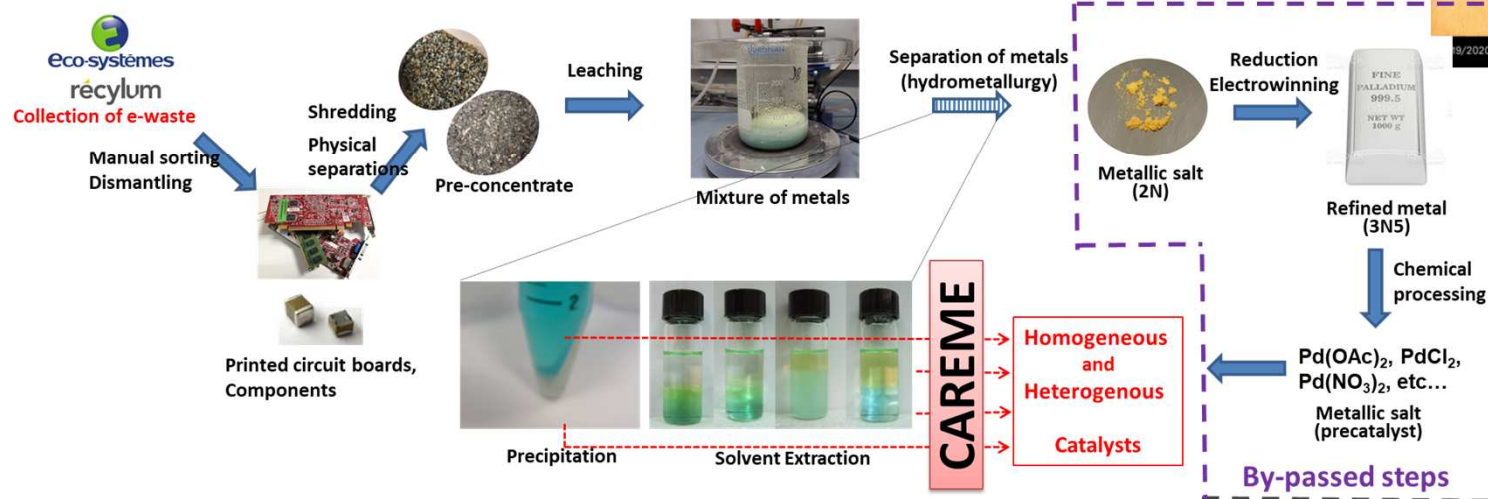
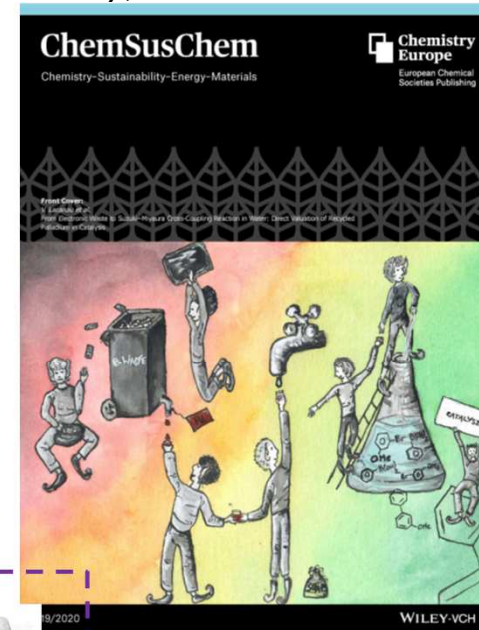


Quelques petits pas pour rendre le recyclage plus durable

- Le recyclage est un vieux métier (Chiffonniers, vespasiennes...), mais qui se modernise
- Points durs à travailler pour les métaux précieux :
 - La lixiviation
 - La fin matière

Perspectives sur l'intégration recyclage-application

- Preuve de concept sur la valorisation directe
- Associations d'autres acteurs (industriels, académiques)
 - Projet ANR en cours d'évaluation





Remerciements

PhD thesis grant:
LabEX CheMISyst

ANR-10-LABX-05-01

Catalyse micellaire

Frédéric Bihel
(Strasbourg)



Daniel
Meyer

Régis
Mastretta



Valentin
Lacanau

Christine
Contino-Pépin



Et merci pour
votre attention !

